

## CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

## INHOUD

|                                                                                          | Bladz. |                                                                                                                                | Bladz. |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.                                                  | 861    | Verenigingsnieuws                                                                                                              | 880    |
| Jubileumbijdrage:                                                                        |        | Mededelingen van het Secretariaat. — Wintervergadering 1953. — Contributie 1953. — Secties. — Chemische Kringen. — Commissies. |        |
| Ir. D. J. van Wijk, De ontwikkeling van de kunststoffen gedurende de laatste 50 jaren.   |        | Mededelingen van verwante Verenigingen.                                                                                        | 882    |
| Uit Wetenschap en Techniek.                                                              | 874    | Mededelingen van verschillende aard                                                                                            | 883    |
| Laboratoria: Opening van het nieuwe gebouw van het Kon./Shell-laboratorium te Amsterdam. |        | Wij ontvangen.                                                                                                                 | 883    |
| Boekbesprekingen.                                                                        | 877    | Vraag en Aanbod.                                                                                                               | 884    |
| Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.                                        | 880    | Ingezonden.                                                                                                                    | 884    |
| Personalia.                                                                              | 880    | Dr. A. Voet en Dr. Ir. J. P. K. Van der Steur.                                                                                 |        |
|                                                                                          |        | Aangeboden betrekkingen.                                                                                                       | 884    |
|                                                                                          |        | Agenda van vergaderingen.                                                                                                      | 884    |

*Verhandelingen, Overzichten, Verslagen*

## De ontwikkeling van de kunststoffen gedurende de laatste 50 jaren

door D. J. van Wijk.

678.5 „190—195”

Na een korte inleiding wordt eerst de ontwikkeling besproken gedurende de „rustige” periode tot 1925, waarin in hoofdzaak kunsthoorn (galalith), cellulosenitraat (celluloïd) en kunstzijde geproduceerd werden en waarin phenolformaldehyde tot grote ontwikkeling kwam. Vervolgens wordt aan de „stormachtige” periode (1925—1953) de hoofdaandacht gewijd en wordt de ontwikkeling van de cellulosederivaten, de driedimensionale polycondensaten, de lineaire polycondensaten (voornamelijk de vinylpolymeren), de lineaire polycondensaten en de polyadditieproducten behandeld. Wat de synthetische vezels betreft, wordt verwezen naar een recent overzicht van Dr. H. L. Bredée in dit blad.

After a short introduction first the development during the “quiet” period up to 1925 is discussed. In this period the most important plastics in production were galalith, cellulose-nitrate (celluloid), rayon and phenolformaldehyde, the latter being developed after 1910.

Hereafter the “stormy” period (1925—1953) is treated more in detail. The development of the derivatives of cellulose, the three-dimensional polycondensates, the linear polymers (chiefly the vinyl polymers), the linear polycondensates and the polyaddition products is discussed.

Regarding the synthetic fibres the writer refers to a recent publication of Dr. H. L. Bredée in this periodical.

Alvorens dit overzicht te beginnen, dat geschreven wordt ter gelegenheid van het gouden jubileum van de thans Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging, wil schrijver gaarne ook op deze plaats zijn gelukwensen uiten voor de jubilerende vereniging, die in de achter ons liggende halve eeuw een steeds groeiend aantal chemici onder één dak heeft weten te verenigen en heeft kunnen voorlichten.

## 1. Inleiding.

Bij het bespreken van een „ontwikkeling” gedurende een bepaald tijdvak dient men zich, daar de „diepte” is gegeven, allereerst te bezinnen op de

breedte van het gebied, dat men behandelen wil. Vervolgens stelt men de vraag, hoe de toestand was aan het begin van die periode en verder volgt men de belangrijke gebeurtenissen om tenslotte tot een analyse van de eindtoestand te komen.

Wat de breedte betreft, zal dit overzicht beperkt blijven tot de half en geheel synthetische macromoleculaire producten, behalve de synthetische rubbersoorten, de derivaten van rubber en de producten, die speciaal als verfbindmiddelen worden toegepast en die in feite ook tot de plastieken gerekend moeten worden. De drie laatste groepen zullen door andere auteurs beschreven worden.

Wat de ontwikkeling zelf betreft, zal getracht

worden het logische en vooral het dynamische karakter van deze zo intens boeiende ontwikkelingsgang te schetsen, waarbij natuurlijk het verband met de beschikbare grondstoffen en de invloed hierop van economische, geografische en dikwijls politiek-strategische factoren niet uit het oog verloren zal worden.

De stormachtige ontwikkeling begint eerst omstreeks 1925, zodat de grootste aandacht zal worden besteed aan het hierna vallende deel van de te beschouwen periode.

Verder realiseert schrijver zich, voor welke lezerskring dit overzicht bestemd is. Aan de chemische aspecten van de ontwikkelingsgang zal dan ook de nodige aandacht besteed worden. Met het oog op de plaatsruimte zal echter niet op de details van de vervaardiging worden ingegaan.

## 2. Het begin.

Als toegepaste kunststoffen waren er in het begin van onze eeuw slechts de half synthetische kunststoffen, nl. enkele *cellulose derivaten* en *galalith* (kunsthoorn), respectievelijk op basis van cellulose uit hout en katoen en van eiwitten (*caseïne*). De productie was nog gering; die van galalith begon in Duitsland in 1904 en werd o.m. beperkt door de hoge prijs van het formaldehyde (!), dat voor het „harden” van de caseïne werd gebruikt.

