

De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 3

De ontwikkeling van de chemie
van 1945 tot het begin van de jaren tachtig

Redactie:
Ernst Homburg en Lodewijk Palm

Uitgegeven door Delft University Press in 2004
(Copyright 2004 by Delft University Press)

Met toestemming van IOS Press, Amsterdam
op de KNCV/CHG website geplaatst

Chemie in meervoud

Hoofdstuk 12

Ger Challa
Polymeren

(Oorspronkelijke pagina's: 231-241. Noten: 367-369)

12. Polymeren

Ger Challa

DE STAND VAN ZAKEN OMSTREEKS 1945

Vanaf 1930 had W.H. Carothers bij Du Pont systematisch allerlei polymeren gesynthetiseerd door een herhaling van bekende reacties van geschikte monomeren. Hiermee bevestigde hij de omstreeks 1920 door H. Staudinger gelanceerde gedachte van het bestaan van macromoleculen, die echter maar weinig geloof had gevonden bij fysisch-chemici. Zij hielden vast aan het idee van een compact fysisch aggregaat van ongebonden en onveranderde monomeren, de zogenaamde associatiecolloïden. Pas in 1953 ontving Staudinger de Nobelprijs voor de scheikunde.¹

De doorbraak van de chemie van macromoleculen of de polymeerchemie was niet te stuiten toen gedurende de Tweede Wereldoorlog grote behoefte ontstond aan nieuwe, lichte, sterke en goedkope materialen. Deze snelle ontwikkeling ging grotendeels aan Nederland voorbij, zodat we in 1945 een flinke achterstand hadden opgelopen.²

Drie personen hebben een hoofdrol gespeeld bij het inlopen van deze achterstand. Allereerst P.H. Hermans – directeur van het door AKU (Algemene Kunstzijde Unie) in Utrecht voor hem gestichte Instituut voor Cellulose-Onderzoek – die vanaf 1943 baanbrekend werk verrichtte aan cellulosegelen verkregen door aanzuren van opgeloste macromoleculen (natrium-cellulosexanthogenaat of viscose) en die zich na 1952 ging richten op volledig synthetische polymeren.³ Vervolgens R. Houwink, directeur-generaal van de Rubberstichting, die sterk ijverde voor een snelle oprichting van het Kunststoffen-Instituut TNO te Delft. Dit was een opmerkelijke stap voor iemand uit de klassieke natuurrubberwereld.⁴ Tenslotte A.J. Staverman, die vanaf 1947 leiding gaf aan het wetenschappelijk kunststofonderzoek bij TNO en van 1954 tot 1970 directeur was van het Centraal Laboratorium TNO, dat het fundamentele polymeeronderzoek herbergde.⁵

Uit het Instituut voor Cellulose-Onderzoek ontsproten de latere ‘polymeerhoogleraren’ J.J. Hermans, D. Heikens en G. Challa; uit TNO waren dit Staverman, H.R.K.N. Janeschitz-Kriegl, L.C.E. Struik en J. van Turnhout. Beide instituten vormden samen zo de bakermat van de polymeerwetenschap aan de universiteiten in Nederland. De verdere ontwikkeling in de te beschouwen periode zal hieronder aan de hand van enkele centrale thema’s worden beschreven. Het is onvermijdelijk dat daarbij soms vermeldenswaardige personen en onderwerpen buiten beschouwing moesten blijven.

BETERE CONTROLE VAN POLYMERISATIES

De Amerikaan P.J. Flory creëerde het raamwerk voor een macromoleculaire wetenschap. Dit werd allereerst vastgelegd in zijn fameuze leerboek *Principles of polymer chemistry* uit 1953 en vond erkenning door zijn Nobelprijs in 1974. Uitgaande van Flory's ideeën werd het spoedig duidelijk dat optimalisatie van polymeereigenschappen gerealiseerd moest kunnen worden door sturing van de polymerisatieprocessen. Polymerisatiekinetiek speelde daarom een centrale rol bij de ontwikkeling van nieuwe polymeren. Geschikte analysetechnieken waren daarbij onontbeerlijk.

Ziegler-Natta-polymerisatie

Een uiterst belangrijke ontdekking vormde de stereospecifieke polymerisaties door K. Ziegler en G. Natta in 1954-1955 (Nobelprijs 1963). Met heterogene katalysatoren op basis van vast titaantrichloride en trialkylaluminium werden eerst volledig onvertakt polyetheen (l-PE) en isotactisch polypropreen (it-PP) gesynthetiseerd. Later volgden nog allerlei andere tactische polymeren met een regelmatige positionering van substituenten langs de hoofdketens. Deze stereoregulariteit maakt een betere pakking van de ketens mogelijk en deze verhoogde kristalliniteit tot betere thermische en mechanische eigenschappen en daarmee tot nieuwe toepassingen in vergelijking met atactische polymeren.⁶ In Nederland hebben vooral Shell en Staatsmijnen (later DSM) hier veel aandacht aan besteed. Zij gingen op grote schaal onder andere l-PE, it-PP en polycis-1,4-isopreen (isopreenrubber) produceren.⁷ Wereldbekendheid kregen vooral P. Cossée en E.J. Arlman van het KSLA in 1960 met hun mechanisme voor de stereospecifieke monomeeraanleg bij Ziegler-Natta-polymerisatie.⁸ De activiteit en stereospecificiteit van dit type Ziegler-Natta-katalysatoren werden in de volgende jaren sterk verbeterd door de katalytische centra fijn te verdelen op een geschikte drager zoals $MgCl_2$. Hierdoor werd de lastige en kostbare verwijdering achteraf van katalysatorresten en atactisch polymeer overbodig.

