Plastic zonder olie



Lesmodule voor nieuwe scheikunde

WAGENINGEN UNIVERSITY
WAGENINGEN UR

Plastic zonder olie

auteurs: Bart Langejan, Coen Klein Douwel, Jan Jaap ter Horst, Kees Tijdink, Netty van Marle, Peter Klaasen, Rolf Coolen.

wetenschappelijke expert: Rutger Knoop

onder redactie van: Peter van Assenbergh, Coen Klein Douwel, Jeroen Sijbers, Arne Mast (eindredacteur)

vormgeving: Identim

©2013. Versie 1.0

Het auteursrecht op de module berust bij Wageningen University. Wageningen University is derhalve de rechthebbende zoals bedoeld in de hieronder vermelde Creative Commons licentie. De auteurs hebben bij de ontwikkeling van de module gebruik gemaakt van materiaal van derden en daarvoor toestemming verkregen. Bij het achterhalen en voldoen van de rechten op teksten, illustraties, enz. is de grootst mogelijke zorgvuldigheid betracht. Mochten er desondanks personen of instanties zijn die rechten menen te kunnen doen gelden op tekstgedeeltes, illustraties enz. van een module, dan worden zij verzocht contact op te nemen met Wageningen University. De module is met zorg samengesteld en getest. Wageningen University en Bètasteunpunt Wageningen aanvaarden geen enkele aansprakelijkheid voor onjuistheden en/of onvolledigheden in de module. Ook aanvaarden Wageningen University en Bètasteunpunt Wageningen geen enkele aansprakelijkheid voor enige schade, voortkomend uit (het gebruik van) deze module. Dit werk is gelicenseerd onder een Creative Commons Naamsvermelding-NietCommercieel-GelijkDelen 3.0 Nederland licentie.



INHOUDSOPGAVE

1 INLEIDING 1

2 POLYMEREN: DE BASIS VOOR PLASTICS 4

3 VAN POLYMEER NAAR PLASTIC: VAN MOLECUUL NAAR MATERIAAL 11

4 PLASTIC: GRONDSTOFFEN EN AFVAL 21

5 POLYMEREN UIT POLYSACHARIDEN 29

6 SUSPENSIE- EN EMULSIEPOLYMERISATIE VAN STYREEN 39

7 CRADLE TO CRADLE: SLOTOPDRACHT 44

OEFENOPGAVEN 62

1 Inleiding

Leerdoelen

Na voltooien van dit hoofdstuk weet je:

- wat biomassa is.
- wat een biobased economy is.
- wat People, Profit, Planet inhoudt.
- wat de gevolgen van grootschalig gebruik van plastic zijn.
- wat bioplastics zijn.
- dat bioplastics een middel kunnen zijn voor een duurzamere wereld.

Vereiste voorkennis

Je hebt bij dit hoofdstuk geen bijzondere voorkennis nodig. Je moet natuurlijk wel, en dat geldt ook voor de komende hoofdstukken, je “oude” scheikundekennis kunnen gebruiken.

Openingsopdrachten

Plastic in Scrubgel?
Los een beetje Scrubgel op in 100 ml gekookt water en giet de oplossing door een koffiefilter.

Mindmap
Maak een mindmap rondom het thema plastic. Schrijf op een groot stuk papier of op het bord in het midden “Plastic”. Waaraan denk je bij plastic? Schrijf alles op en geef relaties aan met pijlen.



Figuur 1.1: kunst met PET-flessen

Plastic is overal

Plastic, je ziet het overal om je heen. Je mobieltje, je waterflesje, je stoel, je koptelefoon, noem maar op. Plastic is een verzamelnaam voor meestal kunstmatig geproduceerde materialen met sterk uiteenlopende eigenschappen. Afhankelijk van waar het voor gebruikt wordt is plastic hard of zacht, doorzichtig of gekleurd, elastisch of star enzovoorts. Vanwege deze veelzijdige eigenschappen zie je dat plastic veel andere materialen vervangt. Het veelvuldige gebruik van plastic heeft echter ook nadelen.

Plastic als bouwmateriaal

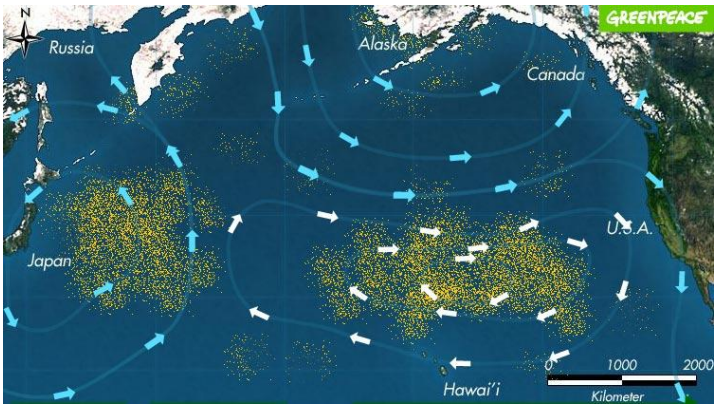
60% van de energie die gebouwen gebruiken gaat op aan verwarmen of koelen van het gebouw. Betere isolatie kan gebouwen energie-efficiënter maken. Gedurende zijn levensduur bespaart een plastic schuim met een dikte van 1,6 cm 200 maal de energie die nodig was voor de productie ervan. De isolerende werking is vergelijkbaar met een betonnen muur van 1.3 meter dik.

De grondstoffen voor plastic worden schaars

De grondstoffen waaruit thans de meeste plastics worden gemaakt zijn afkomstig uit aardolie. Uit aardolie worden stoffen als etheen verkregen en daar wordt dan plastic van gemaakt. Van alle aardolie die gewonnen wordt, gebruiken we 4.6% als grondstof voor plastic. Daar komt nog bij dat er voor de productie van plastic veel energie nodig is. Deze energie wordt verkregen door de verbranding van aardolieproducten. Als het ooit zover komt dat aardolie opraakt, zal plastic duurder worden. Daarom is het belangrijk op zoek te gaan naar alternatieve grondstoffen voor de productie van plastics.

Plastic afval

Het veelvuldige gebruik van plastic vandaag de dag resulteert in een heleboel afval: flesjes, gebruikte apparaten, verpakkingsmaterialen, etcetera. Als plastic afval in de natuur terechtkomt, blijft het lang aanwezig en richt het schade aan bij dieren en planten. In de Stille Oceaan tussen Hawaii en San Francisco drijft een zogenaamd plastic eiland. Over een enorme oppervlakte van de oceaan dobbert plastic afval op en vlak onder het wateroppervlak rond. Dit eiland is een regelrechte bedreiging voor het zeeleven.

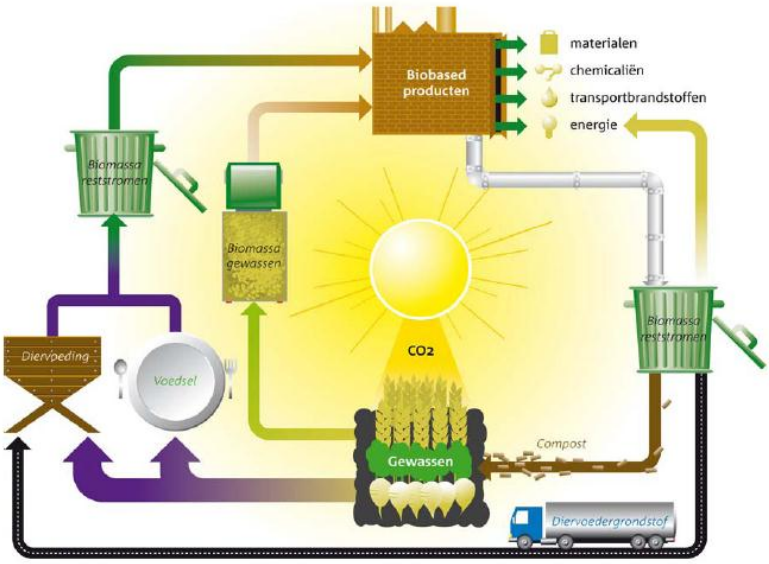


Figuur 1.2: het plastic eiland bestaat uit twee delen.

Plastics zijn moeilijk afbreekbaar door de natuur. Er zijn drie opties voor het opruimen van plastic afval: ten eerste kan plastic verbrand worden. Ten tweede kan men het hergebruiken. Een derde mogelijkheid is dat we het plastic afbreken (ontleden) en dat we de afbraakproducten opnieuw gebruiken.

Duurzaamheid

Je kunt vraagtekens zetten bij de duurzaamheid van plastic. We noemen een product of een systeem duurzaam als het met drie aspecten rekening houdt: **people, planet en profit**. People, omdat het goed moet zijn voor mensen, zowel consumenten als werknemers en producenten. Planet, omdat er gedacht is aan de impact op het milieu. En profit, omdat er winst gemaakt moet worden met het product of systeem. Ook plastic is aan de hand van deze 3 P's te toetsen op duurzaamheid.



Biobased economy

Een biobased economy is een economie waarbij in de handel en de industrie materialen, chemicaliën, brandstoffen en energie op duurzame wijze worden gehaald uit groene grondstoffen. Biomassa, gewonnen uit gewassen en reststromen uit diervoeding en voedsel, dienen als grondstof voor biobased producten. Deze hoogwaardige producten zijn na gebruik weer in biomassa om te zetten en dienen daarmee direct als grondstof voor gewassen of diervoeding en voedsel.

Bioplastic

Een duurzamer alternatief voor "gewone" plastics zouden bioplastics kunnen zijn. Dat kunnen dezelfde materialen zijn, met het verschil dat de grondstoffen van bioplastics afkomstig zijn uit **biomassa**. De grondstoffen worden dus verkregen uit natuurlijk afval zoals hout, plantenresten en compost. Ook van biopolymeren afkomstig uit de natuur kan plastic gemaakt worden. Een voorbeeld daarvan is zetmeel, dat we

halen uit bijvoorbeeld mais. Productie van plastic uit natuurlijke grondstoffen is CO_2-neutraal: de CO_2 die vrijkomt bij de productie van bioplastic is eerder opgenomen door de natuur.

Het afvalprobleem is met bioplastics echter nog niet opgelost. Daarvoor zouden we (bio)plastics in de toekomst uit andere grondstoffen moeten produceren, zodat ze bioafbreekbaar zijn. In het ideale geval is (bio)plastic zelfs composteerbaar: bijvoorbeeld een plastic zakje zal dan in de tuin binnen drie maanden afgebroken worden tot compost dat vervolgens weer gebruikt wordt door de planten. Een andere oplossing zou zijn dat bioplastic eenvoudig recyclebaar is. In dat geval kan het plastic apart verzameld en hergebruikt worden. Dan wordt afval grondstof. Beter voor het milieu en goedkoper!

Is bioplastic een oplossing?

Het klinkt allemaal heel simpel: plastic wordt voortaan geproduceerd uit biomassa en we zorgen dat het bioafbreekbaar is. Hierdoor houden we langer de beschikking over onze broodnodige aardolie en voorkomen we dat de plasticafvalberg in het milieu groter wordt. Maar is het produceren van bioafbreekbaar bioplastic wel de beste oplossing voor het grondstoffen- en afvalprobleem van het “ouderwetse” plastic? Zijn de grondstoffen van “ouderwets” plastic echt zo schaars? En over bioplastic zelf gesproken: is het materiaal wel net zo goed dat het plastic kan vervangen? En hoeveel kost de productie en ontwikkeling van bioplastic eigenlijk? Waar komt al deze biomassa dan vandaan? En is het ontwikkelen van hele nieuwe materialen niet veel te omslachtig?

In deze module beginnen we met de vraag wat plastic nu eigenlijk is. Waarom heeft het zulke veelzijdige eigenschappen? Daarna gaan we wat dieper in op de moeilijkheden bij het veelvuldig gebruik van plastic. Vervolgens gaan we de veronderstelde oplossing voor dit probleem bekijken: bioplastic. We leren wat die groene grondstoffen nu eigenlijk zijn en we gaan zelf bioplastic maken. Ten slotte gaan we aan de hand van twee situaties uit de praktijk bekijken of bioplastic een goede vervanger kan zijn voor plastic. En we bekijken ook nog of bioplastics inderdaad kunnen bijdragen aan een biobased economy. Veel plezier!

Opgaven

1) Beschrijf aan de hand van de 3 P’s waarom het veelvuldige plasticgebruik niet duurzaam is.

2) Leg uit hoe en waar het gebruik van bioplastic een verbetering zou kunnen zijn. Gebruik weer de 3 P’s.

2 Polymeren: de basis voor plastics

Leerdoelen

Na voltooien van dit hoofdstuk weet je:

- hoe moleculaire eigenschappen de materiaaleigenschappen beïnvloeden.
- de drie stappen waarmee je een additiepolymerisatie kunt beschrijven.
- wat een condensatiepolymerisatie is.

Vereiste voorkennis

Voor elk nieuw hoofdstuk (dus dat geldt ook voor de volgende) in deze module heb je de kennis van de voorgaande hoofdstukken nodig.

- In deze module is met name de chemische naamgeving als voorkennis van belang.

Openingsopdracht: uitrekken hengsel polyetheentas

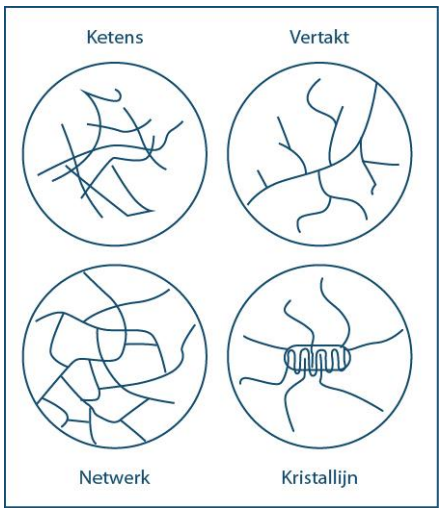
Knip van een plastic boodschappentas het hengsel af en hang dat aan een statief. Bevestig een gewicht aan de onderkant van het hengsel. Maak dit gewicht in stapjes hoger, totdat het hengsel breekt. Noteer je waarnemingen.

Toelichting

Op microschaal kun je je deze gebeurtenis voorstellen als een stel macromoleculen die ongeordend door elkaar liggen en onderling verbonden zijn met vanderwaalsbindingen. Als het plastic uitrekt strekken de opgekrulde moleculen zich totdat ze allemaal netjes in de lengterichting naast elkaar liggen, nog steeds verbonden door de vanderwaalsinteractie. Een toenemende kracht veroorzaakt tot slot het verbreken van de vanderwaalsbindingen en daarmee het knappen van het hengsel.

Plastics zijn polymeren

Plastics ontlenen hun eigenschappen aan het feit dat het macromoleculaire stoffen zijn. **Macromoleculen** zijn grote moleculen met molecuulmassa's variërend van enkele duizenden tot miljoenen *u*. In de macromoleculen zijn eenheden te onderscheiden die als het ware als kralen in een ketting aaneen zijn geregen. Macromoleculen worden zowel in de natuur als in de fabriek gemaakt uit kleinere bouwstenen. Deze bouwstenen noemen we monomeren (Grieks: *mono* is *één*, *meros* is *deel*). Een groot aantal gekoppelde monomeren noemen we een **polymeer** (Grieks: *poly* is *veel*). Polymeren kunnen worden gemaakt uit één soort monomeer maar ook uit verschillende soorten. **Plastics** bestaan uit polymeren. Door de unieke samenstelling op microniveau van de polymeren ontstaan op macroniveau de unieke eigenschappen van plastic (zie ook de openingsopdracht). De lange

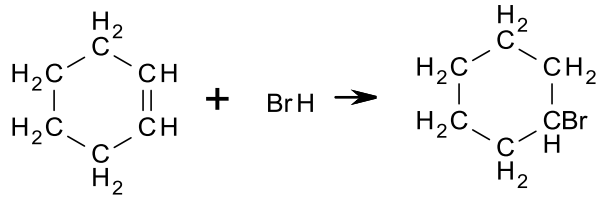


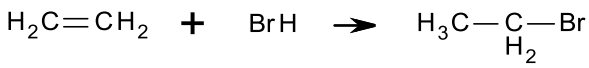
Figuur 2.1: polymeren ordenen zich op verschillende manieren, afhankelijk van hun chemische en fysische eigenschappen.

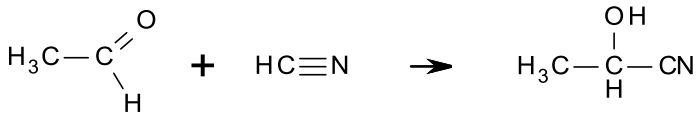
ketens van moleculen kunnen vertakt of onvertakt zijn of zelfs onderling verbonden zijn. De stof bestaat dan uit een netwerk van macromoleculaire ketens. Door de samenstelling van de ketens (en zijgroepen) te variëren kan een keur aan materialen worden gemaakt, elk met hun specifieke eigenschappen. In hoofdstuk 3 zullen we zien dat er een directe relatie is tussen de eigenschappen van plastics (macroniveau) en de onderliggende moleculaire structuur (microniveau). Als we deze relatie goed begrijpen zijn de mogelijkheden voor het ontwikkelen van materialen met allerlei eigenschappen vrijwel onbeperkt. Het maken van polymeren noemen we **polymerisatie**. Er zijn verschillende soorten polymerisaties, waarmee we verschillende polymeren maken. We bespreken er hier twee.

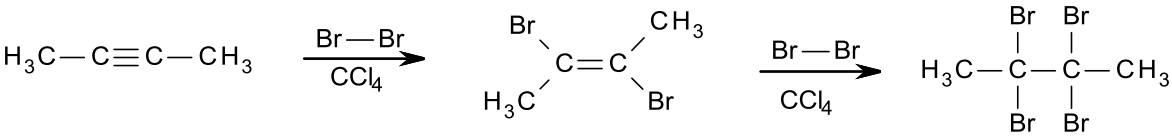
Additiepolymerisatie

Een additiereactie is simpelweg een (organische) reactie waarbij twee of meer moleculen zich verenigen tot een groter molecuul. Additiereacties zijn beperkt tot verbindingen met cyclische structuren of meervoudige bindingen.



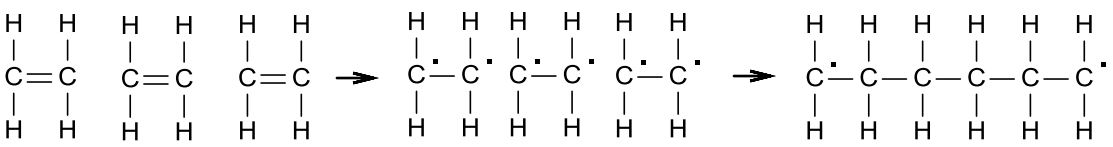






Door het onverzadigd karakter van de uitgangsstoffen zijn er in de moleculen nog niet “volledig gebruikte“ bindingsplekken aanwezig. Bij het openen van een ring of bij het verbreken van één van de bindingen uit een meervoudige binding ontstaan er feitelijk twee bindingsplekken waaraan andere atomen of atoomgroepen zich kunnen binden.

Bij een additiepolymerisatie wordt gebruik gemaakt van zulke onverzadigde monomeren. Schematisch ziet dat er bijvoorbeeld zo uit:



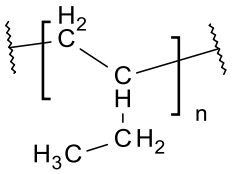
Het polymeer uit bovenstaand voorbeeld noemen we polyetheen. Naar het monomeer etheen, waarvan het gemaakt is.

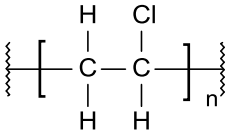
Opgaven

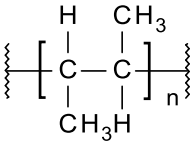
1) Wat klopt er niet/is er onvolledig aan het bovenstaande polymerisatieschema?

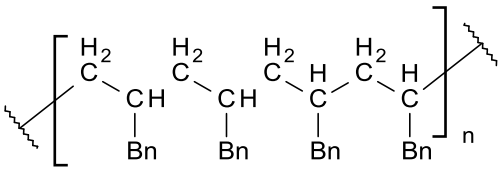
2) Geef de structuurformule van een stukje van drie gekoppelde monomeer-eenheden uit het midden van de volgende polymeren:
   a) poly-2-buteenzuur
   b) poly-methyl-propenoaat
   c) polyethanal

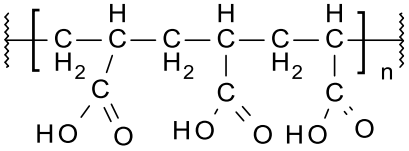
3) Geef de namen van de volgende polymeren (-Bn is een phenylgroep):

a)


b)


c)


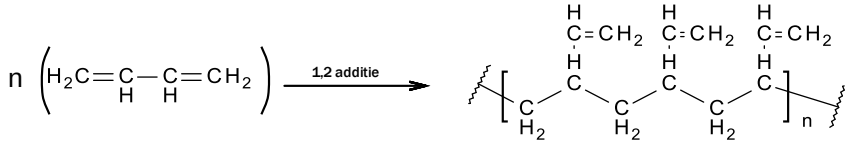
d)


e)


4) Natuurrubber is een natuurlijk additiepolymeer van 2-methyl-1,3-butadieen

   a) Geef de structuurformule van het monomeer

Deze polymerisatie verloopt in de rubberboom (Hevea Brasiliensis) 100% via een zogenaamde 1,4-additie. Dat wil zeggen dat de koolstofuiteinden van het monomeer ieder koppelen aan een volgend monomeer waarbij nieuwe dubbele bindingen wordt gevormd tussen koolstofatomen nummer 2 en 3. In synthetisch rubber wordt gebruik gemaakt van 1,3-butadieen als grondstof. Hier vindt naast 1,4-additie ook 1,2-additie plaats. Hieronder staan schematisch de 1,2- en 1,4 polymerisaties weergegeven van 1,3-butadieen.



b) Teken de structuurformule van een stuk van drie eenheden uit het midden van polymeerketen van natuurrubber.
c) Teken de structuurformule van een stuk van drie eenheden uit het midden van polymeerketen van 1,3-butadieen waarbij één monomeer via 1,2 additie is gepolymeriseerd en waarbij één monomeer in de trans-positie is gepolymeriseerd.

Rubberbanden bevatten voor het overgrote deel cis-configuraties (high cis).

d) Leg op microniveau uit dat een hoog cis-gehalte noodzakelijk is om de banden voldoende vervormbaar te houden.

5) Geef de structuurformule van een stukje van drie gekoppelde monomeer-eenheden uit het midden van de volgende polymeren:

a) poly-2-chloor-3-methyl-2-buteen
b) poly-1,2-dihydroxypropeen
c) poly-1-penteen
d) polyvinylbromide
e) de copolymeer van etheen en propeen (1:1)

Additiepolymerisatie: het reactiemechanisme

Bij een additiepolymerisatie ontstaat een polymeerketen doordat dubbele bindingen opengebroken worden. Met de elektronen die daarbij beschikbaar komen worden nieuwe bindingen gemaakt tussen de monomeermoleculen. Het monomeer van een additiepolymerisatie moet daarom een dubbele C=C binding bevatten.

Een additiepolymerisatie bestaat uit 3 stappen. De start van de polymerisatie wordt **initiatie** genoemd. Hierna volgt de groei van de polymeer keten, dit heet **propagatie**. Tenslotte stopt de ketengroei, dit heet **terminatie**.

Initiatie

Voor de eerste stap wordt een initiator toegevoegd aan de monomere uitgangsstof(fen). Dit is een molecuul dat het radicaal levert waardoor de polymerisatie begint. Een radicaal is een molecuul met een ongepaard elektron, in onderstaande figuur weergegeven als een zwarte stip. Dit instabiele molecuul heeft sterk de neiging om een chemische binding aan te gaan met naburige moleculen. Als initiator worden vaak peroxides gebruikt. Deze vallen relatief makkelijk uiteen in radicalen. Zo'n radicaal reageert vervolgens met het alkeen.

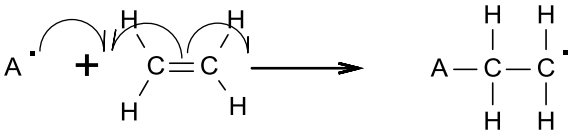
Propagatie

Tijdens de propagatiefase groeit de polymeerketen doordat nieuwe monomeermoleculen zich aan het uiteinde van de keten koppelen. De groeiende keten blijft bij elke groeistap telkens een radicaal.