Als men nu nagaat, dat *Liebig* in 1834 al melamine bereidde, dat polyvinylchloride reeds in 1838 door *Regnault* werd gemaakt, dat *Simon* in 1839 styreen polymeriseerde met behulp van zonlicht, dat *Redtenbacher* in 1843 een harsachtig product verkreeg uit acrylzuur, dat *Schönbein* in 1845 al cellulosenitraat bereidde, dat *Berthelot* in 1869 vinylbenzeen (styreen) maakte uit aethylbenzeen en dat in 1872 *von Bayer* reeds harsachtige producten maakte uit phenol en formaldehyde, beseft men toch wel, dat de 19e eeuw blijkbaar geen behoefte had aan dergelijke producten. Bovendien waren de chemische industrie en de techniek niet voldoende ontwikkeld om voldoende grondstoffen te leveren voor een productie op grote schaal.

*Cellulose-nitraat* of *celluloïd* was omstreeks 1864 door *Parkes* en *Spiers* in Engeland en onafhankelijk daarvan in 1870 door *J. W. Hyatt* in de U.S.A. bereid. Het werd op industriële schaal het eerst gemaakt door *Hyatt*, die daartoe in de U.S.A. in 1872 een fabriek stichtte. Als weekmaker daarvoor werd kamfer gebruikt. Van de *spinbare cellulosederivaten* was de z.g. kolloidiumzijde (de *Chardonnet*; gedentreed gesponnen cellulosenitraat) sedert 1891 bekend, de acetaatzijde (*Trémery, Urban en Bronnert*) sedert 1894 en de koperzijde (*Cross en Bevan*) van 1897 af.

Verder was het, sedert de ontdekkingen van *von Bayer* in 1872 en de volgende jaren en het werk van

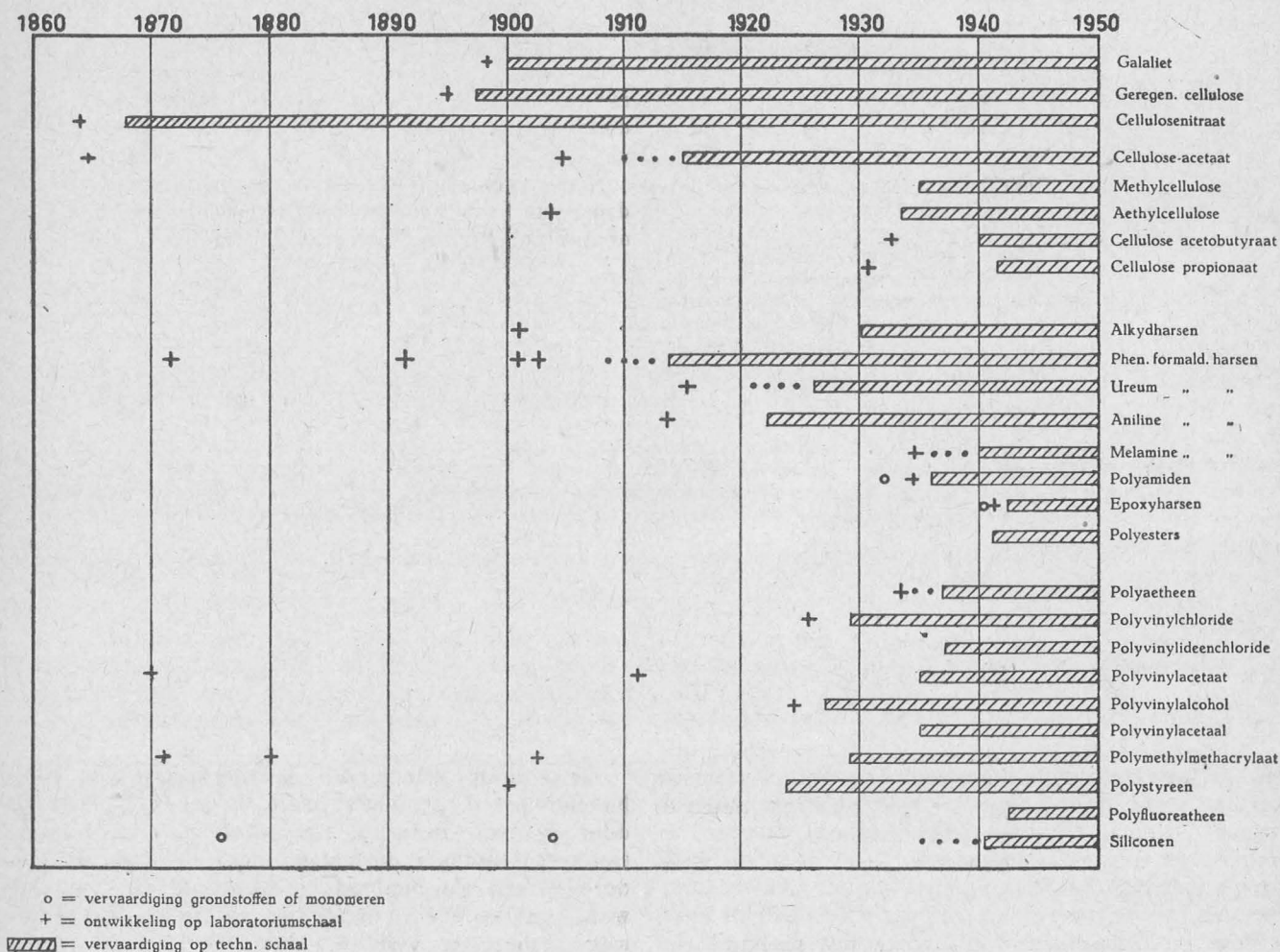


Fig. 1. De ontwikkeling der kunststoffen.

