



Geschiedenis van de polymeerchemie

Van mensen en theorieën

E. Jooen KHBO

Overzicht

- Protopolymeerchemie
- De 'geboorte'
- De 'volwassenheid'

Overzicht

- **Protopolymeerchemie**
- De 'geboorte'
- De 'volwassenheid'

Protopolymeerchemie

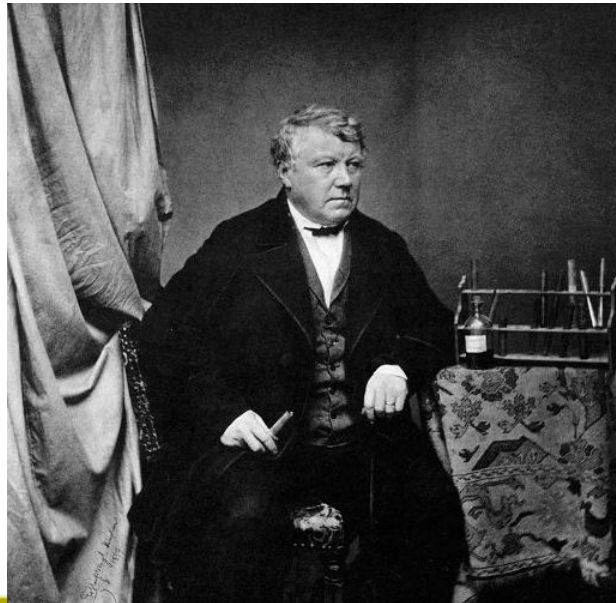
- **Protowetenschap:** *een wetenschap die toetsbare en reproduceerbare resultaten geeft, maar een theoretische onderbouw ontbeert* (vrij naar Tomas Kuhn)
- Protopolymeerchemie: men kan polymeren (industrieel) maken, maar de successen zijn toevalstreffers

Twee ontwikkelingslijnen

- Modificaties van natuurlijke polymeren
 - Cellulose: modificaties aan natuurlijk polymeer; leidt tot industriële toepassingen tot op vandaag
 - Rubber: beperkte modificaties aan natuurlijk polymeer

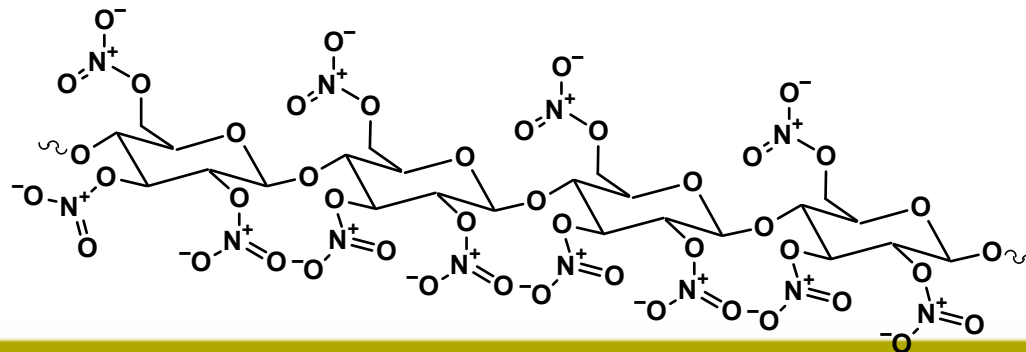
I: Cellulose

- Modificatie van cellulose tot "nitro"-cellulose: C. F. Schönbein (1799-1868) professor te Basel



Nitrocellulose

- Ontdekt per toeval nitrering van cellulose
- Explosief, oplosbaar in 50/50 ethanol en ether
- Vormt een brosse film



Parkesine

- Alexander Parkes (1813-1890)
- Metallurg en uitvinder lost nitrocellulose op in "hout nafta" en voegt kamfer toe
- Werkt als weekmaker
- **Parkesine**: eerste thermoplast



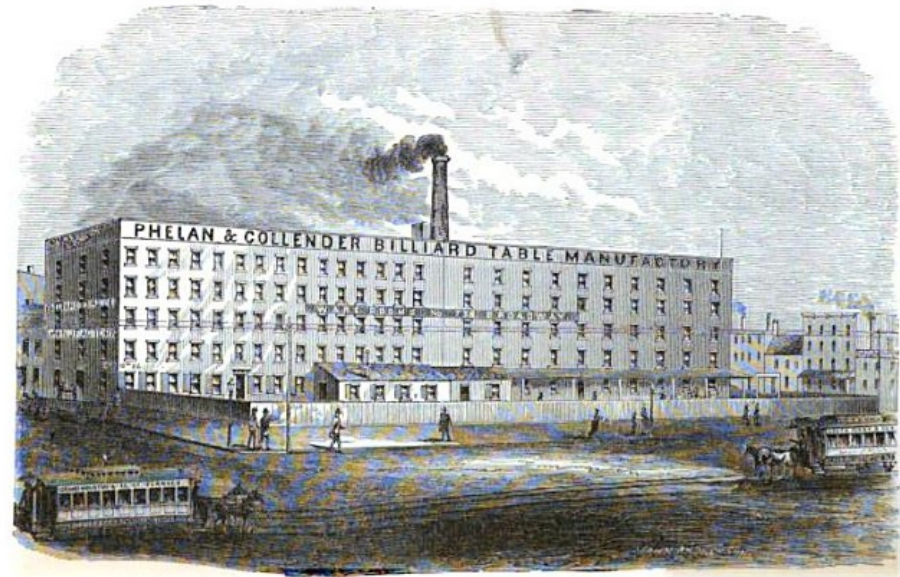
Xylonite

- Nadelen: Brandbaar, vooropgestelde lage kostprijs niet haalbaar
- Zakenpartner Daniel Spill (1832-1887) ontwikkelt verder als ***Xylonite***.
- Ook dit is geen groot succes



Celluloid

- 19^e eeuw: Vraag naar ivoor voor o.a. biljartballen, 20 000 olifanten geschoten per jaar!
- Prijsvraag: substituuut voor ivoor, \$ 10 000



Phelan & Collender

John W. Hyatt (1837-1920)

- Een drukker uit Albany, New York besluit op die uitdaging in te gaan
- Heeft ervaring met persvormen van shellac en cellulose



