



WYDZIAŁ
CHEMII

Uniwersytet Łódzki



Polimery przyjazne środowisku

dr Paweł Urbaniak

Akademia Ciekawej Chemii Uniwersytetu Łódzkiego

XXII Festiwal Nauki, Techniki i Sztuki w Łodzi

Łódź, 19.04.2023

Plan prezentacji

- Czym są polimery
- Znaczenie i zastosowanie
- Negatywne skutki ich stosowania
- Jedno z rozwiązań problemu – polimery biodegradowalne
- Wykorzystanie naturalnych polimerów
- Rodzaje polimerów biodegradowalnych
- Różne zastosowania polimerów biodegradowalnych

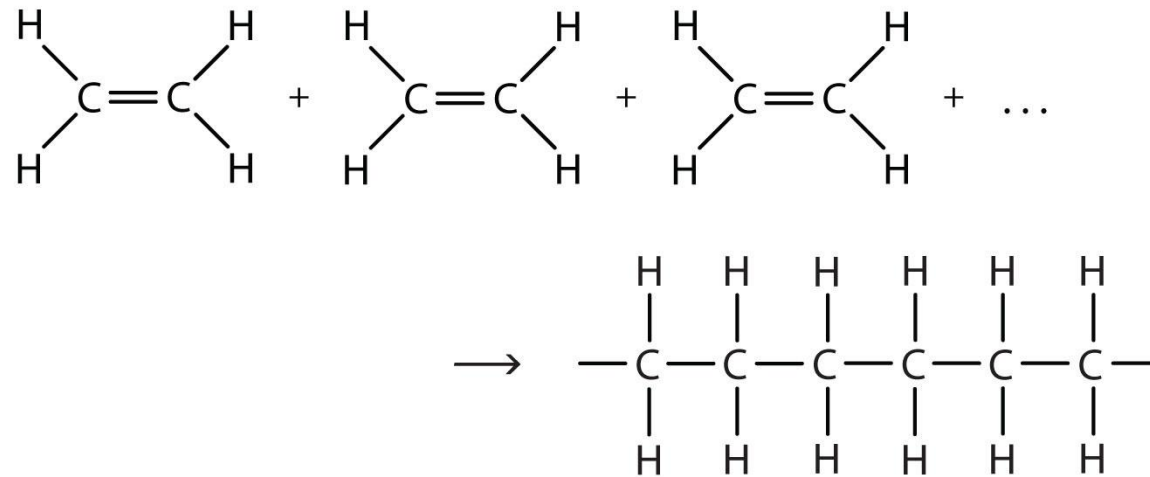
Polimery

- Polimery - substancje chemiczne o względnie dużej masie cząsteczkowej, które składają się z wielokrotnie powtórzonych jednostek zwanych merami. Mery posiadają względnie małe masy cząsteczkowe. Ilość merów jest rzędu dziesiątek, setek tysięcy.
- Oligomery – składają się z wielokrotnie powtórzonych jednostek, ale odjęcie jednej z nich powoduje mierzalne zmiany właściwości substancji

Polimery

Typy reakcji tworzenia polimerów:

- Polimeryzacja – rodnikowa lub poliaddycyjna

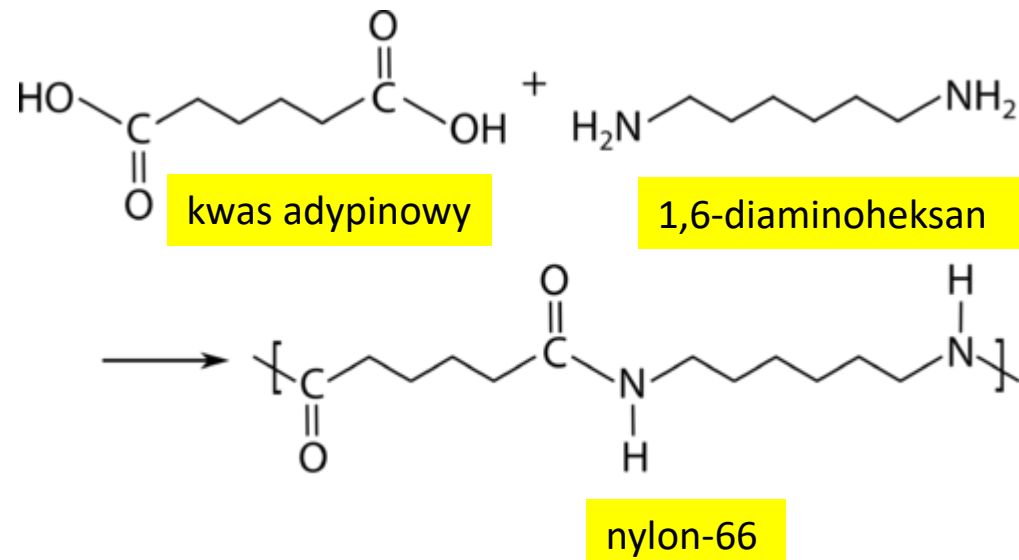


Reakcja tworzenia polietylenu (polietenu)

Polimery

Typy reakcji tworzenia polimerów:

- Polimeryzacja kondensacyjna (polikondensacja)



Schemat tworzenia nylonu-66, drugim produktem jest woda H₂O

- W trakcie polikondensacji powstają obok polimeru, cząsteczki prostych związków nieorganicznych: H₂O, NH₃.

Polimery

Ogólnie:

- monomery łączą się w makrocząsteczki: oligo-, polimery,
- w trakcie reakcji mogą także powstawać substancje o małych masach cząsteczkowych jak na przykład woda H_2O (polimeryzacja polikondensacyjna),
- Polimer może być zbudowany z więcej niż jednego rodzaju meru. Taki polimer nazywa się kopolimerem.

-**A-A-A-A-A-A-**, -**B-B-B-B-B-B-**

-**A-B-A-B-A-**, -**A-B-B-A-B-A-A-**

schemat budowy polimeru

schemat budowy kopolimeru

Typy polimerów

- elastomery – (gumy) - posiadają zdolność wielokrotnego rozciągania i powrotu do poprzednich wymiarów (np. usieciowany polibutadien),
- duromery – twarde, nieelastyczne, trudnotopliwe o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, służące jako materiały konstrukcyjne. Trudnotopliwe duromery są nazywane duroplastami (np. bakelit, żywice poliestrowe, epoksydowe),
- plastomery – zwane termoplastami, mniej sztywne od duromerów, można je przetwarzać poprzez topienie i wtryskiwanie do form lub wytłaczanie (np. polietylen, polipropylen, polimetakrylan metylu). Wielokrotne przerabianie termiczne pogarsza właściwości mechaniczne i użytkowe.