Replicapolymerisatie

Een geheel andere wijze van sturing van een polymerisatie is de zogeheten replicapolymerisatie (Engels: 'template polymerisation') zoals voor het eerst geponeerd door C.H. Bamford in 1956. Het is in principe een simulatie van de eiwitsynthese uit aminozuren langs DNA als matrix. Vanaf 1973 hebben Challa en Y.Y. Tan aan de RU Groningen dit principe uitvoerig onderzocht en de juistheid bevestigd voor verschillende monomeer-matrix-combinaties. De meest opvallende resultaten werden verkregen bij de radicaalpolymerisatie van methylmethacrylaat (MMA) in oplossing langs isotactisch poly-MMA (it-PMMA). Behalve een vijfvoudige versnelling door onderdrukking van de terminatie van groeiende ketens langs de matrix werd een aanzienlijke stereoregulatie geconstateerd. Voordat de matrix volledig bezet raakte, vertoonde het bijgevormde PMMA een syndiotacticiteit van meer dan negentig procent en dat voor een gewone radicaalpolymerisatie die normaal gesproken atactisch PMMA zou opleveren! De drijvende kracht bleek de vorming van een stereocomplex van it-PMMA met syndiotactisch PMMA (st-PMMA), waarin een helix van it-PMMA stoichiometrisch omringd werd door een ruimere helix van st-PMMA tot een dubbele helix, net als bij DNA.⁹

'Levende'-polymerisatie

Een derde methode voor sturing van de polymeervorming werd in 1956 geïntroduceerd door M.M. Szwarc. Hij stelde vast dat bij anionische polymerisaties in niet-polaire aprotische media de carbanion-eindgroep en het tegenion zo'n intiem ionenpaar vormen dat deze eindgroep ongevoelig wordt voor terminatie en ketenoverdracht. Het klassieke voorbeeld is de anionische polymerisatie van styreen met butyllithium in tetrahydrofuraan. Indien de initiatie relatief snel is,

zullen alle ketens even lang groeien en worden dus even lang. Dergelijke monodisperse polystyreenmonsters werden overal ter wereld toegepast als standaard voor de calibratie van molecuulgewichtsbepalingen.

Veel belangrijker werd de toepassing waarbij de 'levende' ketens na verbruik van monomeer A vervolgens gevoed werden met monomeer B, zodat een di-blokcopolymeer poly-A-blok-B ontstond. De bekendste toepassing vormt het thermoplastisch elastomeer van styreen-butadiën-styreen tri-blokcopolymeer, de zogenoemde SBS-rubber. De polystyreenblokken zijn niet mengbaar met de elastische polybutadiënblokken. Ze gaan aggregeren tot microdomeinen die als fysische knooppunten fungeren in de rubbermatrix. Boven de glasovergangstemperatuur van polystyreen vallen de knooppunten uiteen en is de rubber als een niet-gecrosslinkte thermoplast te verwerken (of te recyclen!). In ons land heeft vooral Shell een belangrijke rol gespeeld met de ontwikkeling en grootschalige productie van de SBS-rubber Kraton vanaf 1965.¹⁰

Controle van de 'composition drift'

De gelijktijdige polymerisatie van meerdere monomeren met ongelijke reactiviteit wijkt in één aspect sterk af van homopolymerisatie, namelijk door de verschuiving die optreedt in de samenstelling van na elkaar gevormde copolymeerketens (de zogeheten 'composition drift'). Het totale eindproduct wordt dan een mengsel van copolymeren en voor het afleveren van een product met constante eigenschappen is het daarom nodig de 'composition drift' te onderdrukken of op z'n minst te beheersen. Het is in ons land vooral A.L. German aan de TH Eindhoven geweest die hiervoor vanaf 1965 een stevige basis legde door minutieus kinetisch onderzoek aan copolymerisaties, onder andere van etheen en vinylacetaat, later aanzienlijk uitgebreid in de richting van emulsiopolymerisaties. Dit waren als regel producttypen met toepassingen in coatings, lijmen en dergelijke. Voor de noodzakelijke polymeercharacterisering hebben German en C.A.M.G. Cramers bijgedragen tot perfectionering en uitbreiding van gelpermeatiechromatografie (GPC) en van andere technieken voor de scheiding en chemische analyse van copolymeerfracties in combinatie met NMR- en massaspectrometrie.

Getrapte polycondensaties

Du Pont en ICI hadden nylon-6.6 en polyetheentereftalaat (PET) reeds enkele jaren eerder geïntroduceerd als grondstoffen voor de kunstvezelproductie toen in ons land ook AKU de overstap maakte naar de volledig synthetische vezels. Ter ondersteuning van die stap werd op het Instituut voor Cellulose-Onderzoek te Utrecht vanaf 1952 uitvoerig mechanistisch en kinetisch onderzoek verricht aan de ringopeningspolymerisatie van caprolactam tot nylon-6 en aan de omesteringspolycondensatie van PET.¹¹

Uit het laatste onderzoek volgde direct dat het moeilijk zou zijn zeer hoogmoleculair PET te maken omdat de polycondensatie-evenwichtsconstante slechts 1,2 bedroeg. Toen AKU in de jaren zestig PET niet alleen in de vorm van georiënteerde vezels en films maar ook als thermoplastische kunststof wilde toepassen, bleek het voor de gewenste mechanische eigenschappen nodig het molecuulgewicht verder te verhogen. Via een niet voor mogelijk gehouden na-condensatie van PET-granulaat in de vaste fase werd dit gerealiseerd. In 1966 bracht AKU als eerste onderneming de thermoplastische polyesterkunststof 'Arnite' op de markt. Dit zou later onder andere leiden tot de productie van de succesvolle PET-fles.

Bij polyamiden deed zich de omgekeerde situatie voor. Carothers was het bij Du Pont gelukt allerlei nylon-types van goede kwaliteit te bereiden, maar de productie van nylon-4.6 uit 1,4-butaandiamine en adipinezuur lukte niet goed. De evenwichtsconstante voor polyamidevorming is juist zeer groot en de resulterende zeer lange ketens, alsmede het hoge smeltpunt (295 °C), vereisten een te hoge reactietemperatuur, met thermische degradatie als onvermijdelijk gevolg.

In de jaren zeventig heeft R.J. Gaymans aan de TH Twente een oplossing gevonden door de polycondensatie in twee trappen uit te voeren bij lagere temperaturen.¹² Eerst werd een oligomeer nylon-4.6 gemaakt in een gesloten systeem, tot zich een evenwicht met het vrijkomende water had ingesteld. Daarna werd het oligomeer doorgecondenseerd in een open systeem onder lage stoomdruk, waardoor de polymerisatiegraad in de hand kon worden gehouden. Deze vinding werd spoedig daarna opgepikt door DSM en verder ontwikkeld tot de kunststof Stanyl, dat later een succesvol product zou worden.¹³

STRUCTURELE POLYMEREN

Het gedrag en de toepassingen van zogeheten ‘structurele polymeren’ worden voornamelijk bepaald door de mechanische en thermische eigenschappen van de componenten, alsmede door de fysische textuur. Sprekende voorbeelden van het laatste zijn polymeermengsels, membranen en sterke vezels, die hieronder apart besproken worden.