Celluloid

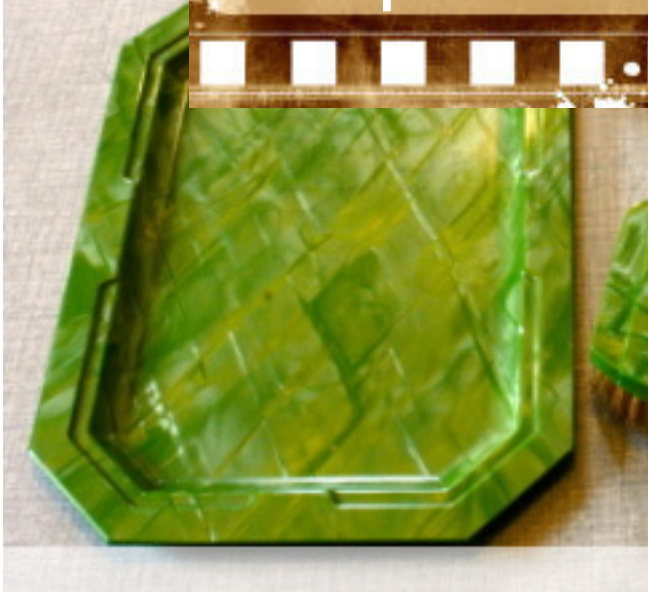
- Besluit solventen weg te laten uit parkesine / xylonite
- Nitrocellulose met kamfer als weekmaker = ***celluloid***

Celluloid

- Patent in 1869
- 1870: Albany Dental Plate Company, later Celluloid Manufacturing Company
- Patentgeschil met Spill (1877 tot 1884): Parkes is uitvinder van celluloid ; iedereen mocht blijven produceren

Celluloïd

- Eind 19^{de} eeuw: enige plastic soort
- Snelle vermenigvuldiging van toepassingen



Kunstzijde

- Louis Marie Hilaire Bernigaud, comte de Chardonnet: “vader” van de kunstzijde (1839-1924)
- Medewerker van Pasteur



Kunstzijde

- In 1878 ontdekt hij toevallig (morsen!) dat nitrocellulose kan getrokken worden in vezels

Eerste patent in 1884

Ministère
du Commerce,
Paris: 1884, ans.
N° 465.349

LIII DU 5 JUILLET 1884.

EXTRAIT.

Art. 31.

Sans déduction de tous ses droits :

1° Le brevet qui n'a pas été acquiescé aux conditions avant le commencement de chacune des années de la durée de son effet (4) ;

2° Le brevet qui n'a pas été en exploitation ou inventé en France dans le délai de deux ans à dater du jour de la signature du brevet, ou qui n'a pas été exploité pendant deux années consécutives, à moins que, depuis l'expiration de l'année, il ne soit justifié de sa mise en exploitation ;

3° Le brevet qui n'a pas été exploité en France sur l'objet pour lequel il a été accordé, et qui n'a été exploité que dans un autre pays et renvoyé à ce pays par un

Brevet d'Invention

sans garantie du Gouvernement.

Le Ministre du Commerce,

Vu la loi du 5 juillet 1844 ;

Vu le procès-verbal dressé le 17 novembre 1884, à l'heure susdite, au Secrétariat général de la Préfecture du département de la Seine, et constatant le dépôt fait par le Sieur

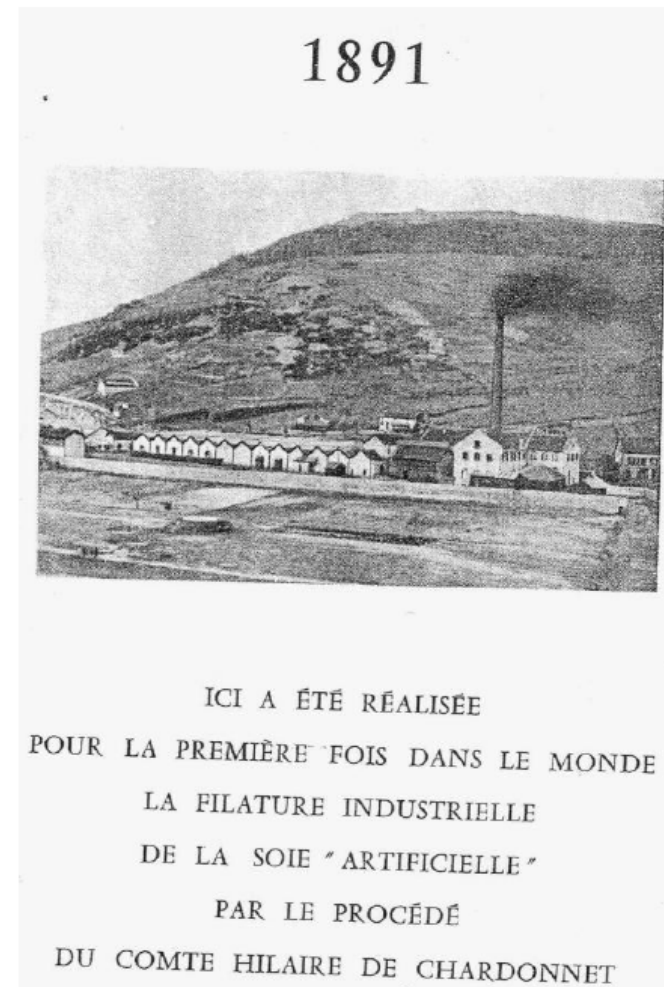
Chardonnet

d'une demande de brevet d'invention de *Soierie* années, pour *la fabrication des soies artificielles par le procédé de la soie d'araignée*

Arrête ce qui suit :

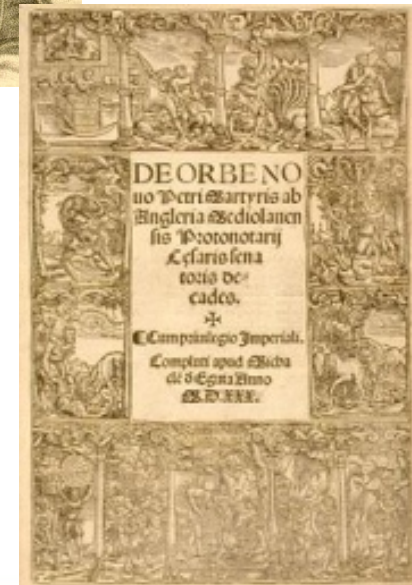
Fabriek opent in 1891

- Vanaf 1924 bekend onder "Rayon"
- Eerste versie van viscose xanthaat procédé



II: Rubber

- Polymeer met ongekende eigenschappen: elasticiteit
- Eerste schriftelijke vermelding door **Petrus Martyr Anglerius** in zijn *De Orbe Novo* (1530)