Kleeberg, Tollens en von Abel, bekend, dat phenol en formaldehyde harsachtige producten vormden, die bij verhitting hard en onoplosbaar, doch zeer poreus en bros werden. Tot industriële ontwikkeling had dit echter nog niet geleid.

Hoewel ureum-aldehyde polycondensaten reeds lang voor het begin onzer jaartelling door de Chinezen als lakken en door de Egyptenaren als lijmen gebruikt werden, en Wöhler in 1828 ureum synthetisch wist te bereiden, was in het begin van onze eeuw van technische toepassingen nog geen sprake.

De kunstzijde (tegenwoordig spreekt men van rayon) en het celluloid vormden dus de hoofdschotel van deze nog maar vrij povere beginperiode.

### 3. De ontwikkeling.

De door de sterke bevolkingsaanwas in de 20ste eeuw gestegen behoeften en enkele oorlogs-impulsen zijn nodig geweest om de stoot te geven tot de ontwikkeling van de synthetische materialen.

Zo heeft Duitsland al in de eerste wereldoorlog aan den lijve gevoeld, dat het zich t.a.v. belangrijke grondstoffen als rubber en motorbrandstoffen onafhankelijk van import moest maken. Dit heeft in dat land geleid tot de ontwikkeling van synthetische productiemethodes.

Het is de door strategische noodzaak gestimuleerde ontwikkeling van de synthetische rubbers geweest (in 1926 weer opgevat) die een dieper inzicht gegeven heeft in de synthese van macromoleculaire materialen (Staudinger, Konrad e.a.) en die — althans in Europa — een fabelachtige ontwikkeling daarvan heeft teweeggebracht.

Technisch waren de mogelijkheden hiertoe geschapen door de ammoniak synthese volgens Haber (1913), de hydreringsprocédé's volgens Bergius (1913) en de Fischer-Tropsch syntheses uit watergas (1925).

In de U.S.A. heeft de ontwikkeling van de procédé's voor het kraken van aardgassen een belangrijke rol gespeeld bij de bereiding van de monomeren.

Bekijken we figuur 1, ontleend aan A. Hopff, Chem. Ind. (Düsseldorf) 10, 725 (1952), dan zien we, dat we de ontwikkelingsperiode kunnen verdelen in een rustige periode, tot ongeveer 1925 en een stormachtige, na dit jaar.

De eerste periode kan zonder bezwaar enigszins fragmentarisch behandeld worden, de tweede vereist echter een meer systematische bespreking, teneinde te voorkomen, dat men door de bomen het bos niet meer ziet.

### 4. De rustige periode 1900—1925.

#### 4.1. Het eerste belangrijke jaar.

Het eerste belangrijke jaar is 1904, toen Miles een bereidingswijze voor in aceton oplosbare cellulose-acetaat vond. Het reeds bekende celulosetriacetaat was nl. slechts oplosbaar in chloroform waarvan de hoge prijs een ruime toepassing verhinderde. Door verwarmen van het verkregen triacetaat met verdund zwavelzuur verkreeg hij nl. een gedeeltelijke hydrolyse zonder molecuulafbraak, waardoor het materiaal in het goedkope aceton oplosbaar wordt. Dit gaf de stoot tot grote toepassingen.

### 4.2. De tweede mijlpaal.

De tweede mijlpaal werd bereikt, toen de Gentenaar Dr. L. H. A. Baekeland in 1907 in Duitsland en kort daarna in de U.S.A. zijn „hitte- en drukotrooi” verkreeg betreffende de verwerking van phenol-formaldehyde harsen tot bruikbare producten (bakeliet). De Rütgerswerke in Duitsland hebben de geotrooieerde werkwijzen het eerst toegepast en in Mei 1910 werd de Bakelite Gesellschaft m.b.H. opgericht.

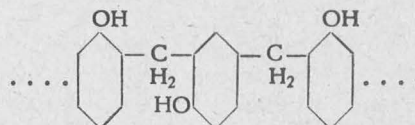
In October volgde de Bakelite Corporation in de U.S.A. en daarna verrezen in snel tempo fabrieken in Engeland, Frankrijk, Japan en Canada.

Phenol uit steenkolenteer was overal beschikbaar en formaldehyde werd geleidelijk goedkoper, zodat de factoren aanwezig waren die tot een grote ontwikkeling konden leiden.

Dat juist deze verwerkingsotrooien zo belangrijk waren, wordt duidelijk, wanneer men beseft, dat bij de polycondensatie water wordt afgesplitst, zodat hoge drukken nodig zijn om bij het vormen en uitharden poreusheid te voorkomen.

