

Werken aan scheikunde

*24 memoires van hen die de
Nederlandse Chemie
deze eeuw groot hebben gemaakt*

Uitgegeven door Delftse Universitaire Pers in 1993.
(Copyright 1993 by Delft University Pers).

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

Hoofdstuk

G. Challa
Veel meer polymeer
(Oorspronkelijke pagina's: 465-482)

Veel meer polymeer

G. Challa



18 december 1928 geboren te Amsterdam
1941-1946 HBS Amsterdam
1946-1953 studie Scheikunde, Universiteit van Amsterdam
1953 doctoraal examen Chemie (met lof)
1953-1956 militaire dienst (gedeeltelijk bij TNO)
1956-1963 medewerker van Dr.ir. P.H. Hermans op Instituut voor Cellulose-
onderzoek AKU Utrecht, vanaf 1963 leider van het Instituut
1959 promotie tot doctor in de Wis- en Natuurkunde bij Prof.dr. J.A.A.
Ketelaar Universiteit Amsterdam
1966 hoogleraar Chemie en Technologie der Polymeren Rijksuniversiteit
Groningen
1967 oprichting Laboratorium voor Polymeerchemie Rijksuniversiteit
Groningen
1968 oprichting Sectie Macromoleculen van de KNCV en sedertdien
bestuurslid hiervan
1969-1970 lid Algemeen Bestuur KNCV
1977-1985 National Representative en Co-opted Member Division Macromolecules
IUPAC
1978-1985 Member of Working Group on Polymer Science van European Science
Foundation
1979 oprichting Werkgemeenschap Macromoleculen SON

1981 organisatie 3e Internationaal Symposium 'Relations between
 homogeneous and heterogeneous catalysis' te Groningen
 1982-1986 lid Programma-Adviesraad Kunststoffen en Rubberinstituut TNO
 1984 lid Programmacommissie IOP-Polymeercomposieten en Bijzondere
 Polymeren
 1986 lid Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen
 1987 lid Algemeen Bestuur Stichting SON
 1990 lid Dwarsverbandcommissie voor het NWO-Prioriteitsprogramma
 Materialenonderzoek
 1992 Ridder in de Orde van de Nederlandse Leeuw
 1993 adviseur Onderzoekschool Materials Science Center Rijksuniversiteit
 Groningen

Werkterrein: polymeerchemie

Opleiding

De HBS-B te Amsterdam verliet ik na het eindexamen in 1946; als beloning kreeg ik van de school het boek 'Moleculen en Kristallen' van Van Arkel en bovendien stimuleerde de scheikunde-leraar Dr. Wallagh mij om chemie te gaan studeren. Aan de Universiteit van Amsterdam werd de kandidaatsstudie, richting e, vanwege mijn fysische belangstelling, in 1949 cum laude afgesloten. Het doctoraal-programma omvatte Organische chemie met Fysische en Analytische chemie en als bijvak Chemische Fysica; het examen volgde cum laude in 1953. Vanaf 1951 werkte ik als student-assistent in de Analytische Chemie bij Prof. van Tongeren. Prof. Wibaut was weliswaar mijn hoofdvak-docent, maar Prof. Ketelaar inspireerde mij toch het meest. Hij gaf mij als scriptie-onderwerp 'Dissociatie van polyzuren', waarbij ketenstatistiek en coöperativiteit aan de orde kwamen en als het ware de kiem gelegd werd voor mijn latere interesse in macromolekulen.

Door mijn studie kon ik uitzending naar Nederlands Indië net ontlopen maar promotie-uitstel kreeg ik niet meer. Mijn versnelde opleiding tot officier voor speciale diensten kreeg als beoordeling t.n.o.; helaas onvoldoende want ik moest 'terug naar onderdeel'. TNO had voor mij echter een andere betekenis: detachering bij Rijksverdedigingsorganisatie-TNO in Delft gedurende drie jaar. Aldaar hield ik me vooral bezig met nitrocellulose, een bijzonder half-synthetisch polymeer en in de trein tussen Amsterdam en Delft bestudeerde ik grondig 'The chemistry of high polymers' van Prof. Bawn. Een promotie-onderzoek over polymeren lag daarom voor de hand. Begin 1956 attendeerde Prof. Ketelaar mij op een vacature bij Dr. P.H. Hermans op het Instituut voor Cellulose-onderzoek te Utrecht. Hoewel hun voorkeur uitging naar een gepromoveerd chemicus, bood mijn reeds aanwezige polymeer-kennis voldoende compensatie. Bovendien wilde ik best alsnog promoveren, hetgeen in goede aarde viel bij Dr. Hermans en in 1959 plaatsvond bij Prof. Ketelaar aan de Universiteit van Amsterdam op een proefschrift getiteld: 'The formation of polyethylene terephthalate by ester interchange: equilibria,

kinetics, and molecular weight distribution' (fig. 1). In deze periode werd door samenwerking met Dr. Hermans en Dr. D. Heikens een stevige basis gelegd voor mijn latere activiteiten op het gebied van de polymeerchemie. Terugziend waren het dus vooral Ketelaar, Hermans en Heikens die mijn wetenschappelijke loopbaan bepaalden. Door de internationale bekendheid van Hermans kwam ik reeds vlug in contact met beroemdheden als Staudinger, Mark, Flory, Natta en Kargin.



Fig. 1. Promotie in 1959 te Amsterdam met als paranimfen de latere hoogleraren Heikens en Cerfontain.