Rubber

with them, and in our Ilands, is accounted the cheefest pastime
Their balles are made of the iuice of a certaine herbe which
climeth on the trees, as hoppes doe vpon hedges: this iuice
they boyle, which beeing hardened by heate, conuerteth in
to a massy substance, of the which, beeing rubd together and
wrought with the hande, every one formeth his balle at
his owne pleasure, and others say, that of the rootes of the
same herbes wrought together weighty balles are made: but I
knowe not how, there is a ventosity in that solid body, that being
strucken vpon the ground but softly, it rebounds vncredibly into
the ayer. And in y^e sport & pastime they are very quick & nimble: Heere is Enuic
for the French

De Orbe Novo, 5^{de} Decade, Boek 10

Wetenschappelijke studie van rubber

- Charles Marie de la Condamine (1701-1774)
 - Explorator van Zuid-Amerika (meting van lengtegraad), beschrijft quinine en curare en brengt monsters van rubber mee.



Wetenschappelijke studie van rubber

- Pierre Joseph Macquer (1718–1784), vooraanstaand chemicus
 - “gecondenseerde, harsachtige olie”
 - Solvent: terpentijn en ether



khbo

talent@work

22

Wetenschappelijke studie van rubber

- Eerste praktisch gebruik van rubber (en de naam!)
- Joseph Priestley (1733-1804) gebruik als gom in 1770



Gebruik van rubber

- Toenemend gebruik:
 - Waterdicht
 - Elastisch
- Geïnspireerd op gebruik door de indianen
- Waterdicht schoeisel en kledij

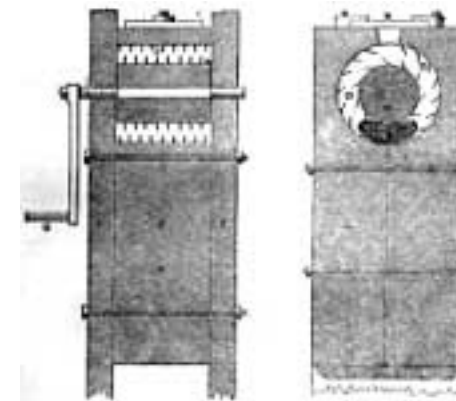
Industrieel gebruik van rubber

- Hancock (masticeren) en MacIntosh (UK): industriële productie waterdichte stof



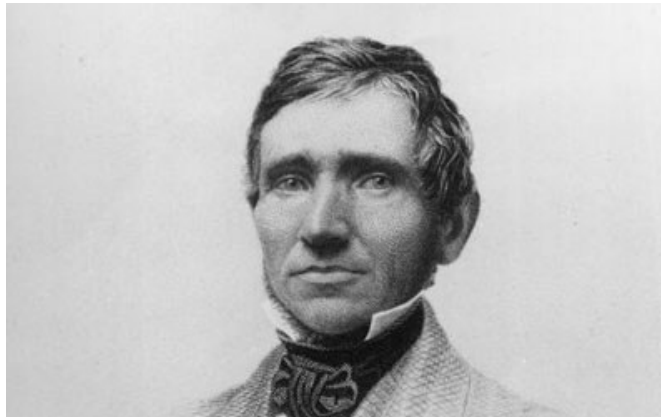
Waterdichte kledij ("Mackintosh")

- Bijdrage MacIntosh: textiel bestrijken met rubberoplossing en twee lagen samenlijmen onder druk en verwarmen
- Bijdrage van Hancock: noodzakelijk om rubber te "masticeren" voor goede resultaten



Gebruik van rubber

- Nadelen: bij koude: hard en bros, bij warmte: kleverig
- 1844: Goodyear ontdekt vulkanisering ...



Vulkanisatie van rubber

UNITED STATES PATENT OFFICE.

CHARLES GOODYEAR, OF NEW YORK, N.Y.

IMPROVEMENT IN INDIA-RUBBER FABRICS.

Specification forming part of Letters Patent No. 3,633, dated June 15, 1844.

To all whom it may concern:

Be it known that I, CHARLES GOODYEAR, of the city of New York, in the State of New York, have invented certain new and useful Improvements in the Manner of Preparing Fabrics of Caoutchouc or India-Rubber; and I do hereby declare that the following is a full and exact description thereof.



Vulkanisatie van rubber

- ... maar Hancock is net iets sneller

Vulkanisatie van rubber

*Specification of the Patent granted to **THOMAS HANCOCK**, of Goswell Mews, Goswell Road, in the County of Middlesex, Waterproof Cloth Manufacturer for Improvements in the Preparation or Manufacture of Caoutchouc in Combination with other Substances, which Preparation or Manufacture is suitable for rendering Leather Cloth and other Fabrics Waterproof, and to various other purposes for which Caoutchouc is employed. - Sealed **November 21, 1843.***

To all to whom these presents shall come, &c.. &c. - The nature of my improvement or improvements in the preparation or manufacture of caoutchouc in combination with other substances, consists in diminishing or obviating their clammy adhesiveness, and also in diminishing or entirely preventing their tendency to stiffen and harden by cold, and to become softened or decomposed by heat, grease, and oil.

I will first describe the means by which I correct, obviate, or lessen, the clammy adhesiveness of caoutchouc, and caoutchouc in combination with other substances. And I would first premise, that as the essential oils employed in softening and dissolving caoutchouc are ultimately almost



talent@work

Vulkanisatie van rubber

- De juiste omstandigheden zijn nooit opgehelderd:
 - Hancock heeft een monster ontvangen van Goodyear in 1842
 - Kon hij dit monster reverse engineeren met de middelen van die tijd?