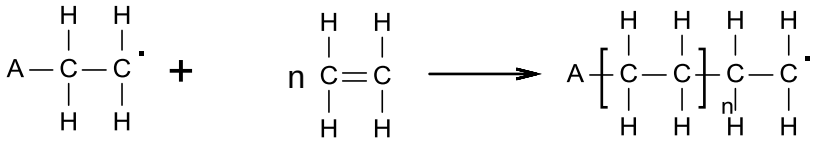
Terminatie

De ketengroei stopt als het monomeer dat toegevoegd wordt aan de keten geen nieuw radicaal vormt bijvoorbeeld. doordat er een restgroep aan dat monomeer zit. Het stopzetten van de ketengroei noemen we terminatie. Een andere manier om de ketengroei te stoppen is het toevoegen van een radicaal dat zich bindt aan het uiteinde van de keten. Hierdoor kunnen geen nieuwe monomeren meer binden.

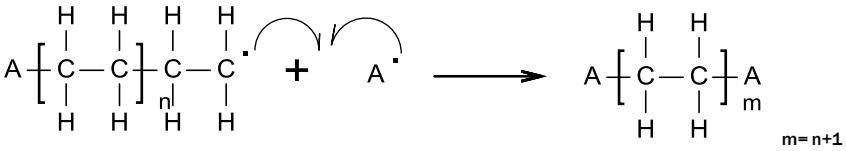
initiatie



propagatie



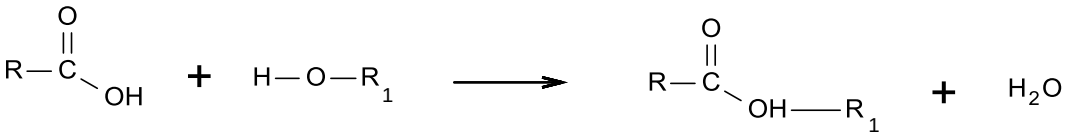
terminatie



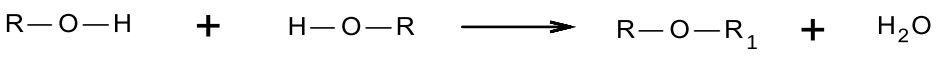
m= n+1

Condensatiepolymerisatie

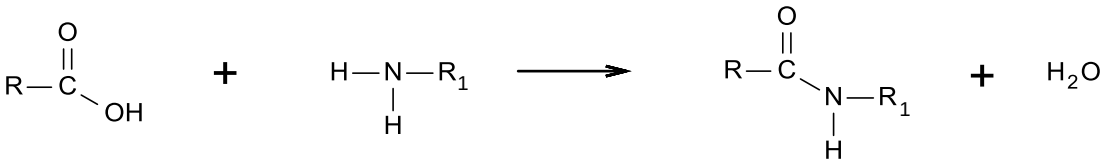
Een condensatiereactie is een reactie waarbij twee moleculen samen één groter molecuul vormen onder afgifte van een klein molecuul, vaak water. Ester-, ether- en amide-vorming zijn bekende voorbeelden van condensatiereacties.



Vorming van een ester

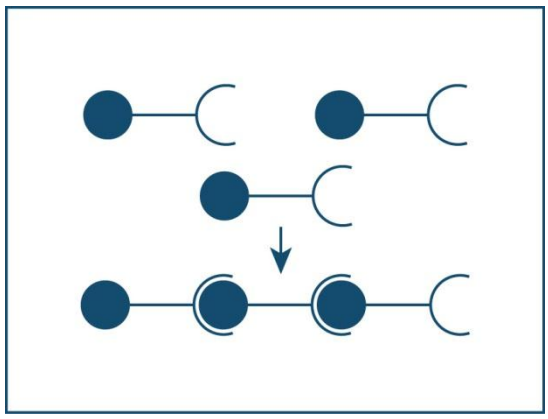


Vorming van een ether

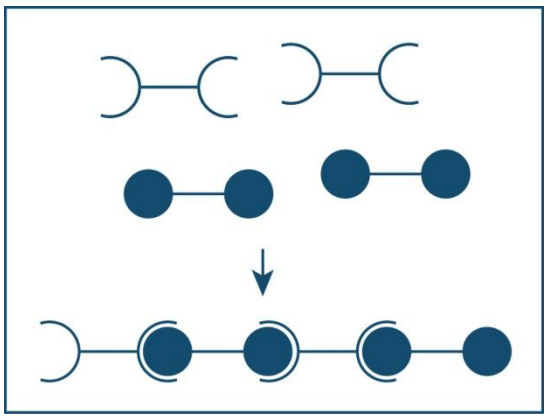


Vorming van een amide

De condensatieproducten zijn onder bepaalde omstandigheden weer te splitsen. Hier is dan weer een klein molecuul voor nodig. Als we met water splitsen spreken we van een hydrolyse.



Figuur 2.2: Ieder monomeer bevat een functionele groep voor zijn opvolger.



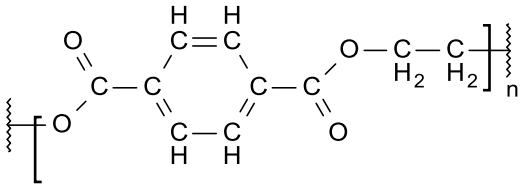
Figuur 2.3: Twee monomeren van het ene soort worden verbonden door monomeren van een andere soort.

Opgaven

6) Geef de vorming van polymelkzuur uit *n* monomeereenheden in een kloppende reactievergelijking weer.
   - Gebruik structuurformules.
   - Zet de repeterende eenheid tussen rechte haken.
   - Zorg voor een kloppende atoombalans, dus het begin en uiteinde van de keten buiten de haken juist weergeven.

7) Geef de co-polymerisatie van nylon uit hexaandizuur en 1,6 hexaandiamine in een reactievergelijking weer. Maak uiteraard gebruik van de structuurformules.

8) PET (bekend van de PET-fles) is een copolymeer van tereftaalzuur en een ander monomeer.

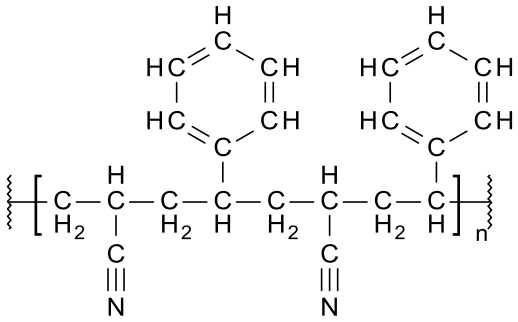


PET:

a) Leg aan de hand van de hierboven getekende repeterende eenheid, uit dat PET een polyester is. Neem de tekening over en omcirkel de kenmerkende binding van de polyester.

b) Geef de structuurformule en de systematische naam van de twee monomeer-soorten waaruit deze PET gemaakt is.

9) Veel voorwerpen van kunststof worden verchroomd waardoor ze een metaalachtig uiterlijk krijgen. Hieronder staat een deel van de structuurformule van een kunststof die vaak wordt verchroomd.



a) Leg uit of deze kunststof een additiepolymeer of een condensatiepolymeer is.

b) Is deze kunststof een thermoplast of een thermoharder?
c) Geef de structuurformule(s) van het monomeer (de monomeren) waaruit deze kunststof is gemaakt.

Om de kunststof een beter aanhechtingsvermogen voor metalen te geven, voegt men bij de polymerisatie wat 1,3-butadieen toe. In dat geval kunnen de ketens via dwarsverbindingen aan elkaar worden gekoppeld.

d) Teken de structuurformule van een stukje van een polymeermolecuul waarin 1,3-butadieen is verwerkt.
e) Verklaar waardoor koppeling tussen de polymeermoleculen mogelijk is.

We kunnen ook monomeren aan elkaar koppelen tot polymeren via dit condensatieproces. Een monomeer moet dan wel aan twee kanten een geschikte groep hebben. In onderstaande schema's (figuren 2.2 en 2.3) is de afsplitsing van het kleine molecuul niet weergegeven.

Eiwitvorming uit aminozuren verloopt volgens dit principe. Aminozuren bevatten een carboxylgroep en een aminogroep. De zuurgroep van het ene monomeermolecuul koppelt zich aan de aminogroep van het volgende monomeermolecuul onder afsplitsing van water. Bij vorming van nylon uit hexaandizuur en 1,6-hexaandiamine heb je twee monomeren. Die komen om en om in het polymeer terecht. We noemen een polymerisatie uit verschillende monomeersoorten een co-polymerisatie. Beide polymeren zijn voorbeelden van polyamiden vanwege de amide-bindingen die zijn ontstaan. De vorming van polyesters verloopt volgens een analoog principe. Figuren 2.2 en 2.3 geven ook dit proces weer.

3 Van polymeer naar plastic: van molecuul naar materiaal

Leerdoelen

Na het voltooien van dit hoofdstuk weet je

- wat de glasovergangstemperatuur T_g is en wat de invloed hiervan is op vervormbaarheid van het materiaal.
- wat kristalliniteit is en hoe dit samenhangt met materiaaleigenschappen.
- hoe ketenlengte, het soort netwerk en crosslinks de materiaaleigenschappen van het polymeer beïnvloeden.
- wat thermoharders en thermoplasten zijn.
- wat weekmakers zijn en wat zij doen met het polymeer.
- wat composieten zijn.

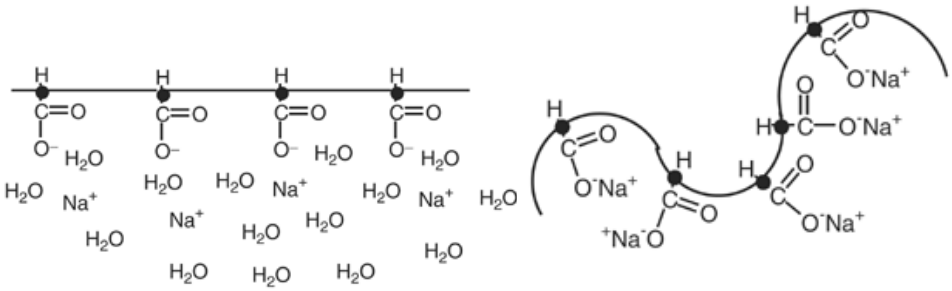
Vereiste voorkennis

- Vorige hoofdstukken van de module.

Plastic bestaat uit polymeren. In het vorige hoofdstuk zagen we al dat er verband is tussen de eigenschappen van plastics en de moleculaire structuur (microstructuur) van de polymeren. In dit hoofdstuk gaan we deze macro-micro-relatie nader bekijken. Ook zullen we zien dat de wijze waarop macromoleculen ten opzichte van elkaar geordend zijn invloed heeft op de eigenschappen van het materiaal. Je kunt hier spreken van een organisatiegraad op meso-niveau (tussen micro en macro in).

Demoproef waterabsorberend vermogen superslurper (natriumpolyacrylaat)

De docent/TOA brengt een theelepeltje natriumpolyacrylaat in een bekerglas. Al roerende wordt het water toegevoegd. Kijk wat er gebeurt.



Vraag:

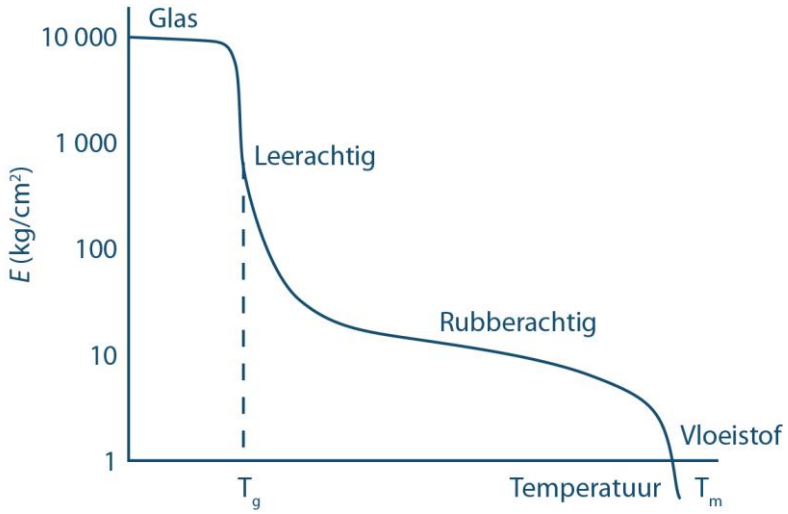
- Ga na hoeveel maal superslurper zijn eigen droge massa aan water kan absorberen.
- Bedenk enkele toepassingen van dit materiaal.

Toelichting

Het absorptievermogen kunnen we verklaren aan de hand van de structuur van de macromoleculen waaruit het materiaal is opgebouwd. De lange ketens bevatten op regelmatige plaatsen een zijgroep met een negatieve lading. Het macromolecuul is als het ware een groot negatief geladen ion met daartussenin positieve natriumionen. Het materiaal is dus feitelijk een zout. Bij toevoeging van water worden de ionen gehydrateerd, waardoor het materiaal opzwelt. Je kunt dit begrijpen als je bedenkt dat de negatieve zijgroepen elkaar afstoten, waardoor er meer plaats is voor de watermoleculen.

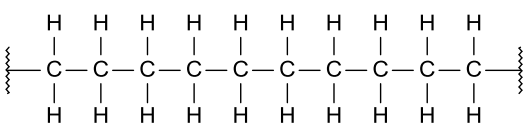
Vervormbaarheid

Plastics reageren heel karakteristiek op een temperatuurverandering. Bij lage temperatuur hebben ze een glasachtige structuur, bij temperatuurverhoging verandert op een zeker moment de toestand van glasachtig naar rubberachtig. Bij een nog hogere temperatuur worden ze volledig vloeibaar. De temperatuur waarbij vrij abrupt de toestand overgaat van glasachtig naar rubberachtig is de **glasovergangstemperatuur** T_g. In de glastoestand is er sprake van volledige elasticiteit (E). Dat betekent dat het polymeer zich gedraagt als een (hele stugge) springveer. Als er kracht wordt uitgeoefend op het polymeer, zal het vervormen (krimpen of uitrekken). Bij het wegvallen van de kracht zal het polymeer naar zijn oorspronkelijke vorm terugkeren. In de rubbertoestand is er gedeeltelijke elasticiteit. Dat betekent dat bij het uitoefenen van een kracht op het polymeer een deel van de vervorming elastisch zal zijn (het polymeer veert weer terug) en een deel van de vervorming niet-elastisch (oftewel permanent). De temperatuur waarbij het materiaal van rubberachtig overgaat in vloeibaar noemen we de **smelttemperatuur** T_m. In de vloeibare toestand ($T>T_m$) is er uiteraard geen sprake meer van elasticiteit.

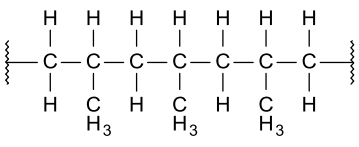


Figuur 3.1: De elasticiteit E van een polymeer neemt af met toenemende temperatuur. Een hoge waarde voor E illustreert volledige elasticiteit, wat betekent dat veel kracht nodig is om een vervorming aan het materiaal aan te brengen. Bij een materiaal met lage elasticiteit is voor dezelfde vervorming minder kracht nodig.

Ieder polymeer heeft zijn eigen T_g. De hoogte van de T_g hangt vooral af van de stijfheid van de polymeerketens. Hoe groter de vrije draaibaarheid rondom de atoombindingen in de polymeerketens in de rubberachtige fase, hoe lager de T_g zal zijn. Door die vrije draaibaarheid van de keten neemt de bewegingsvrijheid bij de overgang van de glas- naar de plastische toestand immers enorm toe. Zo hebben de verschillende varianten van polyetheen een T_g van -80 °C tot -130 °C, terwijl die van polypropeen rond de 0 °C ligt. In beide verbindingen is er in de rubberachtige fase vrije draaibaarheid in lineaire ketens, maar de draaibaarheid in polypropeen is beperkter door zijn methyl-zijgroepen.



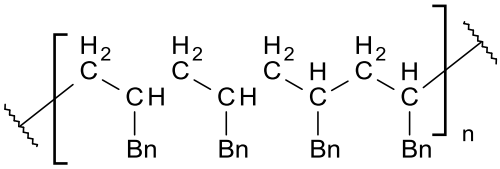
Polyetheen



Polypropeen

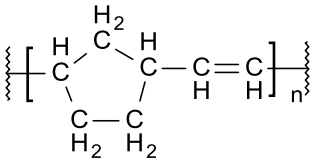
Bij nog grotere zijgroepen neemt de T_g verder toe. Polystyreen (zie hieronder, de zijgroep –Bn staat voor een Phenyl-groep) heeft bijvoorbeeld een T_g van 95 °C. Polystyreen is dan ook geschikt om bekertjes voor hete koffie van te maken.



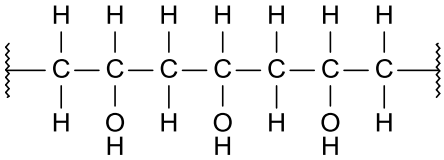


Polystyreen

Onderstaande verbinding polynorboneen heeft een extreem hoge T_g, namelijk 225 °C. Deze hoge waarde wordt veroorzaakt door de ringstructuur én de dubbele binding in de polymeerketen waardoor er op microniveau een forse stijfheid ontstaat. Ook polymeren met zijgroepen die waterstofbruggen kunnen vormen met groepen van naastliggende ketens hebben een relatief hoge T_g . Dit kun je verklaren doordat de onderlinge interacties in de plastische fase de draaibaarheid beperken en er dus ook hier een zekere stijfheid optreedt. Zo heeft PVA (polyethenol) een T_g van 85 °C.

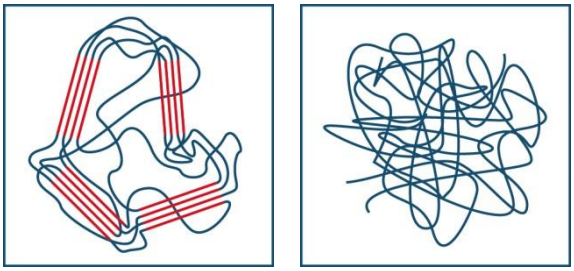


Polynorboneen

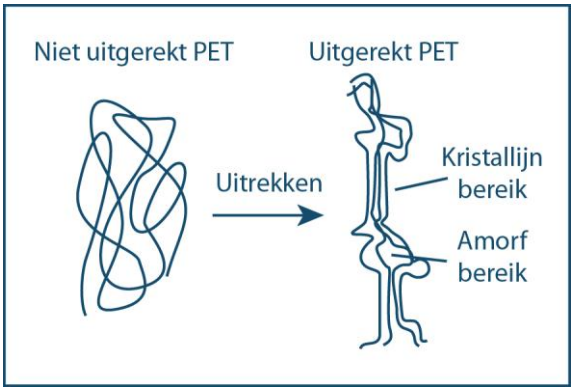


PVA (polyethenol)

Kristalliniteit

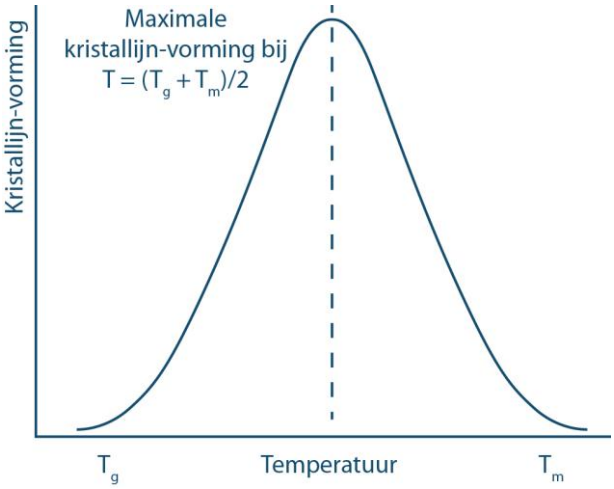


Figuur 3.2: Een gedeeltelijk geordende stapeling van polymeerketens (links) en een amorf polymeer (rechts).

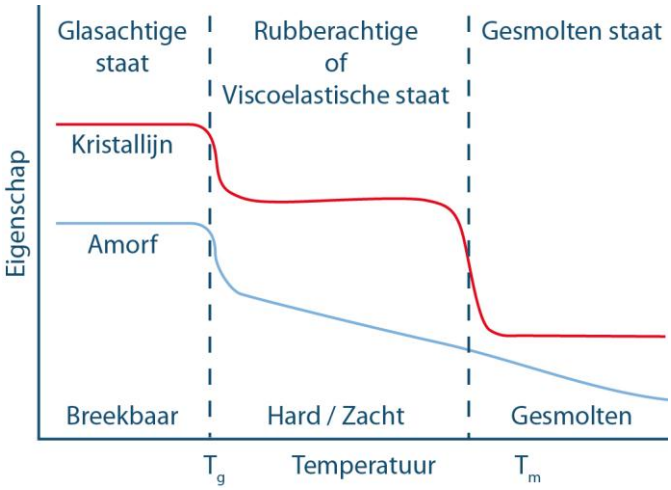


Figuur 3.3: Het uitrekken van een amorf polymeer resulteert in een kristallijne structuur als de ketens regelmatig zijn.

In de voorgaande paragraaf is er uitgegaan van een situatie waarbij de polymeerketens ongeordend door- en in elkaar verstrengeld zijn. Deze ongeordendheid noemen we **amorf**. Zodra er regelmatige stapeling van (delen van) polymeerketens plaatsvindt, is er sprake van **kristalliniteit**. Gekristalliseerde polymeerdelen gedragen zich anders dan amorfe polymeerdelen. Zo zullen de kristallijne delen glasachtig blijven als het amorfe restant zich al rubberachtig gedraagt. Pas boven een bepaalde temperatuur T_m smelten de kristallen en wordt het totale polymeer vloeibaar. In kristallijne gebieden zijn de ketens door de aanwezigheid van sterke vanderwaalskrachten heel dicht gestapeld. Deze gebieden zorgen voor een grote treksterkte. Bij de productie van kunstgaren worden de polymeren zo uitgetrokken dat de polymeerketens parallel aan elkaar gaan liggen en er zodoende een hele dichte kristallijne stapeling ontstaat. De treksterkte wordt zo geoptimaliseerd. Soms is kristalliniteit juist ongewenst. De kristallijne gebiedjes in een stuk plastic zorgen er



Figuur 3.4: Maximale kristallisatie vind plaats bij een temperatuur precies tussen de T_m en de T_g.



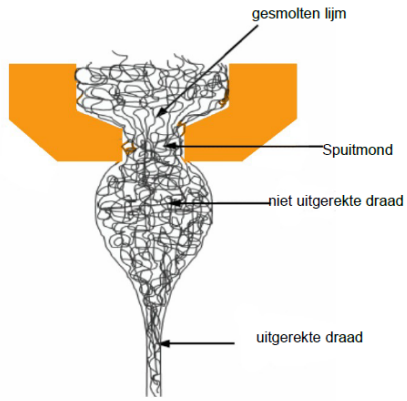
Figuur 3.5: Elasticiteit als functie van temperatuur voor zowel een kristallijn als amorf polymeer.

bijvoorbeeld voor dat opvallend licht alle kanten op wordt verstrooid, het plastic is niet transparant. Bij een frisdrankfles is transparantie juist gewenst, het polymeer moet volledig amorf zijn! Dit kan gerealiseerd worden door polymeren in gesmolten toestand in een vorm te spuiten en vervolgens razendsnel af te koelen tot onder de T_g-waarde. Daardoor raken de ketens als het ware gefixeerd en het polymeer krijgt zodoende niet de kans om te kristalliseren.

Voor kristalliniteit is het nodig dat ketens zich regelmatig kunnen stapelen. Dit vereist dat de zijgroepen in de keten regelmatig zijn geordend en de ketens lineair zijn. En bij voorkeur, geen knikken bevatten. De zijgroepen moeten steeds dezelfde kant opsteken en regelmatig over de keten verdeeld zijn. Dit is het geval bij polyetheen (PE) en polypropeen (PP) maar ook bij bepaalde vormen van polystyreen (PS) en polymelkzuur.