Maatschappelijke loopbaan

Het Instituut voor Cellulose-onderzoek te Utrecht was tevens de afdeling voor fundamenteel onderzoek van de AKU-Research te Arnhem, speciaal voor Dr. Hermans gesticht. Dus begon in feite al in 1956 mijn industriële loopbaan en mijn promotie-onderzoek diende dan ook als ondersteuning van de grote PET-productie bij AKU (thans AKZO). Daarna heb ik me in Utrecht bezig gehouden met Ziegler-Natta polymerisatie van isotactisch polystyreen na een stage op het Battelle-instituut te Geneve, met kristallisatie van dit polymeer en van polyphenyleenoxyde (PPO), met thermische degradatie van polymeersmelten en mengbaarheid van polymeren. In 1963 ging Dr. Hermans met pensioen (fig. 2). Vooraf informeerde ik terloops bij research-directeur Dr. Bredee naar eventuele plannen omtrent de toekomst van de afdeling en toen vroeg hij mij, geheel onverwacht, of ik bereid was de leiding over te nemen. Deze functie heb ik maar kort uitgeoefend, want reeds in 1965 werd ik benaderd voor een professoraat aan de RU Groningen. Daar de AKU-afdeling in Utrecht in 1966 toch overgeplaatst zou worden naar

nieuwbouw in Arnhem en 10 jaar AKU ook wel een mooie periode leek, besloten we om met ingang van 1 maart 1966 de nieuwe uitdaging aan te gaan. De relaties met de AKU-research, in het bijzonder met Dr. van Aartsen, de opvolger van mijn opvolger Dr. Hovenkamp, zijn echter nauw gebleven in de vorm van een adviseurschap, in allerlei commissies of in gemeenschappelijk onderzoek. Daarnaast toonden Hermans en AKU-directeur Prof. van Krevelen voortdurend warme belangstelling voor de gang van zaken in Groningen.



Fig. 2. Afscheid van leermeester P.H. Hermans van AKU in 1963.

Bij de Technische Scheikunde aan de RU Groningen wilden Prof. Gerritsen en Prof. Stermerding het extra-ordinariaat, dat Heikens bekleed had, omzetten in een ordinariaat. Heikens was inmiddels gewoon hoogleraar aan de TU Eindhoven. Mijn benoeming tot hoogleraar in de Chemie en Technologie der Polymeren kwam snel tot stand in oktober 1965, mijn werkzaamheden namen een aanvang op 1 maart 1966 en ik hield mijn oratie in november (fig. 3). Het bleek al snel dat ook studenten die niet de ingenieursopleiding volgden, grote belangstelling hadden voor Polymeerchemie. Zo ontstond weldra naast de Technische Polymeerchemie een apart hoofdvak Polymeerchemie en werd de kiem gelegd voor het huidige Laboratorium voor Polymeerchemie. Gezien de grote vlucht van het polymeeronderzoek moeten Gerritsen en Stermerding geprezen worden voor hun visie en voor de mij geboden kans. Overigens wordt nog steeds een verplicht deel van de ingenieursstudie verzorgd door de vakgroep Polymeerchemie, gezien de grote toeloop bij Technische Scheikunde, een niet geringe taak. Bij de opbouw van het laboratorium heb ik vanaf het begin grote steun ondervonden van Drs. Dijkema, spoedig daarna ook van Ir. Tan en enkele jaren later van Prof. Pennings. In de laatste jaren werd de vaste staf

aangevuld door de komst van Dr. ten Brinke, Dr. Schouten, Dr. Van de Grampel en tenslotte van Prof. Hadzioannou. We vormen een team dat goed toegerust is voor het multidisciplinaire onderwijs en onderzoek in de Polymeerchemie.

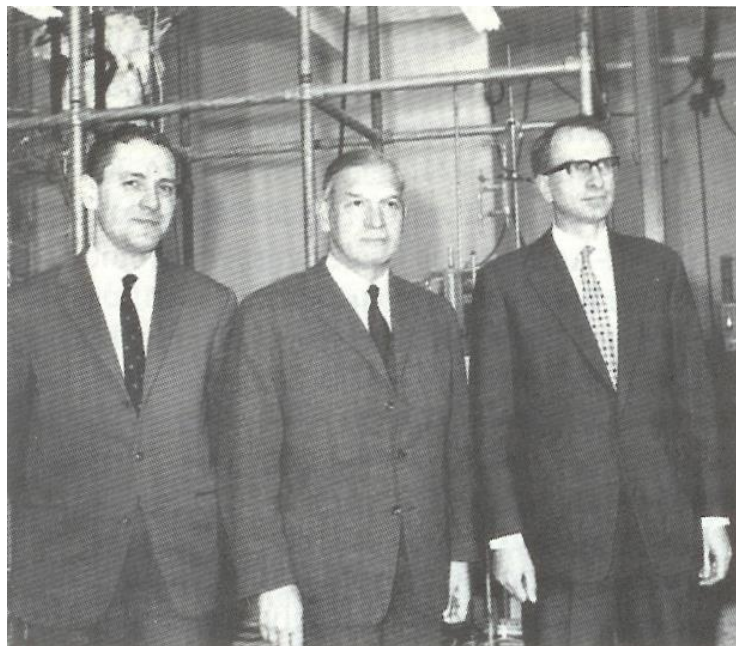


Fig. 3. Start te Groningen in 1966 met Gerritsen en Stemerding.

Onderwijs

Toen ik in Groningen startte had ik slechts geringe ervaring met onderwijzen: twee jaar student-assistent in de analytische chemie, wat bijlessen aan scholieren en interne cursussen bij AKU. Van gehouden voordrachten wist ik dat ik graag anderen wat wilde vertellen over mijn vak. Nu kreeg ik de kans dit professioneler te doen en als ieder beginnend docent ervoer ik dat ik de stof pas echt begreep en overzag, nadat het collegedictaat was gemaakt en het college was gegeven. In de eerste jaren schreef ik achtereenvolgens de dictaten 'Inleiding in de Polymeerchemie', 'Structuur en Eigenschappen van Polymeren'; 'Polymerisatiekinetiek' en 'Thermodynamica van Polymeersystemen'. Het eerste is in boekvorm uitgegroeid tot een best-seller; reeds vele duizenden exemplaren hebben hun weg gevonden in onderwijs en industrie; revisie en vertaling worden afgerond. Op basis van dit boekje heb ik talloze externe cursussen gegeven, vaak ook in samenwerking met Ir. Tan, Dr. J.A.M. Smit van RU Leiden en Prof. A.K. Van der Vegt van TH Delft. Ik ben jarenlang lid geweest van de Nascholingscommissie van de KNCV en van het orgaan voor Post-Academisch Onderwijs, zodat duidelijk mag zijn dat ook onderwijs mijn warme belangstelling had.