Fysische grondslagen

De basiskennis voor mechanisch en thermisch gedrag van amorfe polymeren is in ons land in de jaren vijftig vooral opgebouwd bij het Kunststoffen-Instituut TNO. De eigenschappen van polymeren vertonen een sterke tijdsafhankelijkheid en werden fraai beschreven met de theorie van de lineaire visco-elastischeiteit. Het zijn vooral Staverman en F.R. Schwarzl geweest die tot deze theorie hebben bijgedragen.¹⁴ Daarnaast trachtte J. Heijboer een verband te leggen met de chemische structuur van polymeren, in het bijzonder met bewegingen in en langs de moleculaire ketens. Dit verband werd later door D.W. van Krevelen, die vanaf 1948 leider van de research op het Centraal Laboratorium van Staatsmijnen was en vanaf 1959 researchdirecteur bij AKU (en daarnaast vanaf 1952 buitengewoon hoogleraar aan de TH Delft), verder en algemener uitgewerkt in de vorm van de additie van groepsbijdragen tot polymeereigenschappen.¹⁵ Zijn hierop gebaseerde boek *Properties of polymers* verscheen in 1972 en zou uitgroeien tot een wereldwijd gewaardeerd standaardwerk.¹⁶

Aan de tijdsafhankelijkheid van polymeereigenschappen werd later door Struik, opvolger van Staverman bij TNO en later bovendien buitengewoon hoogleraar aan de TH Twente, een belangrijke praktische uitbreiding gegeven door onderzoek naar de fysische veroudering van kunststoffen.¹⁷ Een interessant aspect betrof het reversibele gedrag van deze veroudering. Door verwarming boven de glasovergangstemperatuur of door deformatie, kon de veroudering teniet gedaan worden en keerde de oorspronkelijke textuur weer terug met hetzelfde vrije volume tussen de polymeerketens.

Eveneens in Delft, maar dan aan de TH heeft W. Prins gewerkt aan de uitwerking van de statistische thermodynamica van rubberelastischeiteit en de experimentele en theoretische beschrijving van de swelling van netwerken. Ook J.J. Hermans droeg tot zijn vertrek naar de Verenigde Staten in 1958 te Leiden veel bij tot de theoretische aspecten hiervan. Prins maakte vanaf 1961 een veelbelovende start en het was voor Nederland en Delft een dubbel verlies toen hij in 1968 J.J. Hermans volgde naar de Verenigde Staten. Slechts zes jaar later verongelukte hij daar op jammerlijke wijze.

Het gebied van de rubbers kreeg later een belangrijke nieuwe dimensie door de ontdekking van de thermoplastische elastomeren, met fysische in plaats van chemische crosslinks, zoals hierboven kort werd aangestipt toen er in de paragraaf over ‘levende polymerisatie’ van fysische knooppunten sprake was.

Polymeermengsels

In de jaren zestig groeide het besef dat menging van polymeren zou kunnen leiden tot materialen met betere of nieuwe eigenschappen, zoals dat bijvoorbeeld reeds lang bekend was voor metaalalliages. De statistische thermodynamica van zulke polymeermengsels werd vanaf 1967 kwantitatief uitgewerkt door R. Koningsveld bij DSM. Zoals te verwachten was, is de mengentropie in macromoleculaire systemen zo klein dat volledige mengbaarheid van polymeren in de regel niet mogelijk is. Een uitzondering op deze regel vormde het homogene mengsel van polystyreen (PS) met poly-2,6-dimethyl-1,4-phenyleen-ether (PPE). PPE was omstreeks 1960 door A.S. Hay bij General Electric ontdekt via de door hem ontwikkelde oxidatieve koppelingspolymerisatie van 2,6-dimethylfenol met koper-aminecomplexen als katalysator. Bij de Centrale Research van AKU had J. Bussink in korte tijd zoveel kennis vergaard op dit gebied, dat General Electric toenadering tot AKU zocht. Beide bedrijven richtten vervolgens de joint-venture Polychemie op.¹⁸ Hoewel AKU spoedig afhaakte, besloot General Electric toch in Nederland te blijven en stichtte in Bergen op Zoom een nieuw complex voor General Electric Plastics, waar Bussink een belangrijke voortrekkersrol ging vervullen.

Het homogene mengsel van PS-PPE werd in 1966 onder de naam Noryl als 'engineering plastic' op de markt gebracht. De verwerking van puur PPE zou vanwege de zeer hoge glasovergangstemperatuur van 210 °C bij een zodanig hoge smelttemperatuur moeten geschieden dat thermische afbraak onvermijdelijk zou zijn. Door de toevoeging van PS met een glasovergangstemperatuur van 90 °C kon de verwerkingstemperatuur voldoende worden verlaagd. Na het succes met Noryl werd een hele reeks andere, meestal heterogene, polymeermengsels ontwikkeld op basis van bijvoorbeeld polycarbonaat, polybuteentereftalaat, nylon en PET. Een prachtig centrum voor 'engineering plastics' ontstond.¹⁹

In partieel gemengde, dus heterogene, polymeersystemen speelde het grensvlak tussen de afzonderlijke fasen lange tijd een onduidelijke rol in het mechanisch gedrag. Ditzelfde geldt in het algemeen voor composietmaterialen. Het is vooral Heikens aan de TH Eindhoven geweest die vanaf 1963 baanbrekend werk heeft verricht aan het breukgedrag van dergelijke composieten en daarbij de grote invloed van de dispersiegraad op scheurvorming ('crazing') vaststelde. Hij kon dit verklaren vanuit de breukmechanica. De soms gewenste adhesie aan het grensvlak van polymeersystemen vormde voor J.M.H.M. Scheutjens en G.J. Fleer aan de Landbouwhogeschool Wageningen eind jaren zeventig aanleiding tot een intensieve statistisch-thermodynamische studie van het gedrag van polymeerketens aan grensvlakken. Dit leidde tot de later alom geprezen Scheutjens-Fleer-theorie, met tal van interessante toepassingen bij hechting, adsorptie, bevochtiging en dergelijke.²⁰

Behalve mechanische technieken en theoretische beschouwingen vormden vooral thermische analyse en elektronenmicroscopie de essentiële methoden bij het onderzoek aan polymeermengsels.