Gebruik van rubber

- 1845 : uitvinding van pneumatische band door R.W. Thomson (heruitgevonden in 1887 door Dunlop)

Analyse en synthese

- Faraday analyseerde rubbermonsters van Hancock:
 - Pyrolyse gaf C/H verhouding 8/7
 - In feite (C = 12 ipv 6) C_5H_8 = isopreen
- 1879: polymerisatie van isopreen (Gustave Bouchardat, 1842-1918) met zure katalyse

Synthetisch rubber

- Sergei Vasilyevich Lebedev (Rusland, 1874-1934) synthese van polybutadieen in 1910
- 1924 : BuNa rubber (Duitsland)

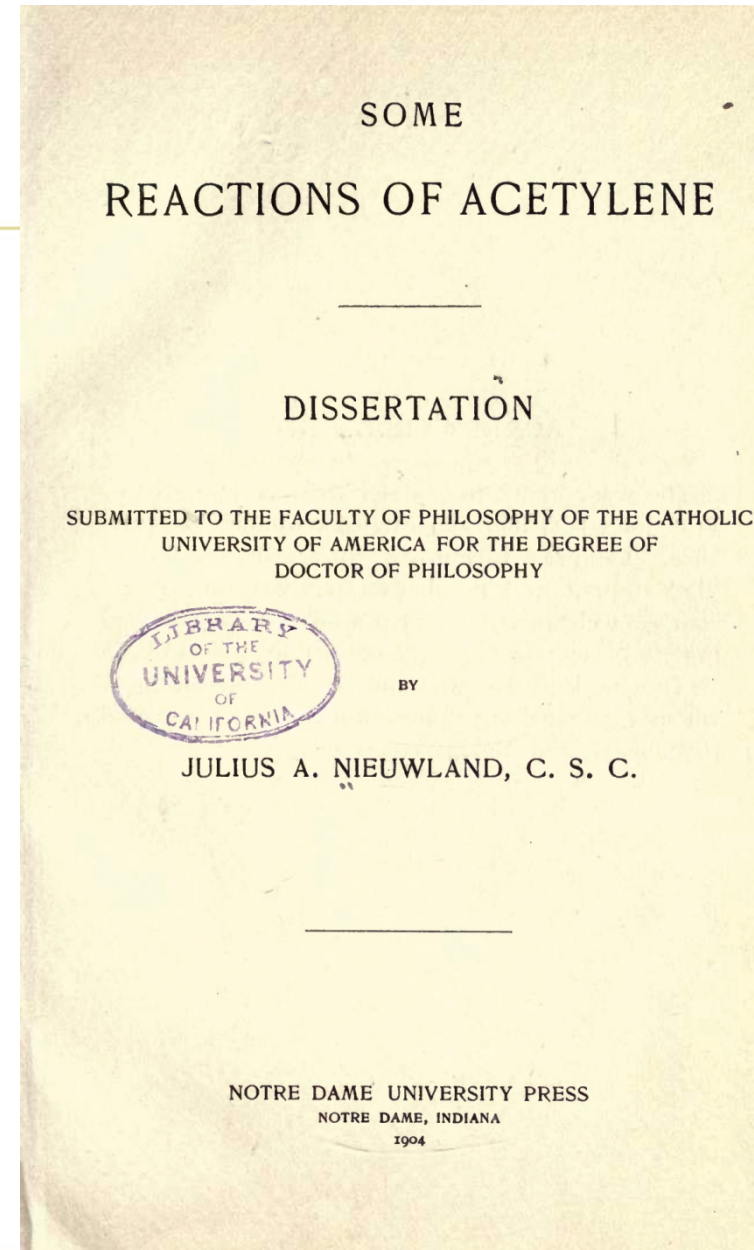
De Belgische connectie: E.H. Julius A. Nieuwland c.s.c.

- Geboren in 1878 in Hansbeke (Gent)
- Emigreert in 1880 naar U.S.A
- Behaalt B. Sc. aan de Notre Dame University



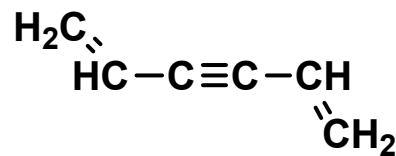
J.A. Nieuwland

- Wordt priester gewijd in 1903 (Congregatie van het Heilige Kruis)
- Behaalt in 1904 zijn doctoraat in de wetenschappen (Catholic University of America, Washington)



E. H. J.A. Nieuwland

- Professor plantkunde aan de Notre Dame University
- Zet zijn onderzoek verder naar acetyleen
- 1906: zeer onwelriekend gas
- divinylacetyleen

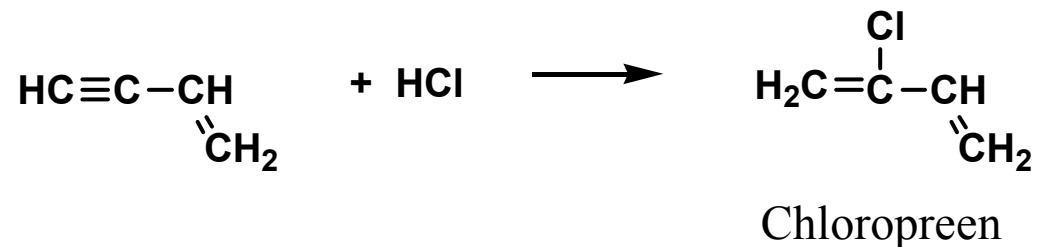


Synthetisch rubber

- Spontane polymerisatie
- MAAR: onwelriekend en explosief!
- 1923: Divinylacetyleen + zwaveldichloride: rubber
- 1925: lezing in Rochester, NY, aanwezig: dr. **Bolton** (DuPont)
- DuPont (**Wallace Carothers**) neemt verdere ontwikkeling over

Synthetisch rubber

- Experimenten met divinylacetyleen onsuccesvol
- Vinylacetyleen: op suggestie van Nieuwland reactie met HCl



E.H. J.A. Nieuwland c.s.c.