Onderzoek

Achteraf gezien blijkt mijn duidelijke voorkeur voor kinetische verschijnselen: polycondensatie van PET en PPO, allerlei template polymerisaties, kristallisatie van it-PS, it-PMMA, it-P2VP en it-PP, vorming van interpolymeer-complexen en mengsels, katalyse door polymeer-gebonden metaalcomplexen en co-enzymmodellen. In grote lijnen zullen voor ieder van deze vijf gebieden de onderwerpen en resultaten omschreven worden.

a. Polycondensatie

Bij de vorming van PET werd eerst de omestering van dimethyl- in diglycol-terephthalaat kwantitatief onderzocht en daarna de polycondensatie van DGT tot PET. Na ontwikkeling van nieuwe analysemethoden konden evenwichts- en snelheidsconstanten vastgesteld worden, ook die van de meestal moeilijk toegankelijke redistributiereactie waarbij alleen de ketenlengte-verdeling verandert en er bruto geen omzetting plaatsvindt van functionele groepen. Het belangrijkste resultaat was dat, afgezien van monomeer DGT, het principe van gelijke reactiviteit van Flory geldig was in PET. Al deze gegevens werden later door procestechnologen gebruikt bij de kwantitatieve beschrijving en optimalisatie van producties op grote schaal. De resultaten werden in 1959 vastgelegd in mijn proefschrift en in 1960 in een viertal publikaties.

De tweede polycondensatie die veel aandacht kreeg was de oxydatieve koppeling van fenolen en acetylenen door middel van zuurstof en koper-amine-complexen, in 1959 ontdekt door Hay en in Nederland later uitvoerig onderzocht bij AKZO-research. Kinetische en spectroscopische onderzoeken, veelal in samenwerking met Prof. Reedijk van RU Leiden, hebben geleid tot een mechanisme, waarin de oxydatie gebeurt door elektron-overdracht van fenolaat of acetyliden in de brug van (dinucleaire) kopercomplexen naar Cu (II), en zuurstof dient om gevormd Cu(I) te reoxyderen. Ook de essentiële rol, die extra base, de amine/Cu-verhouding en monomeerdosering spelen bij de kinetiek en specificiteit van deze ingewikkelde polycondensatie kon duidelijk gemaakt worden. De resultaten zijn vastgelegd in een drietal publikaties over koppeling van (di)acetylenen in 1975, 1977 en 1985, en een vijftal over polymerisatie van 2,6-dimethylfenol in 1989 en 1990 ontleend aan het proefschrift van Viersen (RU Groningen 1988).

b. Kristallisatie

In 1960 heb ik isotactisch polystyreen (it-PS) van hoge stereoregulariteit en geschikt gemiddeld molekulgewicht tijdens een stage op het Battelle Instituut te Geneve gesynthetiseerd. Een van de monsters is door vele onderzoekers over de gehele wereld gebruikt voor allerlei experimenten. Zelf heb ik bij AKU tweezijdig verstrekte kristallijne maar toch heldere en soepele folies hieruit ontwikkeld, zoals vermeld in een drietal octrooien in 1961 en 1964. Daarnaast is it-PS als model-polymeer vooral met Boon

uitvoerig onderzocht op stabiliteit en kristallisatie in gesmolten toestand. Dit werd beschreven in zes publikaties in 1962 - 1968 en in Boon's proefschrift uit 1966.

In Groningen bleef kristallisatie voorlopig mijn interesse houden, zoals bleek uit de promotie van Binsbergen in 1969 op werk verricht bij Shell over kiemvorming in kristalliserende polyolefinen. Daarnaast werd kristallisatie van het model it-PS vanuit oplossing bestudeerd door Helms, leidend tot een dissertatie in 1970 en twee publikaties in 1972. Lemstra werd mijn laatste promovendus op dit gebied. Hij rondde het af door smeltgedrag, rekristallisatie, secondaire kristallisatie, invloed van molekuulgewicht en de kristallijne textuur in vijf publikaties in 1972 - 1975 en een fraai proefschrift in 1975 vast te leggen. Tenslotte werd als spin-off van ander onderzoek later ook de sferuliet-groei van it-PMMA en it-poly (2-vinylpyridine) met onder andere Ing. Alberda van Ekenstein beschreven in respectievelijk 1975 en 1985. Het werk aan kristallisatie heeft geleid tot een blijvende interesse in ordeningsverschijnselen bij stereoregulaire polymeren.

c. Template (of replica) Polymerisatie (TP)

Polymeerketens met complementaire structuur kunnen door cooperatieve interacties over grote afstand met elkaar complexeren (zie onder d.). Bij TP laten we de ene keten groeien langs de andere (de template) en onderzoeken we de invloed van de template op de kinetiek, de stereoregulariteit en het molekuulgewicht van het bijgevormde dochterpolymeer. Dit langlopende project werd onder dagelijkse leiding van Ir. Tan uitgevoerd en betrof voornamelijk radicaalpolymerisaties langs stereoregulaire (tactische) templates. In totaal zijn zes promotie-onderzoeken hieraan gewijd geweest. Buter onderzocht TP van MMA langs tactische PMMA's, waarbij vooral de syndiotactische groei langs it-PMMA onder vorming van een stereocomplex een prachtig resultaat vormde (zes publikaties in 1972 - 1973 en dissertatie in 1973). Gons kon na diepgaand en nauwkeurig kinetisch onderzoek de versnellende en stereoregulerende werking van de template verklaren (vier publikaties in 1975 - 1978 en dissertatie in 1977). Lohmeijer vervolgde met de TP van methacrylzuur lang it-PMMA, de enig succesvolle uit vier mogelijke combinaties en dus een mooi voorbeeld van stereoselectie (drie publikaties in 1975 - 1980 en proefschrift in 1979). Na een inleidend onderzoek van Bartels koos Koetsier voor TP en complexvorming van N-vinyl-pyrrolidon langs st-polymethacrylzuur, waarbij de vorming van H-bruggen een essentiële rol speelde en de syndiotactische template de grootste versnelling opleverde (drie publikaties in 1977-1981 en promotie in 1981). Smid onderzocht TP van methacrylzuur langs poly (2-vinylpyridine) met als resultaat onder andere een 30-voudige versnelling langs it-P2VP. Daarnaast ontwikkelde hij een algemeen bruikbaar kinetisch computermodel voor TP (zeven publikaties in 1983 - 1986 en dissertatie in 1985). Tenslotte startte Van de Grampel in 1986 met TP in een waterig medium van N-vinylimidazool in aanwezigheid van polymethacrylzuur, waarbij ionisatie door proton-overdracht een rol speelt en behalve versnelling van de polymerisatie ook onderdrukking van degradatieve ketenoverdracht naar monomeer als positief template-effect gevonden werd (tot nu toe één publikatie in 1988, maar meer volgen in 1990 evenals de promotie). Gezien onze langdurige activiteit

op dit gebied was het vanzelfsprekend dat Tan en ik gevraagd werden overzichtsartikelen te schrijven over TP. Dit leidde sedert 1981 tot een vijftal grote publikaties in boeken, encyclopedie en speciale tijdschriften.