Membranen

In de jaren zestig beschreven J.J. van Aartsen en C.A. Smolders van de Centrale Research van AKU de spinodale ontmenging in polymeersystemen. In combinatie met de hiervoor reeds vermelde thermodynamica van polymeermengsels van Koningsveld ontstond een goed uitgangspunt voor de ontwikkeling van poreuze materialen via fasescheiding. Hierin raakte AKU geïnteresseerd en zo werd Smolders, in 1961 gepromoveerd bij J.Th.G. Overbeek, betrokken bij het bij AKU lopende kunstleerproject.²¹ In 1969 ging hij over naar de TH Twente, waar hij later een sterke, productieve en wereldbekende membraanresearchgroep opbouwde.²² De voor verschillende toepassingen (filtratie, scheiding of zuivering) gewenste porositeit, stevigheid, asymmetrie, polariteit en hydrofiliciteit werden, mede in samenwerking met Wafilin en TNO, gerealiseerd. Met name moet de vorming worden genoemd van asymmetrische membranen,

met poreuze onderlaag en dichte toplaag, via ontmenging in polymeer-oplosmiddel-‘niet-oplosmiddel’-systemen. Zeer uitvoerige en fundamentele onderzoeken van de hierbij optredende fasediagrammen stelden Smolders en zijn medewerkers in staat dergelijke membranen op basis van één polymeer te construeren. Voor gas- en vloeistofscheiding door verschillen in doorlaatbaarheid van de toplaag, of door verschillen in dampspanning (pervaporatie) op de toplaag zijn deze systemen van belang gebleken.²³

Staverman deed reeds bij TNO in Delft en later ook op de RU Leiden theoretisch en fundamenteel onderzoek op het gebied van membraanpermeatie, onder andere op basis van irreversibele thermodynamica. In het geval van niet-ideale scheiding werd de selectiviteit van een membraan voor een opgeloste stof weergegeven door de zogeheten reflectiecoëfficiënt, ook wel Staverman-coëfficiënt genoemd.²⁴

Zowel theoretisch als praktisch werd er dus in ruime mate aandacht besteed aan membraanprocessen. Bekende toepassingen waren ontzouting van zeewater en kunstnierdialyse. Een interessante toekomstige ontwikkeling leken in deze periode membraanreactoren, waarin een reactief membraan chemische reactie en scheiding direct aan elkaar koppelt. We betreden dan echter het gebied van de functionele polymeren.

Sterke vezels

Nederland kreeg al vroeg een grote internationale bekendheid op het gebied van natuurlijke en synthetische vezels. De kiem hiervoor vormde het Instituut voor Cellulose-Onderzoek van AKU te Utrecht, dat van 1943 tot 1963 onder leiding van P.H. Hermans stond. In het begin was vooral de rayon-vezel van geregenereerde cellulose het object van studie, zoals blijkt uit het toenmalige standaardwerk *Physics and chemistry of cellulose fibres* van P.H. Hermans.²⁵ In de jaren vijftig introduceerde Heikens, na zijn promotie in 1952 bij J.J. Hermans aan de RU Groningen, op het Instituut het gebruik van kleine-hoek-röntgenverstrooiing (SAXS) voor het structuuronderzoek aan vezels en stelde onder andere vast dat droge cellulosevezels veel kleine holten bevatten. Deze ervaring zou Heikens later goed van pas komen bij het hierboven reeds beschreven onderzoek van polymeermengsels en composieten aan de TH Eindhoven.

Na 1953 verlegden P.H. Hermans en zijn team de aandacht naar de volledig synthetische polymeren, nylon-6 en PET, en de daaruit gevormde vezels, die sterker waren dan cellulosevezels. Daarbij werd opnieuw röntgenografisch onderzoek verricht.

In het begin van de jaren zestig begon ook bij AKU de wens te leven om onderzoek te doen naar de mogelijkheden van volledig-aromatische polyesters en polyamiden voor de productie van nog sterkere vezels met technische toepassingen in plaats van het gebruik in textiel. Het doel was om een optimale oriëntatie van polymeerketens in de lengterichting van de vezels te bewerkstelligen en dit leek het beste te realiseren met zeer stijve ketens. De keus viel bij AKU tenslotte op een volledig aromatisch polyamide, poly-p-fenyleentereftalamide, te bereiden door reactie van fenyleendiamine met tereftaalzuurdichloride. De grote stijfheid van de ketens gaf echter aanleiding tot een zeer slechte oplosbaarheid (want een geringe conformatie-entropiewinst bij oplossen). Eerst werd zwavelzuur als oplosmiddel genomen, later een mengsel van hexamethylfosfortriamide en N-methylpyrrolidon, maar het was tenslotte L. Vollbracht van de Centrale Research in Arnhem, die ontdekte dat een mengsel van N-methylpyrrolidon en calciumchloride een uitstekend medium is voor de bereiding en verwerking van dit polymeer.²⁶ De stijve ketens richtten zich spontaan in de oplossing (vloeibaar-kristallijn gedrag) en dit gaf enerzijds aanleiding tot een verlaagde viscositeit en anderzijds tot een optimale oriëntatie in de uiteindelijke vezels. Het succesvolle oplosmiddelsysteem zou een beslissende rol spelen in de jarenlange octrooistrijd met Du Pont, waardoor Twaron van Akzo zich in de jaren zeventig een gelijkwaardige positie kon verwerven naast Kevlar van Du Pont.

Onafhankelijk hiervan kwam er, naar aanleiding van de in 1963 bij toeval gedane



Figuur 12.1: Ter gelegenheid van de 70ste verjaardag van de Amerikaanse polymeerchemicus H.F. Mark in 1965, stuurde de researchleiding van de AKU hem deze felicitatiefoto. Zittend van links naar rechts: H.L. Bredée, P.H. Hermans, R. Levison en D.W. van Krevelen. Staand: G. Challa, E.H. Boasson, O.E. van Lohuizen en D. Vermaas.

ontdekking dat PE-vezels zich spontaan vormen wanneer een zwak onderkoelde oplossing geroerd wordt, op het Centraal Laboratorium van Staatsmijnen een geheel andere ontwikkeling op gang die ook tot een sterke vezel zou leiden. A.J. Pennings heeft deze zogenoemde hydrodynamisch-geïnduceerde kristallisatie daarna diepgaand onderzocht en met veel succes verder ontwikkeld, vooral ook na zijn overgang in 1971 naar de RU Groningen.²⁷ De eerste vezels vertoonden een niet eerder waargenomen morfologie: een lange centrale draad van perfect gestrekte ketens op regelmatige afstand omgeven door schijfjes van gevouwen ketens (saté-structuur). Deze gevouwen-keten-kristallisatie van polymeren in éénkristallen was in 1957 ontdekt door A. Keller en E.W. Fischer voor niet-stijve ketens vanuit verdunde oplossing. Het was nu zaak deze wijze van kristalliseren juist te voorkomen! Door optimalisatie van de gemiddelde ketenlengte van l-PE, aard van het oplosmiddel, polymeerconcentratie, temperatuur en snelheid van het spinnen en het verstrekken van de draad, lukte het Pennings en zijn medewerkers in 1976 om continu volledig gladde vezels te produceren met een ongekennde treksterkte van 7 GPa (giga-Pascal).²⁸ Deze waarde is vergelijkbaar met die van Twaron en enkele malen groter dan die van staal, terwijl het soortelijk gewicht van PE toch bijna tien maal zo laag is als dat van staal. Bij DSM hebben P. Smith en P.J. Lemstra in 1978 de zogenoemde gelspin-techniek toegepast,