Polimery – wybrane przykłady

- **Polietylen (PE)** – folie, jest odporny chemicznie, biały lub przezroczysty;
- **Polipropylen (PP)** – bardziej wytrzymały i odporny chemicznie, o wyższej temperaturze topnienia niż polietylen, ale trudniejszy w obróbce; łatwo się go barwi na żywe kolory; przykładowe zastosowania: wykładziny, rury, pojemniki, zabawki;
- **Polistyren (PS)** – tworzywo konstrukcyjne, kruche ale wytrzymałe na zgniatanie, odmianą PS jest styropian;
- **poli(tereftalan etylenu) (PET)** – tworzywo przezroczyste, z którego produkuje się większość plastikowych butelek;
- **poli(chlorek winylu) (PCW, PVC)** – wykazuje dużą odporność na działanie stężonych kwasów i zasad, produkuje się z niego panele podłogowe, rurki i węże, często występuje jako składnik klejów i lakierów
- **nylon** – mocny i rozciągliwy, wykorzystywany do produkcji lin i sztucznych włókien
- **kauczuk syntetyczny** – cała grupa polimerów o własnościach elastycznych
- **politetrafluoroeten (PTFE)** – charakteryzuje się dużym napięciem powierzchniowym oraz jest wyjątkowo odporny chemicznie, ma też dość wysoką odporność termiczną, ale jest bardzo kosztowny i trudny w obróbce - teflon
- **poli(metakrylan metylu) (PMM) (szkło organiczne)** – tworzywo o dużej przezroczystości, w zakresie światła widzialnego i UV

Polimery a tworzywa

- Polimer (związek wielkocząsteczkowy) stanowi bazę do produkcji tworzyw sztucznych,
- Tworzywo sztuczne może być czystym polimerem, ale zwykle zawiera dodatkowe substancje pomocnicze (np. stabilizatory, wypełniacze, plastyfikatory, antystatyki, barwniki),
- Dodatki te wykorzystuje się w procesie przetwórstwa tworzyw sztucznych w celu nadania im odpowiednich właściwości.

Przykłady zastosowania polimerów

- Tworzywa sztuczne
- Farby i lakiery
- Kleje i inne środki powierzchniowo czynne
- Polimery ciekłokrystaliczne
- Membrany i inne materiały do rozdzielania substancji
- Mikrosfery polimerowe – transport leków.

Zalety klasycznych tworzyw sztucznych

- mały ciężar właściwy (lekkość materiału),
- duża wytrzymałość mechaniczna w stosunku do masy,
- odporność na działanie wielu czynników fizycznych i chemicznych,
- niskie przewodnictwo cieplne,
- duża plastyczność (łatwość przetwarzania, kształtowania),
- łatwość barwienia

Wady klasycznych tworzyw sztucznych

- otrzymywanie z ograniczonych zasobów ropy naftowej, gazu ziemnego czy węgla kamiennego,
- niska odporność na podwyższoną temperaturę,
- łatwopalność,
- znaczna liczba tworzyw charakteryzuje się słabymi właściwościami mechanicznymi,
- **uciążliwość dla środowiska:**
 - długi czas rozkładu,
 - emisja szkodliwych (toksycznych) substancji do środowiska,

Negatywne skutki zastosowania polimerów

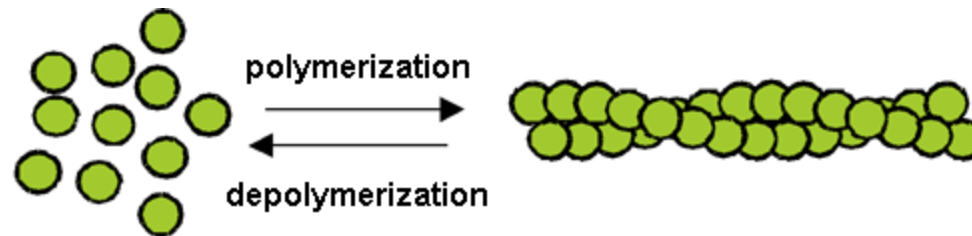


Jak zwalczać negatywne skutki stosowania polimerów?

- Szeroko pojęte uświadamianie społeczeństwa,
- Odpowiednie przepisy prawne (system nagród i kar),
- Technologie produkcji umożliwiające recykling,
- Technologie umożliwiające autodestrukcję tworzywa po określonym czasie (kontrowersyjne – o tym w dalszej części wykładu),
- Zmiana stosowanych tworzyw na bardziej przyjazne środowisku.

Co zrobić aby zniszczyć takie odpady?

- degradacja - zmiany właściwości fizycznych spowodowanych reakcjami chemicznymi, w wyniku których zachodzi rozerwanie łańcucha polimeru.
- W polimerach liniowych reakcje te powodują skrócenie łańcucha cząsteczki czyli zmniejszenie jej masy molowej.
- W idealnej sytuacji końcowym produktem byłoby uzyskanie (odzyskanie) monomerów.



Typy degradacji polimerów

- *Degradacja chemiczna* - procesy wywoływane czynnikami chemicznymi takimi jak: kwasy, zasady rozpuszczalniki, reaktywne gazy będące w bezpośrednim kontakcie z polimerem.
- *Degradacja termiczna* - polimer pod wpływem podwyższonej temperatury zmienia swoje właściwości chemiczne. Proces ten zachodzi bez udziału czynników chemicznych.
- *Degradacja biologiczna* - działanie enzymów na polimery. Mikroorganizmy produkują wiele różnorodnych enzymów zdolnych do reagowania zarówno z polimerami naturalnymi jak i syntetycznymi.
- *Degradacja mechaniczna* - efekty makroskopowe zachodzące w polimerach pod wpływem działania sił rozciągających.
- *Degradacja fotochemiczna* - zachodzi pod wpływem światła. Oznacza zmiany fizyczne i chemiczne wywoływane w polimerach pod wpływem światła widzialnego lub nadfioletu. Inicjacja reakcji fotochemicznej uwarunkowana jest obecnością w makrocząsteczce lub komponencie dodatkowym grup chromoforowych czyli absorbujących światło. Większość grup chromoforowych absorbuje promieniowanie w zakresie nadfioletu tzn. poniżej 400nm.

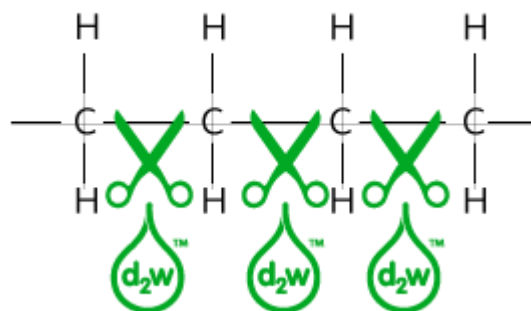
Degradacja polimerów – strona praktyczna

- Główną rolę w procesach degradacji przebiegających w środowisku odgrywają: **degradacja fotochemiczna** oraz **degradacja biologiczna**,
- Naszym celem jest otrzymanie i wprowadzenie do produkcji takich polimerów, które po wykorzystaniu, pod wpływem światła, temperatury lub mikroorganizmów ulegną destrukcji do nieszkodliwych dla środowiska cząstek. Praktyczne są to: CO₂, H₂O i humus,
- Ideałem byłoby ponowne wykorzystanie powstałych cząstek (tworzywa w zamkniętym obiegu).

Klasyczne polimery z wbudowanymi „minami”

Jedna z możliwości – modyfikacja klasycznego polimeru

- Wprowadzenie do cząsteczki polimeru specjalnych fragmentów, które łatwiej w porównaniu z niemodyfikowanym polimerem ulegają rozerwaniu. W ten sposób następuje szybsza degradacja polimeru. Przykład: substancja „d2w” (nazwa handlowa)



Klasyczne polimery z wbudowanymi „minami”

- Takie rozwiązanie ma pewne wady,
- Podczas badań w 2009 roku stwierdzono w żołądkach ryb z północnego Pacyfiku obecność tworzyw sztucznych (badano 141 okazów z 27 gatunków, tworzywa wykryto u 9,2% ryb)
- Wśród 9,5 mln ton tworzyw spływających co roku do oceanu aż 15-31 proc. to niewielkie granulki – łatwiej połykane przez zwierzęta morskie.