d. Interpolymeer-complexen en mengsels

Vanuit de template polymerisatie ontwikkelde zich vanzelf een nieuw gebied, namelijk dat van de interpolymeer-complexen die ontstaan tijdens TP of die vooraf onderzocht werden ter selectie van nieuwe TP-systemen. Het succes van TP hangt immers af van de mate waarin template en groeiende keten met elkaar complexen. Vanuit de interpolymeer-complexen volgden logisch onderzoekingen aan mengsels van en hechting tussen polymeren met onderlinge specifieke interacties. Bij deze onderwerpen heb ik doorlopend samengewerkt met Ing. Vorenkamp, terwijl Ir. Tan via de TP en Dr. ten Brinke vanuit zijn theoretisch-fysische achtergrond waardevolle bijdragen hebben geleverd.

Bij de onder c. beschreven research op het gebied van TP door Koetsier werden complexen van polymethacrylzuur met poly (N-vinylpyrrolidon) via H-bruggen onderzocht, terwijl bij Smid ook zuur-base interacties tussen polymethacrylzuur en poly (2-vinylpyridine) een rol speelden (publikaties in respectievelijk 1981 en 1986). Aangezien deze interacties niet zwak zijn, is het voor de vorming van stabiele complexen niet nodig dat de complementaire ketens over lange sequenties met elkaar verbonden zitten en worden er minder stringente eisen gesteld aan hun stereoregulariteit.

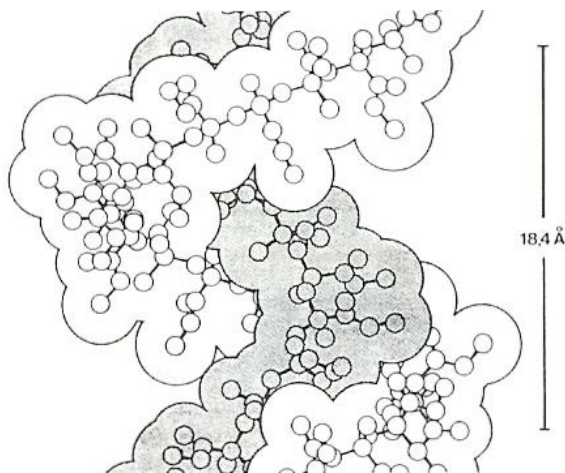


Fig. 4. Moleculair model voor de dubbele helix van het stereocomplex van it- en st-PMMA. De it-keten is geschaduwd.

Een geheel andere situatie doet zich voor bij het zogenoemde stereocomplex van it- met st-PMMA. In dit geval leidt een unieke ruimtelijke fit in de dubbele helix van it-PMMA (fig. 4) omgeven door st-PMMA tot voldoende Van der Waals-interactie om een stabiele

kristallijne structuur te geven met verhoogd smeltpunt en versnelde kristallisatie. A. de Boer begon de vorming van stereocomplex vanuit oplossing en onverdunde smelt alsmede de thermische eigenschappen van dit in feite nieuwe materiaal te onderzoeken (drie publikaties in 1975 - 1976 en dissertatie in 1976). Daarna heeft Bosscher zich vooral beziggehouden met de werkelijke samenstelling en de structuur van het stereocomplex gevormd onder optimale condities. Dit resulteerde in een vijftal publikaties in 1979 - 1982 en een dissertatie in 1981, waarin definitief aangetoond werd dat de echte samenstelling 1it/2st is en de gecomplexeerde ketens in een dubbele helix om elkaar heen gewonden zitten. Dit klopte met het reeds in 1975 door Lohmeijer vastgestelde feit dat van de vier mogelijke combinaties alleen it-PMMA en st-polymethacrylzuur een complex geven, zodat it-PMMA als centrale spiraal een cruciale rol speelt. Tenslotte heeft Schomaker dit onderwerp afgerond door te bewijzen dat de dubbele helix een 9/1-configuratie heeft en door een statistische theorie voor stereocomplexering te ontwikkelen die normale en afwijkende verschijnselen op bevredigende manier kan beschrijven c.q. verklaren. Bovendien stelde hij een mechanisme voor de stereocomplexering voor waarin simpele rotatie om een enkelvoudige omringing van it- en st-PMMA aan weerszijden tot de vorming van een links- en een rechtsdraaiende dubbelhelix leidt. Dit alles werd vastgelegd in negen publikaties in 1985 - 1989 en een uitstekend proefschrift in 1988.

Naast het werk aan interpolymere stoechiometrische complexen ontwikkelden zich vanzelf verwante activiteiten berustend op polymeer-polymeer interacties. De combinaties PMMA/PVDF en PEMA/PVDF kunnen in dit verband genoemd worden. In het eerste systeem bleek gunstige dipoolinteractie te leiden tot volledige mengbaarheid in de smelt met alle tactische PMMA's, terwijl van PEMA alleen at- en st-PEMA mengbaar waren doch it-PEMA LCST-gedrag met ontmenging bij hogere temperatuur vertoonde. Dit werd door Roerdink beschreven in zes publikaties in 1978 - 1982 en zijn dissertatie in 1980. Daarnaast is er veel aandacht besteed aan het systeem PMMA/PVC, waarin specifieke interactie tussen C = O en HCCI tot mengbaarheid leidt in geval van at- en st-PMMA boven de kritische temperatuur (LCST). De mengbaarheid kon nog verhoogd worden door beperkte chlorering van PVC, terwijl de gunstige interactie in de mengsels aanleiding gaf tot hogere sterkte en daardoor tevens tot spontane interdiffusie in een grenslaag met verhoogde sterkte zodat cohesieve breuk optrad buiten de hechtlaag. Over dit onderwerp werd reeds in 1975 door onze student Schurer gepubliceerd, gevolgd door vijf publikaties in 1983 - 1989 van Vorenkamp en anderen. Interpolymeer-complexen zullen ook in de toekomst onze aandacht blijven vragen. In 1990 ging Boven promoveren op een onderwerp waarin hechting in een composiet-materiaal op basis van de PMMA/PVC interactie een centrale plaats inneemt (5 publikaties).