waarbij zeer hoogmoleculair-PE eerst wordt opgelost in een hoogkokend oplosmiddel, waardoor betere ontwarring van de ketens kan plaatsvinden en de gesponnen geldraad na drogen nog sneller en verder verstrekt kan worden. DSM is de productie van deze supersterke vezel enkele jaren later gestart en verkoopt deze onder de naam Dyneema. Met Twaron en Dyneema toonde Nederland aan dat het nog steeds een leidende rol speelde op het terrein van kunststofvezels. Het is opvallend dat dit zowel met zeer stijve als met zeer soepele polymeerketens lukte.

FUNCTIONELE POLYMEREN

In de jaren zestig werd een begin gemaakt met het systematisch ontwikkelen van polymeren als dragers van een bepaalde functionaliteit. Zo ontstond naast de normale structurele polymeren, vooral interessant vanwege hun thermische en mechanische eigenschappen, het nieuwe gebied van de 'functionele polymeren'. Weliswaar bleven structurele polymeren wat betreft de praktische toepassing verreweg de belangrijkste categorie, maar er zijn toch fraaie ontwikkelingen te melden over functionele polymeren, bijvoorbeeld ten aanzien van polymeergebonden reagentia en katalysatoren, biomedische polymeren, geleidende polymeren, en fotoactieve polymeren.

Reactieve polymeren

Ionenwisselaars op basis van gecrosslinkt PS met sulfonzure groepen of quaternaire ammoniumgroepen werden reeds vele jaren toegepast bij de waterzuivering. Direct na de Tweede Wereldoorlog heeft Overbeek aan de RU Utrecht in sterke mate bijgedragen tot de acceptatie van het idee dat de hydrofiele colloïden in feite geladen macromoleculen à la Staudinger zijn. J.J. Hermans verrichtte vanaf 1946 aan de RU Groningen en vervolgens na 1953 aan de RU Leiden baanbrekend fundamenteel onderzoek aan het gedrag van polymeeroplossingen en in het bijzonder aan poly-elektrolyten in waterige oplossingen.²⁹ Na diens betreurd vroegtijdig vertrek naar de Verenigde Staten is dit met veel succes in Leiden voortgezet door M. Mandel en T.J. Odijk. Zij bestudeerden vooral statistische mechanica, rheologie en conformatie-statistiek als functie van de ionisatiegraad van de ijle polymeerkluwens. Het gebruik van de chemische functionaliteit van deze ketens kwam als regel niet aan de orde.

De situatie veranderde na de ontdekking van de vaste-fase-peptidesynthese door L. Mandelkern. Hierbij werd een onoplosbaar PS-netwerk, voorzien van reactieve groepen, gebruikt om peptideketens op te bouwen, waarbij de ketens met één uiteinde gebonden bleven aan het netwerk en zo simpel gezuiverd en geïsoleerd konden worden.

In Nederland is het idee om polymeren te gebruiken voor de vorming van katalysatoren (in plaats van katalysatoren voor de bereiding van polymeren) in het midden van de jaren zeventig opgepakt door Challa en zijn groep aan de RU Groningen.³⁰ Met amineliganden aan polymeerketens gebonden kopercomplexen gaven onder andere bij oxidatieve koppelingsreacties grotere katalytische activiteit en stabiliteit door een zogeheten 'polydentaateffect'. Vervolgens werden dergelijke ketens met hun uiteinden gebonden aan filtreerbare glasbolletjes en konden zo eenvoudig teruggewonnen worden. Doordat de geënte ketens vrij doorspoelbare kluwens bleven, was hier sprake van geïmmobiliseerde homogene katalyse. Dit idee zou later ook toegepast worden op polymeergebonden co-enzymmodellen. Enkele jaren later werd door German aan de TH Eindhoven een onderzoek gestart, waarbij polymere amineliganden voor cobaltfthalocyanine getest werden bij de voor de olie-industrie belangrijke katalyse van thioloxidatie. Ook hier werden interessante polydentaateffecten gerapporteerd zoals betere stabiliteit en activiteit, mogelijk doordat dimerisatie tot inactieve cobaltcomplexen werd verhinderd.

Biomedische polymeren

In 1946 promoveerde W.J. Kolff aan de RU Groningen op een proefschrift getiteld *De kunstmatige nier*. Voor de hemodialyse had hij een cellofaanfilm van geregenereerde cellulose gebruikt. Vreemd genoeg ondervond hij in Nederland weinig steun en interesse voor de door hem ontwikkelde en goed bruikbaar gebleken kunstnier. Daarom vertrok hij in 1950 naar de Verenigde Staten, waar hij in Salt Lake City een wereldnaam opbouwde op het gebied van kunstorganen op basis van biomedische polymeren. Zijn kunstnier werd wereldwijd verkocht. Aan de ontwikkeling van het moderne kunsthart leverde hij eveneens essentiële bijdragen.³¹

Aan de TH Twente vormde J. Schuijjer, afkomstig van het Centraal Laboratorium van de Staatsmijnen, in de jaren zestig een kleine groep die zich bezig hield met fysisch-chemische karakterisering van polymeren. De noodzakelijke verbreding kwam tot stand door het aantrekken van A. Bantjes, die zich bij Du Pont de organische chemie van polymeren had eigen gemaakt. Enige jaren later volgde J. Feijen, eveneens een organisch-chemicus, met polymeerkennis opgedaan tijdens een bijvakstudie aan de RU Groningen. Zij raakten geïnteresseerd in respectievelijk medische en farmaceutische toepassingen van polymeren en bouwden in de jaren zeventig een sterke en wereldbekende researchgroep 'Biomaterialen' op. Centrale thema's in het onderzoek aan biomedische polymeren waren bloed- en weefselcompatibiliteit en biodegradatie van speciale copolymeren. In het bijzonder kan het onderzoek worden vermeld naar de onderdrukking van bloedstolling tegen polymeeroppervlakken, zoals kunstaderwanden, door bloedstollingsremmende heparine-achtige groepen aan die oppervlakken te bevestigen.