Klasyczne polimery z wbudowanymi „minami”

- Powstające polimery czy oligomery mogą być składnikami pyłów zawieszonych PM 2,5 oraz PM 10,
- Są to pyły obecne w powietrzu. Mogą prowadzić do chorób płuc i układu krążenia.
- Wobec tego rozwiązanie polegające na cięciu polimerów na krótsze fragmenty ma zarówno zalety (zmniejszenie objętości śmieci) jak i wady (powstawanie pyłów i przyswajalnych przez zwierzęta granulatów).

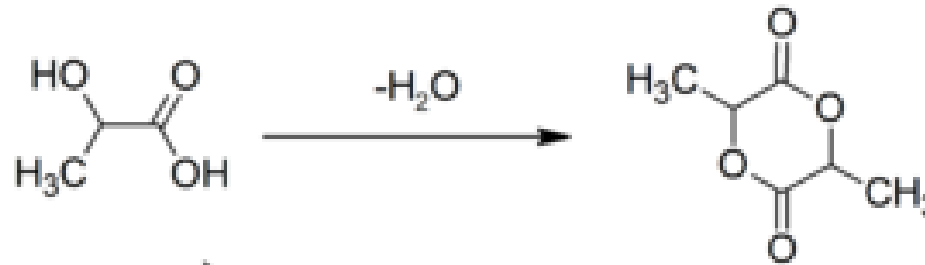
Tworzywa biodegradowalne

- Rozwiązanie problemu – tworzywa biodegradowalne,
- Ulegają one szybkiemu rozkładowi pod wpływem mikroorganizmów (czas rozkładu do 6 miesięcy),
- Trzy podstawowe typy polimerów biodegradowalnych:
 - 1) zawierające klasyczne polimery z domieszkami naturalnych substancji takich jak zmodyfikowana skrobia czy celuloza,
 - 2) zmodyfikowane naturalne polimery takie jak skrobia, celuloza, chityna, poliwęglowodory (kaczuk naturalny),
 - 3) poliestry alifatyczne takie jak polilaktyd czy polihydroksymaślan.

Polilaktyd – poliester kwasu mlekowego

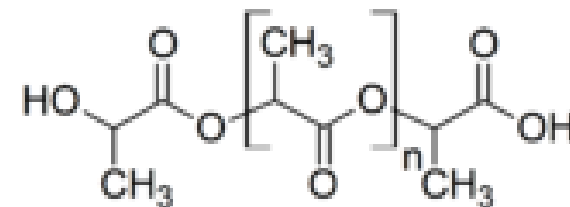
- Polilaktyd – poli(kwas mlekowy) lub poli(kwas 2-hydroksypropanowy)

kwas mlekowy
(2-hydroksypropanowy)



laktyd

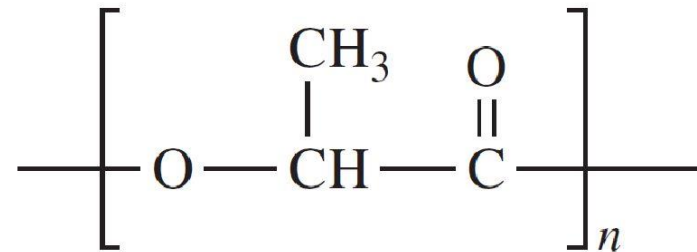
-H₂O



polilaktyd

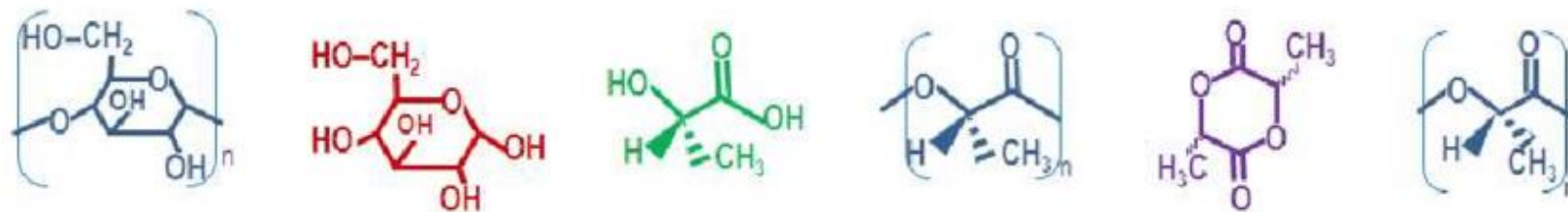
- Przemysłowe otrzymywanie ze skrobi (praktycznie z mączki kukurydzianej),

Polilaktyd – poliester kwasu mlekowego



polilaktyd

Otrzymywanie polilaktydu



skrobia



glukoza



kwas
mlekowy



oligomer



laktyd



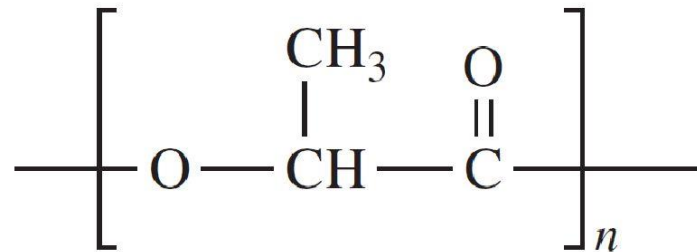
polilaktyd

Polilaktyd – poliester kwasu mlekowego



Na podstawie ilustracji ze strony: <https://technologystudent.com/joints/pla1.html>