e. Polymeer-gebonden katalysatoren

Chemische modificatie van bestaande polymeren begon in het midden van de zeventiger jaren onze aandacht te trekken als methode voor de ontwikkeling van functionele polymeren. Het gebruik van polymeerketens als drager van katalytische centra bood onverwachte mogelijkheden omdat deze ketens zich uitstekend lenen voor chemische

modificatie van de micro-omgeving van de centra ten einde een optimale katalytische activiteit en stabiliteit te verkrijgen. In een later stadium werden dergelijke katalytisch actieve en vrij doorspoelbare ketens nog weer geïmmobiliseerd, zodat een geheel nieuwe en interessante combinatie van homogene en heterogene katalyse ontstond. Juist door de immobilisatie werden de toepassingsmogelijkheden enorm vergroot, omdat dit her- en continu-gebruik van de katalysator mogelijk maakte. Na de normale aanlooperperiode zien we later inderdaad een toenemende belangstelling ontstaan voor dit onderzoekgebied zowel van academische als industriële zijde. Een drietal octrooien in 1982 - 1983 moge dit illustreren. Ons onderzoek had betrekking op twee typen katalytische centra, namelijk metaalcomplexen en co-enzymmodellen. Beide rubrieken worden hieronder afzonderlijk beschreven.

Polymeer-gebonden koper-amine-complexen werden, meestal in nauw overleg met Prof. Reedijk van de RU te Leiden, door vijf promovendi getest als katalysator voor de oxydatieve koppeling van fenolen en acetylenen met actieve waterstofatomen. Schouten beet het spits af door polystyreenketens te substitueren met dimethylaminomethylgroepen en de kopercomplexen hiervan te testen als katalysator. Ze waren veel actiever dan complexen van het laagmoleculaire analogon dimethylbenzylamine bij lage ligand/koper-verhouding ten gevolge van een polydentaat-effect. Bovendien vertoonden ze in kinetisch opzicht enzym-achtig gedrag: Michaelis-Menten kinetiek in substraat. Echter het belangrijkste resultaat was een uniek voorbeeld van een polymeerketen-effect: de katalytische activiteit nam toe met toenemende substitutiegraad van de polystyreenketens. Dit kon toegeschreven worden aan toenemende spanning in het ketensegment tussen naburige liganden in eenzelfde kopercomplex waardoor het complex een grotere activeringsentropie vertoont bij de overgang van Cu(II) naar Cu(I). Dit onderzoek staat beschreven in de mooie dissertatie van Schouten in 1980 en een vijftal publikaties in 1977-1981.

Vrijwel gelijktijdig vond het promotie-onderzoek van Meinders plaats. Hij verkreeg de polyamine-liganden niet alleen door chemische modificatie van polystyreen maar ook via simpele copolymerisatie van styreen met vinylpyridine of vinylimidazool, waardoor de functionaliseringsgraad beter te regelen was. De katalytische activiteit vertoonde opnieuw de bovengenoemde toename met de functionaliseringsgraad en was over de gehele linie hoger dan in het geval van Schouten, terwijl bovendien een betere specificiteit voor C-O-koppeling tot PPO verkregen werd. Dit onderwerp resulteerde in het proefschrift van Meinders in 1979 en zeven publikaties in 1977 - 1981.

Verlaan gebruikte als eerste de copolymerisatie-techniek voor immobilisatie van de katalysatoren door de polyamine-ketens te enten op silica-bolletjes (fig. 5). Complexen van entcopolymeren van vinylpyridine vertoonden behoud van activiteit en voldoende stabiliteit voor hergebruik en langdurig continu gebruik. Tevens vond Verlaan een veel actievere oxydatieve koppelings-katalysator door dimethylaminopyridine (DMAP) als ligand te binden aan polystyreen. Hij legde zijn resultaten vast in een dissertatie in 1984 alsmede in vijf publikaties in 1982 - 1984. Koning zette het onderzoek aan de zeer actieve DMAP-complexen voort door deze qua structuur diepgaander te bekijken en door PS-gebonden DMAP te hechten naar silica-bolletjes via enting of adsorptie. Allereerst werd

daartoe een verbeterde synthese ontwikkeld voor styreen-gebonden DMAP, zodat opnieuw van de (ent)copolymerisatie-methode gebruik gemaakt kon worden. Onder standaard-condities was de polymere katalysator beduidend actiever dan de laagmoleculaire onder andere omdat de voor reoxydatie van Cu(I) vereiste dimerisatie binnen de microreactor gevormd door een ijle polydentaat-kluwen veel meer kans krijgt. Het versnellende polymeereffect bleek bovendien weer toe te nemen wanneer naburige DMAP-liganden op kortere afstand langs de keten gesitueerd zijn (het boven reeds vermelde ketenspanningseffect). De geïmmobiliseerde polymeer-gebonden katalysatoren vertoonden helaas onvoldoende stabiliteit voor succesvol continu gebruik doordat DMAP te sterk basisch is en vergiftigend hydroxyde vormt uit tijdens de reacties ontstaan water. Koning beschreef zijn werk in een gedegen proefschrift verdedigd in 1987 en in vijf publikaties in 1985 - 1988.

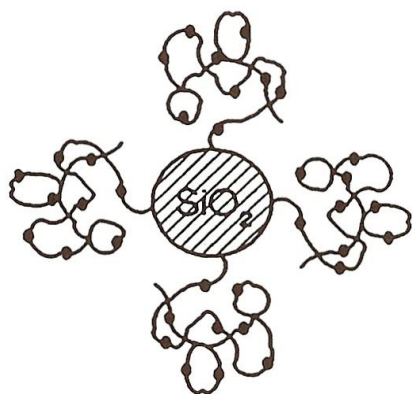


Fig. 5. Schematische voorstelling van op silica geënte katalytisch-actieve ketens.