Bij Feijen stonden farmaceutische toepassingen centraal, zoals vooral de gereguleerde geneesmiddelafgifte via polymeermembranen om microcapsules, of vanuit polymeerdomeinen na lokale hydrolytische of thermische degradatie van die domeinen. Ook in deze gevallen werden uiteraard slechts biocompatibele (co)polymeren in beschouwing genomen, zoals alifatische polyesters en polyamiden. Het uiteindelijke doel was doelgerichte afgifte van farmaca, waarbij de polymere drager voor het transport naar de te behandelen plaats in het lichaam zorg draagt.

Geleidende polymeren

Kunststoffen stonden vanouds bekend als goede isolatoren en met name Philips paste – onder de technische leiding van de reeds genoemde Houwink – al vanaf 1925 een fenol-formaldehyde-hars, Philite, als zodanig toe. Vele andere kunststoffen volgden. Ze werden toegepast als isolator, als behuizing van apparatuur, of als geluidsdrager.³² Op de isolerende eigenschappen van polymeren berustte ook de door Van Turnhout en zijn medewerkers bij TNO door corona-oplading verkregen stabiele elektreten die onder de naam Filtrete veel als luchtfilters worden toegepast.³³

Daarnaast was het al wel bekend dat iongeleiding kan optreden in met zouten gedoteerde polymeersystemen, bijvoorbeeld bij Li-zouten in polyethyleenoxide, maar de echte doorbraak vond plaats in 1977 toen A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid en H. Shirakawa een artikel publiceerden waarin beschreven werd hoe de elektrische geleiding van polyacetyleen tien miljoen maal verbeterd kon worden door oxidatie met jodiumdamp (Nobelprijs 2000).³⁴ Hiermee was een aanzet gegeven tot een wereldwijde activiteit op het gebied van intrinsiek geleidende polymeren. Het was immers uitdagend en veelbelovend om metaalachtige geleiders te baseren op goedkope en eenvoudig vorm te geven kunststoffen.

Het lag voor de hand dat in Nederland opnieuw Philips het voortouw zou nemen. Met name E.E. Havinga van het Natuurkundig Laboratorium liet zien hoe andere geconjugeerde polymeren dan het nogal instabiele polyacetyleen geschikt te maken waren voor verwerking tot geleidende kunststoffen. Vooral gesubstitueerde polythiofenen en polyfenyleenvinyleen zouden veelbelovend

worden. Ook elektro-optische en foto-elektrische eigenschappen kwamen toen aan de orde.³⁵

HET NEDERLANDSE NETWERK IN DE PERIODE 1945-1980

De voorafgaande paragrafen hebben laten zien hoe vanuit een bescheiden begin bij AKU (Instituut voor Cellulose-Onderzoek, P.H. Hermans) en TNO (Staverman) de polymeerwetenschap in Nederland na 1945 tot grote bloei kwam. Zowel op theoretisch gebied als op het terrein van toepassingen werden bijdragen geleverd die internationaal de aandacht trokken. Naast deze vroege centra kwam polymeeronderzoek met name van de grond op het Centraal Laboratorium van DSM (Van Krevelen), bij Shell (zowel op het KSLA, als op het Koninklijke/Shell Plastics Laboratorium in Delft), bij General Electric en bij Dow Chemical. Verwant aan de oudere centra bleven daarnaast belangrijk de Centrale Research van AKU, later Akzo, in Arhem (Van Krevelen), waarheen in de jaren zestig ook de onderzoeksgroep van het Instituut voor Cellulose-Onderzoek was verplaatst, en het Centrale Laboratorium van de Nijverheidsorganisatie TNO.



Figuur 12.2: Naast AKU startte ook de grote Amerikaanse chemie-gigant Du Pont een vezelfabriek in Nederland. Op 18 april 1962 werd deze fabriek voor de productie van de polyacrylvezel 'Orlon' feestelijk geopend door Z.K.H. Prins Bernhard. Net als elders werden er regelmatig kwaliteitsinspecties uitgevoerd van het product. Op deze geposeerde foto 'inspecteert' voorman M. Valstar een partij Orlon-eindproduct (zie CW 58 (1962), 273-276).

Naast de genoemde grote polymeerproducenten kende ons land ook een polymeerverwerkende industrie die uit honderden bedrijven bestond.³⁶ De drie belangrijkste bedrijven waren Philips, Vredestein – het grootste bedrijf in de rubbersector,³⁷ waar Houwink had gewerkt voordat hij in 1925 door Philips werd aangetrokken – en Wavin, dat in 1955 was opgericht door onder andere de Waterleiding Maatschappij Overijssel. Het laatstgenoemde bedrijf, waarin Shell vanaf 1962 deelnam, verwerkte PVC, dat door Shell werd geleverd, tot buizen.³⁸

Vanuit deze brede industriële voedingsbodem kwam de polymeerwetenschap ook aan de universiteiten tot bloei. De oudste centra waren de TH Delft, de RU Groningen en de RU Leiden. Korte tijd later volgden de Technische Hogescholen in Eindhoven en Twente.

Aangezien bijna alle toonaangevende universitaire polymeerchemici binnen de industrie of bij TNO hadden gewerkt, waren er op dit terrein over het algemeen uitstekende contacten tussen industrie en universiteit. Ook tussen de universitaire wetenschappers onderling was er samenwerking. Reeds in 1947 richtte J.J. Hermans met onder andere Staverman, L.J. Oosterhoff en Overbeek een besloten theoretische discussieclub op, die vele jaren fundamentele problemen in de polymeerwetenschap aan de orde bleef stellen.

Staverman (RUL) en Prins (THD) vormden in 1967 een initiatiefcomité ter voorbereiding van de stichting van een Sectie Macromoleculen binnen de KNCV. In dit comité zaten ook Arlman (Shell), Challa (RUG), Heijboer (TNO) en Koningsveld (Staatsmijnen). Vanuit het veld verkreeg men zoveel adhesie dat de Algemene Vergadering van de KNCV op 20 december 1967 met ruime meerderheid besloot tot oprichting van die Sectie, die met succes velen werkzaam binnen de polymeerchemie en -technologie wist te verenigen. Bestuursleden werden gerekruteerd uit de industrie, TNO en de universiteiten, zodat een brede vertegenwoordiging gewaarborgd bleef en een waarlijk nationaal netwerk ontstond.³⁹

In 1970 vormde het in Leiden gehouden [IUPAC] International Symposium on Macromolecules een hoogtepunt voor polymeerchemisch Nederland. Het waren vooral Staverman en Mandel, gesteund door collega's uit Leiden en van elders, die hiermee goodwill kweekten voor ons land bij de internationale macromoleculaire gemeenschap.⁴⁰