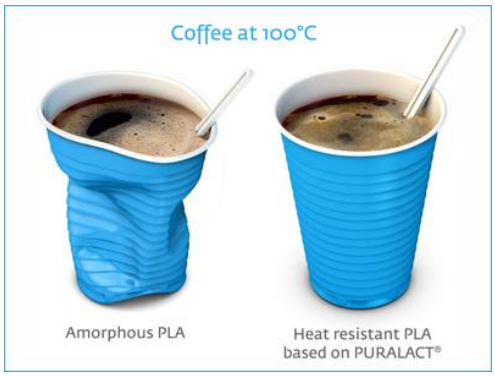
Demoproef: houtlijm

In een druppel houtlijm kun je je de polymeerketens in diverse onderlinge liggingen voorstellen. Gesmolten lijm is vloeibaar en amorf. De dikke druppel bestaat uit ongeordende polymeerketens. De uitgerekte draad bestaat uit uitgerekte polymeerketens en is dus bijna kristallijn. Dat is aan de kleur te zien.



De gemiddelde ketenlengte

De eigenschappen van kunststoffen zijn ook afhankelijk van de gemiddelde lengte van de polymeerketens. Bij een toenemende gemiddelde ketenlengte verandert er boven de duizend monomeereenheden niet zoveel meer aan de glasovergangstemperatuur T_g. Bij kortere gemiddelde ketenlengtes neemt de T_g snel in waarde af. Gemiddelde ketenlengtes van boven de 1000 zijn overigens meer regel dan uitzondering. Hoe langer de ketens gemiddeld worden hoe visceuzer (stroperiger) de stof in de rubber- en de vloeibare toestand is en hoe minder elastisch de stof in de glastoestand is.



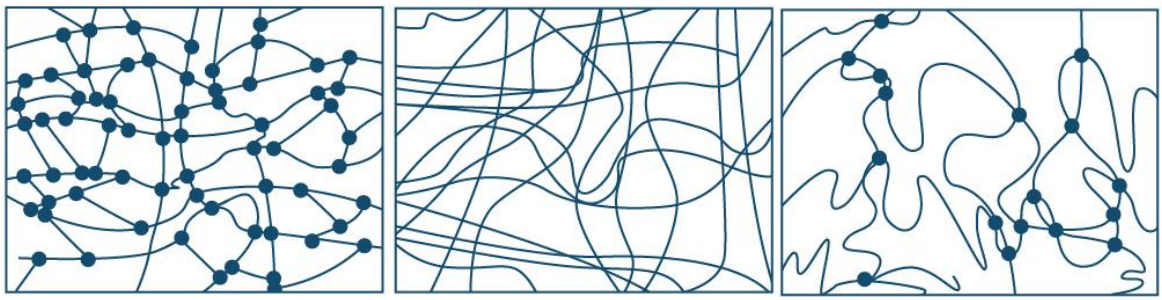
Figuur 3.6: Polymelkzuur heeft een T_m van onder de 100 graden, zodat het voor koffiebekertjes ongeschikt is. Door de ketens te verlengen en zijgroepen te geven, stijgt de T_m.

Netwerkpolymeren

In tegenstelling tot de plastics die vervormbaar worden boven een bepaalde temperatuur zijn er ook plastics die altijd in de glastoestand blijven. Deze plastics kennen geen T_g en geen T_m. Kennelijk kunnen de polymeerketens waaruit het materiaal is opgebouwd ook bij hoge temperatuur zich niet ten opzichte van elkaar verplaatsen. De ketens zijn met elkaar verbonden met zogenaamde **cross-links**. Door deze cross-links, die vaak via een chemische reactie tot stand zijn gekomen, is er een groot netwerk ontstaan, eigenlijk een enorm megamolecuul.

Dit soort plastics noemen we **thermoharders** omdat ze hard zijn ongeacht de temperatuur. Dit in tegenstelling tot de **thermoplasten**, plastics die boven hun T_g-waarde plastisch (= rubberachtig) en uiteindelijk zelfs vloeibaar worden.

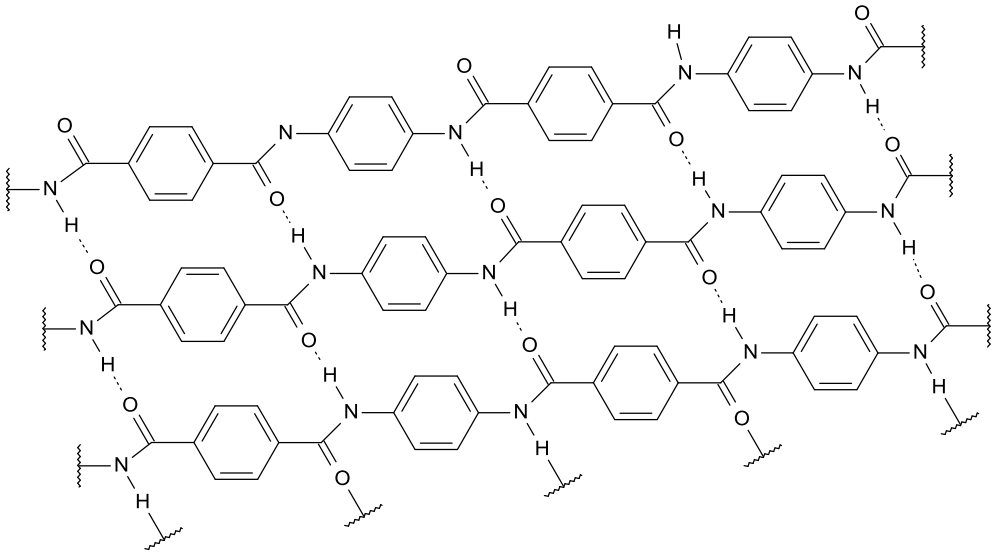
Als het aantal cross-links tussen polymeerketens beperkt is, kan het materiaal ook bij temperaturen boven de T_g volledig elastisch zijn. De ketens zijn wel uit elkaar te trekken maar komen weer in de oorspronkelijke structuur terug doordat de ketens met elkaar verbonden zijn via een zeer grofmazig netwerk. Deze materialen worden **elastomeren** genoemd. Let op, ook elastomeren zijn bij temperaturen onder hun T_g hard.



thermoharder *thermoplast* *elastomeer*

Opgaven

1. Superslurper polymeer kan worden gemaakt door poly-methyl-propenoaat te behandelen met natronloog. Er vindt dan een zogenaamde verzepingsreactie plaats (basische hydrolyse). Geef de reactievergelijking van dit proces.
2. Kevlar is een polyamide-copolymeer dat op microniveau als volgt is voor te stellen:



a) Teken de repeterende eenheid van dit polymeer en geef de systematische naam en structuurformule van de twee monomeren waaruit Kevlar is opgebouwd.

b) Leg uit of Kevlar behoort tot de thermoharders of de thermoplasten

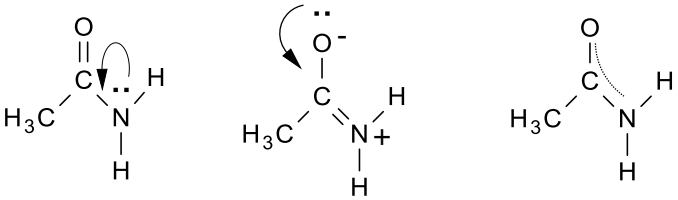
Kevlar-vezels zijn zeer sterk en relatief licht. Het is dan ook bij uitstek geschikt als materiaal voor kogelwerende vesten, helmen en scheepskabels. Kevlar ontleent zijn sterkte aan verschillende factoren. Ten eerste zijn polymeerketens zodanig uit te rekken dat een zeer geordende kristallijne structuur ontstaat.

a) Leg uit dat het kristallijn zijn van Kevlar-vezels bijdraagt aan de sterkte van het materiaal.

Ten tweede zijn de ketens onderling verbonden door waterstofbruggen.

b) Geef een verklaring voor het feit dat Kevlar niet-oplosbaar is in water ondanks de polaire carbonyl- en de aminogroepen.

Ten derde: de covalente bindingen in de polymeerketen zijn uitzonderlijk sterk. Dit is te begrijpen als je je realiseert dat zowel de amidebinding als de bindingen tussen de benzeenring en de naastliggend koolstof of stikstof vanwege mesomerie deels dubbelgebonden zijn. Voor de amidebinding kunnen we ons dat als volgt voorstellen:



resonantie tussen twee vormen gemiddelde structuur

c) Laat zien dat deze vorm van resonantie ook mogelijk is bij de bindingen tussen de benzeenring en naastliggende atomen.

d) Laat met getalswaarden uit Binas zien dat hiermee de stabiliteit en dus de sterkte van de keten te verklaren is.

e) Leg uit dat door de beschreven mesomerie geen draaibaarheid in de polymeerketens mogelijk is.

f) Leg uit, onder andere met behulp van VSEPR dat vanwege de mesomerie iedere keten exact op een naastliggende keten 'past'.

Tot slot is er ook nog binding tussen lagen polymeerketens, veroorzaakt door interactie tussen de benzeenringen. Al deze relatief sterke bindingen zorgen voor de bijzondere eigenschappen van Kevlar.

3. Een synthetisch rubber kan worden gemaakt door polymerisatie van 2,3-dimethyl-1,3-butadieen. Hierbij vindt 1,4-additie plaats.

a) Teken een brokstuk van een molecuul van dit rubber bestaande uit minstens drie monomeereenheden.

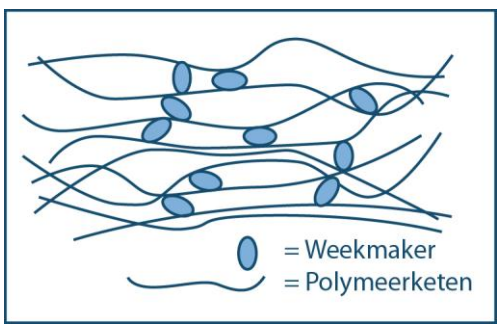
De gemiddelde molecuulmassa van dit rubber bedraagt 2,7 x 10^5 u.

b) Bereken het gemiddelde aantal eenheden (n) 2,3-dimethyl-1,3-butadieen per polymeermolecuul.

Additieven

Vaak worden er bij de productie van plastics stoffen toegevoegd die de eigenschappen van het plastic verbeteren. Zo kunnen antioxidanten worden toegevoegd om afbraak van het plastic ten gevolge van zuurstofabsorptie tegen te gaan. Ook kunnen er stoffen worden toegevoegd die het plastic minder gevoelig maken voor afbraak ten gevolge van ultraviolette straling. Dit kunnen pigmenten zijn die UV absorberen, maar ook nog zorgen voor de kleur van het plastic.

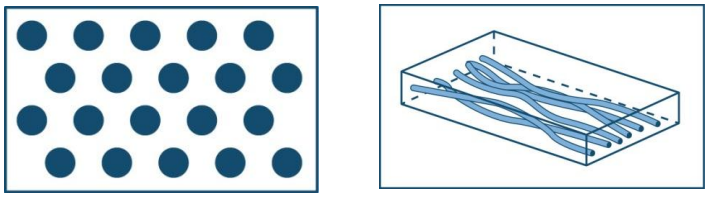
Ook worden zogenaamde **weekmakers** toegevoegd. Dit zijn stoffen die niet sterk binden aan de polymeerketens maar er wel tussen gaan zitten en er voor zorgen dat de polymeerketens gemiddeld op een wat grotere afstand van elkaar komen te liggen. Plastics die zonder weekmakers bij kamertemperatuur in een glasachtige, brosse toestand worden aangetroffen zijn daardoor mét weekmakers rubberachtig/plastisch. Weekmakers (*Eng*: plasticizers) zijn een soort smeerolie om de plastics soepel te maken.



Figuur 3.7: Weekmakers zorgen ervoor dat de polymeerketens makkelijker langs elkaar glijden.

Composieten

Een belangrijke groep van materialen binnen de kunststoffen zijn de composieten. Composiet is afgeleid van het Franse woord “composite”, dat “samengesteld” betekent. Eigenlijk zijn alle materialen die uit meerdere stoffen samengesteld zijn composieten. Voorbeelden: gewapend beton (staal, cement, zand en grind) en tandvullingen (kunststof met kwarts of glas). De groep van de vezelversterkte kunststoffen bespreken we in deze module verder. Deze composieten zijn opgebouwd uit een combinatie van vezels en een matrix (bijvoorbeeld hars als vulmateriaal).



Figuur 3.8: Weergave van een composiet. De vezels liggen in een matrix. Rechts: dwarsdoorsnede van een composiet.

De eigenschappen van composietmaterialen zijn afhankelijk van de samenstellende materialen (soort vezel en soort matrix), maar ook van de interactie tussen vezel en hars. Het grote voordeel van composietmateriaal is dat het kan worden ontworpen met die specifieke eigenschappen, die voor een bepaalde toepassing nodig zijn.

Vezels

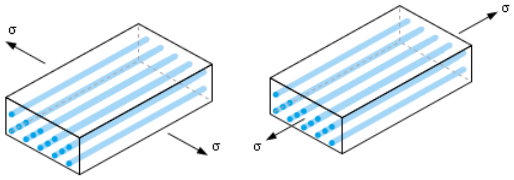
De vezels kunnen “los” in de hars liggen, maar ze kunnen ook in een zogenaamde versterkingsvorm aanwezig zijn. Je kunt daarbij denken aan bijvoorbeeld: een weefsel van vezels, een breisel van vezels of gestapelde lagen van vezels (al dan niet aan elkaar gestikt). De combinatie van het soort vezel en het soort matrix bepaalt de mechanische eigenschappen (de sterkte, de stijfheid) van een composiet.

Matrix

Er zijn twee typen harsen: thermohardende harsen en thermoplastische harsen. Thermohardende harsen zijn bij kamertemperatuur (dun)vloeibaar en bij het verhogen van de temperatuur treedt een chemische reactie op waarbij een netwerk wordt gevormd. Deze reactie is niet omkeerbaar. Thermoplastische harsen zijn bij kamertemperatuur vast en worden bij hogere temperatuur plastisch en uiteindelijk zelfs vloeibaar. Dit proces kan (een aantal keer) herhaald worden.
Een belangrijke eigenschap van een thermoplastische hars is de glasovergangstemperatuur (T_g). Dit is de temperatuur waarboven de stijfheid sterk afneemt. Deze afname van de stijfheid is veel minder sterk als er vezels zijn toegevoegd aan de hars.
De bestendigheid van een composiet tegen chemicaliën, water, UV-licht etcetera wordt vooral bepaald door het soort hars dat wordt gebruikt.

Opbouw van composiet

De mechanische eigenschappen van een composiet zijn niet in verschillende richtingen gelijk (zie figuur). Men noemt dit anisotropie. Om een materiaal te maken met de gewenste eigenschappen in meerdere richtingen wordt de laminaatopbouw toegepast.



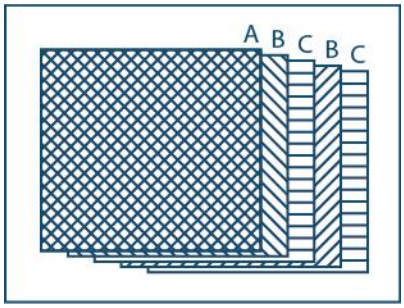
Figuur 3.9: een anisotroop materiaal. Afhankelijk van in welke richting kracht op het materiaal wordt uitgeoefend heeft het materiaal verschillende mechanische eigenschappen.

Kunststofcomposieten

Kunststofcomposieten zijn opgebouwd uit vezels en een matrix. Eén van beide componenten of beide zijn een kunststof. Met kunststof worden hier dus stoffen bedoeld die via niet-natuurlijke (=synthetische) chemische reacties worden verkregen. Deze materialen worden ook wel vezelversterkte kunststoffen (VVK) genoemd.

Samenstelling

De meest gebruikte composieten zijn gemaakt van polyester versterkt met glasvezels. De eigenschappen van glasvezel zijn vergelijkbaar met die van aluminium. Andere veelgebruikte combinaties zijn epoxyhars, fenolhars of vinylesterhars in combinatie met aramidevezels of koolstofvezels.



Figuur 3.10: door verschillende vezelrichtingen over elkaar te leggen ontstaat een heel sterk materiaal.

Toepassing

Klassieke constructiematerialen, zoals hout, metaal en beton, worden steeds vaker vervangen door kunststofcomposieten. De voordelen van het gebruik van composieten zijn:

- **relatief kleine dichtheid. Toepassing in bijvoorbeeld auto's en vliegtuigen geven een verlaging van het gewicht en dat is weer gunstig voor het brandstofverbruik.**
- **hoge specifieke sterkte (zie figuur 3.10) en draagkracht.**
- **lage onderhoudskosten.**
- **lange levensduur (> 50 jaar).**
- **flexibele elektrische en thermische eigenschappen (zowel isolatie als geleiding is mogelijk).**

Voorbeelden



Stedelijk Museum Amsterdam (2012) – de witte gevel heeft een oppervlak van 3000 m² en is gemaakt van composietmateriaal dat versterkt is met 8500 km aramide- en koolstofvezels. De 100 m lange gevel heeft geen naden en dit is mogelijk doordat het gebruikte materiaal niet krimpt of uitzet bij temperatuurverschillen. Ter vergelijking: materialen als beton, glas of aluminium zetten bij temperatuurstijging van -20 tot +50 °C in deze toepassing ruim 17,5 centimeter uit.



Composietbrug Oosterwolde (2010) – Primeur: een beweegbare brug voor verkeer tot 60 ton. *"Want met staal of beton lukt het niet om een brug in de zwaarste verkeersklasse op zo'n manier uit te balanceren en langs slechts twee 'op en neer'-pijlers te laten bewegen. Dat lukt alleen met composiet, dat vier keer zo licht is als staal en tien keer lichter dan beton. Maar minstens zo sterk."*



Rutan VariEze - lichtgewicht vliegtuig van glasvezelversterkte kunststof (GVK).

4 Plastic: grondstoffen en afval

Leerdoelen

Na het voltooien van dit hoofdstuk weet je
- de herkomst van de grondstoffen van plastic.
- wat thermisch kraken is.
- wat biomassa is.
- hoe duurzaam het gebruik van plastic is (met behulp van de 3 P's).
- hoe plastic gebruik duurzamer gemaakt kan worden

Vereiste voorkennis

- Vorige hoofdstukken van de module.
- Polysachariden en polypeptiden

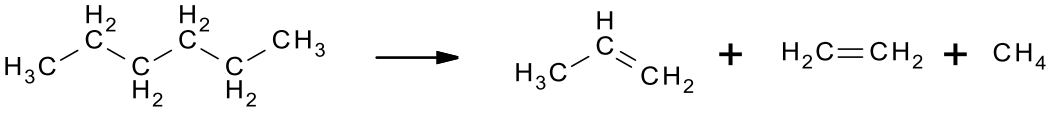
Grondstoffen

In de vorige hoofdstukken hebben we gezien dat de eigenschappen van plastics worden bepaald door moleculaire structuur van de polymeerketens. Bovendien is belangrijk hoe die polymeerketens zich ten opzichte van elkaar gedragen.

Er is een grote diversiteit aan plastics. Om die allemaal te kunnen produceren vraagt om een grote diversiteit aan grondstoffen. En dat produceren doen we op verschillende manieren. We hebben daarbij te maken met het soort grondstof en de manier waarop de grondstof verwerkt wordt.

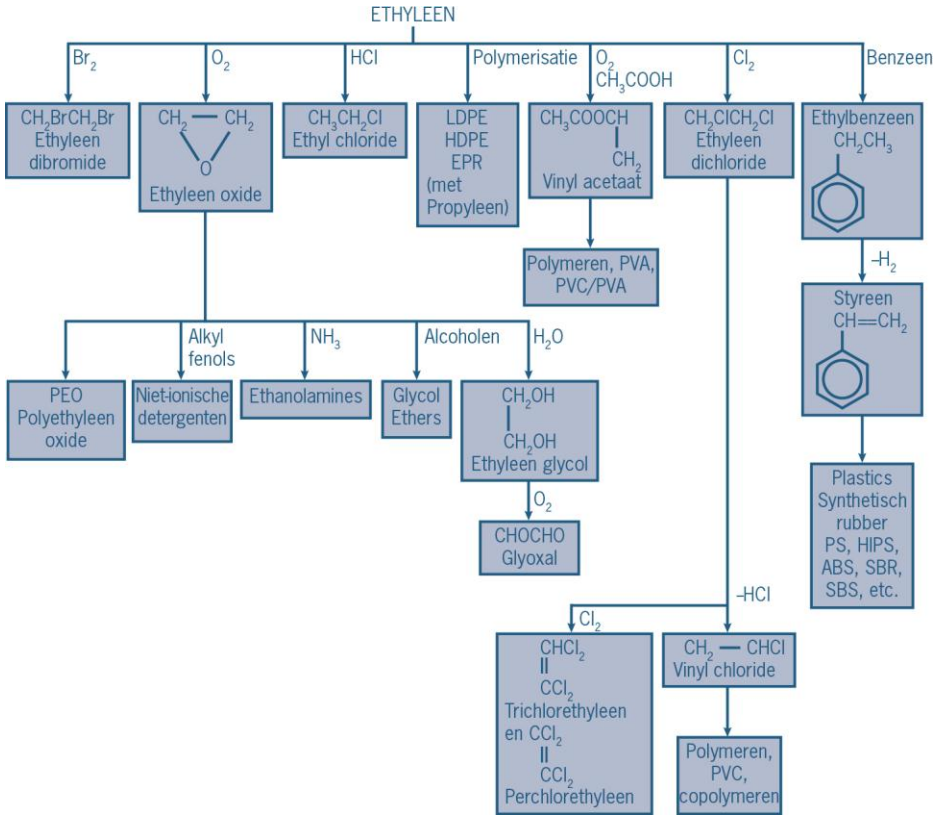
1. We gebruiken fossiele bronnen, zoals aardolie. Daaruit maken we monomeren die we vervolgens verwerken tot macromoleculair materiaal.
2. We gebruiken ook biomassa. Daarbij winnen we natuurlijke macromoleculaire grondstoffen en verwerken die tot zogenaamde biogebaseerde materialen. Natuurlijke vezelmaterialen als katoen (een polysuiker), zijde (een polypeptide), natuurrubber en hennep (lignine) worden al eeuwen gebruikt. Een heel andere methode is dat we uit de biomassa monomeren isolateren, bijvoorbeeld uit plantaardig materiaal.

De meeste materialen die we als plastic kennen worden momenteel via methode 1 geproduceerd. Uit aardolie(derivaten) worden monomeren geproduceerd die als grondstof dienen voor allerhande kunststoffen. Belangrijke grondstoffen zijn etheen, propeen en butadieen. Deze onverzadigde monomeren zijn niet aanwezig in aardolie zelf, maar worden gemaakt door een aardoliefractie (meestal de nafta-fractie) sterk te verhitten. Bij hoge temperatuur ontleden verzadigde koolwaterstoffen in mengsels van onverzadigde en verzadigde koolwaterstoffen met een kleinere molaire massa. Dit proces wordt **thermisch kraken** genoemd. De verschillende monomeren die hierbij ontstaan worden vervolgens gescheiden door destillatie en extractie. Je kunt je dat voorstellen aan de hand van het eenvoudige onderstaande voorbeeld.



De onverzadigde producten kunnen als monomeer een productieproces in of worden eventueel verder omgezet in andere monomeren. Zo kan etheen als grondstof dienen voor polyetheen, maar ook verder verwerkt worden tot styreen (fenyletheen), de grondstof voor piepschuim.

Omdat aardolie de laatste jaren steeds duurder is geworden, wordt het ook steeds duurder om plastics te maken. Daarbij komt nog dat veel plastics in de verbrandingsoven eindigen, waar ze bijdragen aan een toename van het kooldioxidegehalte in de atmosfeer. Genoeg redenen dus om een alternatief voor de productie, het gebruik en het opruimen van deze plastics te zoeken. Zou biomassa daarbij kunnen helpen?

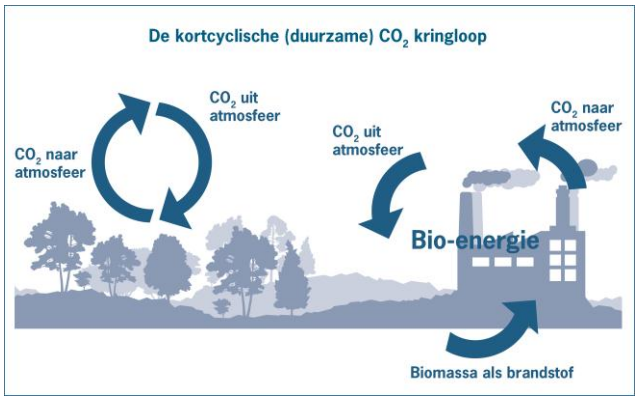


Figuur 3.1: Dit overzicht van de veelvuldige toepassingen van etheen (of ethyleen) laat zien hoeveel verschillende materialen er gemaakt kunnen worden van een enkele grondstof.