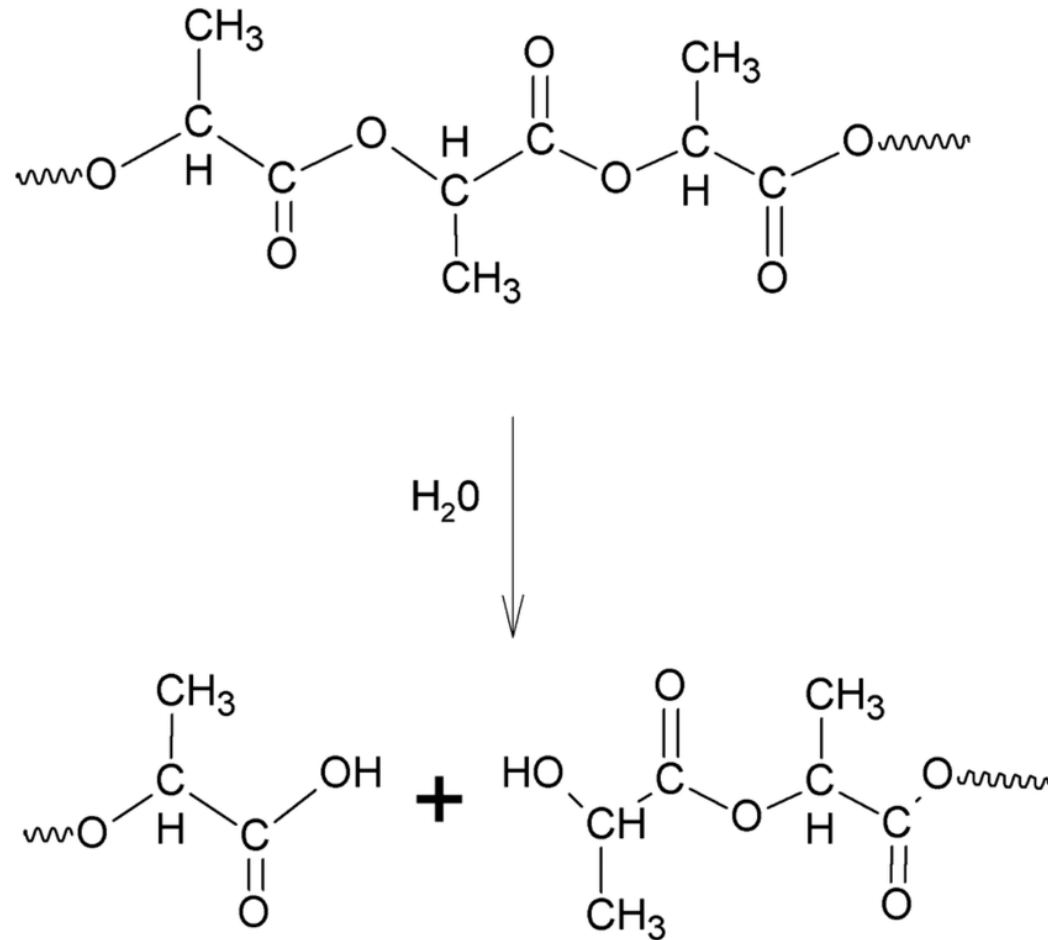
Polilaktyd – poliester kwasu mlekowego



- Polilaktyd próbuje się jako zamiennik dla polietylenu czy polipropylenu. Z polilaktydu produkuje się butelki i naczynia jednorazowe – czas rozkładu 75-80 dni,
- Używany głównie dla celów biomedycznych, m.in. do produkcji implantów dentystycznych i nici chirurgicznych,
- Współcześnie wykorzystywany także jako tworzywo drukujące w domowych oraz profesjonalnych drukarkach 3D,
- Bariera dla zastosowań masowych: koszt produkcji i przetwarzania, czasem niezadowalające właściwości mechaniczne.

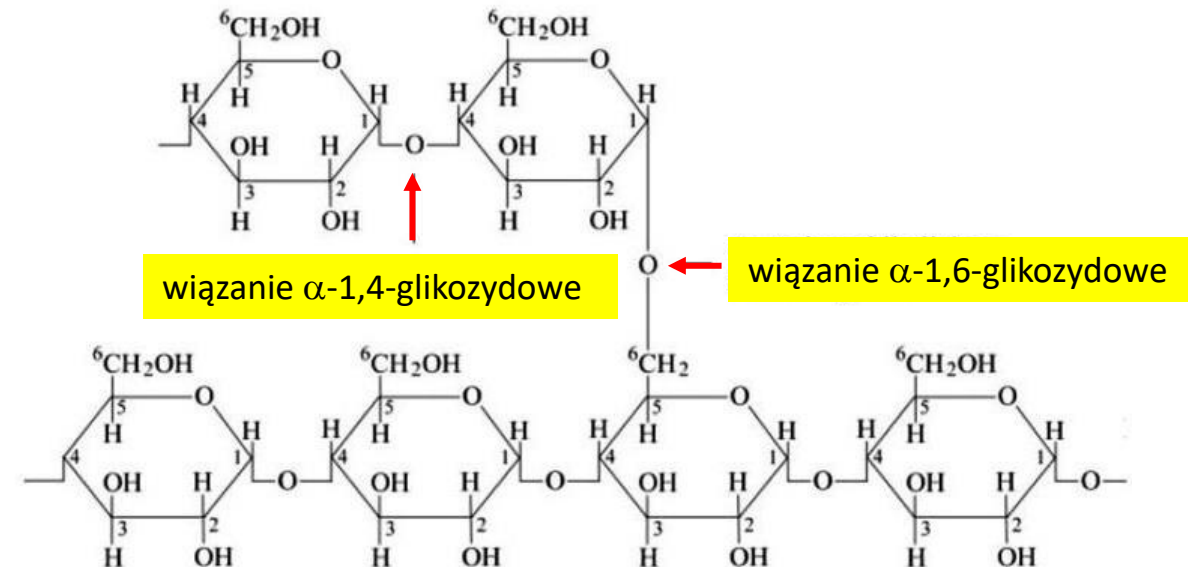
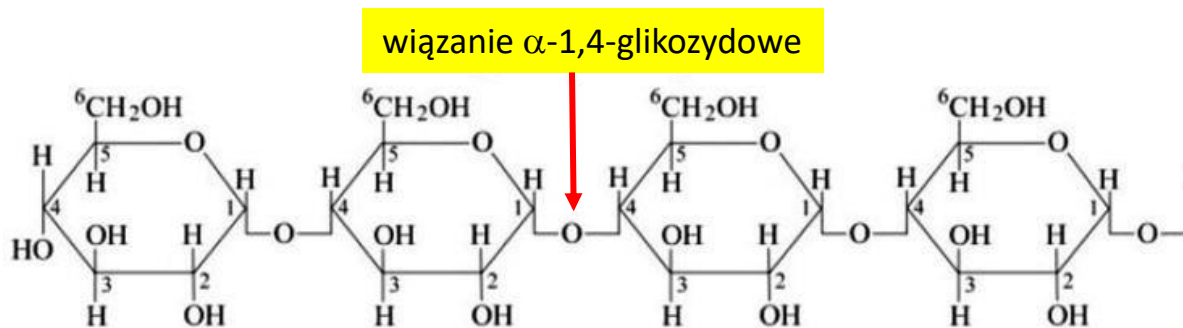
Polilaktyd – poliester kwasu mlekowego

Degradacja polilaktydu – enzymatyczna hydroliza wiązania estrowego



Wykorzystanie naturalnych polimerów - skrobia

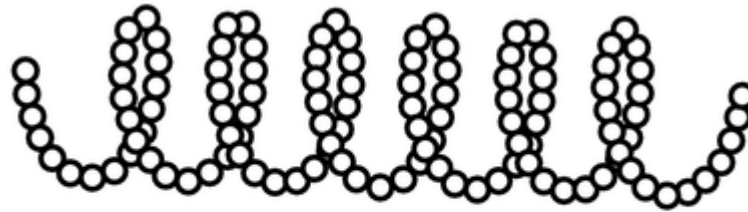
- Skrobia – polisacharyd zbudowany z cząsteczek glukozy połączonych wiązaniami α -1,4-glikozydowymi (nierozgałęziona amyloza) oraz α -1,6-glikozydowymi (rozgałęziona amylopektyna).



- Pełni rolę materiału zapasowego roślin.