Staverman en Challa begonnen in 1971 te ijveren voor een Werkgemeenschap Macromoleculen binnen de SON. Het SON-bestuur was niet direct enthousiast en stond pas in 1973 toe dat er een officiële Studiegroep zou worden opgericht, overigens zonder enige financiële steun. De jaarlijkse tweedaagse bijeenkomsten in Lunteren toonden echter duidelijk aan dat het universitaire onderzoek wél voldoende samenhang en wetenschappelijk niveau bezat. Eerst in 1979 volgde de zo vurig verlangde erkenning en was de SON-Werkgemeenschap een feit. De personele en materiële steun die het polymerenonderzoek in de daaropvolgende jaren via SON verkreeg, is van grote betekenis geweest voor de voorspoedige ontwikkeling van dit wetenschapsgebied in ons land.⁴¹

Na de hier beschouwde periode zou in 1986 een nog breder platform tot stand komen, namelijk de Stichting Polymeer Technologie Nederland (PTN). Hierin werden ook bedrijven opgenomen, alsmede niet-chemische polymeeractiviteiten. Vooral Schuijjer en Lemstra verdienen lof voor hun grote inzet voor PTN.

Noten

HOOFDSTUK 12: POLYMEERCHEMIE

¹ Voor de geschiedenis van de (vroeg) polymeerchemie en kunststofindustrie, zie bijv.: H. Morawetz, *Polymers: The origins and growth of a science* (New York 1985); T. Frieling, 'Voorgeschiedenis van kunststoffen', in: H.M. Brüggemann (red.), *Kunststoffen 1986: terugblik en toekomst* (Delft 1986), 12-14; U. Tschimmel, *Die Zehntausend-Dollar Idee. Kunststoff-Geschichte vom Zelluloid zum Superchip* (Dusseldorf 1989); Y. Furukawa, *Inventing polymer science: Staudinger, Carothers, and the emergence of macromolecular chemistry* (Philadelphia 1998); Y. Furukawa, 'Polymer science: From organic chemistry to an interdisciplinary science', in: C. Reinhardt (red.), *Chemical sciences in the 20th century: Bridging boundaries* (Weinheim 2001), 228-245; R.W. Cahn, *The coming of materials science* (Amsterdam 2001), 35-41, 307-339.

² Brüggemann (red.), *Kunststoffen 1986*, 15-21; F. van der Most, E. Homburg, P. Hooghoff en A. van Selm, 'Nieuwe synthetische producten: plastics en wasmiddelen na de Tweede Wereldoorlog', in: J.W. Schot e.a. (red.), *Techniek in Nederland in de twintigste eeuw*, deel 2 (Zutphen 2000), 358-375, aldaar 360-364.

³ H.A.M. Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2: De ontwikkeling van chemie en chemische technologie, 1900-1950* (Delft 1997), 182-185; G. Challa en D. Heikens, 'Bij het afscheid van Dr. Ir. P.H. Hermans', *Chemisch Weekblad* 59 (1963), 177-179; D. Heikens en G. Challa, 'In memoriam Dr. Ir. P.H. Hermans (1898-1979)', *Chemisch Weekblad* (6 april 1979).

- ⁴ Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland* 2, 184, 201-202; *Kunststof en Rubber* 50 (12) (dec. 1997), 112.
- ⁵ A.J. Staverman, 'Het macromolecuul vóór 1946', in: Brüggemann (red.), *Kunststoffen 1986*, 15-17; A.J. Staverman, 'Memoires', in: *Werken aan scheikunde. 24 memoires van hen die de Nederlandse chemie deze eeuw groot hebben gemaakt* (Delft 1993), 173-183; *Liber amicorum A. J. Staverman, hoogleraar in de fysische chemie aan de Rijksuniversiteit te Leiden 1957-1981* (RU Leiden 1981); J.A.M. Smit, 'In memoriam prof. dr. A.J. Staverman (27 juni 1911 – 13 augustus 1993),' *Chemisch Weekblad* (9 sept. 1993).
- ⁶ F.M. McMillan, *The chain straighteners. Fruitful innovation: the discovery of linear and stereoregular synthetic polymers* (Londen 1979); H. Martin, *Polymere und Patente: Karl Ziegler, das Team 1953-1998. Zur wirtschaftlichen Verwertung akademischer Forschung* (Weinheim 2002); Brüggemann (red.), *Kunststoffen 1986*, 22-33.
- ⁷ T. van Helvoort, 'Staatsmijnen gaat polymeriseren, 1955-1970', in: H. Lintsen (red.), *Research tussen vetkool en zoetstof. Zestig jaar DSM Research 1940-2000* (Zutphen 2000), 44-59; *Shell Nederland Chemie 25 jaar* (= extra editie van *Onder de vlam*, 2 september 1974).
- ⁸ K.Vrieze, 'Piet Cossée: polymeriseren met titaan', in: H. van Bekkum en J. Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken. Uitvindere en uitvindingen in de eeuw na Van 't Hoff* (Amsterdam 2001), 48-49.
- ⁹ G. Challa, 'Veel meer polymeer', in: *Werken aan scheikunde*, 465-482, aldaar 471-474.
- ¹⁰ *Shell Nederland Chemie 25 jaar*.
- ¹¹ Challa en Heikens, 'Bij het afscheid van Dr. Ir. P.H. Hermans'; Challa, 'Veel meer polymeer', 467-471.
- ¹² J. Schuijjer, 'Van nylonkous tot gsm', in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 92-93; S. Zeldenrust, *Ambiguity, choice and control in research*, proefschrift Universiteit van Amsterdam, 18 januari 1989, 77-100.
- ¹³ Lintsen (red.), *Research tussen vetkool en zoetstof*, 111, 126, 130.
- ¹⁴ A.J. Staverman en F. Schwarzl, in: H.A. Stuart (red.), *Die Physik der Hochpolymeren*, deel 4 (Berlin 1956), hoofdstukken 1-3.
- ¹⁵ D.W. van Krevelen, 'Vijftig jaar activiteit in de Chemische Technologie', in: *Werken aan scheikunde*, 243-263, aldaar 257-263; J.A. Moulijn en H. van Bekkum, 'De alleskunner. Van Krevelen: recordhouder chemische vernoemingen', in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 46-47; W. Mijs, 'In memoriam Prof. Dr. D.W. van Krevelen (1914-2001)', *Chemisch2Weekblad*, 17 november 2001.
- ¹⁶ D.W. van Krevelen, m.m.v. P.J. Hoftyzer, *Properties of polymers: correlations with chemical structure* (Amsterdam 1972); 2e druk onder de titel: *Properties of polymers: their estimation and correlation with chemical structure* (Amsterdam 1976); 3e druk onder de titel: *Properties of polymers: their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions* (Amsterdam 1990).
- ¹⁷ Brüggemann (red.), *Kunststoffen 1986*, 197-210, 272-284; L.C.E. Struik, *Physical aging in amorphous polymers and other materials*, proefschrift TH Delft 1977 (ook handelseditie: Amsterdam, 1978).
- ¹⁸ Van Krevelen, 'Vijftig jaar activiteit in de Chemische Technologie', 259; J.T. Coe, *Unlikely victory: How General Electric succeeded in the chemical industry* (New York 2000), 87, 94, 166.
- ¹⁹ Coe, *Unlikely victory*, 94, 131, 137, 139, 141, 174, 176.
- ²⁰ Zie ook: hoofdstuk 9: Herman J.C. Berendsen, 'Fysische chemie'.
- ²¹ Over dat kunstleerproject, zie: J.C.F. Kessler, 'Akzo: synthetisch leer', *Wetenschap & Samenleving* 74/4 (april 1974), 22-25; J.J.M. Mulderink, 'Synthetische schoenen', in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 70-71.
- ²² Th. van den Boomgaard (red.), *Book of abstracts: International symposium on progress in membrane science and technology, June 25-28, 1991, University of Twente, Enschede, The Netherlands* (Enschede 1991); C.A. Smolders, *Membranonderzoek: fascinerend en florerend*, afscheidscollege Enschede, Universiteit Twente, 1991.
- ²³ J.H.M. Albers en C.A. Smolders, 'Membranen voor gasscheiding', in: Brüggemann (red.), *Kunststoffen 1986*, 329-336.
- ²⁴ Staverman, 'Memoires', 180-181; Smit, 'In memoriam prof. dr. A.J. Staverman'. Zie ook hoofdstuk 9: Berendsen, 'Fysische chemie'.
- ²⁵ P.H. Hermans, *Physics and chemistry of cellulose fibres, with particular reference to rayon* (Amsterdam 1949).