Wat is biomassa?

Alles wat groeit en bloeit, wat tijdens groei en bloei wordt geproduceerd en wat na de groei en bloei overblijft is biomassa. Planten – bomen – dieren, zetmeel – hout – mest, stro – houtsnippers – slachtafval zijn allemaal voorbeelden van biomassa. Biomassa wordt ook wel organische stof genoemd: materiaal gemaakt door levende organismen.

De productie van biomassa begint bij de opslag van zonne-energie door planten. Via de fotosynthese zetten planten zonne-energie om in chemische energie, die opgeslagen wordt in moleculen glucose.



Figuur 4.2: Het CO_2 dat uitgestoten wordt door fabrieken, wordt vastgelegd in biomassa. Door biomassa als grondstof of brandstof te gebruiken, is er geen extra uitstoot van CO_2.

Glucose op zijn beurt wordt gebruikt als bouwsteen en als energiebron voor de productie van biomassa. Het gebruik van biomassa als energiebron heeft als voordeel dat het CO_2-neutraal is. De CO_2 die bij de fotosynthese is opgeslagen, komt bij de verbranding weer vrij en wordt vervolgens opnieuw opgeslagen in biomassa (zie de figuur van de korte CO_2-kringloop). Naast groene energie levert biomassa ook groene grondstoffen. Deze grondstoffen kunnen monomeren zijn (bijvoorbeeld melkzuur of glucose), maar ook natuurlijke macromoleculen. Biobased polymers, polymers from renewable resources en polymeren afkomstig van hernieuwbare grondstoffen zijn verschillende benamingen voor macromoleculen afkomstig van planten en dieren. Deze staan alweer sinds enige tijd in de belangstelling als alternatieven voor macromoleculen afkomstig uit aardolie.

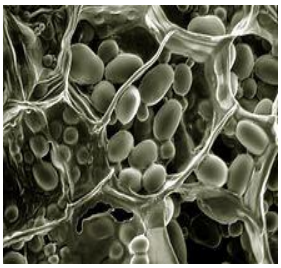
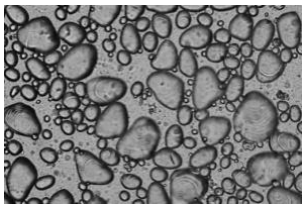
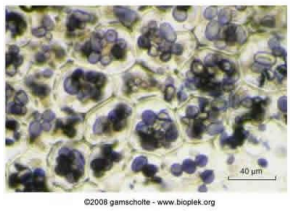
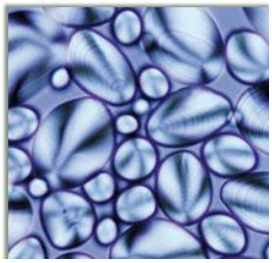
We noemen twee voorbeelden van dit soort natuurlijke polymeren:

1. Polypeptiden of eiwitten

   Wol behoort net als de bouwstoffen van haar en nagels tot de keratines. Keratines zijn feitelijk dode cellen waarin lange polypeptiden (eiwitten) de basis van het materiaal vormen. Andere voorbeelden zijn spinrag, zijde en leer/collageen.
2. Polysachariden

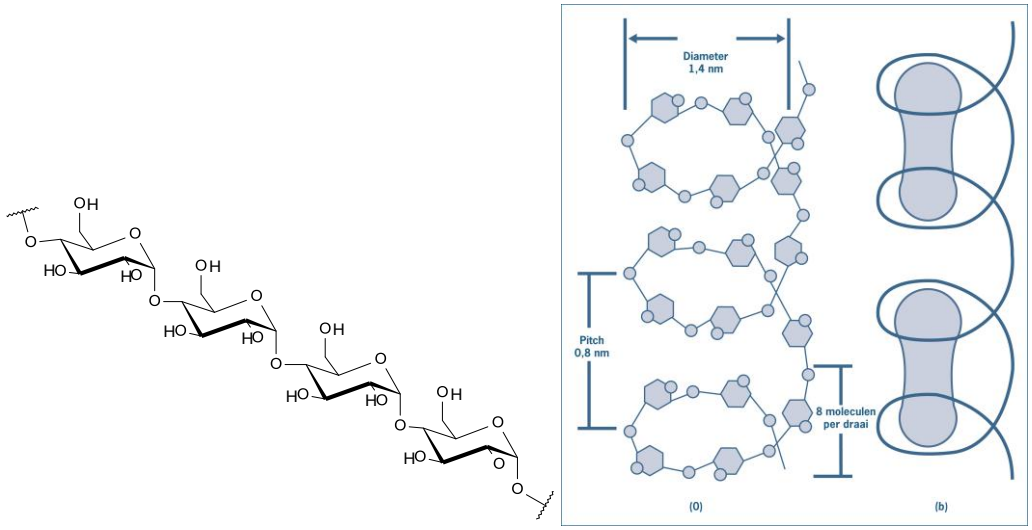
   Natuurlijke polysachariden worden als constructiemateriaal en als reservevoedsel in de cellen van alle organismen gevonden. Een polysacharide kan opgebouwd zijn uit tien tot enkele duizenden monosacharide-eenheden en de keten kan zowel lineair zijn als vertakt. Zetmeel, cellulose en chitine zijn voorbeelden van polysachariden die uit één soort monosacharide zijn opgebouwd.

   Bovengenoemde drie polysachariden zijn de “zwaargewichten” onder de natuurlijke polymeren vanwege het feit dat ze in grote hoeveelheden in de natuur voorkomen en het belang van hun toepassingen.

bronnen van zetmeel	zetmeelkorrels opgeslagen in plantencellen	zetmeelpoeder	zetmeelkorrels
 aardappel	 opname scanning elektronenmicroscoop (SEM)		 opname lichtmicroscoop
 maïs	 opname lichtmicroscoop (zetmeelkorrels zijn blauwgekleurd m.b.v. indicator jood)		 opname lichtmicroscoop met gepolariseerd licht

Figuur 4.3: Zetmeel kan worden gewonnen uit mais en aardappels. In plantencellen is het zetmeel opgeslagen in de vorm van zetmeelkorrels.

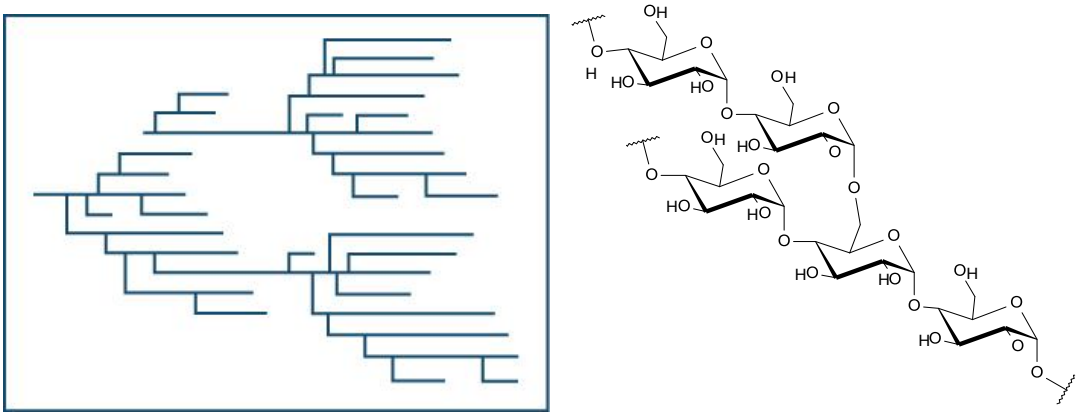
Zetmeel bestaat uit twee verschillende polysachariden: amylose (ongeveer 20%) en amylopectine (ongeveer 70%). De precieze verhouding amylose en amylopectine verschilt per plantensoort. Zetmeel wordt door planten opgeslagen in zetmeelkorrels en dient als reservevoedsel.



Figuur 4.4: Amylose bestaat uit aaneengeschakelde polysachariden.

Amylose is een lineair polymeer opgebouwd uit glucose-eenheden die door middel van zogenaamde α-1,4-bindingen aan elkaar zijn gekoppeld. De lineaire keten rolt zich op tot een spiraal. De hydroxylgroepen van de glucose-eenheden komen hierbij aan de buitenkant van de helix terecht en de holte van de spiraal wordt zo apolair. In deze holte kunnen andere moleculen ingesloten worden. Hierdoor kun je de indicator jodium gebruiken voor het aantonen van zetmeel: amylose-moleculen kleuren donkerblauw na insluiten van (apolaire) joodmoleculen.

Amylopectine is een vertakt polymeer. Ook in dit molecuul zijn de glucose-eenheden via α-1,4-bindingen aan elkaar gebonden. Maar hier treedt nog een ander soort binding op. Iedere 30 tot 35 glucose-eenheden is er een vertakking van de keten via een α-1,6-binding.



Figuur 4.5: Amylopectine bestaat uit vertakte polysacharideketens.

Tabel 1: zetmeelmoleculen variëren sterk in grootte. In onderstaande tabel staan voor aardappel en maïs gemiddelde molecuulmassa's (M = moleculair gewicht) weergegeven.

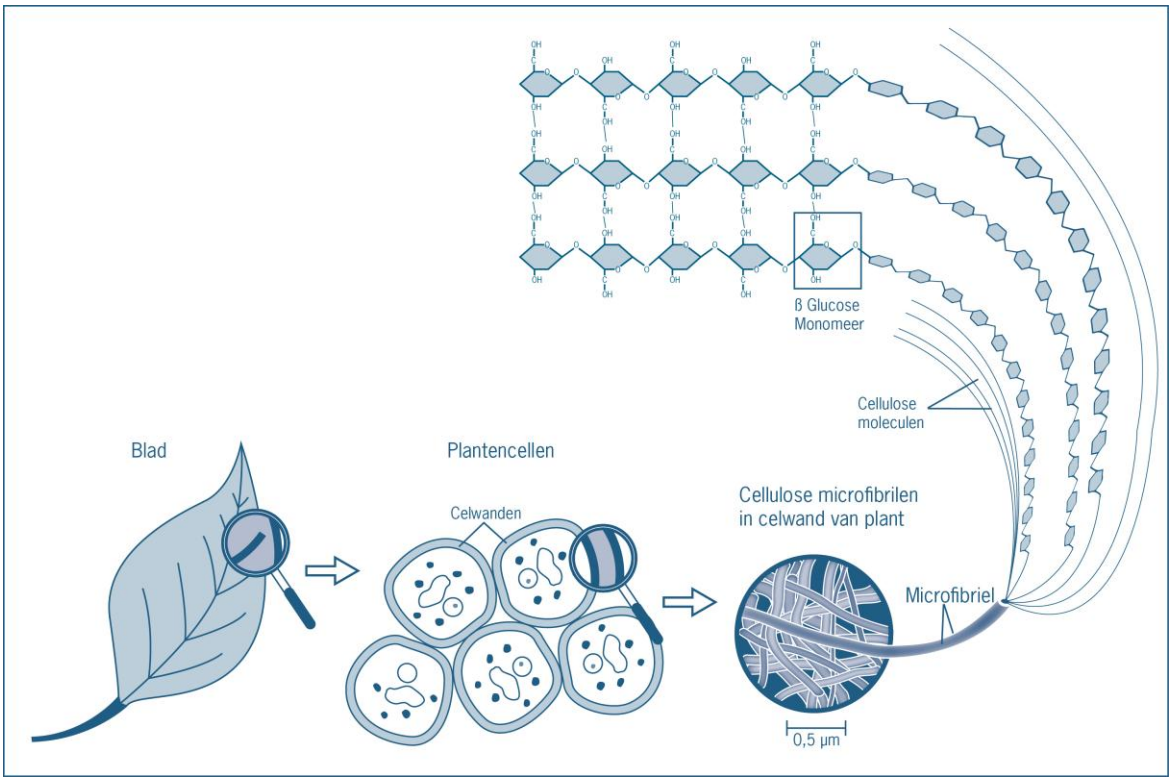
Zetmeel	M_w amylose (miljoen u)	M_w amylopectine (miljoen u)
Aardappel	0.8-1.5	61
Maïs	0.4	112

Opgave

1. Bereken voor aardappelzetmeel en maïszetmeel uit hoeveel glucose-eenheden een molecuul amylose en een molecuul amylopectine zijn opgebouwd.

Cellulose

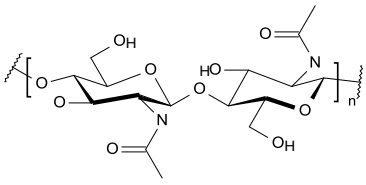
Cellulose is opgebouwd uit glucose-eenheden die via β-1,4-bindingen aan elkaar gebonden zijn. Deze cellulose-ketens zijn niet vertakt en vormen lineaire ketens. De ketenlengte is afhankelijk van de plantensoort. Doordat de ketens parallel naast elkaar liggen vormen zij samen strengen, die we microfibrillen noemen. Het zijn sterke combinaties doordat zij onderling een groot aantal waterstofbruggen vormen.

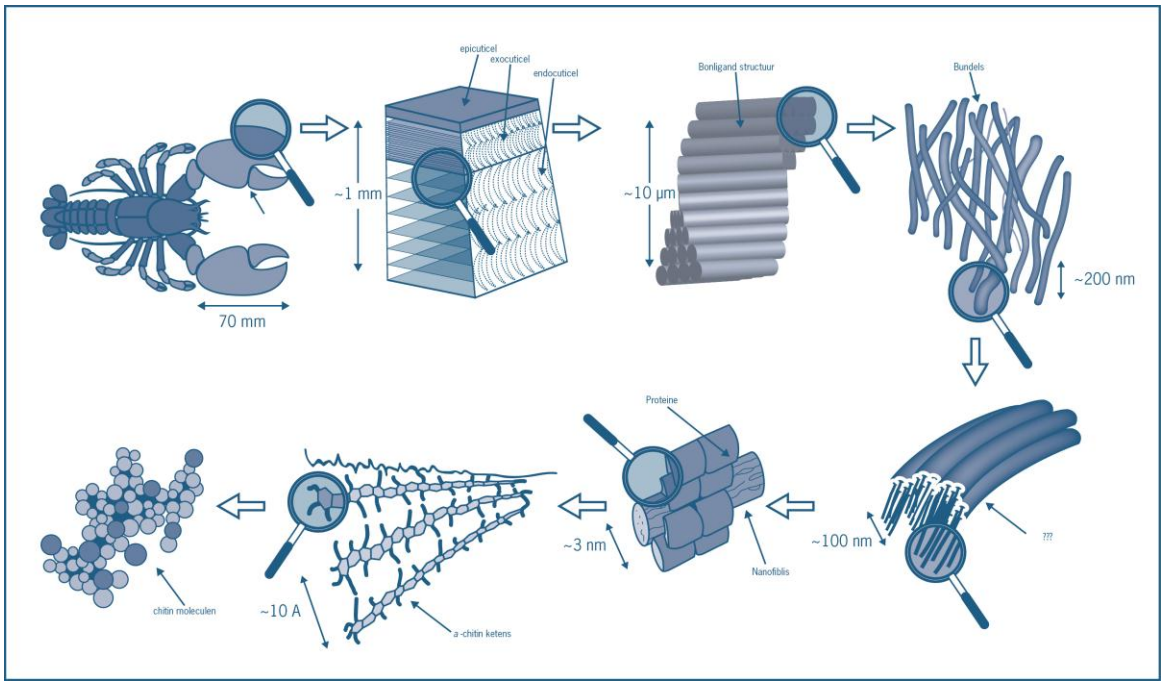


Figuur 4.6: Cellulose is zo sterk omdat de polysachariden samen microfibrillen vormen.

Chitine

De structuur van chitine lijkt op die van cellulose. De monomeren zijn glucose-eenheden, waarbij de hydroxylgroep aan het tweede C-atoom is vervangen door een aceetamide-groep (CH_3CONH-). In chitine zijn de monomeren via β-1,4-bindingen aan elkaar gebonden. Van chitine kan chitosan gemaakt worden. Chitosan is een stof die bijvoorbeeld in deodorant voorkomt. Tijdens de practica komen we terug op chitosan.





Figuur 4.7: De schaal van krabben en sommige garnalen bestaat uit chitine. Het winnen van chitine uit de schaal levert grondstof op voor materialen.

Opgaven

1. Bekijk de ruimtelijke structuren van amylose en cellulose om na te gaan hoe de primaire structuur van het glucose-molecuul (α of β) bepalend is voor de secundaire structuur (helix of rechte keten) van de polymeren.PET - polyethyleentereftalaat – is een condensatiepolymeer. Geef de reactievergelijking van de condensatiereactie van 2 moleculen benzeen-1,4-dicarbonzuur en 3 moleculen 1,2-ethaandiol.
2. Fenolhars is een polymeer dat is opgebouwd uit fenol en formaldehyde. Geef de reactievergelijking van deze polymerisatie.
3. Een aramidevezel is een polyamide. Geef de condensatiereactie van 2 moleculen 1,4-diaminobenzeen en 2 moleculen benzeen-1,4-dicarbonzuur waarbij 3 peptidebindingen worden gevormd.

Ondanks de vele toepassingen die voor de hierboven genoemde materialen te bedenken zijn, zijn er tal van materiaaleigenschappen die we niet met behulp van natuurlijke macromoleculaire stoffen kunnen bereiken.

Het scala aan bioplastics zou wellicht kunnen worden vergroot door uit biomassa (andere) monomeren te halen en die te verwerken tot nieuwe macromoleculaire materialen. Er zijn op dat gebied ook al hoopvolle ontwikkelingen:

- Al behoorlijk lang gebruikt men in landen waar men niet beschikt over grote hoeveelheden fossiele bronnen eerder duurzame grondstoffen die daar vaak ruim voorhanden zijn. Zo wordt in Brazilië al vanaf de jaren ’60 etheen geproduceerd uit suikerriet. Men zet suiker met gist om in ethanol en vervolgens wordt deze ethanol omgezet in etheen (dehydrogenatie). Etheen kan dan weer dienen als grondstof voor de productie van polyetheen, polystyreen of PVC.
- Niet alleen suiker kan worden gebruikt als grondstof maar ook zetmeel en cellulose kunnen dienen als glucosebron. Uit glucose kan naast ethanol ook via een fermentatieproces melkzuur worden gemaakt. Melkzuur is een monomeer waarmee via een condensatiepolymerisatie polymelkzuur te maken is.
- Op laboratoriumschaal is het gelukt om bio-styreen te maken, de grondstof van piepschuim en koffiebekertjes. Bacteriën weten uit glucose het aminozuur fenyl-alanine te maken dat dan weer bacterieel wordt omgezet in styreen.
- Ook het nieuwe PEF, het materiaal van de ‘groenste fles’ is op suiker gebaseerd.

Suiker is dus een grondstof waar veel monomeren uit gemaakt kunnen worden. Die vele monomeren geven mogelijkheden tot het maken van allerhande macromoleculaire stoffen. Maar … of je deze nieuwe biobased plastics daadwerkelijk groen mag noemen of groener dan hun petrochemische equivalenten is niet zomaar te zeggen.

Op CO_2 scoren ze vaak beter, maar er kleven maar al te vaak nadelen aan. Je kunt je goed voorstellen dat gebruik van mais als grondstof voor melkzuur ten koste gaat van de voedselproductie. En bovendien worden er bij het verbouwen van mais forse hoeveelheden herbiciden en pesticiden ingezet.

Met de komst van zogenaamde tweede-generatie biologische grondstoffen waarbij biomassa uit restafval (vaal cellulose) of uit algen als suikerbron worden ingezet komen bioplastics vermoedelijk gunstiger uit de bus.

Afvalprobleem

Vaak wordt gedacht dat gebruik van plastic uit biomassa duurzaam is. Is dat wel zo? Hierboven hebben we al kunnen zien dat dat onder andere afhangt van de wijze van produceren. Laten we nog eens kijken met behulp van onze drie P's:

People: concurrentie met voedselproductie

Planet: hoe klimaatneutraal is het eigenlijk? Kunstmest, transport etcetera.

Profit: schaarste biomassa

Natuurlijk moeten we kijken wat de gevolgen zijn van bioplastics na gebruik. Een grote misvatting is te denken dat alle bioplastics biologisch afbreekbaar zijn. Braziliaans biopolystyreen (biobased) is net zo slecht afbreekbaar als Rotterdams polystyreen dat uit aardoliegrondstoffen is gemaakt (oilbased).

En toch blijft die afbreekbaarheid een belangrijk vraagstuk. Denk nog maar eens aan het verhaal over het plastic eiland in de oceaan, waarover we het in hoofdstuk 1 hadden. Veel van deze plastics zijn uiteindelijk niet bioafbreekbaar. Dat wil zeggen dat ze niet door micro-organismen worden omgezet tot CO_2, water (aeroob) of methaan (anaeroob).

De afvalberg wordt steeds groter, onder andere door de aanvoer van plastic uit rivieren. De plastic soep is een typisch zwerfafval-probleem. Dat heeft vooral als oorzaak dat veel afval niet door de reguliere afvalverwerking wordt verwerkt. In landen als India is vrijwel 100% van het geproduceerde afval zwerfafval.

Zijn er dan geen biologisch afbreekbare bioplastics? Jawel hoor, de meeste polymeren die uit koolhydraten worden gemaakt zijn biologisch afbreekbaar. Of een plastic bioafbreekbaar is heeft vooral te maken met in hoeverre een micro-organisme (waarin enzymen werkzaam zijn) in staat is dit plastic als energiebron (voedsel) te gebruiken. Dat zouden dus ook synthetische polyesters en polyamiden zijn. Anderzijds is het uit suiker gemaakte bioplastic PEF, dat we hiervoor al even noemden, niet bioafbreekbaar.

Het tempo waarmee polymeren degraderen kan enorm verschillen. Meestal start de degradatie onder invloed van licht, warmte en vocht (abiotisch). Kleinere fragmenten kunnen dan eventueel verder worden afgebroken door micro-organismen (biotisch). Als een plastic in een GFT-composteerder binnen de verblijftijd van de compost in de installatie volledig afgebroken wordt mag een plastic zich composteerbaar noemen.

5 Polymeren uit polysachariden

Leerdoelen

Na het voltooien van dit hoofdstuk

- weet je wat modificatie van zetmeel is.
- weet je hoe je op laboratoriumschaal diverse plastics uit zetmeel en chitine maakt.
- weet je hoe je op laboratoriumschaal enkele onderzoeken en isolaties van materialen uitvoert.
- kun je deze experimenten ook uitvoeren.

Vereiste voorkennis

- Vorige hoofdstukken van de module.
- Basislaboratoriumhandelingen.
- Veilig werken op het lab: zuurkasten, brillen, labjassen.

Veiligheid

Bij dit practicumhoofdstuk is veiligheid geboden. Draag bij de practica te allen tijde een labjas en een (lab)bril. Ga voorzichtig om met de chemicaliën en blijf geconcentreerd. Als je twijfelt over de te nemen veiligheidsmaatregelen, vraag dan je TOA of docent om advies.

Zetmeel

Zetmeel is voor de aardappelplant reservevoedsel en hij slaat dit op in de ondergrondse knollen: de aardappelen. Het is dan ook niet verwonderlijk dat 77% van alle vaste stof in de aardappel uit zetmeel bestaat. De overige vaste stoffen zijn onder andere: eiwitten, vezels en vetten. Overigens bestaat de aardappel ook nog voor 78% uit water.

Het zetmeel is opgeslagen in zetmeelkorrels in de cellen van het aardappelweefsel. Zetmeel is relatief gemakkelijk te isoleren uit het aardappelweefsel. Op grote schaal wordt dit gedaan door het bedrijf AVEBE.



Practicum 1: Het isoleren van zetmeel.

Materiaal

- ca. 250 gram aardappelen
- rasp of sapcentrifuge
- erlenmeyer van 1000 ml
- kaasdoek, stuk katoen
- trechter
- bekerglas van 1000 ml / teil / emmer

Uitvoering

- Was de aardappelen.
- Rasp de aardappelen fijn.

- Roer het aardappelraspsel met 800 ml water gedurende 5 minuten.

  De zetmeelkorrels worden tijdens het roeren uit het aardappelraspsel "gewassen".
  Het waswater kleurt oranje door de in de aardappel aanwezige eiwitten.
  Stukjes weefsel en zetmeelkorrels kun je na het roeren van elkaar scheiden door te filtreren.
  Het kaasdoek/stuk katoen is het filter: weefsel komt in het residu en zetmeelkorrels komen in het filtraat terecht.