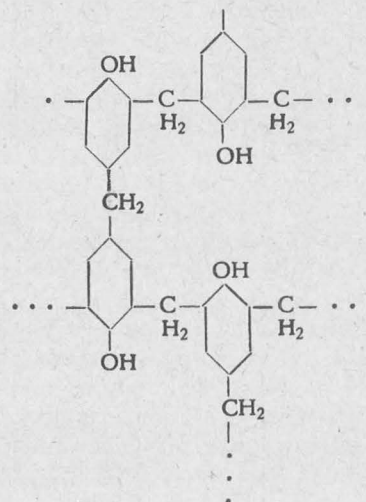
Er moge aan herinnerd worden, dat deze harsen tijdens het productieproces tot gereed artikel, drie stadia doorlopen, nl.:

A.-stadium: voor-gecondenseerd tot oplosbare en smeltbare producten:



B.-stadium: op warme walsen verder gecondenseerd en tegelijkertijd gemengd met vul- en hulpstoffen en daarna vermalen tot perspoeders, die onder invloed van warmte en druk nog vloeien.

C.-stadium: uitgehard onder warmtetoevoer en druk tot drie-dimensionaal vertakte onsmeltbare, onoplosbare producten, schematisch als volgt:



De enorme vlucht, die de toepassing van deze bakelietharsen genomen heeft, is mede begunstigd door de grote behoefte aan isolatiematerialen in de electrotechnische industrie en door het gebruik van deze harsen als bindmiddel, waardoor het mogelijk was, „gewapende” voorwerpen te maken met houtmeel, asbest- en cellulosevezels, weefsels en papier als vulstof. Hierdoor werden niet alleen de mechanische eigenschappen van de voorwerpen verbeterd

— bakeliethars zelf is bros — doch ook werden de artikelen goedkoper omdat het gehalte aan vulstoffen in de regel 50—70 % van het mengsel bedraagt. Chemisch is er in de loop der jaren aan de bereiding van deze *phenolformaldehyde* harsen weinig veranderd. Wel is het condensatiemechanisme vooral in Duitsland nauwkeurig bestudeerd. Men slaagde er omstreeks 1926 in, snel-hardende persmassa's te vervaardigen, doch de verbeteringen waren in hoofdzaak van technologische aard.

Volledigheidshalve moeten in dit verband nog de *phenol-furfural* harsen genoemd worden, welke, tengevolge van de dubbele bindingen in de furaanring, na uitharding een massa geven, met meer dwars-verbindingen, dan de gewone *phenolformaldehyde* harsen. Dientengevolge is de reactiviteit van de uitgeharde *phenol-furfural* harsen nog geringer, dan die van de *phenolformaldehyde*-harsen.

Een nadeel van alle *phenol*harsen is, dat men hieraan geen licht gekleurde artikelen kan maken. Niettemin hebben deze harsen hun weg gevonden in een enorm aantal toepassingen, variërend van eierdopjes tot radiokasten en schakelborden, van contactknopjes tot tandwielen en lagers, van telefoontoestellen tot chemische apparatuur, van lijm tot geïsoleerde materialen.

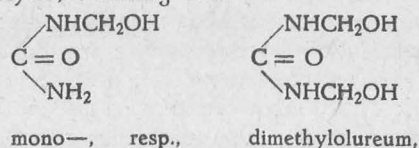
#### 4.3 Een derde belangrijke gebeurtenis.

Een derde belangrijke gebeurtenis was de toepassing van de amino-harsen, ingeluid door *Hanns John*, te Praag, die in 1919 een octrooi verwierf voor het samenstellen van een bruikbare *ureumformaldehyde* hars, een op zichzelf praktisch ongekleurd en doorschijnend product, waaruit men, met behulp van kleurstoffen, mooi gekleurde mengsels kon vervaardigen.

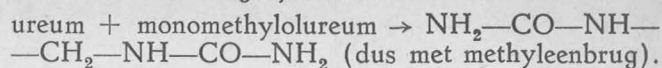
Aanvankelijk waren deze *ureumformaldehyde* harsen nog zeer bros, doch dank zij de onderzoekingen van *Pollak* en *Ripper* in Oostenrijk en Duitsland, *Ellis* en *Howard* in Amerika (deze laatste werkte aan het Mellon Institute in opdracht van de Toledo Scale Company) kon men eerst omstreeks 1929 hierin verbetering brengen, in hoofdzaak door toevoeging van vulstof. Een groot voordeel van de *ureumformaldehyde* harsen was, dat de voorgecondenseerde producten, in hoofdzaak bestaande uit een mengsel van mono- en dimethylol ureum, in water oplosbaar zijn. Dit heeft in de eerste plaats het voordeel, dat vul- en hulpstoffen aan de waterige oplossing kunnen worden toegevoegd, waarna het water in vacuo verdampt wordt en het residu tot perspoeder gemalen kan worden. In de tweede plaats heeft dit geleid tot de uiterst belangrijke toepassing als hardbare lijm, die hetzij bij kamertemperatuur (met behulp van katalysatoren als bijv. ammoniumchloride), hetzij onder toevoer van warmte gehard kan worden.