- ²⁶ D.J. Sikkema, 'Oorlog om een vezel', in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 66-67. Zie ook: K.F. Mulder, *Choosing the corporate future. Technology networks and choice concerning the creation of high performance fiber technology*, proefschrift RU Groningen, 1992.
- ²⁷ P. Smith, 'Het ontwarren van spaghetti', in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 86-87; Verslag Bijzondere Vergadering Afdeling Natuurkunde KNAW, bij de uitreiking van de Hollemanprijs aan A.J. Pennings op 18 december 1989. Voor de ontwikkelingsgeschiedenis van Dyneema, zie voorts: Lintsen (red.), *Research tussen vetkool en zoetstof*, 98-100, 112-114; en vooral Mulder, *Choosing the corporate future*; en K.F. Mulder, *Polytheen: van bulkprodukt tot advanced material*, intern rapport Chemische Laboratoria, Rijksuniversiteit Groningen, n.d. [ca. 1991].
- ²⁸ Cahn, *The coming of materials science*, 316-319.
- ²⁹ J.Th.G. Overbeek en J.H. van der Waals, 'Jan Josef Hermans. 1 november 1909 – 10 januari 1997', in: [Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen], *Levensberichten en herdenkingen 1998* (Amsterdam 1997), 41-46.
- ³⁰ Challa, 'Veel meer polymeer', 474-478.
- ³¹ J. Feijen, 'Een kunstnier uit worsten en een fordje', in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 38-39.
- ³² G.P.J. Verbong, 'De kunststofverwerkende industrie', in: E.J.G. van Royen (red.), *Philips en zijn toeleveranciers; uitbesteden en toeleveren in de regio Brabant, 1945-1991* (Eindhoven 1991), 127-141.
- ³³ Elektreten zijn materialen of apparaten (devices) waarin elektriciteit kan worden opgeslagen. Zie: J. van Turnhout, 'Elektrische eigenschappen van kunststoffen' en 'Toepassing van elektrisch geladen kunststoffen', in: Brüggemann (red.), *Kunststoffen 1986*, 285-295 en 296-305; J. van Turnhout, 'Geen vuiltje in de lucht', in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 74-75.
- ³⁴ C.K. Chiang, C.R. Fincher Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau en A.G. MacDiarmid, 'Electrical conductivity in doped polyacetylene', *Physical Review Letters* 39 (1977), 1098; K.E.D. Wapenaar, 'Geleidende polymeren', in: Brüggemann (red.), *Kunststoffen 1986*, 306-310.
- ³⁵ Vgl. H. Hofstraat, 'Plastic chips en elektronisch papier', in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 132-133.
- ³⁶ J.L. Heij, 'NFK vijftig jaar: de kunststofverwerkende industrie in Nederland', *Kunststof en Rubber* 47 (6) (juni 1995), 35-43; 'K en R 50 jaar', *Kunststof en Rubber* 50 (12) (dec. 1997), 33-112; P.M.A.V. Hooghoff, *70 jaar plastics. Van persplastic tot spuitgieterwerk: Van Niftrik in Putte van 1929 tot 1999* (Putte 1999).
- ³⁷ Max Dendermonde, *De wereld van vandaag, na vijftig jaar Vredestein* (z.p., z.j. [Loosduinen 1959]).
- ³⁸ J.F.P. Dijkhuis, *Wavin. De geschiedenis van een idee* (z.p., z.j. [Hardenberg 1980]).
- ³⁹ Staverman, 'Memoires', 182-183; Challa, 'Veel meer polymeer', 479-481.
- ⁴⁰ [A.R. Shultz e.a.], *Preprints of papers presented at the International symposium on macromolecules held at Leiden, The Netherlands, 31st Aug.-4th Sept. 1970* (Den Haag 1970); M.J. Voorn (red.), *Main and survey lectures pres. at the international symposium on macromolecules held in Leiden, the Netherlands, 31 August - 4 September 1970* (London 1971).
- ⁴¹ Staverman, 'Memoires', 183; Challa, 'Veel meer polymeer', 480-482. Voor een wetenschapssociologisch overzicht van de Nederlandse polymeerchemie omstreeks 1980, zie: Zeldenrust, *Ambiguity, choice and control in research*, 133-277. In dit overzicht is het bedrijf Multichem uiteraard Akzo, de groep H de groep van Heikens in Eindhoven, de groep P de groep van Pennings in Groningen, de groep V de groep van Van der Vegt in Delft, de groep B de groep van Bantjes in Twente, en de groep S de groep van Smolders in Twente.