Wykorzystanie naturalnych polimerów - skrobia

- Struktura amylozy:



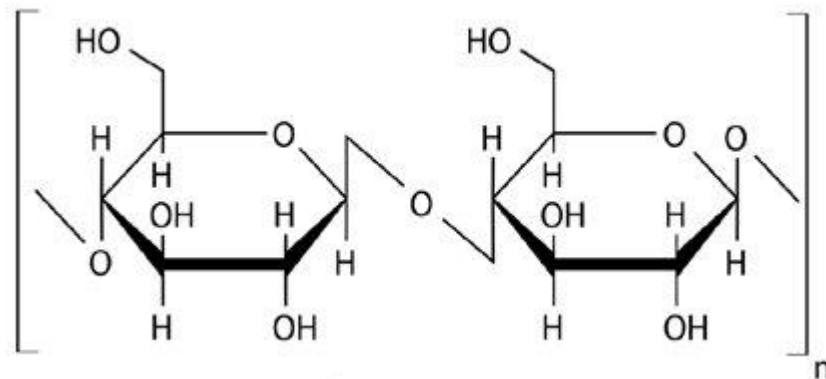
o – pojedynczy mer glukozy



- Źródło – ziemniaki lub kukurydza
- Wykorzystuje się skrobię modyfikowaną: (np. estry, produkty degradacji, utlenienia i częściowej hydrolizy),
- Zastosowanie w przemyśle włókienniczym, farmaceutycznym, kosmetycznym, papierniczym, tekstylnym oraz do produkcji klejów.

Wykorzystanie naturalnych polimerów - celuloza

- Celuloza – polisacharyd zbudowany liniowo z 3000–14 000 cząsteczek glukozy połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi,

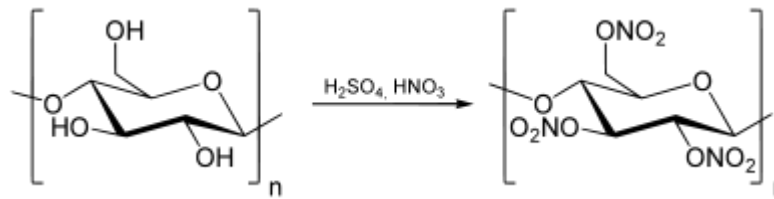


- Składnik budulcowy ściany komórkowej roślin wyższych
- Pozyskiwana z drewna
- Trawienie – enzymy celulazy z grupy hydrolaz



Wykorzystanie naturalnych polimerów - celuloza

- Celuloza łatwo może być poddawana modyfikacjom,
- Tworzywo na bazie celulozy: celuloid – 1870 rok (nitroceluloza + kamfora).

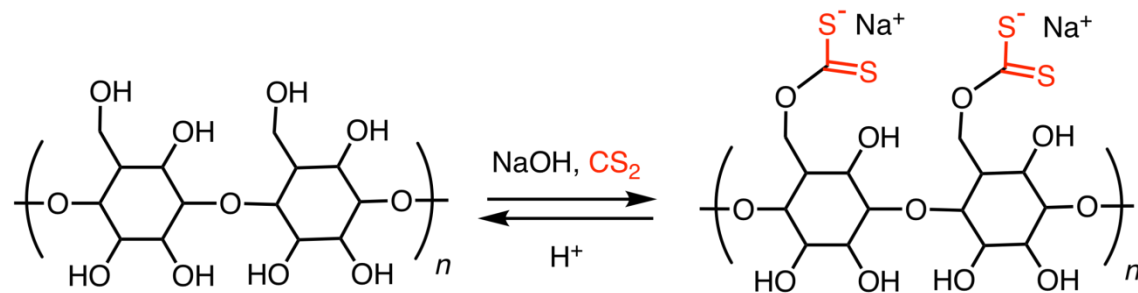


otrzymywanie nitrocelulozy

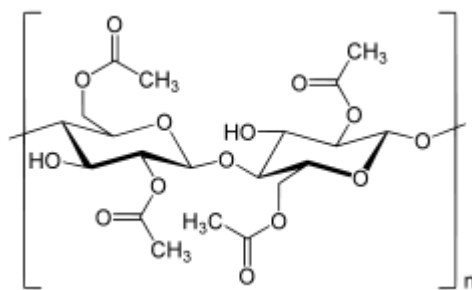
- Zastosowanie: zabawki, piłki do tenisa stołowego, klisze do filmów,
- Aktualnie coraz rzadziej stosowany. Jego następcą są tworzywa na bazie octanu celulozy (acetyloceluloza)

Modyfikacja celulozy - przykłady

- Ksantogenian celulozy (wiskoza, celofan)

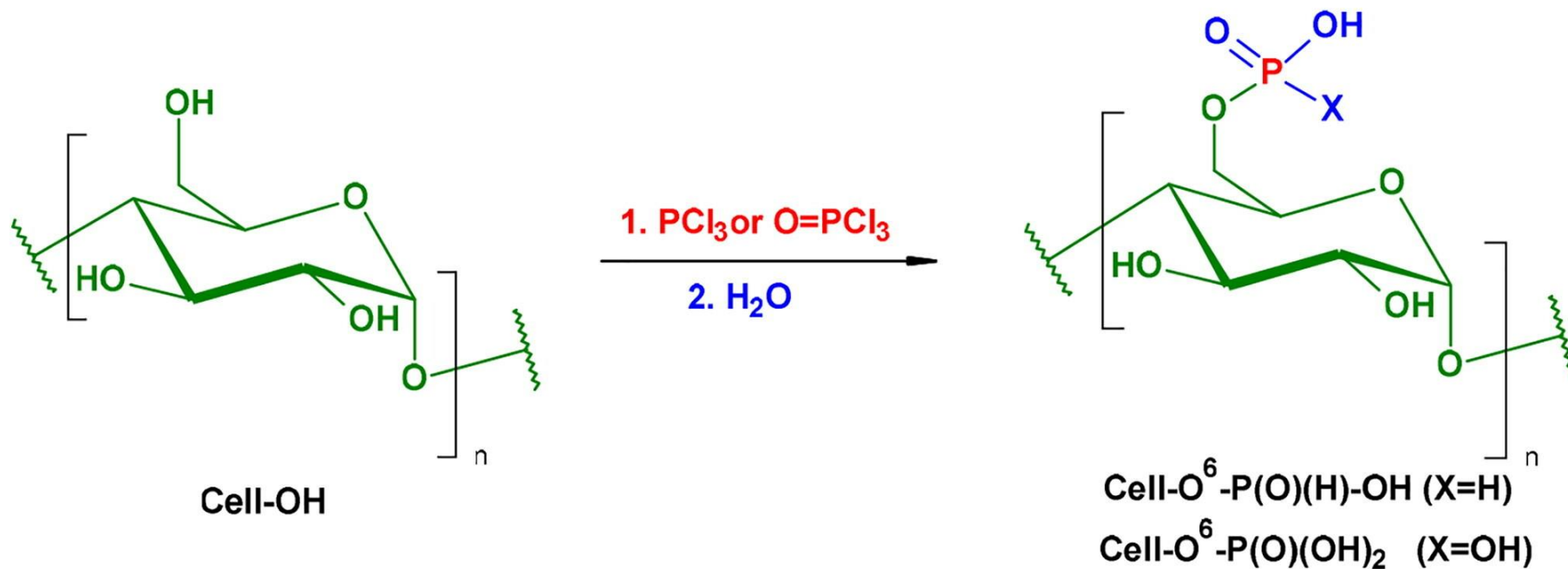


- UWAGA: Celofan jest biodegradowalny, ale jego produkcja jest uciążliwa dla środowiska!
- Octan celulozy – aktualnie zamiennik celuloidu i celofanu