Bij de *ureumformaldehyde* harsen kan men feitelijk slechts 2 productie-stadia onderscheiden:

A<sub>1</sub>) in basisch milieu, 1 mol ureum met 1 resp. 2 mol formaldehyde, vorming van:



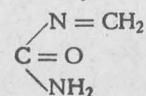
Een verdere mogelijkheid is:



Aan de oplossing hiervan worden in een gesloten menger bij ca. 50° C vul- en kleurstoffen toegevoegd, waarna wordt ingedampt en vermalen tot poeder.

A<sub>2</sub>) in zuur milieu;

vorming met methyleenureum + water:



B) Onder invloed van warmte en/of katalysatoren: polycondensatie van dimethylolureum of polymerisatie via dimethyleenureum tot 3 dimensionaal vertakte producten, waarvan de juiste structuur echter nog niet bekend is<sup>3)</sup>, doch waarin vermoedelijk methyleenbruggen de dwarsverbindingen vormen.

Intussen waren in Engeland de thiouremformaldehydeharsen ontwikkeld, die als voorlopers van de bekende "Beetle" producten te beschouwen zijn, doch die geen essentiële verandering in eigenschappen teweeg brachten.

Ook bij de ureumproducten heeft men getracht formaldehyde door furfural te vervangen, doch dit heeft niet tot productie van grote omvang geleid.

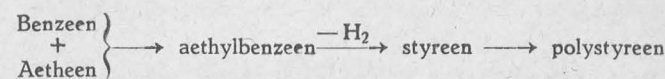
Evenals voor de *phenolformaldehyde* harsen, was de grondstoffenpositie voor de *ureumformaldehyde* harsen gunstig. Ureum kon in voldoende hoeveelheden synthetisch worden bereid uit CO<sub>2</sub> en NH<sub>3</sub>, volgens het Krase proces of het Bosch-Meiser proces.

Volledigheidshalve dienen nog de aniline formaldehyde harsen genoemd te worden, die omstreeks 1923 in productie kwamen. Deze thermoplastische harsen worden in hoofdzaak voor electrotechnische doeleinden gebruikt.

Thans komen wij aan het eind van deze eerste periode, waarin de zo belangrijke aanloop tot de ontwikkeling van de thermoplasten werd ingezet.

In 1922 gaf *H. Staudinger* het beeld voor „macromoleculen”; zijn werk heeft het inzicht in de macromoleculaire chemie belangrijk verhelderd. *H. Mark* en medewerkers hadden het inzicht in de ruimtelijke bouw van de macromoleculaire stoffen verruimd, waardoor het terrein braak lag voor technische ontwikkeling.

In 1924 wordt polystyreen voor het eerst op bescheiden technische schaal gemaakt volgens onderstaand schema:



Het product was echter nog te duur en had nog vele gebreken, mede tengevolge van de nog gebrekkige polymerisatiemethoden (blokpolymerisatie en polymerisatie in oplossing).

Overzien we deze eerste periode, dan valt het op, dat we nog in de tijd leven, waarin de wetenschap achter de techniek aan loopt, zoals *Ortega Y Gasset* betoogt in „Bespiegelingen over Leven en Denken, Historie en Techniek”. De techniek had in deze periode grote sprongen voorwaarts gemaakt en daarmee de mogelijkheden gegeven voor de syn-

these van de monomeren. Van het wezen van de polymerisatie daarentegen en van de structuur van de polymeren was nog maar weinig bekend. Aan het tweede tijdperk zou het beschoren zijn, hierin meer klaarheid te brengen.

## 5. De stormachtige periode (1925—1953).

### 5.1 Algemeen overzicht.

Alvorens tot een meer gedetailleerde bespreking over te gaan, is het goed enkele gebieden van wetenschappelijk werk en technische prestaties te noemen, die grote invloed gehad hebben op de verdere ontwikkeling van de plastieken.

#### 5.1.1. De ontwikkeling van de acetyleenchemie.

De ontwikkeling van de *acetyleenchemie*<sup>2)</sup>, waar- van het wetenschappelijke gedeelte onder leiding stond van *Walter Reppe* in Duitsland en van *J. A. Nieuwland* in de U.S.A., heeft de mogelijkheden gegeven voor technische synthese van aethanol, azijnzuur, aceton, vinylaethers, vinylesters, divinylacetyleen en vinylacetyleen en de polymerisatie van dit laatste tot styreen.

In fig. 2 is het door *van der Want* (l.c.) gegeven schema weergegeven, waarin nog een aantal andere syntheses zijn aangegeven, nl. van: diaminen, dicarbonzuren en caprolactoon, welke belangrijk zijn voor de polyamiden; enkele glycolen, van belang voor polyesteren en weekmakers; butadieen (voor synth. rubber); glycerine, tetrahydrofuraan en maleïnezuur.

Al deze stoffen zijn van belang voor de kunststof- industrie.

#### 5.1.2. De ontwikkeling van de synthetische rubbers.

Verder dient de ontwikkeling van de synthetische rubbers in Duitsland genoemd te worden (zie inlei- ding), die van 1926 af in het I.G.-concern weer met kracht ter hand is genomen en die van grote waarde is geweest voor de synthese van andere kunststoffen.