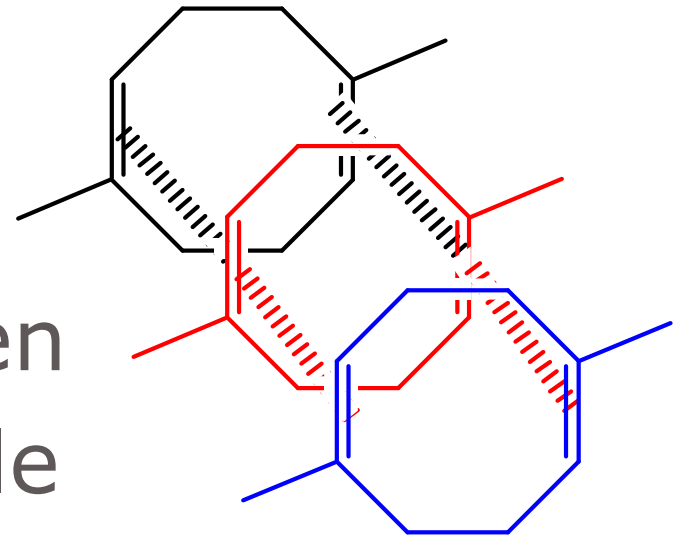
- Kreeg talrijke onderscheidingen in de jaren '30
 - 1932: Morehead Medal
 - 1934: American Institute Medal
 - 1935: Nichols Medal
 - 1936: Mendel Medal
- Overleed op 11 juni 1936 aan hartaanval in Washington

Overzicht

- Protopolymeerchemie
- **De 'geboorte'**
- De 'volwassenheid'
- De toekomst ?

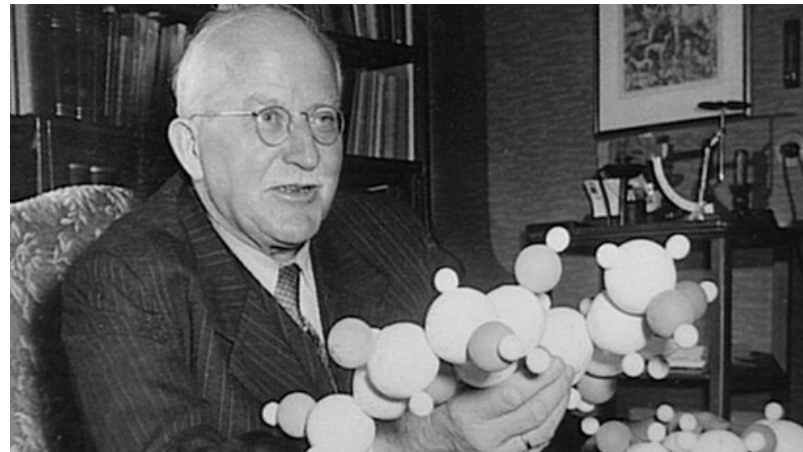
De structuur van rubber

- Begin 20^e eeuw:
- Eenheid :
dimethylcyclooctadieen
- Hypothese van partiële valentie
- Bewijs: X-straaldiffractie en colloïdchemie



Hermann Staudinger

- Geboren in Worms in 1881
- Doctoraat in Chemie in 1903
- Ass. Prof. Chemie te Karlsruhe in 1907
- Professor Chemie te Zürich in 1912
- Werkt o.a. op polymerisatie van isopreen



Een nieuwe hypothese

- In 1920: Hypothese over macromoleculen in Ber. Deutschen Chem. Ges.: “Über Polymerisation”

1073

125. H. Staudinger: Über Polymerisation.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.]

(Eingegangen am 13. März 1920.)

khbo

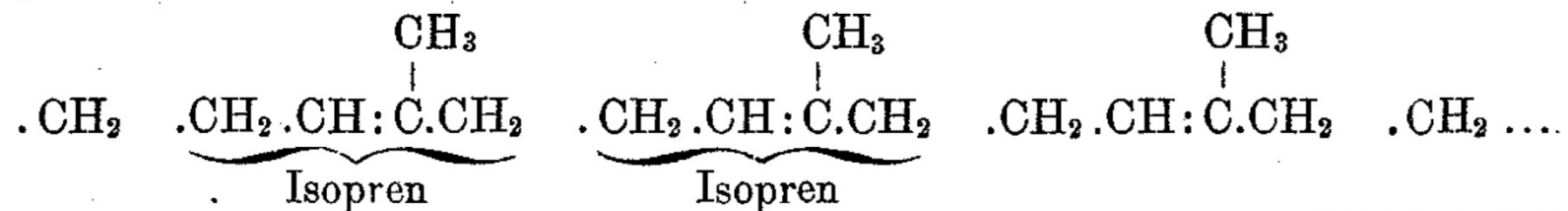
talent@work

45

Een nieuwe hypothese

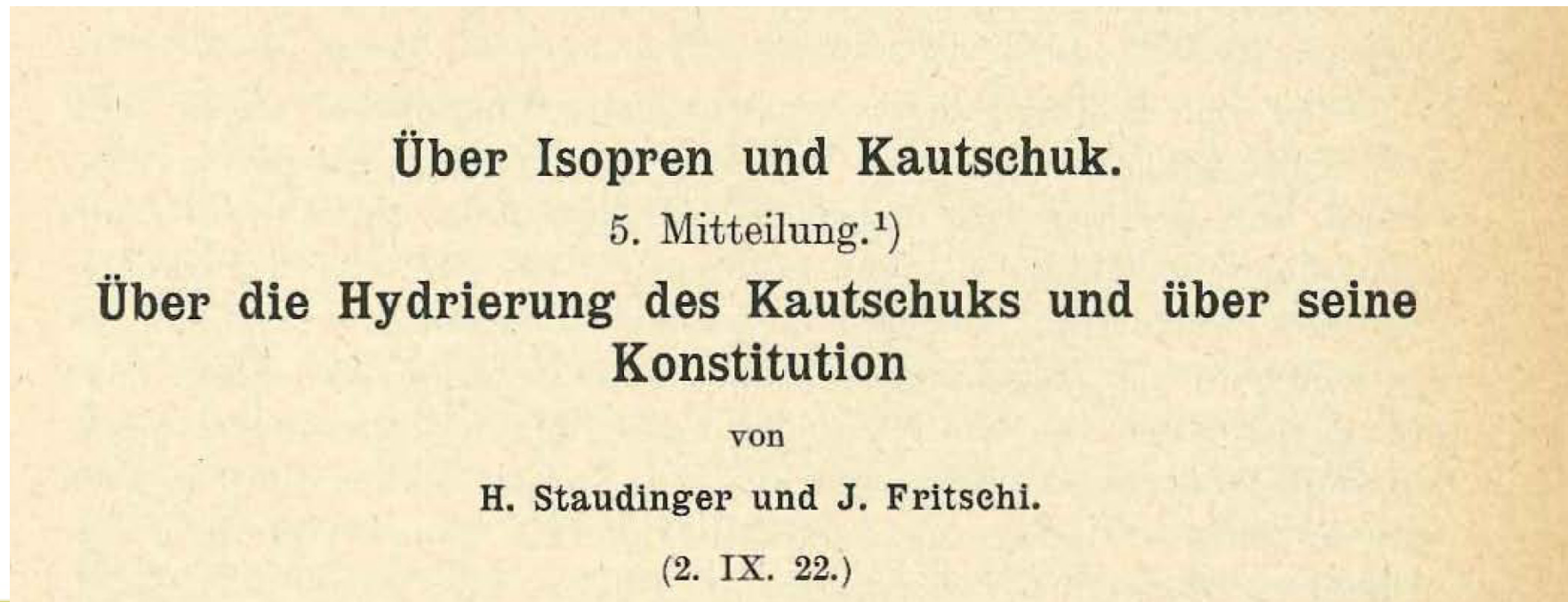
- Gebruikt de term "*Hochmolekulare Polymerisationsprodukte*"
- Geeft correcte formules voor, o.a. rubber