Tenslotte begon Chen Wei uit China in 1987 met een afrondend onderzoek, waarin de keus gevallen was op polymeer-gebonden imidazool-liganden omdat die veel stabielere kopercomplexen geven dan DMAP-liganden en qua activiteit en specificiteit superieur bleken aan gewone pyridine-liganden. Dit staat beschreven in een proefschrift uit 1991 en zeven publikaties in 1990-1992.

De eerder genoemde industriële belangstelling voor dit type onderzoek bleek met name uit een in 1988 gestart derde-geldstroom-project betreffende polymeergebonden Rh-katalysatoren voor continue hydroformylering, dat door de promovendus Jongsma uitgevoerd werd. Door polymeerketen-effecten kon hij de katalytische activiteit beïnvloeden, terwijl de op silica geënte polymeerketens met fosfiet-rhodium complexen langdurig continu gebruik mogelijk maakten. Hij promoveerde in 1992 en publiceerde een vijftal artikelen.

Polymeer-gebonden co-enzymmodellen werden onderzocht als reagens of katalysator door een viertal promovendi. Het doel was niet de meestal uiterst gecompliceerde werking van enzymen te helpen ophelderen doch simulatie van enzymen door hun

reactieve groepen aan polymere dragers te binden en daarmee dan herhaaldelijk of continu modelreacties uit te voeren. In feite was optimalisering van de drager de kern van de zaak. Met promovendus Eling en Prof. Pandit uit Amsterdam onderzocht ik polymeer-gebonden dihydronicotinamide (PNAH) als NADH-model voor reductie van onder andere ketonen en aldehyden. Door binding aan macroporeus PS kon het hierbij gevormde pyridinium zout na simpele filtratie in een aparte stap met hoge opbrengst weer gereduceerd worden tot PNAH. Tenslotte was hergebruik met slechts 2% activiteitsverlies per cyclus mogelijk! Dit opende perspectieven voor toepassing als reducerend agens met name voor asymmetrische reducties met chirale NADH-modellen, maar omdat we meer geïnteresseerd waren in katalysatoren met continu gebruik dan in reagentia, werd dit onderwerp afgesloten na verschijning van Eling's dissertatie in 1984 en een viertal publikaties in 1983 - 1985 (fig. 6).



Fig. 6. Promotie van Eling te Groningen in 1984.

Prof. Mueller uit Wageningen had ons inmiddels benaderd voor onderzoek aan een ander co-enzymmodel, namelijk polymeer gebonden flavine. Promovendus Bootsma paste dit toe als oxydans, waarbij het gereduceerde flavine zo snel door tevens aanwezig zuurstof gereoxydeerd werd dat het flavine zich als katalysator gedroeg. De flavine-groep bleek niet alleen katalytisch zeer actief te zijn maar tevens chemisch zeer stabiel, een ideale combinatie. Veelvuldig hergebruik en langdurig continu gebruik zonder noemenswaardig verlies van activiteit was daarom realiseerbaar. Met dit model-systeem konden dan ook allerlei interessante resultaten geboekt worden. Zo bleek de oxydatie van dihydronicotinamides bijna 100 maal versneld te worden door synergisme van een drietal

typische polymeer-effecten: versnelde hydride-overdracht naar flavine gebonden aan een positief geladen keten, verrijking van substraat binnen de polymeer-kluwen en snel vertrek van gevormd pyridinium-kation uit deze 'micro-reactor'. Door deze ketens te immobiliseren door enting aan of partiële adsorptie op kleine silica-bolletjes bleef de hoge activiteit behouden, werd continu-gebruik mogelijk en kregen we geïmmobiliseerde homogene katalyse! Bootsma promoveerde in 1985 en liet in 1984 - 1985 liefst negen publikaties het licht zien.

Het sprak vanzelf dat de unieke flavine-systemen onze aandacht bleven trekken, zodat Schoo in 1987 begon met een promotie-onderzoek waarin nog weer een ander wijze van immobiliseren centraal staat: de vorming van sterk gezwollen polyelektrolyt-complexen door de flavine-bevattende poly-kationen in contact te brengen met poly-anionen. Ook hier was hoge activiteit te combineren met langdurig continu gebruik onder andere in de vorm van een katalytisch membraan. Een amperometrische biosensor werd ontwikkeld door flavine te binden aan een polyanion en dit op een platina-elektrode te complexeren met elektrochemisch gevormd, geleidend polypyrrool. Schoo promoveerde in 1991 en schreef vijf publikaties.

Naast het flavine-onderzoek liep een nieuw project in samenwerking met Prof. Pandit aangaande polymeer-gebonden thiazolium zouten als model voor coenzym thiamine, dat onder andere zorg draagt voor C-C-koppeling van carbonylverbindingen bij de stofwisseling. Als testreactie werd de condensatie van twee molekulen benzaldehyde tot benzoin gekozen. Immobilisatie vond plaats door covalente binding aan macroporeuze styreen-divinylbenzeen drager. Door deze immobilisatie kon vastgesteld worden dat de basische co-katalysator alleen nodig is voor de ylide-vorming in de eerste reactiestap en daarna weggewassen kan worden. Dit is van groot belang omdat hierdoor ongewenste door base gekatalyseerde nevenreacties onderdrukt kunnen worden. Tenslotte kon een polymeer-gebonden thiamine-model ontwikkeld worden dat voldoende actief en stabiel lijkt voor de continue productie van allerlei acyloinen. Van den Berg promoveerde op dit onderwerp in 1989 en schreef hierover zes publikaties en een hoofdstuk getiteld 'Polymeric models of reactive biological systems' in het standaardwerk van Sherrington en Hodge over het gebruik van functionele polymeren.

f. Onderzoekingen elders

De onder a. tot en met e. beschreven research werd als regel in het eigen laboratorium uitgevoerd. Daarnaast was ik als (co)promotor of coreferent betrokken bij de promoties van enkele oud-leerlingen die elders hun doctoraat verkregen zoals Sieta Keizer (Tandheelkunde Groningen 1976), Schurer (Geneeskunde Groningen 1980), Bartels (Tandheelkunde Groningen 1981) en Van Streun (Chemische Technologie Eindhoven 1990). Boon (Delft 1966) en Binsbergen (Groningen 1969) promoveerden bij mij op werk verricht bij AKU respectievelijk Shell betreffende kristallisatie van polymeren, terwijl Broer medio 1990 in Groningen promoveerde op basis van zijn onderzoek verricht bij Philips aangaande fotopolymerisatie van vloeibaar-kristallijne acrylaat-monomeren. Het spreekt vanzelf dat dergelijke externe contacten het eigen gezichtsveld aanmerkelijk

verruimden.

g. Congresbezoek

Sinds het begin van mijn wetenschappelijke loopbaan in 1956 bij AKU heb ik tientallen congressen mogen bezoeken, eerst met korte eigen bijdragen later met hoofdvoor drachten op uitnodiging en/of als voorzitter-discussieleider (fig. 7).