#### 5.1.3. Het werk van Carothers.

Dan is er het beroemd geworden werk van *W. H. Carothers* en medewerkers bij *Du Pont de Nemours* (1928—1937) dat niet alleen tot de ontwikkeling van de vinyl-polymeren heeft geleid, doch vooral de grondslagen gelegd heeft voor een geheel nieuwe klasse van materialen, de polyamiden, waarvan *Nylon* het eerste voorbeeld was.

#### 5.1.4. Verbetering van de polymerisatie-methodes.

Verder is de geleidelijke verbetering van de *poly- merisatie-methodes* van grote invloed geweest.

Aanvankelijk paste men *blokpolymerisatie* toe, waarbij zuiver onverdund monomeer, onder toe- voeging van katalysatoren, verwarmd wordt tot dat de polymerisatie is voltooid. Het monomeer fungeert aanvankelijk als oplosmiddel voor het polymeer. Deze methode leverde wel een zuiver polymeer, doch ver- oorzaakte apparatieve moeilijkheden, vooral in ver- band met de afvoer van de reactiewarmte.

De *parelpolymerisatie* is in principe hetzelfde als de blokpolymerisatie, doch het monomeer, waarin de katalysator is opgelost, wordt in water in druppels verdeeld, die na polymerisatie, ieder op zichzelf een „blokje” vormen. De warmte-afvoer en dus ook de

reactietemperatuur kunnen hierbij veel beter in de hand gehouden worden.

Blok- en/of parelpolymerisatie worden nog toe- gepast bij de vervaardiging van polystyreen, poly- methylmethacrylaat, polyaetheen, polyvinylaethers en polyvinylacetaat.

*Polymerisatie in oplossing* wordt voornamelijk toe- gepast wanneer het polymeer in oplossing wordt gebruikt, bijv. polyvinylacetaat (lijm).

Bij *suspensiepolymerisatie* of *praecipitatiepoly- merisatie* is het gevormde polymeer onoplosbaar in het monomeer of het oplosmiddel en wordt dus tijdens de reactie als fijn poeder neergeslagen. Zij wordt o.a. toegepast voor polyvinylchloride en polyacrylzuur- nitril.

*Emulsiepolymerisatie* is de methode, waarbij het monomeer, dat met behulp van emulgatoren in water is geëmulgeerd, onder de invloed van in water oplos- bare katalysatoren polymeriseert, welk proces niet in de monomeerdruppeltjes, doch in de waterige phase plaats heeft. Het polymeer blijft eveneens geëmul- geerd en kan dus of in deze vorm (als latex) worden gebruikt, of door coaguleren of door verstuivings- droging worden afgescheiden. De methode wordt vooral toegepast bij de vinylverbindingen.

Uit tabel I, betrekking hebbend op kunststoffen zonder rubber, blijkt, dat de emulsiepolymerisatie omstreeks 1950 in Duitsland veel meer werd toe- gepast dan in de U.S.A.

Tabel I.

Toepassing van polymerisatiemethodes omstreeks 1950.

|                            | Duitsland                      | U.S.A.                         |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Blokpolymerisatie          | 11 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
| Parelpolymerisatie         | 8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>  | 5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>  |
| Polymerisatie in oplossing | 1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>  | 1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>  |
| Suspensiepolymerisatie     | 8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>  | 32 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
| Emulsiepolymerisatie       | 72 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |

#### 5.15. Kinetica van de polymerisatiereactie.

De bestudering van de *Kinetica van de poly- merisatiereacties* loopt als een gouden draad door de ont- wikkeling van de kunststoffen heen, heeft het reactiemechanisme van de optredende ketenreacties verklaard en de snelheidsconstante van de reacties berekend, waardoor het technisch weer mogelijk ge- worden is, deze reacties beter en meer efficiënt te leiden.

Zo is het duidelijk geworden, dat men onderscheid dient te maken tussen de *beginreactie*, de *groe- reactie* en de *stopreactie* tussen polymerisatie door *vrije radicalen* en door *ionvorming*.

Ook is de rol van de *katalysatoren* en de *inhibi- toren*, die bij deze reacties van zo groot belang zijn, duidelijker geworden, zodat de techniek meer doel- bewust hiervan gebruik kon maken.

#### 5.1.6. Rheologie van de plastieken.

In het laatste decennium van deze periode heeft de studie van de *rheologie* van de plastieken veel bijgedragen tot een beter begrip van het ogenschijnlijk soms raadselachtige gedrag van deze polymeren en een inzicht gegeven in de relaxatie- en kruipver- schijnselen, de invloed van de tijd of van de defor- matiesnelheid en die van de temperatuur. Tevens is hierdoor de zeer beperkte betekenis van de con-