- Doe het stuk kaasdoek in de trechter en plaats de trechter op de erlenmeyer.
- Giet de suspensie in de trechter en druk het residu op het eind stevig aan.
- Laat het troebele filtraat ca. 15 minuten bezinken.
- Decanteer (= afgieten) na het bezinken de waterlaag.
- Meng het zetmeel met een beetje water en giet de suspensie over in een bekerglas.
- Laat de suspensie bezinken en decanteer de waterlaag.
- Laat het zetmeel drogen aan de lucht of in een stoof op 60 °C.
- Noteer de massa van het droge zetmeel.

Opdracht 1

Noteer je waarnemingen en bereken aan de hand van de opbrengst het zetmeelgehalte in de aardappelen. Komt deze waarde overeen met de literatuur?

Opdracht 2

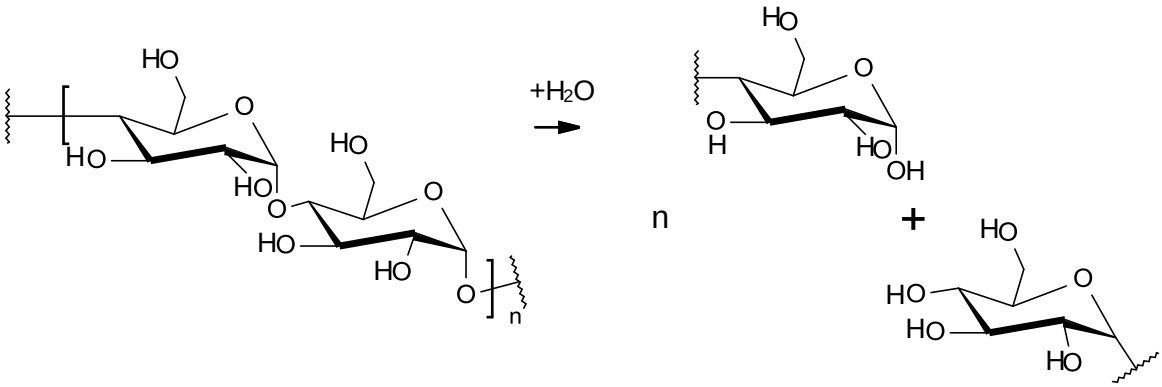
Bekijk onder de microscoop:
- een stukje aardappel (maak met een scheermesje en flinterdun plakje van ca. 0,5 x 0,5 cm)
- geraspte aardappel (meng op een objectglas een druppel water met een spatelpunt aardappelraspsel)
- het residu (meng op een objectglas een druppel water met een spatelpunt residu)
- het filtraat (leg een druppel van het troebele filtraat op een objectglas)

Noteer/teken je waarnemingen.

Modificatie van zetmeel

Hydrolyse met zoutzuur

Zetmeel kan chemisch, mechanisch (hard roeren van viskeuze oplossing) of enzymatisch (amylase) worden afgebroken. Chemische afbraak verloopt gemakkelijk via zure hydrolyse.
Het splitsen van amylose en amylopectineketens verloopt vrij willekeurig en zowel de (1,4)- als de (1,6)-glucosidische binding worden gehydrolyseerd. De lengte van de zetmeelketens die na reactie overblijven is afhankelijk van de hoeveelheid zuur, de temperatuur en de reactietijd.



Figuur 5.1: Reactievergelijking van de hydrolyse van zetmeel. Bij zure hydrolyse treedt het zuur op als katalysator.

Practicum 2: Plastic maken uit aardappelzetmeel

Materiaal

- bekerglas van 250 ml
- maatcilinder van 25 ml
- maatcilinder van 10 ml
- glazen roerstaaf
- bovenweger
- driepoot met gaasje
- brander
- plastic petrischaal
- aardappelzetmeel
- demiwater
- glycerol
- (levensmiddelenkleurstof)

Uitvoering

- Weeg 2,5 g zetmeel af in een bekerglas van 250 ml
- Voeg 25 ml water en 2 ml glycerol toe
- Verwarm het mengsel al roerende (!) tot het gaat koken en laat het mengsel al roerende (!) 5 minuten doorkoken

Het mengsel is in het begin een witte suspensie.
Het is belangrijk om steeds goed te roeren, omdat er anders klontjes ontstaan in het plastic of omdat het mengsel aanbrandt tijdens het koken. Begin al met roeren als de suspensie nog koud is!
Tijdens het verwarmen wordt het mengsel erg visceus (stroperig) en minder troebel.
Na een paar minuten wordt het mengsel steeds minder visceus en minder troebel.
Blijf steeds goed roeren.
Haal tijdens het doorkoken de brander even onder de driepoot vandaan als het mengsel heftig borrelt.

- Haal het bekerglas van de driepoot af en kleur het mengsel met een druppel levensmiddelenkleurstof.

Als je verschillende soorten plastic maakt, kun je ze meteen aan hand van de kleur van elkaar onderscheiden.

- Giet het mengsel in een petri-schaal (verdeel het over de hele petri-schaal en voorkom luchtbellen).
- Laat het plastic een aantal dagen drogen aan de lucht.

Opmerking

Glycerol is een weekmaker. Het effect hiervan wordt duidelijk zichtbaar als je volgens bovenstaand voorschrift zonder glycerol te gebruiken plastic maakt

Tijdens het maken van plastic kunnen de zetmeelmoleculen gemodificeerd worden. Dit wil zeggen dat de eigenschappen van de zetmeelmoleculen veranderd worden, zodat het eindproduct beter voldoet aan de gestelde eisen.

Modificeren kan op veel manieren: de zetmeelketens kunnen in stukken “geknipt” worden; de zetmeelketens kunnen voorzien worden van geladen groepen; de zetmeelketens kunnen onderling verknoopt worden.

In practicum 3 worden de zetmeelketens afgebroken tot kortere ketens door middel van een zure hydrolyse.



Practicum 3: Plastic maken van gemodificeerd aardappelzetmeel

Materiaal

- bekerglas van 250 ml
- maatcilinder van 25 ml
- maatcilinder van 10 ml
- glazen roerstaaf
- bovenweger
- driepoot met gaasje
- brander
- plastic petrischaal
- aardappelzetmeel
- demiwater
- glycerol
- 0,1 M zoutzuur (zuurkast)
- 0,1 M natronloog (zuurkast)
- Universeelindicator
- (levensmiddelenkleurstof)

Uitvoering

- Weeg 2,5 g zetmeel af in een bekerglas van 250 ml
- Voeg 25 ml water en 2 ml glycerol en 3 ml 0.1 M zoutzuur toe. Voorzichtig! Denk om de veiligheid: bril, handschoenen.
- Verwarm het mengsel al roerende (!) tot het gaat koken en laat het mengsel 5 minuten doorkoken terwijl je blijft roeren!

Het mengsel is in het begin een witte suspensie.
Tijdens het verwarmen wordt het mengsel erg viskeus (stroperig) en minder troebel.
Na een paar minuten wordt het mengsel steeds minder viskeus en minder troebel.
Blijf steeds goed roeren.
Haal tijdens het doorkoken de brander even onder de driepoot vandaan als het mengsel heftig borrelt.

- Haal het bekerglas van de driepoot af en voeg een paar druppels universeelindicator toe.
- Voeg al roerende 0,1 M natronloog toe totdat de pH van het mengsel neutraal is.
- Kleur het mengsel met een druppel levensmiddelenkleurstof.
- Giet het mengsel in een petrischaal (verdeel het over de hele petrischaal en voorkom luchtbellen).
- Laat het plastic een aantal dagen drogen aan de lucht.

Opmerking (herhaald)

Glycerol is een weekmaker. Het effect hiervan wordt duidelijk zichtbaar als je plastic maakt volgens bovenstaand voorschrift zonder glycerol te gebruiken.

Om de treksterkte van zetmeelplastic te verbeteren kunnen vezels worden toegevoegd. In practicum 4 wordt een composiet gemaakt van katoenvezels en een matrix van zetmeelmoleculen.

Practicum 4: een composiet van aardappelzetmeel en katoenvezels

Materiaal

- bekerglas van 250 mL
- maatcylinder van 25 mL
- maatcylinder van 10 mL
- glazen roerstaaf
- bovenweger
- driepoot met gaasje
- brander
- plastic petri-schaal
- aardappelzetmeel
- demiwater
- glycerol
- katoenvezels (bijvoorbeeld uit verbandgaas)
- (levensmiddelenkleurstof)

Uitvoering

- Weeg 2,5 g zetmeel af in een bekerglas van 250 ml
- Voeg 25 ml water en 2 ml glycerol toe
- Verwarm het mengsel al roerende (!) tot het gaat koken en laat het mengsel 5 minuten doorkoken terwijl je blijft roeren!

Het mengsel is in het begin een witte suspensie.
Tijdens het verwarmen wordt het mengsel erg viskeus (stroperig) en minder troebel.
Na een paar minuten wordt het mengsel steeds minder viskeus en minder troebel.
Blijf steeds goed roeren.
Haal tijdens het doorkoken de brander even onder de driepoot vandaan als het mengsel heftig borrelt.

- Haal het bekerglas van de driepoot af en kleur het mengsel met een druppel levensmiddelenkleurstof.

Als je verschillende soorten plastic maakt, kun je ze met een kleur gemakkelijk van elkaar onderscheiden

- Leg de katoenvezels in een petrischaal.
- Giet het mengsel in een petrischaal (verdeel het over de hele petrischaal en voorkom luchtbellen).
- Laat het plastic een aantal dagen drogen aan de lucht.

Hieronder zie je vier afbeeldingen van zetmeelplastic met glycerol. Telkens met andere vezels.



Zonder vezels



Met katoenvezels in 1 richting



Met weefsel van katoenvezels



Met kleine stukjes katoenvezel

Practicum 5: De treksterkte bepalen van verschillende soorten plastic

Materialen

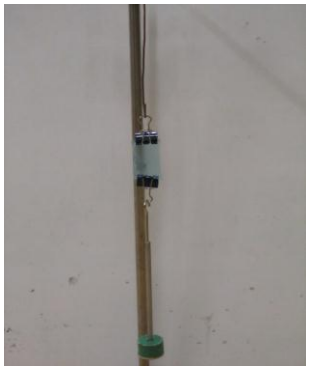
- verschillende soorten rekbaar plastic (zelf gemaakt of bestaand materiaal)
- statief
- twee klemmen
- metalen staaf met ophangoog waaraan gewichtjes bevestigd kunnen worden
- gewichtjes

Uitvoering



Bouw een opstelling zoals op de foto.
Naast de treksterkte kun je ook de relatieve uitrekking van het plastic bepalen: bevestig daarvoor een meetlint achter het stuk plastic achter in de klem.
Voer de meting uit door steeds een extra gewichtje aan het stuk plastic te hangen.
Noteer de totale massa die nodig is om het stuk plastic te laten breken/scheuren.
Voor de relatieve uitrekking: noteer na ieder extra gewichtje de lengte van het stuk plastic.





Practicum 6: Chitine isoleren uit garnalen

Uit 2 kilo grote garnalen is ongeveer 75 gram chitine te halen. De garnalen kunnen rauw gepeld zijn of in hun pantser bereid (bijv. met knoflook en een beetje peper). Je kunt ook de pantsers van andere schaaldieren gebruiken zoals zoetwaterkreeften.

Materialen

- pantser van schaaldieren
- weegschaal
- verwarmingsapparaat of gasbrander
- lakmoespapier, rood en blauw
- waterbad 95 °C
- verschillende soorten glaswerk
- zeefje
- siliconen cupcakevormpje
- droogstoof
- zuurkast

Oplossingen

- natriumhydroxide 0,75 M ; los 20 gram Natriumhydroxide pellets op in 1000 ml demi-water. Pas op, deze oplossing wordt heet!
- zoutzuur 1,25 M ; Verdun 125 ml geconcentreerd zoutzuur (12 M) met demi-water tot 1000 ml. Geconcentreerd zoutzuur is schadelijk voor de gezondheid. Werk dus in een zuurkast.
- natriumhydroxide 12,5 M; los 500 gram natriumhydroxide pellets op in 1000 ml demi-water. Pas op deze oplossing wordt heet.
- ethaanzuur (azijnzuur) 12 m% : Verdun 120 ml geconcentreerd ethaanzuur met demi-water tot 1000 ml. Geconcentreerd ethaanzuur is schadelijk voor de gezondheid. Werk dus in een zuurkast.
- glycerol (dichtheid 1,25 g/ml)

Uitvoering

- Verzamel alle pantsers en knip de ‘koppen’ in de lengterichting in tweeën en doe de pantsers in een groot bekerglas.
- Voeg heet water toe roer het mengsel zodat de oliebakresten en andere verontreinigingen van de chitinepantsers af komen.
- Giet het mengsel in een zeef. Herhaal dit proces tot de vloeistof nog maar licht verontreinigd is.
- Voeg 0,75 M natronloog toe. Dit doen we omdat er nog weefsel- en vetresten in het pantser zitten.
- Maak het mengsel heet (het mag een beetje koken maar dat hoeft niet).



- Roer om de paar minuten stevig met een glazenstaaf of een metalen lepel. Gebruik daarbij een dikke handschoen zodat je het warme bekerglas goed kunt beetpakken. Op deze manier zorg je ervoor dat ook in de uithoeken van de pantsers loog terecht komt.
- Zeef na een half uur het mengsel.
- Heeft de vloeistof een lichte tint dan kunnen de chitinepantsers gespoeld worden met heet (kraan)water.
- Test met lakmoespapier of het spoelwater loogvrij is.
- Daarna kunnen de pantsers in een bak gedroogd worden. Dit kan in droogstoof maar ook in de luchtstroom van een zuurkast.

De pantserresten hebben nu nauwelijks nog een geur en zijn minder roze. De resten bestaan uit chitine versterkt met microscopisch kleine plaatjes kalk (calciumcarbonaat).

- Verklein de stukjes pantser tot 2 à 4 mm met een blender.
- Breng de pantserresten over in een bekerglas en voeg 1,25 M zoutzuur toe. Dit doen we om het kalk te verwijderen.

Als je goed luistert kun je het mengsel horen sissen nadat je het zoutzuur hebt toegevoegd.

- Om de paar minuten roeren en als het sissen minder wordt, voeg je extra zoutzuur toe.

Als het mengsel ondanks een scheutje zoutzuur niet meer sist is de reactie met het kalk afgelopen. Je hebt nu chitine geëxtraheerd.

- Zeef het mengsel en spoel af met kraanwater.
- Test met lakmoespapier of het spoelwater zuurvrij is.
- Droog de pantsers, bij kamertemperatuur in een bak.
- Weeg na het drogen je opbrengst aan chitine en noteer dit.

Toelichting

Er kan weinig mis gaan met deze stappen. Let er bij het zoutzuur wel op dat het mengsel voldoende lang staat (60 minuten). Het mag ook een hele nacht blijven staan (net als de stap met natronloog). De gebruikte hoeveelheid garnalen levert veel chitosan op. Een halve of hele kilo garnalen is ook meer dan genoeg.

Maken van chitosan

- Verwarm het residu (chitine) tot 95 °C te verwarmen in een waterbad. Doe een gepaste hoeveelheid schalen in een erlenmeyer van 250 ml en giet hier 100 ml natriumhydroxide 12.5M bij. Zet dit in het waterbad van 95 °C.
- Haal na 60 minuten de erlenmeyer uit het waterbad en laat deze even afkoelen.
- Spoel het mengsel met koud water in een vergiet. Maak het zoveel mogelijk loogvrij.
- Spoel na met demi-water tot loogvrij (test dit met lakmoespapier).
- Laat het verkregen chitosan drogen bij kamertemperatuur.

Het verkregen chitosan heeft een gelige kleur en is niet oplosbaar in neutraal of basisch milieu, maar wel in zuur milieu.

Verwerken van chitosan (testen eigenschappen)

- Los 1,5 gram chitosan op in 50 ml 12 m% ethaanzuur als basisoplossing. Je kunt aan deze "basis" oplossing verschillende hoeveelheden glycerol als weekmaker toevoegen. (niet meer dan 15 volume%)
- Schenk van de basisoplossing een laagje van ongeveer 2 mm in een cupcakevormpje. Verwijder de klontjes.
- Zet dit in de luchtstroom van een zuurkast en laat het maximaal 2 dagen drogen.
- Door het cupcakevormpje binnenstebuiten te keren kan eenvoudig de film eruit gehaald worden.

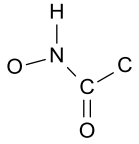
Toelichting

Door verschillende hoeveelheden glycerol (weekmaker) toe te voegen ontstaan er plastics met duidelijk verschillende eigenschappen. Als er veel weekmaker gebruikt wordt droogt het plastic erg langzaam. Je kunt dit versnellen door de film in een droogstoof te leggen, je ruikt dan wel de rest ethaanzuur. Bij de hoge concentratie weekmaker kan het plastic gaan "zweten", er verschijnen naar verloop van tijd kleine druppeltjes glycerol op de film.

Je kunt nu de rekbaarheid, breekkracht en andere eigenschappen gaan testen.

Opgaven

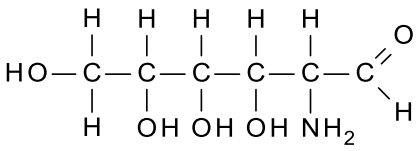
1. Bij de bereiding van chitosan uit chitine laat men het chitine reageren met geconcentreerde natronloog. De structuurformule van chitine staat in Binas, tabel 67.A.3. Bij de reactie van chitine met geconcentreerd natronloog wordt een



aantal van de -groepen omgezet tot NH_2-groepen. De ontstane stof is chitosan. Bij deze reactie ontstaan chitosanmoleculen en een andere soort deeltjes.

a) Geef de structuurformule van die andere soort deeltjes.

Bij de afbraak van chitosan in het menselijk lichaam ontstaat onder andere een verbinding met de volgende structuurformule:

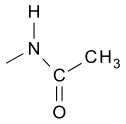


b) Geef de systematische naam van dit afbraakproduct.

De molecuulformule van chitosan kan bij goede benadering als volgt worden weergegeven:

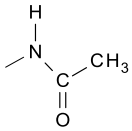
$(C_8H_{13}NO_5)m(C_6H_{11}NO_4)n$

Hierin stelt het $C_8H_{13}NO_5$ –deel de eenheid voor met de groep



en het $C_6H_{11}NO_4$ –deel de eenheid met de NH_2-groep.

De kwaliteit van een folie van chitosan hangt onder andere af van de verhouding tussen het aantal



-groepen en het aantal NH_2-groepen in de chitosanmoleculen.

Ter bepaling van deze verhouding voegt men aan een afgewogen hoeveelheid chitosan een overmaat opgelost salpeterigzuur (HNO_2) toe. Bij de reactie die dan plaatsvindt, reageren NH_2-groepen uit de chitosanmoleculen met HNO_2-moleculen, onder vorming van onder andere stikstof. Men bepaalt de hoeveelheid gevormd stikstofgas.

Bij het uitvoeren van deze bepaling blijkt uitgaande van 0,38 gram chitosan 35 cm^3 stikstofgas gevormd te worden. Het volume van het stikstofgas is gemeten onder omstandigheden waarbij een mol gas het volume 25 dm^3 heeft.

c) Bereken de x in de verhouding 1,0 : x tussen het aantal groepen en het aantal NH_2-groepen in de chitosanmoleculen. Neem daarbij aan dat bij de reactie tussen salpeterigzuur en chitosan per NH_2-groep die reageert, één molecuul stikstof wordt gevormd.

6 Suspensie- en emulsiepolymerisatie van styreen

Leerdoelen

Na het voltooien van dit hoofdstuk
- ken je twee homogene en twee heterogene polymerisatietechnieken.
- weet je wat bedoeld wordt met bulkpolymerisatie, oplossingspolymerisatie, suspensiepolymerisatie en emulsiepolymerisatie.
- weet je hoe suspensiepolymerisatie en emulsiepolymerisatie op laboratoriumschaal worden uitgevoerd.
- kun je de twee bovenstaande technieken zelf uitvoeren.

Voorkennis

- Vorige hoofdstukken van de module.

Polymerisatietypen

Een radicaalpolymerisatie kan via verschillende methoden worden uitgevoerd waarvan we er vier behandelen. De verschillende methoden zijn onder te verdelen in twee groepen. Polymerisatie in homogene systemen en polymerisatie in heterogene systemen. Bij een homogeen systeem bevinden alle stoffen zich in dezelfde fase terwijl bij heterogene systemen de verschillende stoffen zich in verschillende fasen bevinden.

Twee homogene systemen zijn bulkpolymerisatie en oplossingspolymerisatie, twee heterogene systemen zijn suspensiepolymerisatie en emulsiepolymerisatie.

Bulkpolymerisatie

Bij een bulkpolymerisatie wordt de initiator direct in het monomeer gebracht. Hierna wordt het mengsel verhit waardoor de initiator ontleedt en er radicalen ontstaan. Deze radicalen initiëren vervolgens de polymerisatiereactie. De ketens groeien snel omdat er meer dan genoeg monomeer aanwezig is. Naarmate de polymerisatie vordert stijgt de viscositeit en komt er steeds minder monomeer beschikbaar. Een nadeel van bulkpolymerisatie is dat de warmte die vrijkomt bij de reactie niet kan worden afgevoerd waardoor de reactie uit de hand kan lopen.

Oplossingspolymerisatie

Een tweede homogene methode is oplossingspolymerisatie. Hierbij wordt het monomeer opgelost in een oplosmiddel. Ook het polymeer dat ontstaat zal opgelost zijn. Dit moet je na polymerisatie laten neerslaan. Een voordeel van oplossingspolymerisatie is dat de warmte veel beter kan worden verdeeld en afgevoerd dan bij een bulkpolymerisatie.

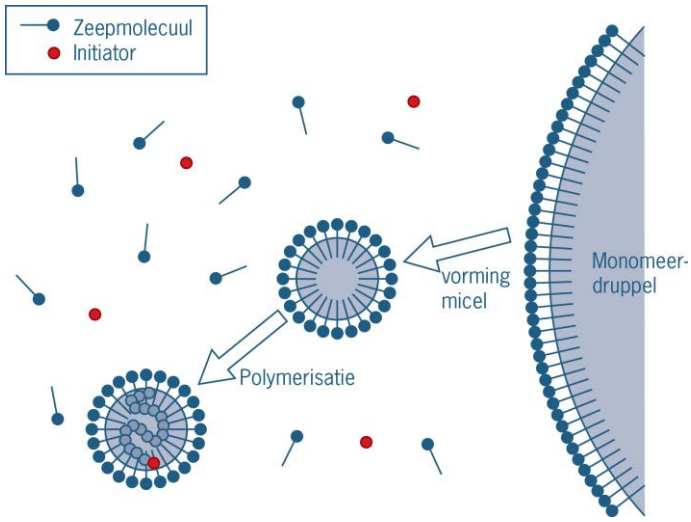
Een nadeel van oplossingspolymerisatie is dat het lastig is al het oplosmiddel te verwijderen. Er zullen dus resten oplosmiddel in je polymeer achterblijven. Daarnaast zijn veel oplosmiddelen milieubelastend waardoor gebruik liever vermeden moet worden.

Suspensiepolymerisatie

Emulsie- en suspensiepolymerisatie zijn voorbeelden van heterogene methodes. Bij suspensiepolymerisatie wordt het monomeer gemengd met water. Dit wordt stevig geroerd zodat een fijnverdeelde emulsie ontstaat. Hier wordt dan een initiator aan toegevoegd die oplost in de monomeerbelletjes. Zodra een initiator in een monomeerdruppeltje terecht komt zal dit helemaal polymeriseren. Door deze polymerisatie ontstaat dan een suspensie van vast polymeer in water. Suspensiepolymerisatie is dus een soort miniatuur bulkpolymerisatie. Het voordeel is dat de warmte die vrijkomt makkelijk kan worden afgevoerd.

Emulsiepolymerisatie

Emulsiepolymerisatie lijkt op suspensiepolymerisatie maar er is een belangrijk verschil. De initiator lost in dit geval niet op in het monomeer maar in het water. Omdat styreen bijna niet oplost in water bevindt het overgrote deel van het monomeer zich in druppels in het water. Hier vindt geen polymerisatie plaats.



Figuur 4: Een weergave van emulsiepolymerisatie, waarbij de initiator oplost in het water. Hierdoor polymeriseren de kleine micellen en niet de grote monomeerdruppel. Bij suspensiepolymerisatie lost de initiator op in de monomeerfase, waardoor de grote druppel polymeriseert.