Für Kautschuk hat Pickles³⁾ schon vor einigen Jahren einen ähnlichen Vorschlag gemacht. Man kann dem Naturkautschuk folgende Formel zuerteilen:



Macromoleculen

- In 1922: "Über Isopren und Kautschuk" (Helv. Chim. Acta)



Macromoleculen

Der Kautschuk ist danach ein sehr hochmolekularer Kohlenwasserstoff mit vielen Äthylenbindungen, und das chemische Verhalten entspricht auch völlig dieser Auffassung. Die Äthylenbindungen können teilweise oder ganz durch Anlagerung von Halogen, Halogenwasserstoff oder Schwefelchlorür bei der Vulkanisation abgesättigt werden, ohne dass sich die kolloidalen Eigenschaften ändern, also ohne dass die „Makromolekel“ zerfällt²). Bei gewissen Reaktionen kann eine Zerteilung der langen Kette in grössere oder kleinere Bruchstücke eintreten; so z. B. bei der Einwirkung von Ozon und salpetriger Säure. Gleichartige Beobachtungen werden auch in andern Fällen, z. B. bei der Umsetzung des Paraformaldehyds, gemacht.

Commentaar van Wieland, (Nobelprijs 1926)

„Lieber Herr Kollege, lassen Sie doch die Vorstellung mit den großen Molekülen, organische Moleküle mit einem molekulargewicht über 5000 gibt es nicht. Reinigen Sie Ihre Produkte, wie z. B. den Kautschuk, dann werden diese kristallisieren und sich als niedermolekulare Stoffe erweisen.“

Hermann Staudinger

- Wordt in 1926 professor aan de universiteit van Freiburg
- Besluit zich volledig te wijden aan polymeerchemie
- Stichtte in 1940 het Instituut voor Macromoleculaire Chemie
- Kreeg in 1953 de Nobelprijs Chemie
- Overleed in 1965

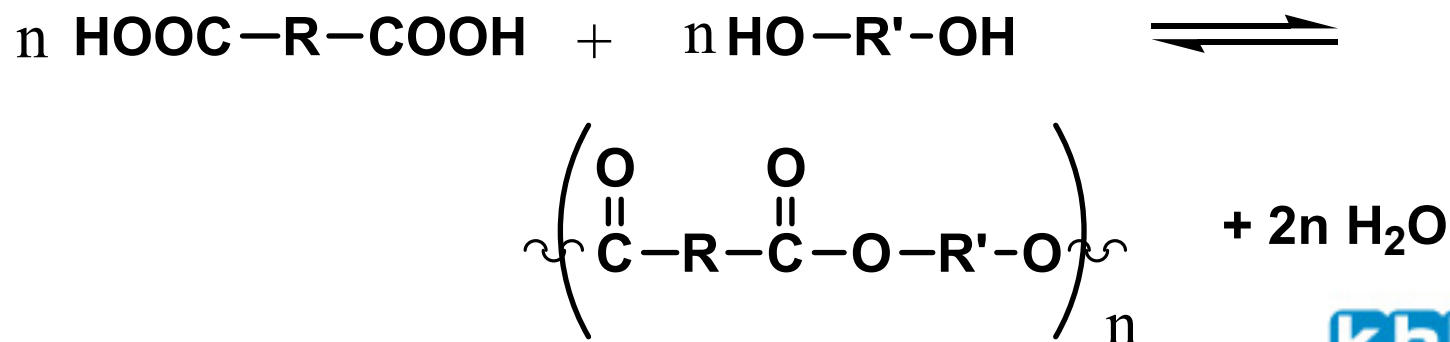
Wallace H. Carothers



- Staudinger: macromolecule door analyse van natuurlijke polymeren
- Carothers: synthese van macromoleculen uit kleine moleculen

Wallace H. Carothers

- Geboren in 1896 in Iowa (USA)
- Doctoraat in 1924 (Univ. Illinois)
- 1928: gaat voor Du Pont werken
- Werkt aanvankelijk op polyesters