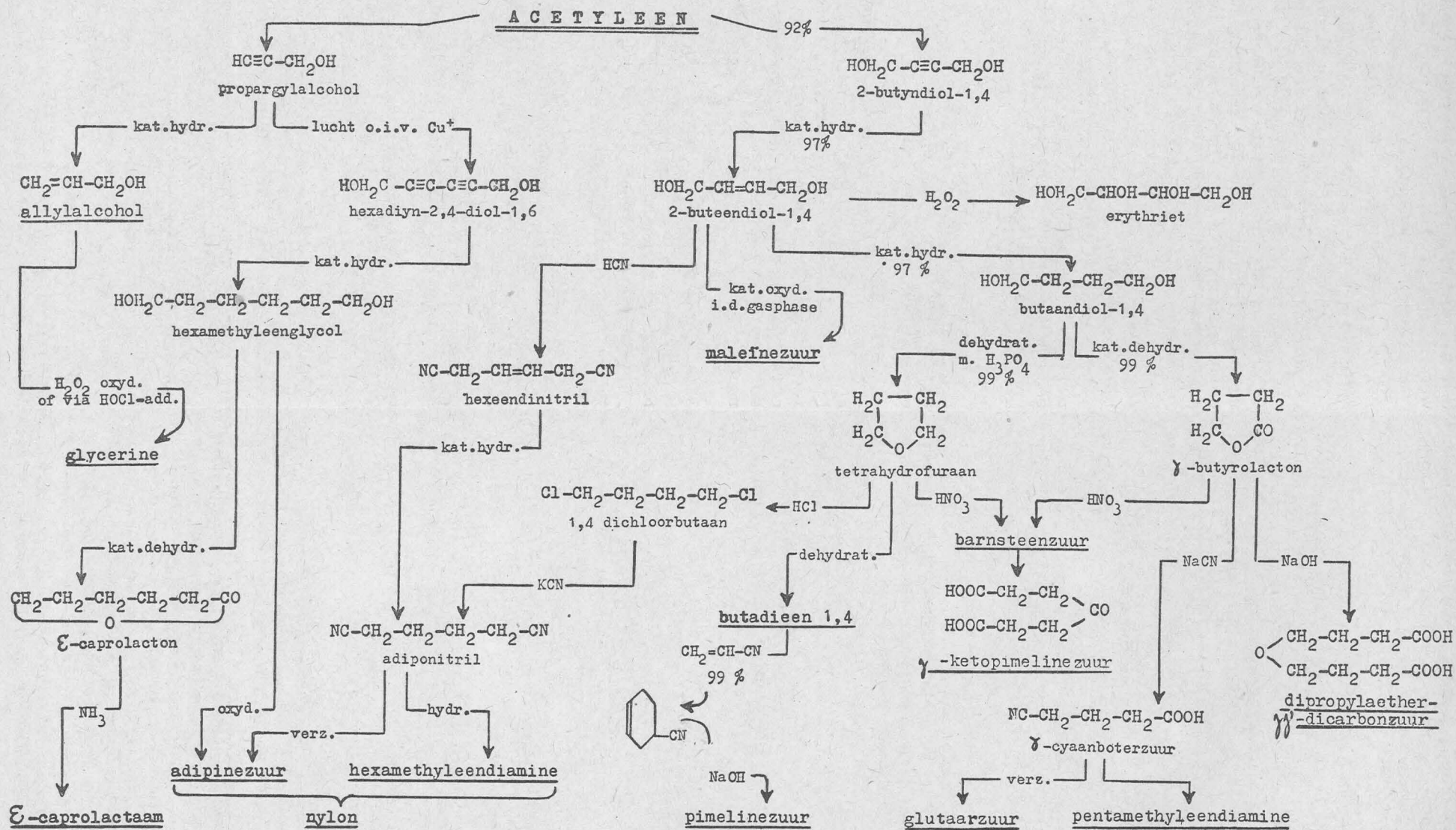


Fig. 2. Overzicht van de acetyleenchemie.

ventionele keuringsmethodes duidelijk geworden en is de richting gegeven voor een meer volledige beschrijvingsmethode van het fysische gedrag van de polymeren.

#### 5.1.7. Invloed van de tweede wereldoorlog.

Tenslotte heeft de tweede wereldoorlog, vooral in Duitsland en in de U.S.A. tot een grote technische ontwikkeling van de kunststoffen geleid en tot het aanboren van nieuwe grondstoffenbronnen. In de U.S.A. ging dit bovendien samen met de enorme prestatie van de productie van synthetische rubbers, wat na deze oorlog o.a. weer leidde tot het beschikbaar komen van grote hoeveelheden styreen voor de kunststoffenindustrie.

Voor deze oorlog stond Duitsland aan de spits, wat betreft de ontwikkeling van de kunststoffenindustrie. Na 1945 hebben de geallieerde landen hun achterstand kunnen inhalen en heeft vooral de U.S.A. een grote voorsprong kunnen krijgen, waartoe de publicatie van de B.I.O.S.-, C.I.O.S.- en F.I.A.T.-rapporten ongetwijfeld heeft bijgedragen.

### 5.2. Systematische bespreking.

Thans lijkt het ogenblik gekomen om tot een meer systematische behandeling over te gaan, waarbij de volgende indeling zal worden aangehouden.

#### 5.2.1. Cellulose derivaten (thermoplasten).

#### 5.2.2. Drie-dimensionale polycondensaten (thermoharders):

##### 5.2.2.1. Phenoplasten en aminoplasten;

##### 5.2.2.2. Xyleen-formaldehyde (X.F.) harsen;

##### 5.2.2.3. Alkydharsen;

##### 5.2.2.4. Siliconen (vallen ten dele ook onder 5.2.4).

#### 5.2.3. Vinylpolymeren (thermoplasten);

##### 5.2.3.1. Eénsoortige (straight) polymeren;

##### 5.2.3.2. Di- en tri-copolymeren.

#### 5.2.4. Lineaire polycondensaten (thermoplasten):

##### 5.2.4.1. Polyamiden;

##### 5.2.4.2. Polyesters;

##### 5.2.4.3. Phorylharsen.

#### 5.2.5. Polyadditieproducten (thermoharders):

##### 5.2.5.1. Polyurethanen.

##### 5.2.5.2. Epoxyharsen.

#### 5.2.6. Synthetische vezels.

De ontwikkeling van 5.2.1 en een deel van 5.2.2 en van 5.2.6 is reeds in de eerste periode aangevangen, doch de rest hoort praktisch geheel in de tweede thuis.