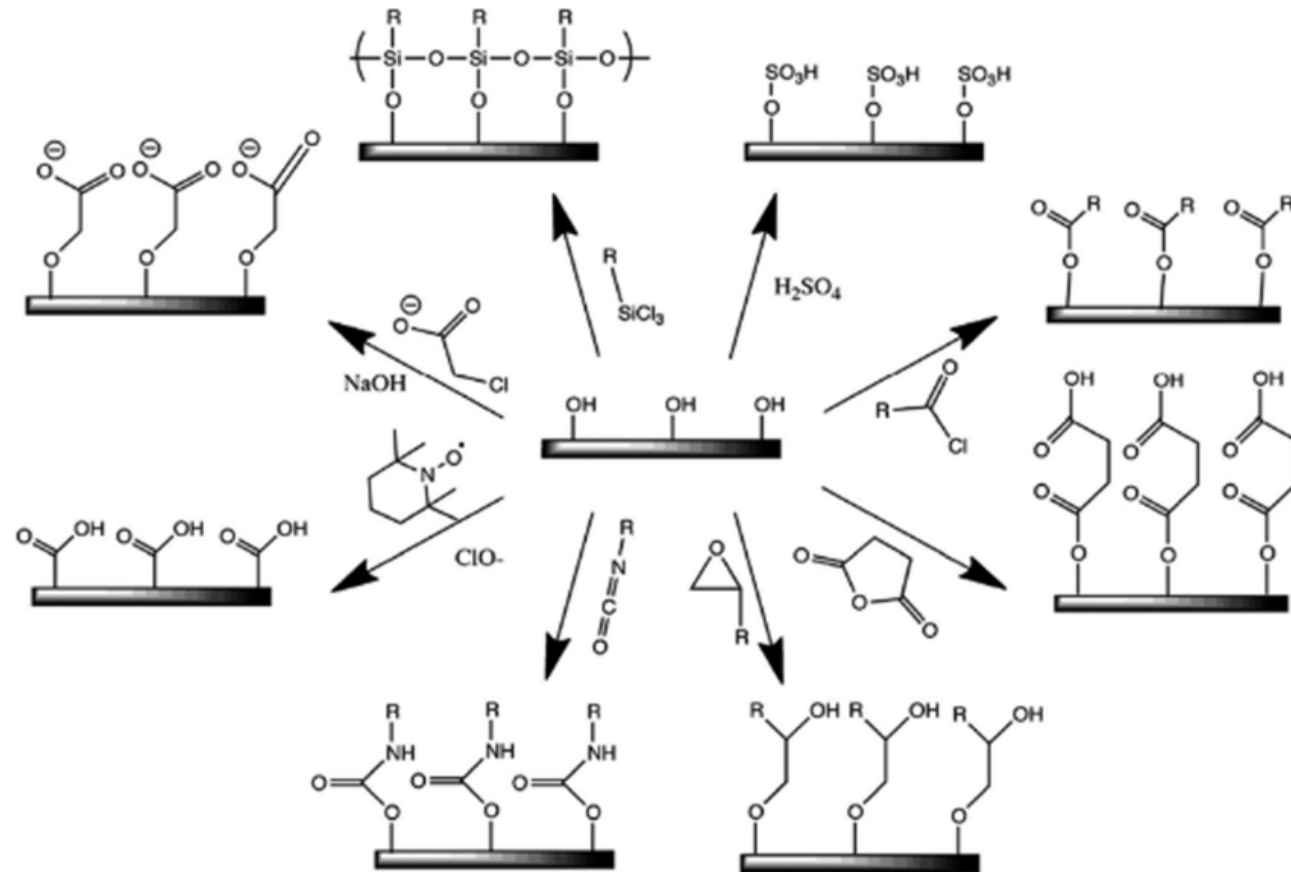
Modyfikacja celulozy - przykłady

- Celuloza fosforylowana – ogniotrwała celuloza



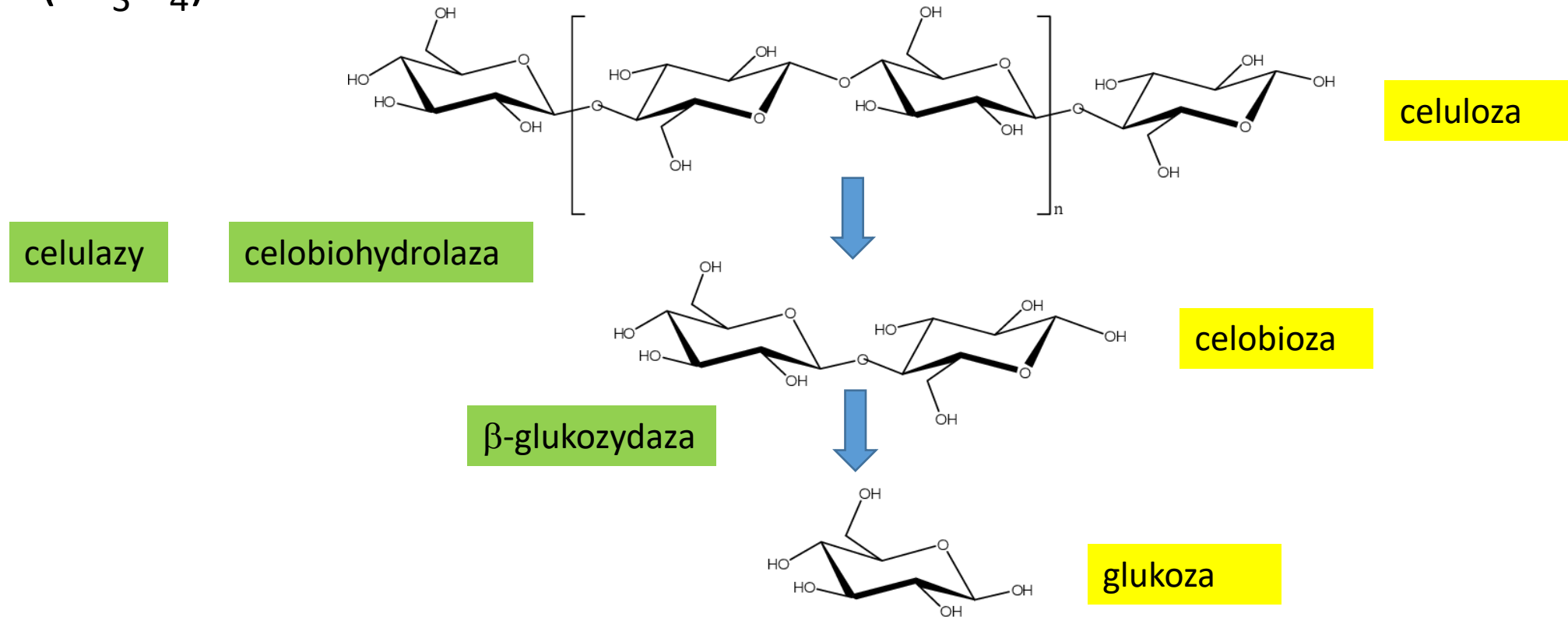
Modyfikacja celulozy - przykłady

- Schemat pokazujący inne możliwości modyfikacji celulozy



Wykorzystanie naturalnych polimerów - celuloza

- Degradacja celulozy – enzymatyczna hydroliza, także inne czynniki (Fe_3O_4)