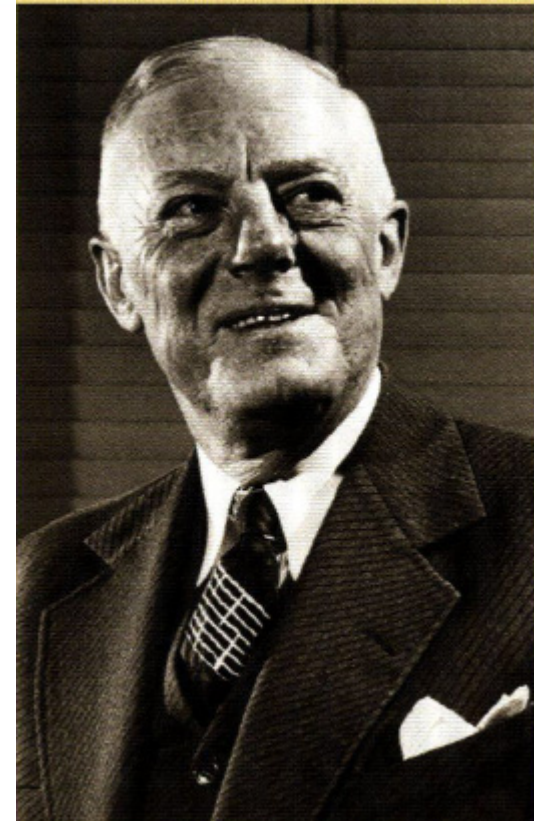


Polyesters

- Aanvankelijk te laag moleculair gewicht (ca. 4000)
- Met moleculaire destillatie: 12000
- Erkent de mogelijkheid om vezels te trekken
- Alifatische polyesters hebben te ongunstige eigenschappen
- Research wordt gepubliceerd in 29 publicaties in JACS

Synthetisch rubber

- 1930: E.K. Bolton wordt directeur onderzoek bij Du Pont
- Onderzoek meer gefocust, nut voor bedrijf!
- Concentreert zich op acetyleen en synthetisch rubber



Elmer K. Bolton



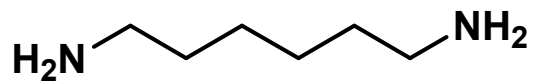
Synthetisch rubber

- Onderzoek leidt tot neopreen
- 21 publicaties tussen 1931 en 1934

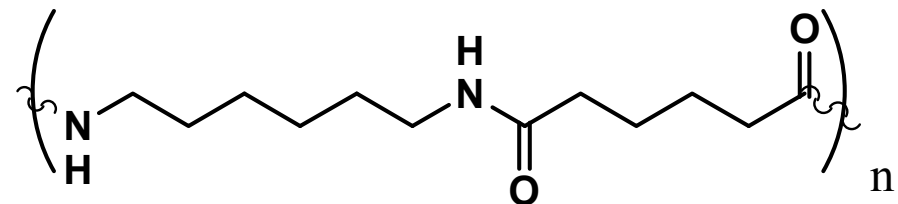
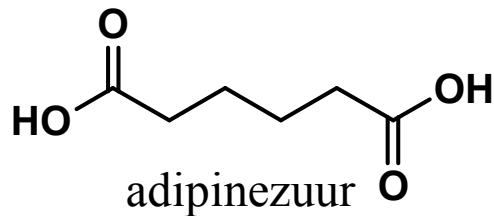


Nylon

- Reacties van dicarbonszuren met diamines: 28 feb 1935



hexamethyleendiamine



"Fiber 66"

Nylon

- 1938: eerste fabriek, totale ontwikkelkost: \$ 27 miljoen
- 15 mei 1940: eerste verkoopdag nylon kousen 800 000 paar verkocht

PACK IT—washable, quick-drying nylon man's robe! So light it takes up little room—so long-wearing you'll be packing it for many trips to come! Because nylon can be "heat set," wrinkles and creases are no worry.

WORK WITH IT! In the water—out again—commercial laundry bags must be strong, light, extra long-wearing. And they are—made with nylon! Tough, elastic nylon fibers have a high tensile strength when wet, are unaffected by detergents.

WASH IT! Hang it up! Your nylon blouse is almost ready to wear again. For nylon is that fast-drying fiber! Needs oh so little ironing; can be set to hold its shape. Your blouse will keep its fresh, crisp and feminine look—wear and WEAR!

news about NYLON

it all started with a stocking
 ... a sheerer, lovelier, longer-wearing stocking than women had ever dreamed of!
 Today you're choosing filmy nylon hose in fashion-right, costume-bright colors—sheer, resilient, surprisingly strong for their weight.
 You're finding nylon nicer in sweaters, panties, slips, lace, gloves—you're benefiting from nylon's toughness and elasticity in countless industrial uses.

DU PONT
 REG. U.S. PAT. OFF.
 BETTER THINGS FOR BETTER LIVING
 ... THROUGH CHEMISTRY

TO MANUFACTURERS: Are there textile fibers in your product? Then you'll want to read "Nylon Textile Fibers in Industry." Write for this important book now!

NEW! FREE Book for women, teachers, students—
 "About Du Pont Nylon." Write to Nylon Division, E. I. du Pont de Nemours & Co. (Inc.), Wilmington 98, Del.

FOR NYLON ... FOR RAYON ... FOR FIBERS TO COME ... LOOK TO DU PONT

Wallace H. Carothers

- Carothers had heel zijn leven last van depressieve buien.
- Pleegde zelfmoord op 28 april 1937 in een hotel in Philadelphia
- Auteur van 61 researchpublicaties en 49 patenten

Overzicht

- Protopolymeerchemie
- De 'geboorte'
- **De 'volwassenheid'**
- De toekomst ?

Overzicht

- Paul J. Flory
- Karl Ziegler en Giulio Natta
- Georges Smets

Paul John Flory (1910-1985)

- Behaalt doctoraat in fysische chemie aan Ohio State University in 1934
- Gaat werken voor Du Pont, in het lab van Carothers



khbo

talent@work

61

Werk bij Du Pont (1934-1938)

- Werkt aan kinetica van polyesterificatie
- Bewijst dat reactiviteit van een functionele groep onafhankelijk is van ketenlengte "***Principe van Flory***"
- Bewijst bestaan van ketentransfer in radicalaire polymerisatie

Univ of Cincinnati (1938-1940)

- Werkt op polyestersystemen met 3 of meer functionele groepen in monomeer: vernetting
- Geeft uitgebreide wiskundig onderbouwde beschrijving

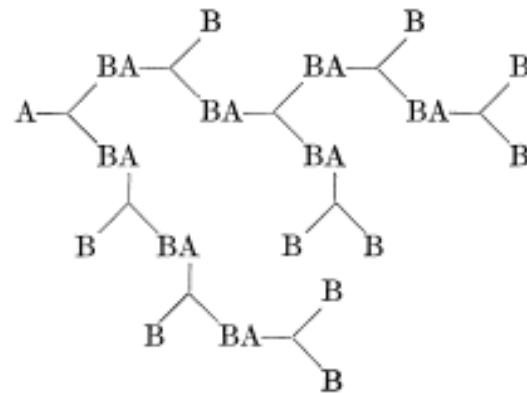


FIG. 64.—Randomly branched molecule.