Onvergetelijk waren IUPAC Moskou 1960, Wereldvezelcongres Londen 1962, rondreis Japan in 1977 op uitnodiging van JSPS, ACS Hawaï 1979 en de rondreizen op uitnodiging door USA in 1983, door China in 1988 en opnieuw door Japan in 1990 en 1992. Voor de congressen moesten vaak min of meer uitgebreide samenvattingen vooraf ingezonden worden, zodat op deze wijze over ons werk nog eens 50 stukjes in druk verschenen. Al met al is het totaal aantal publikaties in begin 1993 de 230 gepasseerd.

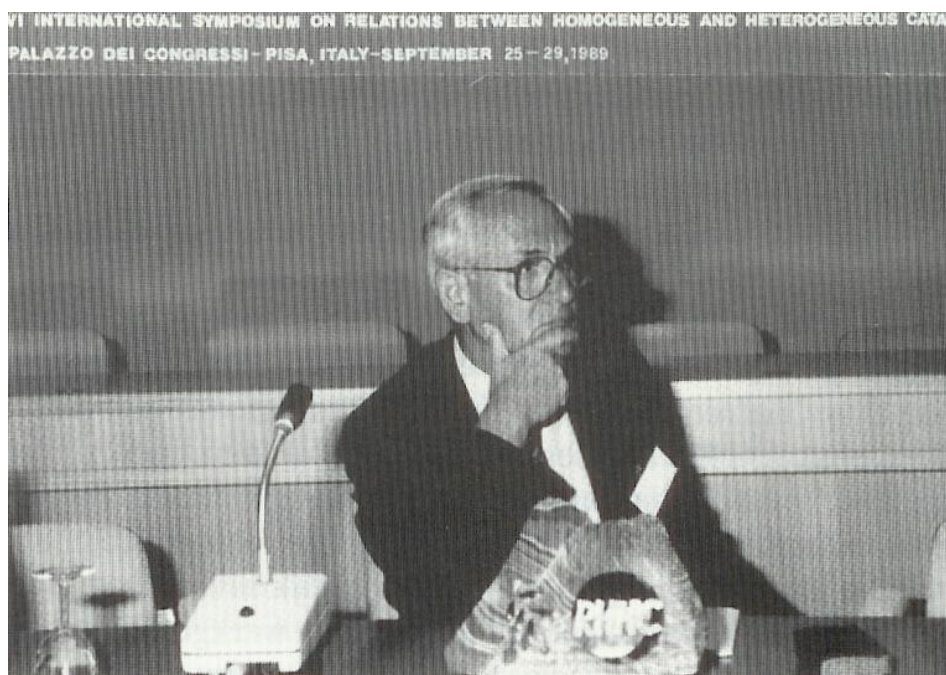


Fig. 7. Eenzaam maar niet alleen! (Pisa 1989).

Commissies

Vanaf het begin ben ik nauw betrokken geweest bij de organisatie van activiteiten die verbreiding en versterking van onderzoek en onderwijs in de polymeerwetenschap beoogden. Dit begon in 1967 toen ik op verzoek van Staverman en wijlen Prins zitting nam in het initiatief-comité voor de oprichting van de Sectie Macromoleculen van de KNCV. Sedertdien ben ik onafgebroken bestuurslid geweest van deze Sectie, eerst

secretaris en daarna vele jaren voorzitter. Vanuit deze situatie ontwikkelde zich in de zeventiger jaren een lidmaatschap van het Algemeen Bestuur van de KNCV en in de periode 1977 - 1985 van IUPAC-Macromolecular Division, eerst als National Representative en later als Co-opted Member. Binnen de KNCV ben ik jarenlang lid geweest van de Commissie Nascholing en vervolgens van PAON tot 1983. In dit verband kan ook nog vermeld worden dat ik van 1968 tot 1979 actief was in de Commissie Research van de Vereniging voor Hoger Landbouwonderwijs in het Noorden. Deze commissie organiseerde zeer goede landelijke symposia en cursussen op chemisch en verwant terrein en verzorgde daarmee reeds in een vroeg stadium een stuk PAO.

In Europees verband was ik vanaf 1978 lid van de ESF Working Group on Polymer Science die ijverde voor versterking van het polymeer-onderzoek in West-Europa. Deze groep mocht zich later ESF ad hoc Committee on Polymer Science noemen, vergaderde tamelijk frequent in het aantrekkelijke Strasbourg en organiseerde een aantal workshops op gebieden die mogelijk versterking behoefden. Dit alles leidde vanaf 1985 tot oprichting van de European Polymer Federation, van een EEG-werkgroep voor reactieve polymeren en van een ESF-EEG -groep voor chemie en fysica van polymeer-opervlakken. Aan beide werkgroepen namen respectievelijk nemen wij actief deel.

Belangrijke en omvangrijke taken hadden betrekking op de Stichting Scheikundig Onderzoek in Nederland (SON). In 1971 begonnen Staverman en ik te ijveren voor een werkgemeenschap Macromoleculen. Het SON-bestuur was niet direct enthousiast en stond ons pas in 1973 toe een Studiegroep op te richten zonder enige financiële steun voor het in tien werkgroepen verrichte onderzoek. De wel toegestane jaarlijkse tweedaagse bijeenkomsten toonden echter duidelijk aan dat het onderzoek wel voldoende samenhang en wetenschappelijk niveau bezat. In 1979 volgde de zo vurig verlangde erkenning en was de werkgemeenschap Macromoleculen een feit. Wanneer we nu, veertien jaar later, zien waartoe dit geleid heeft, dan mag de universitaire polymeer-gemeenschap best trots zijn op het bereikte, maar ook dankbaar ten opzichte van SON. Persoonlijk schenkt deze werkgemeenschap mij in ieder geval veel voldoening en ik heb dan ook nooit gearzeld om haar als bestuurslid verder te dienen. Dit gold indien mogelijk ook voor SON als geheel zoals moge blijken uit mijn lidmaatschap van adviescommissies en van het Algemeen Bestuur sedert 1987.