De oplosbaarheid van styreen is 0,025 gram per liter bij 25°C. Je kunt de verdeling styreen (l)/styreen (aq) zien als een verdelingsevenwicht. Doordat een zeep wordt toegevoegd ontstaan micellen gevuld met monomeer in het water. Vanuit de druppels monomeer vindt diffusie plaats naar micellen. In die micellen vindt de eigenlijke polymerisatie plaats.

Bij een emulsiepolymerisatie worden de monomeer, het water, een zeep en de initiator stevig geroerd. Het overgrote deel van de monomeer vormt druppels in de watermassa. Een klein gedeelte vormt samen met de zeepmoleculen micellen gevuld met monomeer. In deze micellen vindt de polymerisatie plaats. Tijdens de polymerisatie wordt door diffusie continu nieuw monomeer aangevoerd vanuit de monomeerdruppels. In elke micel groeit maar één polymeer keten.

Hoewel er maar een klein deel van het monomeer aanwezig is in de micellen, is de kans dat een radicaal een micel tegenkomt veel groter dan dat hij een monomeerdruppel tegenkomt. Micellen zijn weliswaar veel kleiner maar er zijn er veel meer van dan van de monomeerdruppels. Hierdoor is het totale oppervlak van alle micellen samen veel groter is dan dat van de monomeerdruppels en dus de botsingskans met een radicaal veel groter.

Een emulsiepolymerisatie kan ook worden uitgevoerd zonder toevoeging van zeep. Als je geen zeep toevoegt reageert de initiator eerst met losse monomeermoleculen in de oplossing. Hierbij ontstaan dan ter plaatse “zeepmoleculen” namelijk moleculen met een polair geladen kop (het radicaal) en een apolaire staart (het eerste deel van de keten). Deze in situ gevormde “zeepmoleculen” vormen vervolgens micellen waarna het proces hetzelfde verloopt als bij de polymerisatie met zeep.

Practicum 1: Suspensiepolymerisatie van styreen

Uitvoering

Voer deze proef uit in een zuurkast, draag handschoenen

- Breng 70 gram styreen over in een driehalskolf van 250 ml
- Voeg toe: 0,2 gram benzoylperoxide, 150 ml ontgast water en 3 gram zinkoxide.
- Breng met behulp van geconcentreerd ammonia de pH terug naar 10
- Zorg voor een constante stroom van stikstof door de driehalskolf
- Plaats de driehalskolf voorzien van een bolkoeler in een oliebad, temperatuur 90 ˚C 7 uur
- Verhoog de temperatuur tot 115 ˚C en verwarm 5 uur.
- Haal de driehalskolf uit de opstelling, laat afkoelen en controleer de pH die nu rond de 7 hoort te liggen.
- Filtreer de oplossing, breng de polystyreen in een hoeveelheid water en breng de pH op 2 met behulp van zoutzuur van 2M. Werk met zoutzuur in de zuurkast!
- Spoel nu de polystyreen met water en droog ze in de zuurkast.

Materiaal

- driehalskolf 250 ml
- bolkoeler
- stikstof voorziening
- pH-papier
- oliebad
- trechter en filtreerpapier

Chemicaliën

- styreen, inhibitorvrij
- ontgast demiwater
- benzoylperoxide
- zinkoxide
- zoutzuur 2 M (zuurkast!)
- ammonia geconcentreerd

Practicum 2: Emulsiepolymerisatie (emulgatorvrij)

Belangrijk is dat tijdens de hele proef een laag stikstofgas boven de vloeistoflaag aanwezig blijft. In de styreen kan een inhibitor zitten, deze voorkomt dat de styreen in de fles al gaat polymeriseren. Deze inhibitor kun je verwijderen door je styreen te wassen met loog.

Materiaal

- rondbodemkolf
- oliebad

Chemicaliën

- styreen, inhibitorvrij
- ontgast demiwater
- $K_2S_2O_8$
- keukenzout

Uitvoering

- Breng 170 ml ontgast water en 20,8 gram styreen samen in een rondbodemkolf.
- Verwarm onder continu stevig roeren het mengsel tot 70 à 80 °C.
- Weeg 0,095 gram $K_2S_2O_8$ af en spoel dit met een beetje water bij het mengsel water/styreen
- Laat de oplossing een aantal uur roeren bij 70 à 80 °C. Het liefst 8 uur maar dat kan lastig zijn.

Als het goed is zie je na het uitzetten van de roerder een mengsel dat nog het meest lijkt op witte latexverf uit een bouwmarkt.

Om je polymeer uit de emulsie te krijgen kun je keukenzoutoplossing toevoegen, dit zorgt ervoor dat de polariteit van je water stijgt waardoor het apolaire polymeer eruit gestoten wordt. Dit polymeer kun je vervolgens drogen in een droogstoof.

Vragen bij het practicum:

1. Waarom is het belangrijk dat er geen lucht bij het reactiemengsel komt?
2. Hoeveel mol% initiator wordt toegevoegd ten opzichte van de styreen?
3. Geef de reactievergelijking van de vorming van het radicaal.
4. Teken een fragment uit het midden van een polystyreenketen van drie monomeereenheden.

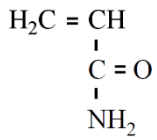
Opgaven

1) De oplosbaarheid van styreen is 0,025 gram per liter bij 25 °C. Bereken bij deze temperatuur de K_s van styreen.

2) Polyacrylzuur wordt gebruikt als superabsorberend materiaal in onder andere luiers. Het wordt gemaakt uit het monomeer acrylzuur. De systematische naam van acrylzuur is 2-propeenzuur.
   a) Teken de structuurformule van het monomeer.
   b) Teken een fragment uit het midden van een polyacrylzuurketen van 4 monomeereenheden.
   Het werkzame polymeer is niet polyacrylzuur maar de stof die ontstaat nadat polyacrylzuur heeft gereageerd met een oplossing van natronloog. Behalve een vaste stof ontstaat alleen de stof water.

c) Geef de reactievergelijking van de reactie tussen natronloog en polyacrylzuur. Teken de polymeren in structuurformules.

3) Acrylamide heeft de volgende structuurformule:



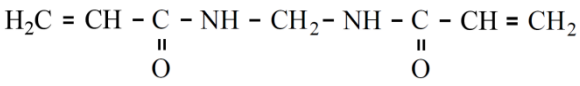
Acrylamide kan gemakkelijk polymeriseren. Door additiepolymerisatie ontstaat dan polyacrylamide. Polyacrylamide wordt onder andere als superabsorberend materiaal gebruikt. Er wordt beweerd dat polyacrylamide tot honderd maal zijn eigen massa aan water kan opnemen.

a) Bereken hoeveel watermoleculen per acrylamide-eenheid zijn gebonden wanneer polyacrylamide honderd maal zijn eigen massa aan water heeft opgenomen. Geef je antwoord in twee significante cijfers.

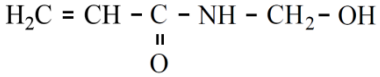
Polyacrylamide is een ketenpolymeer. Maar wanneer acrylamide polymeriseert in aanwezigheid van de stof N,N-methyleen-bisacrylamide ontstaat een netwerkpolymeer.

b) Geef een gedeelte van een molecuul polyacrylamide in structuurformule weer. Dit gedeelte moet komen uit het midden van het molecuul en bestaan uit drie acrylamide-eenheden.

c) Leg uit dat een netwerkpolymeer ontstaat wanneer polymerisatie optreedt in een mengsel van acrylamide en N,N-methyleen-bisacrylamide. De structuurformule van N,N-methyleen-bisacrylamide is als volgt:



Netwerkpolymeren van acrylamide en N,N-methyleen-bisacrylamide worden sinds de jaren vijftig van de vorige eeuw veel in de bouw toegepast als voegmiddel in metselwerk. Al snel na de introductie van acrylamide ontdekte men dat deze stof schadelijk kan zijn voor het zenuwstelsel. Dit was de reden waarom men ertoe overging om acrylamide te vervangen door het minder schadelijke N-methylolacrylamide. De structuurformule van N-methylolacrylamide is als volgt:



N-methylolacrylamide kan worden verkregen door reactie van acrylamide met een stof X. Bij deze reactie is N-methylolacrylamide het enige reactieproduct.

d) Geef de structuurformule van de bedoelde stof X.

(uit examen scheikunde 1,2, tijdvak 1, dinsdag 17 mei 2011, 13.30 - 16.30 uur)

7 Cradle to Cradle: slotopdracht

Leerdoelen

- ! Die ga je zelf invullen! Zie de tekst hieronder!

Vereiste voorkennis

- Alle vorige hoofdstukken van de module.

Cradle to Cradle is het principe dat we de productie, de consumptie en de verwerking van alles wat we gebruiken op een voor mens en aarde nette manier doen. Rekening houdend met milieu, met beperkte bronnen, met de toekomst, etcetera. Cradle to Cradle, ook wel afgekort als C2C, betekent je echt houden aan de drie P's.

In dit hoofdstuk ga je alle kennis die je hiervoor hebt opgedaan toepassen. En niet alleen toepassen maar ook nog eens uitbreiden en verdiepen. Dat doe je aan de hand van een project. Opdracht van dat project is een studie te doen naar, hoe kan het anders, biobased polymeren. Daarbij moet je antwoord geven op de vraag of het biobased polymeer dat jij bestudeert voldoet aan het C2C-principe.

Openingsopdracht: Wat is precies Cradle to Cradle?

Doe met de hele klas een kort en snel onderzoek naar wat Cradle to Cradle is. Formuleer met de hele groep een definitie. Wat zijn de voorwaarden die je stelt aan een product of een proces om te voldoen aan het C2C-principe? Dat levert een beschrijving met een lijstje criteria. Als de hele klas het eens is met de definitie, gebruiken we die in het project.

Voor het biobased polymeer dat je gaat onderzoeken heb je de keuze uit drie opties:

A. Polymelkzuur is een van de eerste veel toegepaste biopolymeren. Het wordt toegepast als verpakking van groente en fruit, maar ook in de medische sector. In onderdeel A van dit hoofdstuk vind je teksten en opdrachten met meer informatie over productie, toepassing en het opruimen van polymelkzuur.
B. PET kennen we natuurlijk allemaal van de PET-fles. Op zoek naar een wat "groener" materiaal voor frisdrankflessen werd een nieuw polymeer ontwikkeld: PEF. Dit polymeer wordt momenteel als proef toegepast: de 100%-groene Colafles. In onderdeel B van dit hoofdstuk vind je meer informatie over de verschillende aspecten waarover je iets moet weten voor het vinden van het antwoord op je vraag.
C. Kies in overleg met je docent een ander biobased polymeer. Ga wel van tevoren na of er het een ander over te vinden is en maak (ook weer in overleg met je docent) een rijtje bronnen. Vanzelfsprekend is er in dit hoofdstuk niet een onderdeel C waarin je informatie over "jouw" biopolymeer kunt vinden.

Wat moet je opleveren als resultaat van je project?

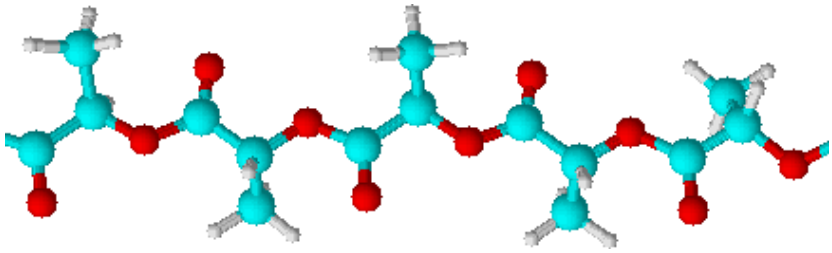
- Een rapport van je onderzoek en je conclusies.
- Een bijlage bij je rapport met wat je geleerd hebt van je project (eigenlijk dus je eigen invulling van het kopje Leerdoelen bovenaan deze pagina)
- Een voordracht voor je klasgenoten en je docent, die je ondersteunt met een presentatie in Powerpoint, Prezi of een andere vorm.

Praktische zaken en tips!

- Je werkt in projectgroepen. Overleg met je docent over de grootte van de projectgroep.

- Maak afspraken over de taakverdeling in de projectgroep
- Maak binnen de projectgroep een tijdsplanning.

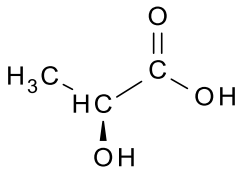
Veel succes en plezier!



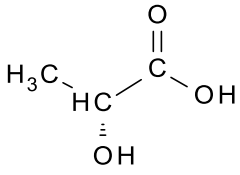
A. Polymelkzuur

Inleiding

Eén van de eerste veel toegepaste biobased polymeren is het zogenaamde polymelkzuur (PLA, polylacticacid). Het is een polymeer dat wordt gevormd door polymerisatie van het monomeer melkzuur. Melkzuur is een organische verbinding die onder andere ontstaat bij verschillende biologische processen en heeft de molecuulformule $C_3H_6O_3$. Het melkzuur kent door het asymmetrische koolstofatoom twee enantiomeren, het L-melkzuur (rechtsdraaiend) en het D-melkzuur (linksdraaiend). Afbeeldingen van de structureren zie je hieronder.



L-melkzuur



D-melkzuur

De L-vorm van het melkzuur wordt in ons lichaam (bij spierbelasting) aangemaakt. De D-vorm van het melkzuur, het zogenaamde linksdraaiende ontstaat onder meer in zure melk of yoghurt. Doordat melkzuur zowel een zuurgroep als een hydroxy-groep bevat is het in staat te polymeriseren, een condensatiepolymerisatie. Er vormt zich bij de polymerisatie een polyesterverbinding met zeer praktische eigenschappen, die onder meer wordt toegepast in de medische sector. Maar men gebruikt de polymeer ook bij de productie van verpakkingsmaterialen en wegwerpservies.

De kunststoffen gemaakt van polymelkzuur vormen een goed alternatief voor de traditionele kunststoffen op basis van fossiele grondstoffen. Op dit moment vormen koolhydraten uit zetmeelrijke gewassen (mais, suikerbieten, etcetera.) de belangrijkste grondstof. In de toekomst wil men deze vervangen door afvalstoffen uit de voedselketen, zoals de stengels en het blad van de maisplant. Daarnaast zijn de polymelkzuurproducten deels herbruikbaar en ook te composteren.

Opdracht

1 Geef een beschrijving van het proces waarbij uit bijvoorbeeld maïsmeel een glucose-siroop wordt gemaakt. Geef hierbij de reactievergelijkingen in structuurformules. Vermeld de reactieomstandigheden.

2 Lees onderstaand artikel van Ady Jager. Zij is development manager bij Natureworks Europe, een onderdeel van de Amerikaanse multinational Cargill. Dit bedrijf heeft zich gespecialiseerd in het produceren van bioplastics. In dit artikel kun je lezen dat melkzuurbacteriën de dextrose omzetten in melkzuur. Geef een beschrijving van dit proces met reactievergelijkingen. Geef bij deze beschrijving ook aan hoe men regelt of er links- of rechtsdraaiend melkzuur ontstaat.

NatureWorks maakt de biokunststof PLA van plantaardige suiker – dextrose – dat geleverd wordt door het moederconcern Cargill. Cargill haalt de suiker uit koolhydraatrijke landbouwgewassen. Op dit moment is dat maïs, maar men kan ook bijvoorbeeld rijst, suikerriet en granen gebruiken. “Over vijf tot tien jaar gaan we over naar productie van PLA uit cellulose zodat we resten van bladeren en stengels van een plant maar ook gras en zelfs oud papier kunnen gebruiken”, vertelt Ady Jager.

Melkzuurbacteriën zetten dextrose om in het monomeer melkzuur. De volgende stap is het maken van lactide, een cyclische dimeer van melkzuur. In de polymeerfabriek in Blair (VS, Nebraska) zorgt een katalysator ervoor dat deze cyclische monomeren zich openen en een lange ketting van monomeren vormen. Het resultaat is een transparant, thermoplastisch polymeer van melkzuur, oftewel polylactide (PLA) in granulaatvorm dat qua transparantie, stijfheid en verwerkingseigenschappen veel van PET weg heeft. NatureWorks vermarkt PLA onder de naam Ingeo™, afgeleid van ‘ingredients from the earth’. Van het granulaat worden in converters verpakkingen, drinkbekers, flessen, plantenpotten, non-woven producten, tapijt, agrarische folie, kleding, coatings, bestek, foam, pasjes, krimp-sleeves, etc. gemaakt. De fabriek heeft een maximale capaciteit van 140.000 ton per jaar. Eind 2013 verwacht NatureWorks zijn capaciteit uit te kunnen breiden door een nieuwe fabriek in gebruik te nemen.

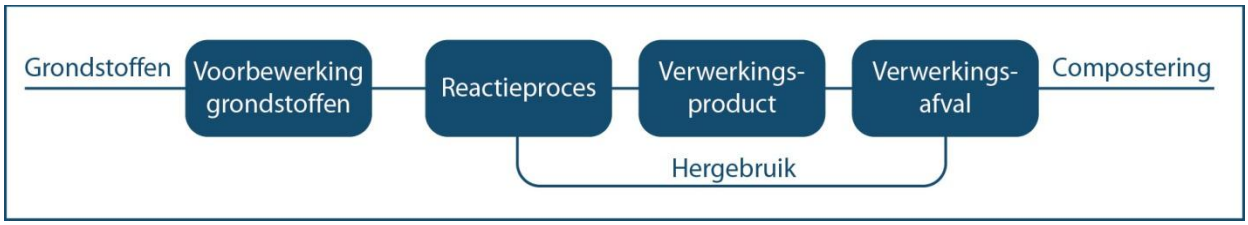
Het productieproces

Melkzuur wordt niet alleen gevormd in spieren en melk, maar kan ook door bacteriële fermentatie uit glucose worden verkregen. Glucose wordt door enzymatische afbraak uit vrijwel alle polysachariden verkregen.

$$C_6H_{12}O_6\ (s) \rightarrow 2\ C_3H_6O_3\ (l)$$

Men kan door de keuze voor specifieke melkzuurbacteriën bepalen of het gevormde melkzuur de linksdraaiende of de rechtsdraaiende structuur krijgt.

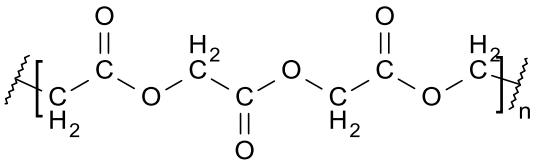
Het totaalproces kun je als volgt weergeven:



We onderscheiden vier stappen:

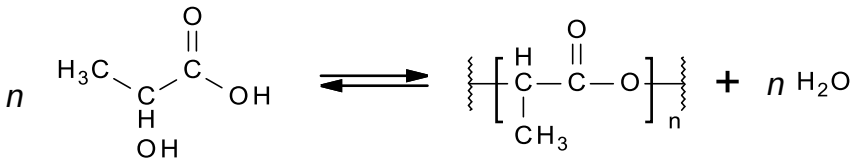
1. Voorbewerking van grondstoffen: het zetmeel wordt omgezet in glucose, dat vervolgens reageert tot melkzuur.
2. Het reactieproces: uit melkzuur wordt polymelkzuur gevormd.
3. Verwerking van het product: we gebruiken het polymeer om materialen te maken.
4. Verwerking van afval: we verwerken de ver- of gebruikte materiaal zo, dat stoffen weer terug kunnen in het milieu.

De vorming van polymelkzuur uit melkzuur is een (poly)condensatiereactie. De structuur ziet er als volgt uit:



Polymelkzuur 1

De alcoholgroep van het melkzuur reageert in aanwezigheid van een katalysator, onder afsplitsing van water, met de zuurgroep van een ander melkzuurmolecuul. Deze reactie kan aan twee zijden van het molecuul plaats vinden waardoor een polymeer ontstaat.

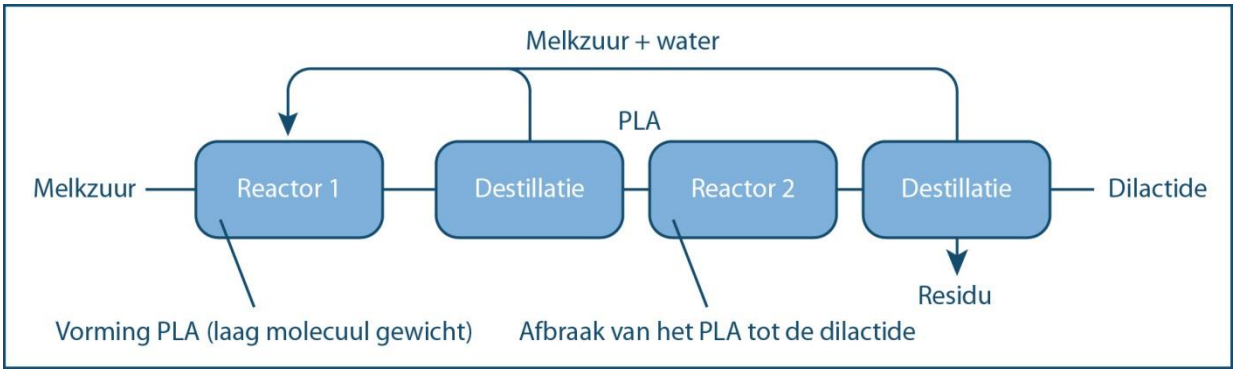


Reactie 1 (vorming PLA)

De (poly)verestering van het melkzuur is een evenwichtsreactie. Naarmate de polymeren groeien, ontstaat er meer water. Door de toename van de hoeveelheid water in het reactiemengsel, neemt de snelheid van de teruggaande reactie toe. De nieuw gevormde polymeren hydrolyseren dan weer. Het gevolg hiervan is dat de ketenlengte van de gevormde polymeren beperkt blijft. Je krijgt dan geen PLA met een hoge moleculaire massa. Er bestaan verschillende methoden om de ketenlengte te vergroten om zo toch het hoog-moleculaire-massa-PLA te verkrijgen.

Opdracht

3 In het artikel wordt aangegeven hoe bij de vorming van het polymelkzuur bij Natureworks het probleem van de korte ketens wordt vermeden. Zij doen dit door een (di)lactide te maken. Zoek in de literatuur of internet op wat de structuur is van deze (di)lactide en hoe de vorming van deze tussenstof de vorming van lange ketens mogelijk maakt. Beschrijf de omzettingen in structuurformules en geef bij de beschrijving aan welk effect deze omzettingen hebben op de chiraliteit (is het links- of rechtsdraaiend) van het melkzuur. Maak hierbij gebruik van het onderstaande schema:



4 Bedenk andere methoden om het probleem met de korte ketens op te lossen. Probeer ook te achterhalen of er alternatieven zijn die op industriële schaal worden toegepast.

Materiaaleigenschappen van polymelkzuur (PLA)

PLA wordt veel gebruikt als verpakkingsmateriaal. Het materiaal moet daarvoor stevig en doorzichtig zijn. Om doorzichtig te zijn, moet het PLA in amorfe toestand zijn. Voor de stevigheid moeten de ketenlengtes niet te laag zijn. Bovendien moet het materiaal zich onder zijn T_g bevinden, anders zou zacht of zelfs vloeibaar zijn.

Opdracht

5 Zoek op de websites van verschillende polymelkzuurproducenten toepassingen en/of producten die door hen op de markt worden gebracht. Geef bij deze voorbeelden aan welke specifieke materiaaleigenschappen van het PLA hierbij noodzakelijk zijn.
Producenten: Moonennatural; Natureko; Bio4pack
Medische toepassingen: Van suiker tot chirurgisch hecht materiaal (Kennislink.nl)

Door bij de polymerisatie gebruik te maken van zowel het links- als het rechtsdraaiende melkzuur kan men de materiaaleigenschappen van het polymeer variëren. In het diagram hieronder is nogmaals aangegeven hoe de stevigheid van het materiaal (uitgezet op de verticale as) verandert met de temperatuur (horizontale as). T_g is de temperatuur waarbij verweking optreedt en T_m is de temperatuur waarbij het polymeer vloeibaar wordt. De rode lijn geeft het verloop weer voor een polymeer met een grote mate van kristallisatie, de blauwe lijn voor een amorf polymeer.