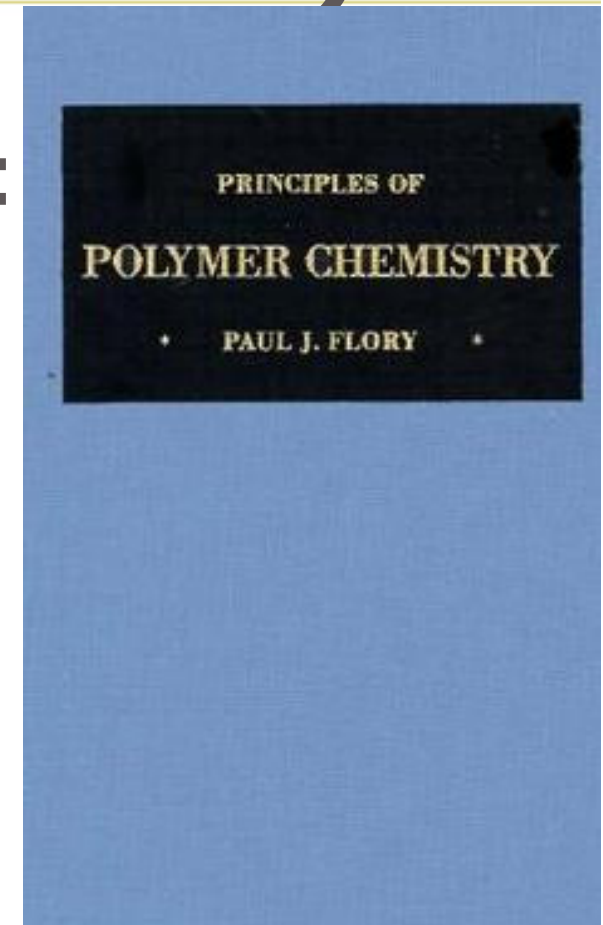
Esso en Goodyear Labs (1940-1948)

- Tijdens de oorlog was synthetisch rubber uiterst belangrijk
- Flory gaat voor Esso werken
- “**Flory-Huggins theorie**”
(Gelijktijdig met Huggins, USA en Staverman, NI)

$$\mu_A - \mu_A^\ominus = RT \left\{ \ln(1 - \phi_B) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_B + \chi \phi_B^2 \right\}$$

Cornell en Stanford Universities (1948-1985)

- Excluded Volume theorie: theorie van polymeeroplossingen
- “Magnum Opus” : ***Principles of Polymer Chemistry*** (1953)

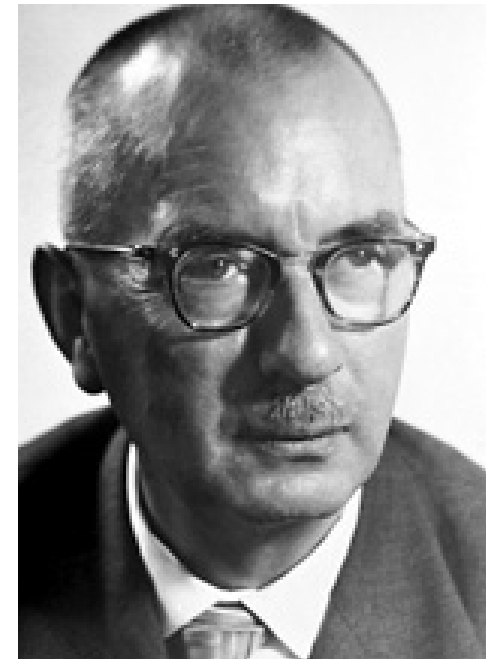


Nobelprijs

- Paul J. Flory kreeg in 1974 de Nobelprijs *“for his fundamental achievements, both theoretical and experimental, in the physical chemistry of macromolecules”*
- Hij overleed op 8 september 1985 aan een hartaanval

Karl Ziegler (1898-1973)

- Geboren in 1898 nabij Kassel
- Doctoraat in 1920, Univ Marburg
- 1943: directeur Kaiser-Wilhelm Institut für Kohlenforschung
- Bestudeert ethyleen
- 1952: polymerisatie bij lage druk met Ti en Al verbindingen als katalysator



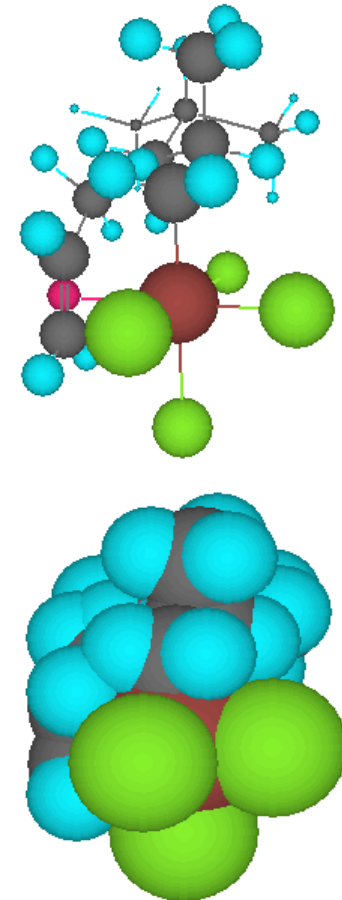
Giulio Natta (1903-1979)

- Geboren in 1903 in Ligurië
- Studeerde chemische ingenieurstechnieken
- 1938: professor aan Politecnico di Milano
- Structuuranalyse, X-straaldiffractie
- Synthese van polypropyleen mbv Ziegler katalysatoren



Ziegler – Natta katalysatoren

- Karl Ziegler en Giulio Natta ontvingen in 1963 de Nobelprijs chemie “*for their discoveries in the field of the chemistry and technology of high polymers*”



khbo

talent@work

69

De Belgische connectie: Georges Smets (1915-1991)

- Grondlegger van de polymeerchemie in België



De cirkel rond: acetyleen

- In 2000 : Nobelprijs voor Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa "*for the discovery and development of conductive polymers*"
- Polyacetyleen
- Ontdekt door student die 1000 maal te hoge concentratie van katalysator gebruikte