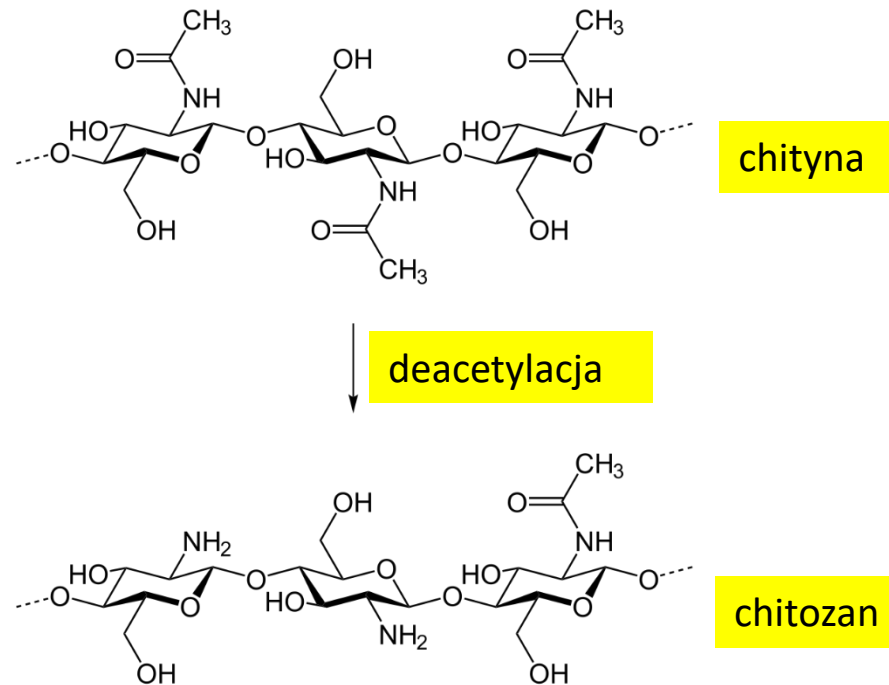
Inne rodzaje polimerów biodegradowalnych

- Chitozan – otrzymywany z chityny
- Chityna – polisacharyd β -D-glukozy o strukturze podobnej do celulozy,
- Budulec szkieletów zewnętrznych stawonogów. Występuje także u ramienionogów, w ścianach komórkowych grzybów (strzępkowych), wodorostów i bakterii.



Inne rodzaje polimerów biodegradowalnych

- Otrzymywanie chitozanu – proces deacetylacji:



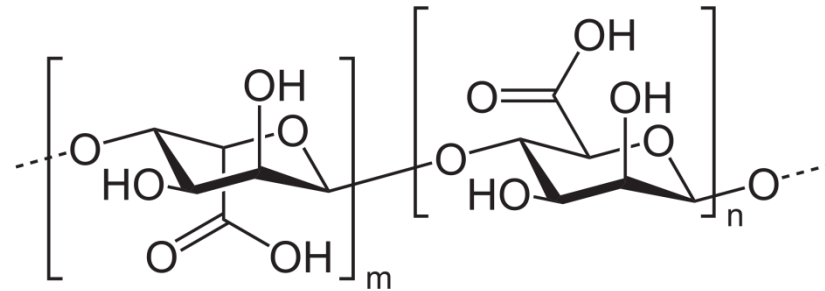
Inne rodzaje polimerów biodegradowalnych

Chitozan:

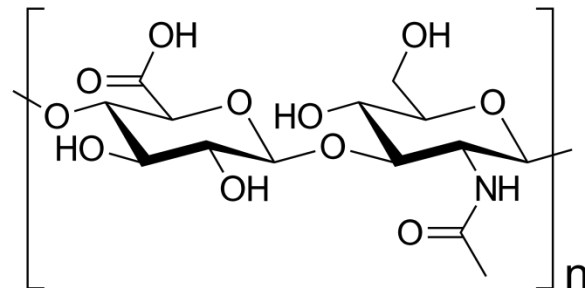
- Stosowanie opatrunków z chitozaniem przyspiesza zabliznianie trudno gojących się ran,
- Wykorzystywany jest także do produkcji otoczek na leki,
- Jest stosowany jako środek odchudzający,
- Jest składnikiem m.in. kremów, maseczek i toników,
- Właściwości sorpcyjne: oczyszczanie ścieków (wychwytuje metale ciężkie i barwniki), barwienie tkanin i papieru,
- Wypełniacz w przemyśle spożywczym (także przeciwutleniacz – stosowany zamiast azotanów (III) - azotynów).

Inne polimery - polisacharydy

- Kwas alginowy i jego sole – alginiany,
- Kwas alginowy jest kopolimerem kwasu mannuronowego i kwasu guluronowego,



- Kwas hialuronowy jest kopolimerem kwasu D-glukuronowego i N-acetylo-D-glukozaminy,



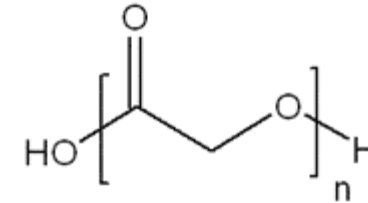
Inne polimery - polisacharydy

- Zastosowanie przede wszystkim w medycynie, przemyśle kosmetycznym i spożywczym,
- **Kwas alginowy** – Występuje w ścianach komórkowych brunatnic
 - środek żelujący,
 - dodatek do gum oponowych – zwiększa ich elastyczność
 - bardzo dobrze wchłania wodę – środek suszący,
- **Kwas hialuronowy** - Naturalny składnik skóry i mazi stawowej
 - Wiąże duże ilości wody
 - Używany w medycynie i kosmetyce,
- Aktualnie nie są tworzywami konstrukcyjnymi.

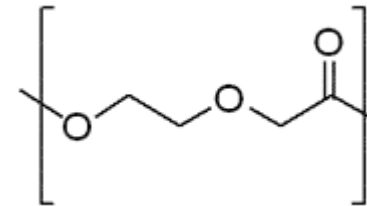
Inne polimery przyjazne środowisku

- Polimery biodegradowalne poszukiwane są wśród różnych polihydroksykwasów (nie każdy polihydroksy kwas jest biodegradowalny),

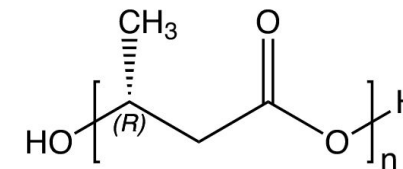
- Poli(kwas glikolowy) (**PGA**)



- Polidioksanon (**PDS**)



- Poli(kwas (R)-3-hydroksymastowy) (**PHB**)

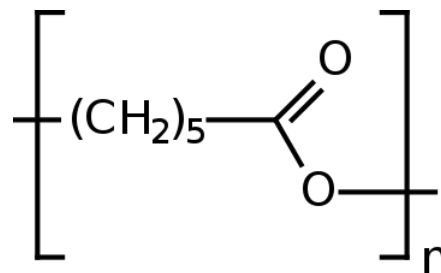


Tworzywa biodegradowalne - podsumowanie

- Tworzywa biodegradowalne zbudowane są z polimerów zawierających poliwęglowodany (skrobię, celulozę), białka, poliwęglowodory (kaczuk naturalny) lub polihydroksykwasy oraz ich modyfikacje i mieszaniny,
- Mogą one być modyfikowane poprzez zmiany w budowie cząsteczek, a także poprzez dodatek np. plastyfikatorów,
- Cechą wspólną ich jest uleganie szybkiemu rozkładowi pod wpływem enzymów wytwarzanych przez bakterie, grzyby, inne mikroorganizmy.