In het belang van de Nederlandse chemie als geheel maak ik sedert 1977 deel uit van de Akademie Commissie voor de Chemie van de Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen. In 1986 werd ik benoemd tot lid van de KNAW, terwijl ik in 1987 voor enkele jaren het secretariaat van de Sectie Scheikunde op mij nam. Het is wellicht tekenend dat de stem van de Polymeerchemie nu ook weer rechtstreeks in de Akademie kan doorklinken.

Het materiaal-onderzoek staat de laatste jaren in het middelpunt van de belangstelling en de polymeren spelen daarin een rol van toenemende betekenis. Deze verheugende ontwikkeling heb ik in Nederland kunnen stimuleren als lid van een werkgroep die voor KNCV en VNCI het rapport 'Keuzen en Kansen in de Chemie' uit 1987 opstelde en als lid van een commissie die in 1988 voor SON en FOM een Prioriteitsprogramma Materialenonderzoek formuleerde, dat met aanzienlijke steun van NWO in 1990 van start

kon gaan. Ook van groot belang voor het polymeeronderzoek in Nederland is het Innovatiegericht Onderzoek Programma 'Polymeer Composieten en Bijzondere Polymeren' dat voor 50% gesteund wordt door het Ministerie van Economische Zaken en dat eind 1985 een aanvang kon nemen. Vanaf het begin in 1984 ben ik hierbij betrokken geweest als lid van de Programmacommissie, die bestaat uit leden afkomstig van het bedrijfsleven, TNO en de universiteiten. De eerste onderzoeksperiode was vooral gewijd aan polymeer-composieten en polymeerverwerking, terwijl kort geleden polymeren met bijzondere fysische eigenschappen hieraan toegevoegd werden. Vooral dit laatste gebied heeft mijn grote belangstelling ondermeer vanwege het multidisciplinaire karakter zoals reeds blijkt uit deelname van theoretici, fysici, fysisch- en organisch chemici naast de echte 'polymerici'.

Internationaal was ik actief als lid van de Editorial Boards van de tijdschriften Reactive Polymers, Polymer en Polymer Communications, terwijl ik een vaste referee ben voor artikelen in Macromolecules en Journal of Polymer Science. Bij enkele symposia trad ik op als lid van de International Scientific Advisory Board, maar veel intensiever was ik betrokken bij de wetenschappelijke organisatie van de International IUPAC Symposia on Macromolecules in 1970 te Leiden en in 1985 te Den Haag. In 1981 organiseerde ik in Groningen samen met Drs. Dijkema, Dr. Teuben en het congresbureau van de Universiteit het derde internationale symposium over 'Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis', waarbij beroemde figuren als Lehn, Gates en Ciardelli als gastsprekers optraden. Deze happening heeft ons vele waardevolle contacten voor later onderzoek op dit terrein opgeleverd.

Belangrijke ontwikkelingen

Tot slot lijkt het goed nog eens terug te blikken en te zien wat in de afgelopen periode de belangrijkste ontwikkelingen op het gebied van de polymeren waren. Persoonlijk zie ik dan allereerst de enorme groei van het onderzoek aan en de productie van polymeren. Onder het motto 'veel meer polymeer' heb ik daaraan proberen bij te dragen. Mede door adviesfuncties bij AKZO, KRI-TNO en Philips en cursussen of lezingen bij andere bedrijven heb ik het contact met de harde praktijk in stand proberen te houden. De polymeerwetenschap kent immers grote toepassingsmogelijkheden, vooral in het kleine Nederland met productielokaties en grote research-instituten van een handvol multinationals.

Een tweede belangrijke ontwikkeling is het multidisciplinaire karakter van de moderne polymeerwetenschap. Ook andere vakgebieden ontdekten polymeren als interessant studieobject. Vooral voor materialen met nieuwe hoogwaardige eigenschappen is dit essentieel. Zelf zocht ik daarom samenwerking met collega's uit andere delen van de natuurwetenschappen. In het bijzonder wil ik noemen de hoogleraren Mueller uit Wageningen, Pandit uit Amsterdam en last but not least Reedijk uit Leiden. Vooral met laatstgenoemde zijn de contacten nog steeds nauw en levendig en worden mijnerzijds

bijzonder op prijs gesteld. Onmiddellijk denk ik dan ook aan de opvolger van mijn opvolger bij AKZO-research, Dr.ir. van Aartsen, met wie ik langdurig samengewerkt heb in het kader van de KNCV-Sectie en de SON-Werkgemeenschap. Juist door zijn meer fysische achtergrond vormden wij als het ware een hecht multidisciplinair team.

Wetenschappelijk acht ik nog steeds de ontdekking van de stereospecifieke polymerisaties door Ziegler en Natta de meest belangrijke gebeurtenis. De sterische regelmatigheid van polymeerketens leidde tot nieuwe eigenschappen en associatie-verschijnselen zoals betere kristallisatie, complexering, mengbaarheid etc. Eigen werk met isotactisch polystyreen en de toen al door Lemstra ontdekte gelvorming in oplossing, alsmede de vorming van stereoregulaire interpolymeer complexen al of niet via template polymerisatie sloten hier direct op aan. Andere belangrijke ontwikkelingen waren de onder andere door Flory geïnitieerde statistische mechanica van ketenmolekulen en de verfijnde chemische modificatie van bestaande polymeren. Door dit laatste werd ik geïnspireerd bij ons onderzoek aan polymeer-gebonden katalyse, maar ook het modificeren van polymeeroppervlakken en het huidige onderzoek aan dunne lagen onder leiding van Schouten vindt in zekere zin hierin haar oorsprong. Het gehele veld van polymeeronderzoek is volop in beweging, van sterke vezels tot elektronische, niet-lineair optische, reactieve, biomedische en scheidingsmaterialen. Daarnaast vindt optimalisatie van verwerkingstechnieken plaats om tot uiterst precieze producten te komen. Alles overziend denk ik dat de negentiger jaren best eens die van de polymeren kunnen worden zoals de tachtiger jaren die van de biotechnologie waren.