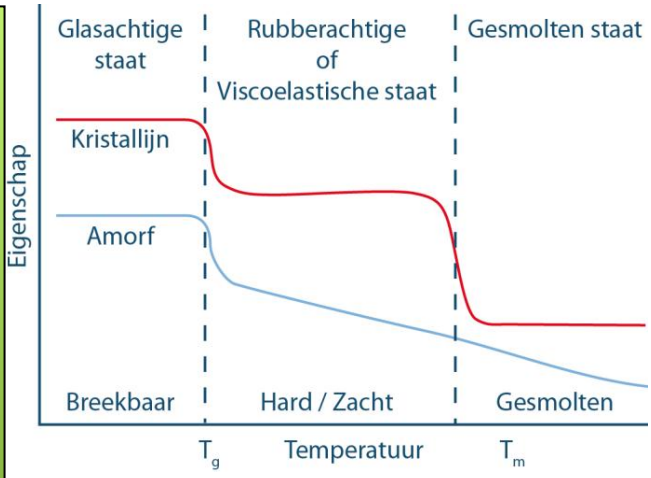
Purac heeft in samenwerking met de Wageningen University een hittebestendig PLA ontwikkeld met een veel hogere T_m waarde. Hierdoor is dit materiaal ook goed bruikbaar bij hogere temperaturen. Het kan toegepast worden in bekertjes voor warme dranken en als verpakkingsmateriaal voor bijvoorbeeld magnetrongerechten.

PLA is geschikt als verpakkingsmateriaal voor snoep, groente, fruit, koude dranken, vlees en zuivel. Het wordt bijvoorbeeld gebruikt door Albert Heijn voor het verpakken van biologische avocado's, paprika's, tomaten en aardappelen. Ook vensters in dozen en labels worden geproduceerd uit PLA.

Als vezel wordt PLA onder andere gebruikt in matrassen omdat het goed vocht reguleert, voor de vulling van dekbedden, en voor kleding en tapijt.

Melkzuur wordt ook geproduceerd in het menselijk lichaam. Mede daarom wordt PLA gebruikt in medische toepassingen zoals hechtdraad en botplaten

Uit: Biobased Economy info sheet, Wageningen UR.



Opdracht

6 In de onderstaande twee artikelen staat een beschrijving van hoe de combinaties van de twee optische isomeren (L en D–vorm) van de polymeren een belangrijke rol spelen bij het maken van het hittebestendige PLA.
De artikelen zijn:
Purac levert melkzuur op basis van suiker en zetmeel, (VNCI)
PLA Biopolymers (uit plastic technology november 2008)
Geef aan hoe en in welke mate de copolymerisatie van de twee PLA-varianten de eigenschappen van de stof beïnvloeden.

Afvalverwerking van PLA

Een van de grote uitdagingen waarvoor wij staan is het zo rendabel mogelijk verwerken van ons kunststofafval. Voor de verwerking van dit afval bestaan een aantal opties, die afhankelijk zijn van het soort materiaal. Het kan verbrand worden. Hierbij dient het als brandstof, waarbij de vrijgekomen warmte weer bruikbaar kan zijn. Men kan het afval omsmelten en hergebruiken. De zogenaamde bioafbreekbare kunststoffen kunnen worden gecomposteerd. En sommige kunststoffen kunnen weer worden omgezet in het oorspronkelijke monomeer. Het daarbij gevormde monomeer kan vervolgens weer als grondstof dienen bij het vervaardigen van het polymeer.

Opdracht

7 Onderzoek op welke wijze het PLA kan worden verwerkt.

B. PEF versus PET



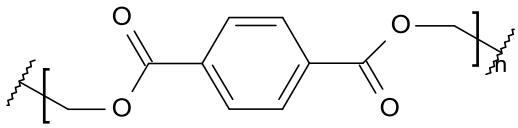
Iedereen kent de PET-fles voor frisdranken. Maar die is niet zo “groen”. Daarom is men op zoek naar een duurzamer materiaal om frisdrankflessen van te maken. Een nieuwe kunststof dus, die aan een aantal belangrijke criteria moet voldoen, om als grondstof te dienen voor de vervanger van de PET-fles. Vorig jaar is er een contract afgesloten tussen de frisdrankfabrikant Coca-Cola en het van oorsprong Nederlandse bedrijf Avantium om een proeffabriek in Limburg neer te zetten voor de productie van een 100% “groene” Cola-fles. De kunststof die Avantium hiervoor heeft ontwikkeld is PEF (polyethyleenfuranonaat) . In de fabriek gaan zij veertigduizend kilogram PEF per jaar produceren om dit te verwerken tot 1,5 miljoen halve literflessen van 26 gram.

De grondstoffen voor PEF zijn een koolhydratensiroop en ethyleenglycol. Ook deze laatste stof wordt uit biomassa geproduceerd. Op dit moment gebruikt Coca-Cola trouwens al uit biomassa bereide glycol.

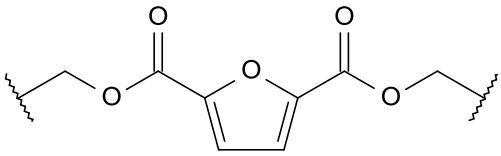
PEF en PET

Niet alleen de naam maar ook de structuur van deze twee polyesters PET en PEF lijken op elkaar. Juist deze overeenkomsten tussen de materialen maken het aantrekkelijk om met PEF te experimenteren. De productielijnen voor de productie van de PET-fles zijn met kleine aanpassingen ook bruikbaar voor het maken van de PEF-fles.

De structuur van het polymeer van PET ziet er als volgt uit:



De structuur van het polymeer van PEF is:



Beide polymeren worden gevormd door de verestering van een diol (ethyleenglycol oftewel 1,2-ethaandiol) en een dizuur. Bij beide dizuren zitten de zuurgroepen aan weerszijde van een ringstructuur. Bij PET gaat dit om een benzeenring en bij PEF om een ring die we furaan noemen. Ook de molmassa's van beide repeterende eenheden zijn vergelijkbaar 192 u (PET) om 182 u (PEF). Beide materialen kunnen op vergelijkbare manier worden verwerkt door middel van het spuitgietproces (zie bijlage 3).

In de onderstaande tabel zijn een aantal gegevens van beide kunststoffen opgenomen.

	T_m	T_g	Relatieve CO_2-doorlaatbaarheid	Relatieve O_2 doorlaatbaartheid
PET	255 °C	69-75 °C	4,4	10,2
PEF	211 °C	84 °C	0,1	0,9

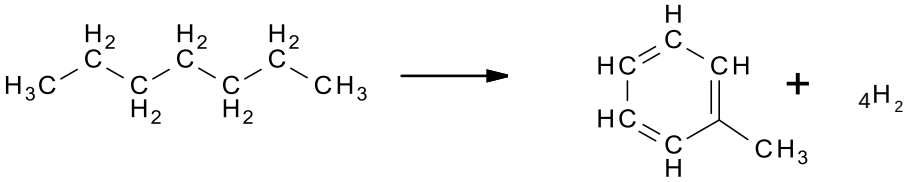
Opdracht

1. Leg aan de hand van bovenstaande tabel uit welke van de materialen de handigste eigenschappen heeft voor het gebruik als frisdrankfles.
2. Noem nog enkele eigenschappen die essentieel zijn voor frisdrankflessen.
3. Leg uit welke van de twee materialen het meest geschikt is voor spuitgieten. Betrek ook de benodigde energie in je antwoord.

Productie van PET

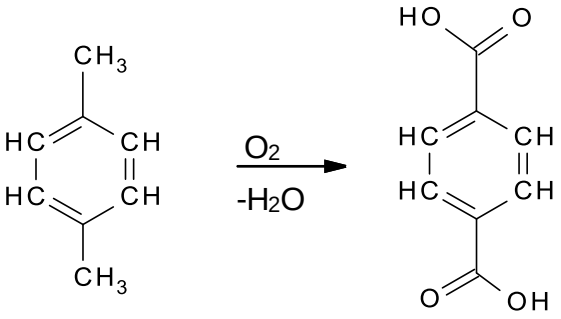
PET is een op basis van aardolie gemaakte kunststof. De stof wordt in een aantal stappen bereid. De grondstof uit de petrochemische industrie is het dimethylbenzeen (xyleen). Deze stof ontstaat door "katalytische reforming", een omzetting van alkanen in aromatische koolwaterstoffen. Tijdens katalytische reforming vinden een aantal reacties plaats, een voorbeeld van zo'n reactie is:

- *Dehydrogenering* van bijvoorbeeld heptaan tot tolueen



Vervolgens wordt de verkregen tolueen gemethyliseerd. Dit wil zeggen dat er een waterstofatoom vervangen wordt door een methylgroep. Zo ontstaat het 1,4 dimethylbenzeen (xyleen).

Xyleen wordt vervolgens omgezet in benzeendizuur:

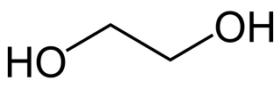


Bij deze reactie wordt de dimethylbenzeen geoxideerd met zuurstof. Er komt water vrij. De nu ontstane stof is benzeen-1,4-dicarbonzuur (tereftaalzuur).

Opdracht

4. Maak van de reactie van dimethylbenzeen naar benzeen-1,4-dicarbonzuur zoals hierboven weergegeven een kloppende reactievergelijking.

Het tereftaalzuur is één van de twee monomeren waarmee PET wordt gemaakt. Het andere monomeer is 1,2 ethaandiol (ethyleenglycol) met de structuurformule:



Deze diol verestert vervolgens met het dizuur.

Opdracht

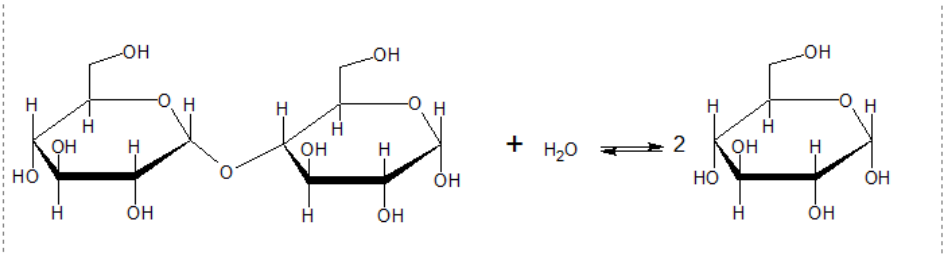
5. Geef de reactievergelijking van de polymerisatie van 1,2-ethaandiol met benzeen-1,4-carbonzuur. Teken het polymeer met minstens twee monomeer eenheden van zowel het zuur als de alcohol.
6. Deze verestering is een evenwichtsreactie. Welke stoffen zullen er dan zeker nog in het mengsel zitten wanneer de stof uit het reactievat komt? Hoe kunnen deze stoffen worden gescheiden van het gevormde polymeer?

Productie van PEF

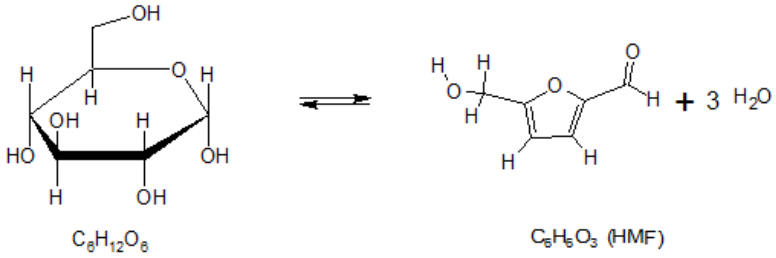
PEF lijkt op het polymeer PET. Beide polymeren zijn een copolymeer met 1,2-ethaandiol.

Stap 1: bereiding HMF, de katalytische dépolymerisatie van koolhydraten

De reactie verloopt door eerst de koolhydraten of suikers te hydrolyseren tot monosachariden:



De tweede stap is de katalytische déhydratatie van het monosacharide in een sterk zure omgeving :



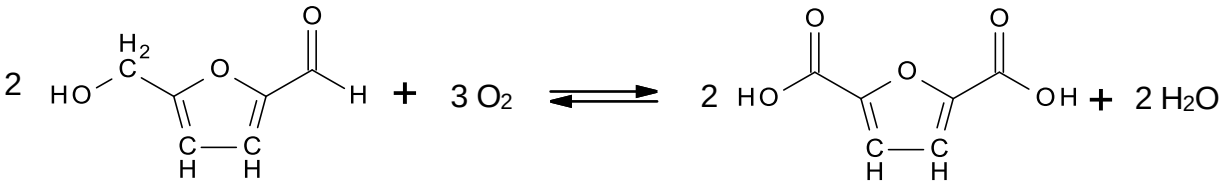
Hierbij ontstaat HMF (5-(hydroxymethyl)furfuraal), dat een belangrijke grondstof is voor de productie van veel verschillende biobased producten. In bijlage 1 vind je een overzicht van producten die kunnen worden geproduceerd uit deze grondstof.

Opdracht

7. Geef in een reactievergelijking aan hoe uit HMF biodiesel kan worden geproduceerd. Gebruik hiervoor de in bijlage 1 gegeven formule voor biodiesel.

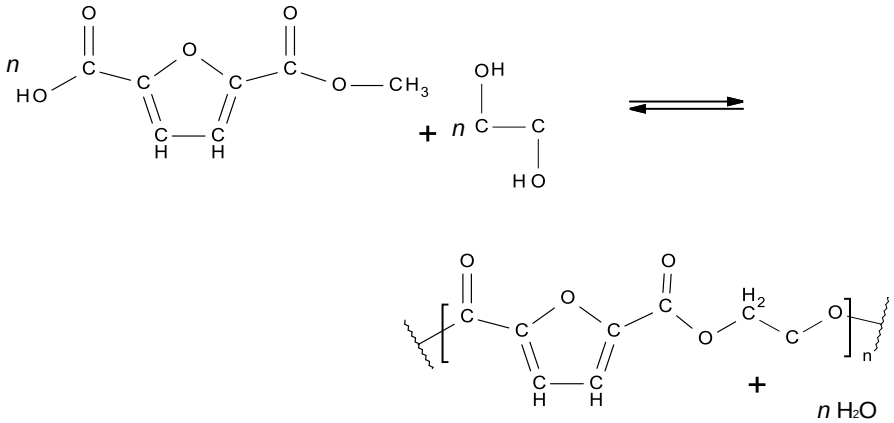
Stap 2 bereiding van het 2,5 furaandicarbonzuur (FDCA) uit HMF

Om HMF te kunnen gebruiken als grondstof voor PEF moet de stof worden omgezet in het zogenaamde 2,5 furaandicarbonzuur (FDCA). Dit gebeurt door zowel de aldehyde groep als de primaire hydroxygroep te laten oxideren met zuurstof.



Stap 3: de polymerisatie van het 2,5 furaandicarbonzuur (FDCA) tot PEF

Het verkregen di-zuur (FDCA) kan worden gepolymeriseerd met ethyleenglycol (1,2-ethaandiol) via de volgende reactie:



Uit onderzoek is gebleken dat de polymerisatie beter verloopt wanneer de beide zuurgroepen van FDCA eerst worden veresterd met methanol tot het zogenaamde dmFDCA. Om vervolgens via een omestering te worden gepolymeriseerd met 1,2 ethaandiol.

Monomer	Catalyst	Time of Transester.	A (400nm)	M_n	M_w	PDI
dmFDCA	Ti (0.4 µmol)	2.5 h	0.070	13070	33780	2.58
FDCA	**Ti (0.4 µmol)**	**5.0 h**	**0.228**	**13200**	**34600**	**2.63**

Opdracht

8. Op basis van welke gegevens uit bovenstaand onderzoek kun je concluderen dat de reactie van de di-ester de voorkeur heeft?
9. Geef een reactiemechanisme voor dit proces.
10. Wat is het bijproduct bij deze polymerisatie?

De levenscyclus analyse (LCA)

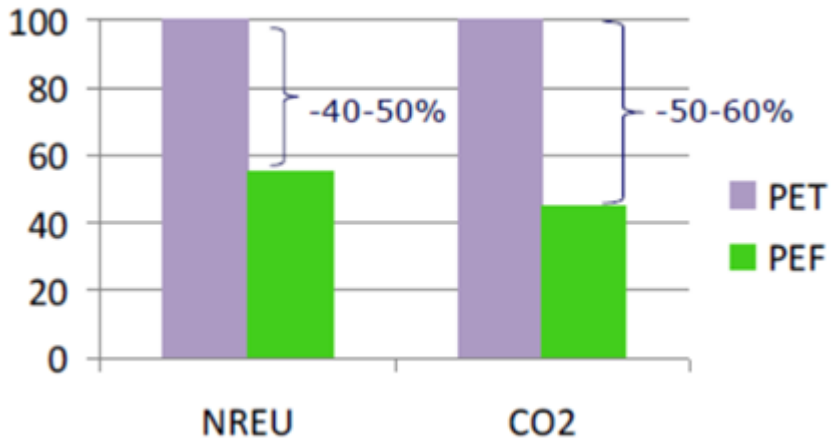
We kiezen voor biobased products omdat die bijdragen aan de duurzaamheid. Daardoor krijg je minder broeikasgassen en gebruiken we minder fossiele brandstoffen.

Inmiddels is bekend dat lang niet alle biobased producten direct tot de gezochte duurzaamheid leiden. Factoren die hierbij een rol spelen zijn:

- De energie die nodig is om vanuit grondstof het product te maken
- De energie die nodig is om het afval te verwerken
- De aard van het afval: is dat wel of niet recyclebaar?
- De gevolgen voor de productie van voedsel.
- De impact van de productie op ontbossingen.

> **Opdracht**
>
> 11. Lees het artikel in bijlage 4. Geef aan waarom de schrijver vindt dat de in het Kyoto-protocol beschreven manier om CO_2 emissies te berekenen het gebruik van biobrandstoffen erg rooskleurig voorstelt.

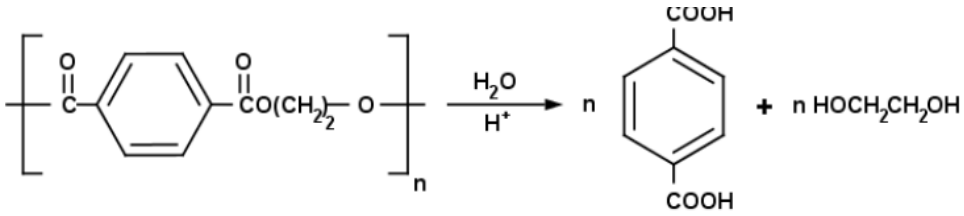
Twee belangrijke criteria bij de beoordeling van de duurzaamheid van een product zijn de CO_2-emissie en het verbruik van de zogenaamde niet-hernieuwbare energie die nodig zijn voor de productie. Voor PET en PEF is door het Copernicus instituut een vergelijking gemaakt tussen PET en PEF. Deze valt duidelijk uit in het voordeel van PEF. In het onderstaande diagram is het verbruik van energie en de CO_2-emissie van PET op 100% gesteld en wordt deze vergeleken met die van PEF.



Dit is echter een beschrijving die gaat om het principe van “cradle to grave”, wat wil zeggen dat er hierbij geen rekening wordt gehouden met de recyclebaarheid van de producten.

Het hergebruik van deze kunststoffen kan op meerdere manieren:

1. De flessen kunnen worden hergebruikt. Het materiaal wordt versnipperd, gescheiden van eventuele andere kunststoffen en vervolgens verwerkt tot granulaat. Uit dit granulaat kunnen dan weer nieuwe PET-producten worden gemaakt. (Filmpje PET-recycling).
2. De polymeer wordt gehydrolyseerd. Na inzameling en selectie wordt het restproduct chemisch weer omgezet in de monomeren. De zo verkregen monomeren worden vervolgens (her)gebruikt. Dit kan zowel voor PET als PEF. Bij PET wordt het fijn gemaakte polymeer onder heel hoge druk met hete stoom gehydrolyseerd volgens de reactie:



Opdracht

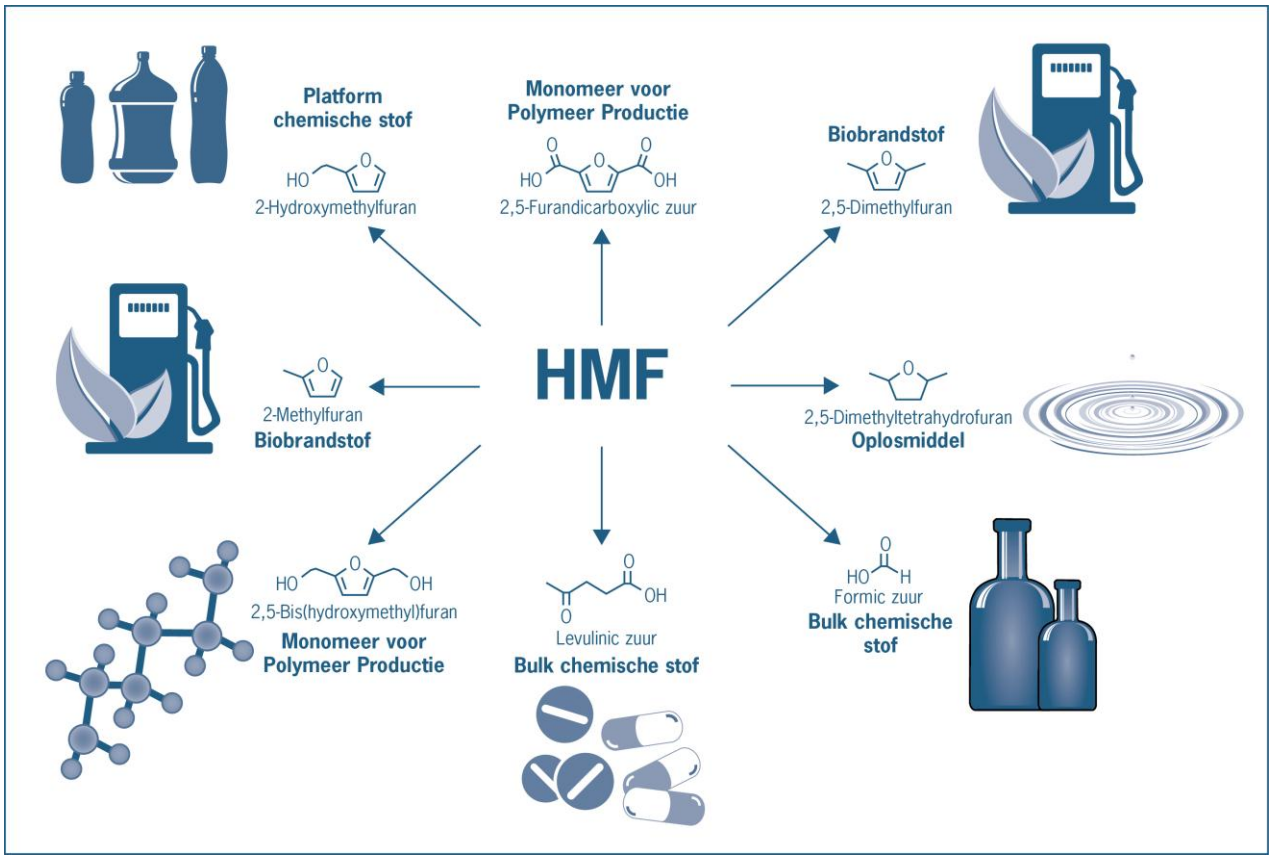
12. Geef ook de vergelijking voor de hydrolyse van PEF.

Een belangrijke vraag is of we op dit moment met biogrondstoffen in staat zijn om de volledige PET productie te vervangen door PEF. Uit berekeningen blijkt dat op dit moment 0,23 hectare landbouwgrond nodig is voor de productie van 1 ton PEF. Wereldwijd wordt er op dit moment 15 miljoen ton PET flessen geproduceerd.

Opdracht

13. Bereken hoeveel hectare grond nodig is voor de wereldwijde PET-fles productie. Vergelijk dat met het oppervlak van bijvoorbeeld Europa.