Tworzywa biodegradowalne - podsumowanie

- Polimery przyjazne środowisku, pochodzące ze źródeł naturalnych można podzielić na trzy grupy:
 - Polimery naturalne, np. skrobia, celuloza,
 - Polimery syntezowane z naturalnych monomerów, np. polilaktyd,
 - Polimery otrzymywane w wyniku fermentacji mikrobiologicznej, np. poli(kwas 3-hydroksymastłowy).
- Niektóre polimery biodegradowalne można otrzymać z surowców ropopochodnych. Jednak w praktyce są to pojedyncze sytuacje. Przykład: polikaprolakton **PCL**.



polikaprolakton

Zastosowania

- opakowania przede wszystkim na żywność,
- talerzyki, noże, filiżanki, kubeczki do zimnych napojów, tacki i inne naczynia jednorazowe,
- torby na organiczne odpady poddawane kompostowaniu,
- ubrania, bielizna oraz wyposażenie biur i mieszkań,
- folie stosowane do przykrywania podłoża zupełnie ulegające biodegradacji,
- produkcja butelek formowanych wtryskowo, pianek oraz emulsji,
- opakowania oraz wkłady i folie do pieluszek jednorazowego użytku.

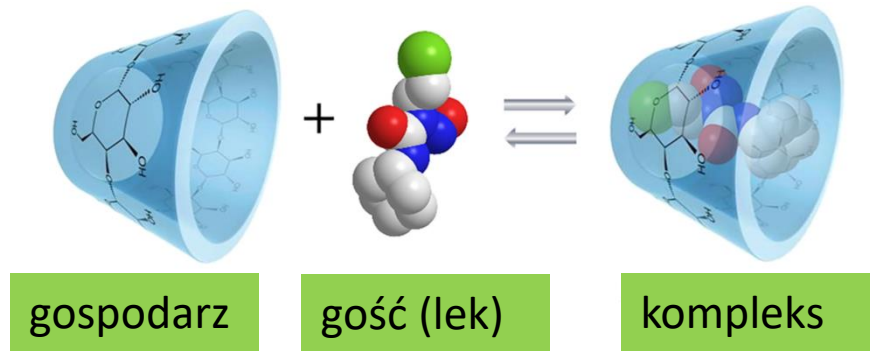
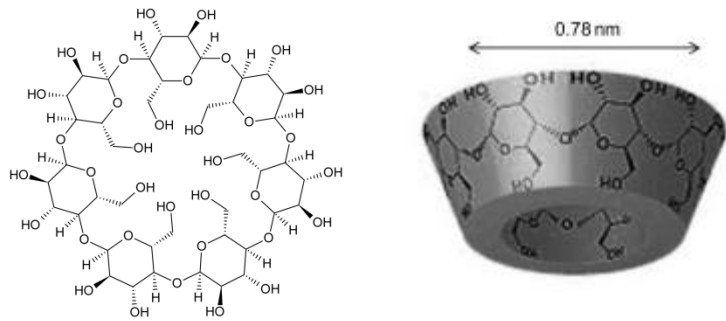
Zastosowania – inne, mniej oczywiste

Polimery przyjazne środowisku to nie tylko materiały służące do produkcji ubrań, opakowań czy pieluszek

- usuwanie szkodliwych substancji z wód naturalnych lub ścieków – polimery umożliwiają przechwytywanie jonów metali czy innych cząsteczek,
- tworzywa do zastosowań medycznych, nośniki leków – polimery transportują cząsteczki leków do np. zakażonych komórek, gdzie uwalniają transportowane cząsteczki,
- Inne zastosowania medyczne – opatrunki, materiały bakteriobójcze,
- środki regulujące emisję nawozów sztucznych do gleby.

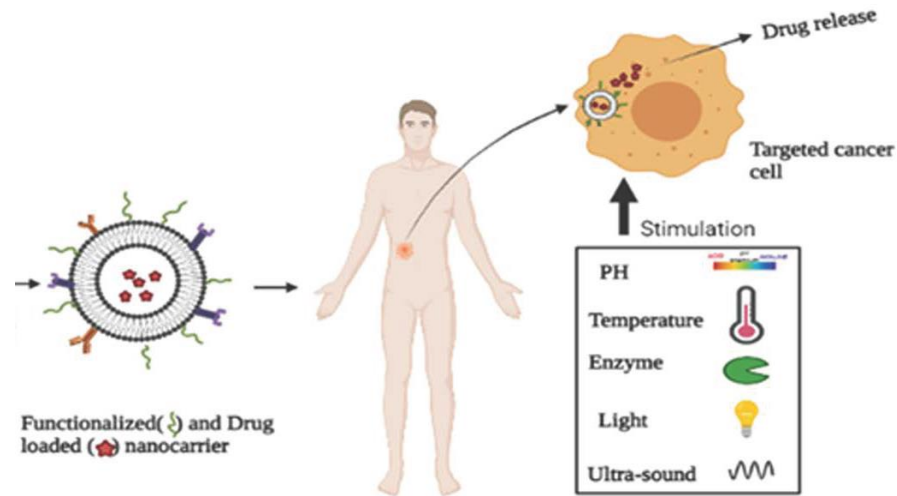
Zastosowania – jeden przykład

Wykorzystanie w terapii celowanej:



Cyklodekstryna – cykliczny oligomer zbudowany z glukozy

Tworzenie kompleksu inkluzyjnego z lekiem



Nośnik dostarcza lek w określone miejsce i tam go uwalnia

Wnioski

- Tworzywa biodegradowalne w perspektywie nadchodzących lat nie zastąpią w pełni tworzyw konwencjonalnych, ale mogą przyczynić się do ograniczenia ilości wytwarzanych odpadów,
- W niektórych dziedzinach wydają się nie mieć alternatywy. Takim zastosowaniem jest przykładowo medycyna, gdzie można je wykorzystać jako np. „transportery leków” w terapii celowanej,
- Podobnie są nie do zastąpienia przy produkcji żywności.

XXII Festiwal Nauki, Techniki i Sztuki w Łodzi

Łódź, 17 – 24 kwietnia 2023



- Zapraszamy na Festyn Naukowy
- Miejsce: Łódź, Rynek Manufaktury
- Kiedy: 22 i 23 kwietnia br. (sobota i niedziela), w godzinach 10 - 18.

Zdolny uczeń – świetny student

Dla uczniów szkół średnich posiadających pasję badawczą i/lub sprecyzowane zainteresowania naukowe.

- Pomagamy realizować pasje naukowe i poszerzać horyzonty za sprawą stałej współpracy z naszymi naukowcami. Współpraca opiera się o regularne spotkania indywidualne – osobiste i on-line na zasadzie mistrz-uczeń.
- Umożliwiamy udział w wybranych, prowadzonych na naszej uczelni zajęciach i badaniach, a także seminariach dla młodych badaczy.
- Udostępniamy zasoby Biblioteki Uniwersytetu Łódzkiego dla uczestników programu.

INFO: <https://www.uni.lodz.pl/ksztalcenie/projekty-edukacyjne/program-zdolny-uczen-swietny-student>

Dziękuję za uwagę!