Bijlage 1: Toepassingen van HMF



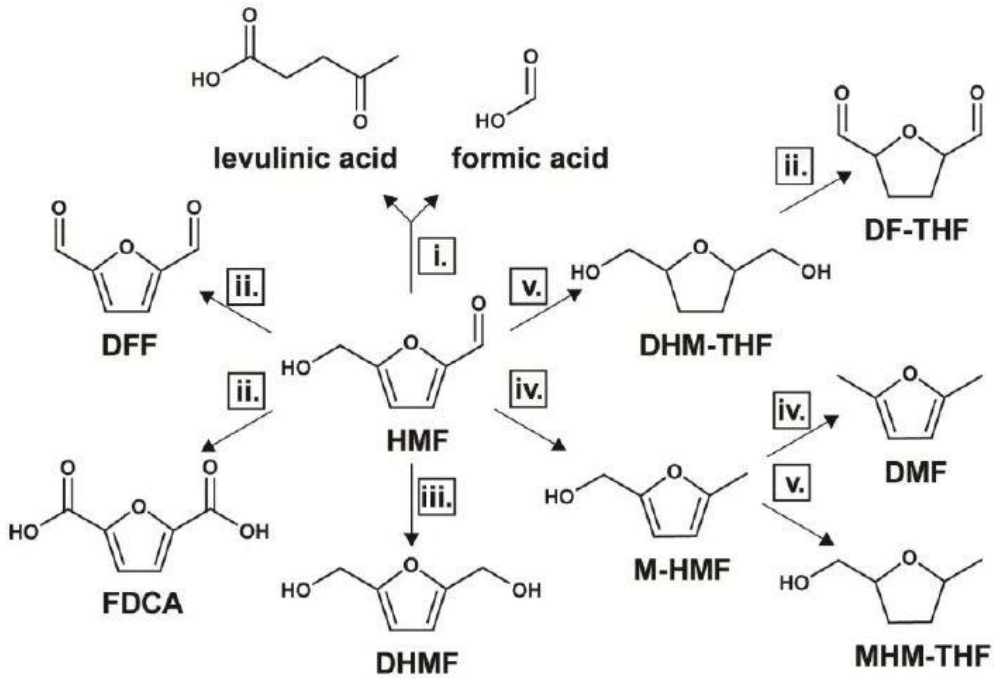
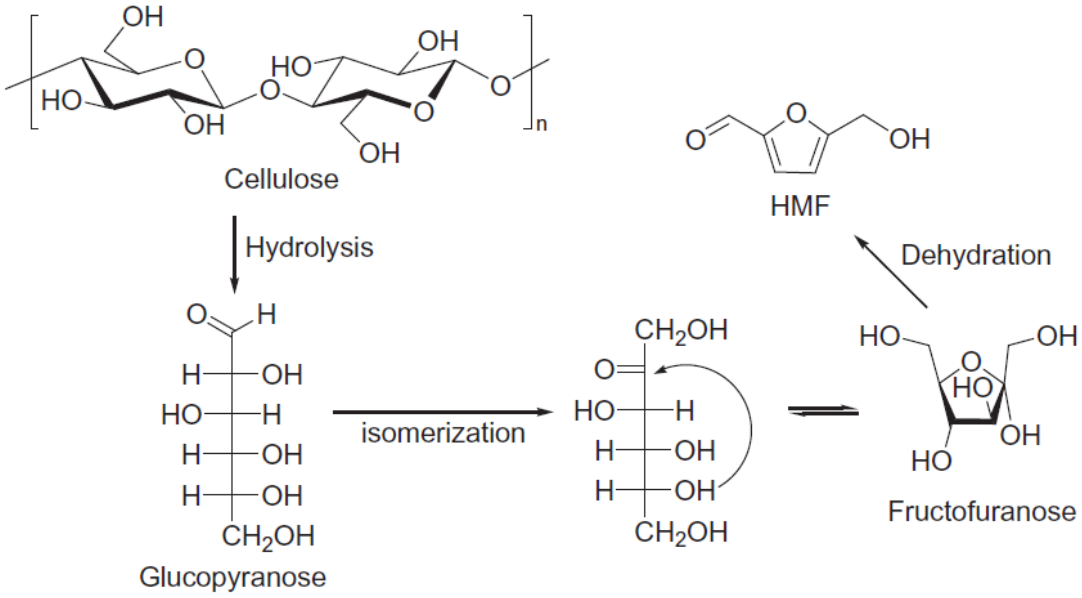


Figure 1.3 Synthetic routes from HMF by (i) rehydration, (ii) oxidation, (iii) reduction, (iv) hydrogenolysis, and (v) hydrogenation.

Bijlage 2: vorming HMF uit cellulose

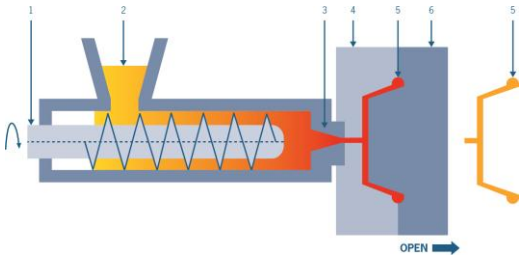


Scheme 1. Chemical pathways for cellulose transformation to HMF.

Bijlage 3: Spuitgieten

De verwerking van PET-korrels tot flessen vindt plaats via een spuitgietproces tot PET-preforms, welke vervolgens, al dan niet in een geïntegreerd proces, worden geblazen tot de uiteindelijke PET -fles.

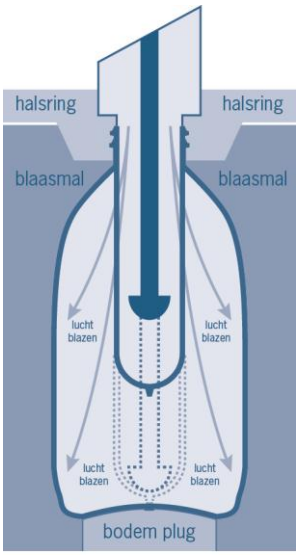




PET -korrels → spuitgieten → PET -preforms → blazen → PET -flessen

In het spuitgietproces wordt een matrijs, in dit geval in de vorm van een preform, gevuld door middel van een spuittechniek. Daartoe worden droge PET -korrels in een verwarmde cilinder opgesmolten, waarna onder druk van een plunjer de viskeuze polymeersmelt, via de spuitmond, in een koude preformmatrijs wordt gespoten. Als het materiaal, na afkoeling, voldoende in de matrijs gefixeerd is, wordt de matrijs geopend en volgt er een nieuwe cyclus. Tegenwoordig kunnen er per cyclus tot 96 preforms tegelijk worden gemaakt.

In het blaasproces worden de preforms verwarmd tot omstreeks 100-110 °C, waarna ze in een flessenmatrijs worden opgeblazen. De polymeerketens worden hierbij georiënteerd (vorming van kleine niet-zichtbare kristallen), waardoor de fles mechanische sterkte verkrijgt om zonder vormverandering de druk van de koolzuurhoudende dranken te kunnen weerstaan. Een niet-georiënteerde PET -fles zou in dat geval als een ballon worden opgeblazen.



Zijaanzicht stap 2: rekken en blazen



Memo

Datum 6 oktober 2009

Onderwerp LCA en protocol monitoring duurzame energie

Aanleiding
Tijdens de bijeenkomst in het kader van het protocol monitoring duurzame energie op 28 mei jl is gebleken dat bij enkele betrokkenen de behoefte bestaat verder te praten over het wel dan niet opnemen van LCA berekeningen in het protocol monitoring duurzame energie.
Reden hiervoor is, dat met het opnemen van de LCA de substitutiemethode nauwkeuriger wordt, omdat bij de energie en CO2 uitstoot tijdens de productie van biobrandstoffen nu niet wordt meegenomen. De uitkomsten van de berekeningen zouden met een LCA meer overeenkomen met de werkelijkheid en een betere weergave van de werkelijkheid als het gaat om de CO_2-reductie van biobrandstoffen.

Huidige situatie
Het protocol monitoring duurzame energie is opgezet met het idee een rekenmethodiek te geven waarmee het aandeel duurzame energie berekend kan worden. Ook zijn gegevens aangeleverd waarmee de CO_2-emissie kan worden bepaald. Dit is echter een secundaire functie van het protocol en opgenomen als 'service' voor de gebruiker. Uit vragen van marktpartijen blijkt echter dat het protocol wel veelvuldig wordt gebruikt om de CO_2-emissies te berekenen. Ook komen relatief veel vragen binnen hoe de berekeningen precies moeten worden uitgevoerd want dit staat niet duidelijk
in het protocol omschreven.
Daarnaast bestaat momenteel veel discussie over de duurzaamheid van biomassa en de daaraan gekoppelde CO_2 emissies.

In het protocol wordt aangesloten bij de CO_2-berekeningen volgens het IPCC. Ook het Kyoto- verdrag is hierop gebaseerd. Dit heeft als gevolg dat bijvoorbeeld bij de verbranding van biobrandstoffen de emissiefactor nul is en de energie-inhoud van de biobrandstoffen voor 100% meetellen bij het aandeel hernieuwbaar. Bij de Kyoto regels gaat men namelijk in beginsel uit van de op nationale bodem veroorzaakte emissies. Niet alleen voor biobrandstoffen, maar ook voor andere producten die in Nederland op de markt gebracht worden, geldt dat de in het buitenland
veroorzaakte ketenemissies niet meetellen bij de Nederlandse emissies, maar bij de desbetreffende buitenlandse nationale emissies. Dit geldt ook andersom: emissies die in Nederland worden veroorzaakt ten gevolge van productie voor de buitenlandse markt, tellen mee voor de Nederlandse emissies.

Alternatief zou zijn dat voor alle producten de ketenemissies in beeld gebracht worden en worden toegerekend aan het land waarin deze producten geconsumeerd worden.
Worden ketenemissies in kaart gebracht dan spreekt men van een LCA methode. In de Europese richtlijn Hernieuwbare Energie (Renewable Energy Directive (RED)) staat een LCA rekenmethode gegeven om de besparing van broeikasgasemissies van biobrandstoffen tov fossiele brandstoffen te kunnen berekenen. Hiermee wordt inzicht verkregen in de mate van duurzaamheid van de biobrandstof en kunnen er minimale duurzaamheidseisen gesteld worden. Bij berekening van deze reductie wordt dus wel de gehele keten in ogenschouw genomen. In het geval van de RED gaat het daarbij om een LCA berekening op basis van broeikasgasemissies. Ook andere emissies dan CO_2 worden hierbij dus meegenomen en deze worden omgerekend naar CO_2 equivalenten. Alleen biobrandstoffen met een minimale reductie van 35% CO_2 mogen meetellen voor de verplichting. In 2017 wordt deze eis verhoogd naar 50%. De LCA-berekening geeft aan of een biobrandstof mee mag tellen. Het resultaat van de LCA-berekening wordt niet gebruikt om de energetische waarde van de biobrandstof te corrigeren.

Afweging

De LCA methode geeft inzicht wat de milieu-impact van een activiteit is en zodat meerdere activiteiten met elkaar vergeleken kunnen worden. Het doel van het Protocol Hernieuwbare Energie is om de totale hernieuwbare energie productie in Nederland te berekenen.
Het opnemen van de LCA-methode voor biobrandstoffen gaat te ver voor het protocol Monitoring Hernieuwbare energie en dient de beleidsdoelen niet.
Voor de beleidsdoelen van Schoon & Zuinig (20% hernieuwbare energie in 2020) en beleidsdoelen voor de Richtlijn Hernieuwbare Energie (14% hernieuwbare energie in 2020 en 10% hernieuwbare energie in transport) worden biobrandstoffen als hernieuwbaar meegerekend. Deze doelen zijn leidend.

Er wordt bij geen enkele technologie energiegebruik in de keten meegenomen, zoals bijvoorbeeld het energiegebruik tijdens winnen en het transport van kolen en of benzine, of de inzameling, transporteren en/of voorbehandelen van vloeibare en vaste biomassa voor het bij- en meestoken in centrales.
Wanneer in het Protocol enkel het conversieproces zelf (conform definitie van het Protocol: de omzetting van primaire energiedragers in secundaire energiedragers - biomassa of aardgas naar warmte bijvoorbeeld) wordt beschouwd, dan is het 100% meetellen van de biobrandstoffen en/of vaste en vloeibare biomassa representatief. Gebruik van fossiele energie in de keten van biobrandstoffen / biomassa voor elektriciteit in het buitenland valt dan buiten de afbakening, gebruik van fossiele energie in de biomassaketen in Nederland zelf - wordt in dat geval gerapporteerd in een ander beleidskader.

Energiebasis
Het zou eerlijker zijn om bij biobrandstoffen/biomassa en slib op energiebasis te corrigeren. Nederland wil echter voor berekening van het aandeel hernieuwbare energie aan blijven sluiten bij internationale standaarden.
Het effect van het energiegebruik is relatief klein. De meest gangbare biobrandstoffen in Nederland zijn naar schatting ethanol uit rietsuiker en biodiesel van soya en koolzaad. De CO2-tool van SenterNovem berekend naast de Broeikasemissies ook de hoeveelheid benodigde energie per MJ biobrandstof. Voor biodiesel uit koolzaad is 34% energie per MJ brandstof benodigd (en dus een reductie van energie van 66%) en voor biodiesel van soya is 36% benodigd. De productie van ethanol uit rietsuiker kost slecht 5% energie. (Overigens: de huidige CO2-tool van SenterNovem is op dit moment nog niet in lijn met de Renewable Energy Directive. De resultaten kunnen dus afwijken.)

Gemiddeld is volgens de CO2-tool het vermeden verbruik van primaire energie door het gebruik van biobrandstoffen in het wegverkeer gelijk aan een kleine 80 procent van de energie van de vervangen fossiele brandstoffen. Op dit moment gaan we uit van 100 procent. Dit is een niet al te grote afwijking op het grote geheel. Gemiddeld 80% is een grove benadering. Een getal als deze opnemen in het protocol vereist extra onderzoek en een nauwkeurigere studie en dient dan ook voor andere biomassa toegepast te worden. Bovendien zal pas na de implementatie van de Richtlijn Hernieuwbare Energie eind 2010 zal gerapporteerd worden over herkomst van de biobrandstoffen. Pas dan kan nauwkeurig de grondstoffen en dus de bijbehorende energiebenodigdheden per proces berekend worden.

Conclusie

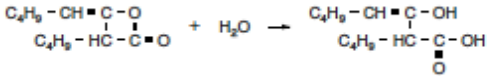
Het doel van het Protocol Monitoring Hernieuwbare Energie is om de totale hernieuwbare energie productie in Nederland te berekenen. Nederland blijft voor de berekening van het aandeel hernieuwbare energie graag aansluiten bij internationale standaarden en methoden.
Met behulp van duurzaamheidscriteria en een LCA berekening voor biobrandstoffen kan de milieu-impact van biobrandstoffen bepaald worden. Dit wordt gedaan zoals weergegeven in de richtlijn hernieuwbare energie. Bij deze richtlijn tellen alleen biobrandstoffen mee als ze aan een CO_2 reductie eis van 35% voldoen. In 2017 wordt deze eis verhoogd naar 50%.

De huidige berekening van het vermeden CO_2 emissie bij biobrandstoffen in het protocol geeft daarbij een te grote afwijking gezien de LCA methode. Het weergeven van CO_2 cijfers is echter een secundaire functie van het protocol en opgenomen als 'service' voor de gebruiker.
Afgesproken is om de vermeden emissies van CO_2 uit biobrandstoffen voor het wegverkeer weg te laten uit het Protocol. Daarnaast zal de lezer van het protocol over de LCA van biobrandstof en de CO_2-emissiereductie berekening voor biobrandstoffen geïnformeerd worden. Voor andere vormen van vloeibare en vaste biomassa zal deze lijn ook aangehouden worden.

Oefenopgaven

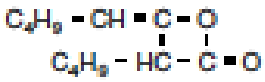
Waterproof papier

Papier bestaat hoofdzakelijk uit cellulose. In cellulosemoleculen komen veel OH groepen voor. Daardoor worden in papier de cellulosemoleculen door middel van waterstofbruggen aan elkaar gebonden. Niet alle OH groepen in de cellulosemoleculen zijn betrokken bij de vorming van waterstofbruggen tussen de cellulosemoleculen. Door de aanwezigheid van vrije OH groepen in de cellulosemoleculen kan papier gemakkelijk water opnemen. Een bepaalde papiersoort bevat 9,0 massaprocent water.



a) Bereken het gemiddelde aantal watermoleculen dat in deze papiersoort per OH groep van de cellulosemoleculen gebonden is. Ga er bij de berekening van uit dat watervrij papier volledig uit cellulose bestaat. Cellulose kan worden weergegeven met de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$; de schematische structuurformule staat in Binas-tabel 67 A3.

Bij een methode om papier waterproof te maken, gebruikt men de stof met de structuurformule rechts. Stof A wordt gevormd door dimerisatie van butylketeen, $C_4H_9 - CH = C = O$. Bij deze reactie treedt koppeling op van twee moleculen butylketeen. De reactie is op te vatten als een additiereactie, waarbij het C atoom en het O atoom van het ene molecuul zich hechten aan de C atomen van de C = C binding van het andere molecuul. Als de additie op deze manier plaatsvindt, kunnen twee dimeren ontstaan. Eén ervan is stof A. Het andere dimeer is een structuurisomeer van stof A.

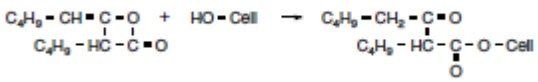


b) Geef de structuurformule van dat andere dimeer van butylketeen. Gebruik de notatie C4H9 om de butylgroep weer te geven.

Bij het waterproof maken van papier met behulp van stof A treedt een reactie op tussen moleculen van stof A en de OH groepen van cellulose. Deze reactie kan als volgt in een reactievergelijking worden weergegeven (hierin is het cellulosemolecuul weergegeven met HO - Cell):

Men kan zich voorstellen dat deze reactie in drie stappen verloopt:

- in de eerste stap reageert een molecuul van stof A met een watermolecuul:
- in de tweede stap reageert een cellulosemolecuul met een molecuul van het product van de reactie tussen stof A en water:



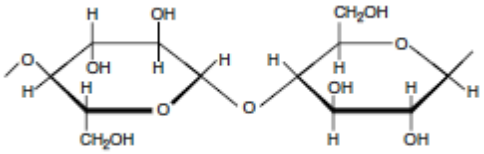
- in de derde stap treedt in een molecuul van de stof die in de tweede stap is gevormd uitsluitend een inwendige verhuizing op van een H atoom waarbij een molecuul van het reactieproduct wordt gevormd.

c) Geef de tweede en derde stap in reactievergelijkingen met structuurformules weer. Gebruik de notatie HO - Cell voor een cellulosemolecuul en C_4H_9 voor de butylgroep.
Uit: Examen Scheikunde 1, woensdag 19 juni 2002

Hydrolyse van cellulose

1 Papier bevat cellulose, een biopolymeer van glucose. Cellulose kan worden weergegeven met de formule $(C6H10O5)_n$. Cellulose wordt langzaam gehydrolyseerd wanneer het vochtig wordt. Door H+ ionen wordt de hydrolyse versneld. Er ontstaan breuken in de cellulosemoleculen. Hierdoor neemt de gemiddelde waarde van n af. Het papier gaat in kwaliteit achteruit, het wordt bros en kan op den duur uit elkaar vallen. Hieronder is een stukje uit een cellulosemolecuul in structuurformule weergegeven.

-Teken de structuurformules van de fragmenten die ontstaan als in dit stukje door hydrolyse een breuk optreedt.



Rozengeur

Isopreen is de triviale naam van de stof met onderstaande structuurformule: Isopreen kan met waterstofbromide reageren. Daarbij treedt additie op. Eén van de manieren waarop deze additie kan plaatsvinden, is dat de atomen van een molecuul waterstofbromide worden gebonden aan de koolstofatomen van één van beide dubbele bindingen van het isopreenmolecuul. Behalve deze soort additie kan additie van een molecuul waterstofbromide aan een molecuul isopreen ook op een andere manier plaatsvinden. Daarbij worden de atomen van het waterstofbromidemolecuul aan de buitenste koolstofatomen van een isopreenmolecuul gebonden. In dat geval spreekt men van 1,4-additie. Een voorbeeld van een 1,4-additie van een molecuul waterstofbromide aan een molecuul isopreen is hieronder in een reactievergelijking weergegeven:



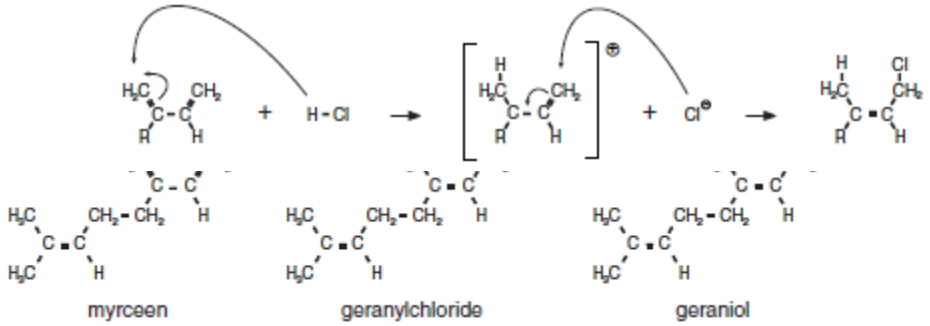
a) Geef de systematische naam van stof A.

Veel stoffen die in de natuur voorkomen, zijn op te vatten als producten die zijn ontstaan uit isopreen. Een voorbeeld van zo'n stof is natuurrubber. Men kan zich indenken dat een molecuul natuurrubber is ontstaan door 1,4-polyadditie van isopreenmoleculen.

b) Geef de structuurformule van een gedeelte uit het midden van een molecuul natuurrubber.

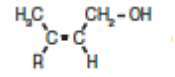
In dit gedeelte moeten drie eenheden isopreen voorkomen. In veel planten komen koolwaterstoffen voor die men terpenen noemt. Terpenen hebben de molecuulformule $C_{10}H_{16}$. Men kan zich indenken dat een molecuul van een terpeen is ontstaan door onderlinge additie van twee moleculen isopreen. Een voorbeeld van een terpeen is myrceen. Myrceen dient als grondstof voor de bereiding van diverse geurstoffen. Eén zo'n geurstof is geraniol, een stof die naar rozen ruikt. Bij de bereiding van geraniol uit

myrceen wordt als tussenproduct onder andere geranylchloride gevormd. De structuurformules van myrceen, geranylchloride en geraniol zijn als volgt:

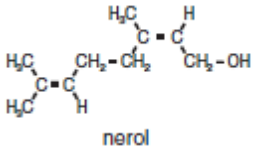


De omzetting van myrceen tot geraniol verloopt in drie stappen. Stap 1: Myrceen laat men in de molverhouding 1 : 1 met waterstofchloride reageren. Hierbij ontstaat een mengsel van chloriden, waaronder geranylchloride. Stap 2: Het mengsel van chloriden dat in stap 1 is ontstaan, laat men reageren met natriumethanoaat. Het geranylchloride wordt hierbij omgezet tot geranylethanoaat, de ester van geraniol en ethaanzuur. Stap 3: Door reactie met een oplossing van een stof X wordt het geranylethanoaat omgezet tot geraniol. Hierbij ontstaat behalve geraniol ook opgelost natriumethanoaat.

c) Geef de naam van de stof X die in stap 3 wordt gebruikt.

d) Geef de reactievergelijking voor de omzetting van geranylethanoaat tot geraniol. Gebruik hierin voor geraniol de volgende verkorte structuurformule:  en voor geranylethanoaat een vergelijkbare verkorte structuurformule.

Behalve geraniol ontstaat bij deze bereiding ook de stereo-isomeer van geraniol, nerol. Deze stof ruikt ook naar rozen. Nerol wordt ook wel *cis*-geraniol genoemd. De structuurformule van nerol is hieronder weergegeven:


nerol

Het ontstaan van nerol kan worden verklaard met behulp van het reactiemechanisme van stap 1. Voor het verloop van stap 1 is het volgende reactiemechanisme voorgesteld. Bij de additie van een waterstofchloridemolecuul aan een molecuul myrceen wordt eerst een H^+ ion aan het myrceenmolecuul gebonden. Daarna wordt aan het ontstane positieve ion een Cl^- ion gebonden (zie figuur 1).

In deze figuren is met kromme pijlen aangegeven hoe achtereenvolgens het H^+ ion en het Cl^- ion worden gebonden en hoe de bindingen in het molecuul veranderen. Voor de structuurformule van myrceen is een verkorte schrijfwijze gebruikt

e) Leg uit hoe het ontstaan van nerol kan worden verklaard met het hierboven weergegeven reactiemechanisme voor de vorming van geranylchloride.

Uit: Examen Scheikunde 1, 22 juni 2005.

Polyurethaan

De vorming van polyurethaan is een polyadditiereactie. Polyurethaan wordt ook veel gebruikt in de vorm van schuim. Er wordt dan een driedimensionaal polymeernetwerk gevormd. Hiervoor laat men di-isocyanaat reageren met een polyol (een alcohol met meerdere hydroxylgroepen).

Geef de reactie van de polyadditie van pentaerythritol met 4 moleculen di-isocyanaat.