#### 5.2.1. De cellulosederivaten.

(Voor textieltoepassingen zie 5.2.6).

De bereiding hiervan is niet als een polymerisatieproces te beschouwen, doch als een chemische verandering van het polymeer cellulose, waarvan de structuurformule bekend mag worden verondersteld en dat geacht wordt te bestaan uit ketens van gemiddeld 150 glucosidegroepen en een gemiddeld molecuulgewicht van 40 000.

Wat de grondstoffen betreft, kan men globaal zeggen, dat de textiel en de cellophaanindustrie in hoofdzaak van houtcellulose gebruik maken en dat de eigenlijke celluloseplastieken in hoofdzaak uit katoencellulose gemaakt worden.

De veresteringsreacties, waaraan de cellulose ten

behoefte van de fabricage van plastic wordt onderworpen, zijn in hoofdzaak: nitrering, acetylering, methylering en aethylering.

#### 5.2.1.1. Cellulosenitraat (Celluloïd, Pyroxilin, Nitrox, Xyloïdin).

Ten behoeve van de fabricage van plastic wordt de nitrering niet verder dan tot een stikstofgehalte van gemiddeld 11 % doorgevoerd.

Na toevoeging van geschikte weekmakers verkrijgt men het bekende celluloïd, een zeer brandbaar product, dat bij 75° C vervormbaar wordt. De verdere ontwikkeling van dit product ligt in hoofdzaak in de toepassing van andere weekmakers, dan het oude kamfer, o.a. castorolie, dialkylphtalaten, trikresyl- en tributylphosphaten. De toepassingen zijn voornamelijk fotografische films, lakken en kunstleder.

De grote brandbaarheid en de onmogelijkheid, het materiaal in spuitpersmachines te verwerken zijn oorzaak geweest, dat het langzamerhand door andere polymeren is vervangen.

#### 5.2.1.2. Celluloseacetaat.

Dit heeft zijn opkomst te danken aan de behoefte aan weinig brandbare lakken voor vliegtuigen in de eerste wereldoorlog.

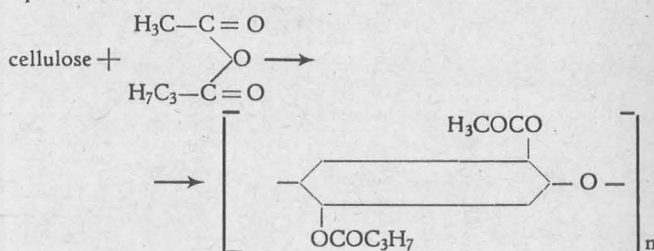
De ontwikkeling na 1925 beperkt zich in hoofdzaak tot technische verbeteringen en regeling van de acetylering met behulp van azijnzuuranhydride, gebruik van verschillende weekmakers en fabricage van verschillende kwaliteiten (afhankelijk van de veresteringsgraad en de gebruikte weekmaker), waardoor een betere aanpassing aan de verschillende methodes van vormgeving mogelijk geworden is.

In de praktijk worden gemiddeld bijna 2 van de 3 OH-groepen veresterd, overeenkomende met een acetylgehalte van 35.5 tot 37.9 % (voor diacetaat bedraagt dit gehalte theoretisch 39 %).

Toepassingen, in volgorde van belangrijkheid, zijn: spuit- en spuitpersmassa's, lakken en fotografische films.

#### 5.2.1.3. Gemengde cellulose-esters.

Deze nieuwe ontwikkeling leidde in hoofdzaak tot celluloseacetobutyraat en -acetopropionaat, welke ontstaan door inwerking van gemengde anhydriden op cellulose:



De aldus verkregen producten zijn beter bestand tegen water dan celluloseacetaat en beter mengbaar met zwelmiddelen en weekmakers (vermoedelijk tengevolge van de grotere zijketens).

#### 5.2.1.4. Methyl-, aethyl- en benzylcellulose.

Hiervan is aethylcellulose, zowel in Duitsland als in de U.S.A., het belangrijkste. De ontwikkeling in de U.S.A. dateert van 1944.

Het ontstaat door reactie van Na-cellulose en aethylchloride of -sulfaat, waarbij katalysatoren van het ijzeroxyde type worden gebruikt;

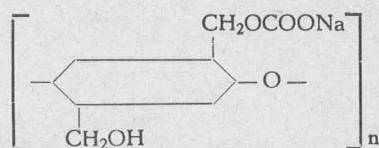


waarbij tot 3 aethoxygroepen per cellulosemolecuul kan worden gegaan.

De oplosbaarheid in alcohol en in weinig polaire oplosmiddelen vertoont een maximum bij 2.4—2.5 aethoxygroepen. Het materiaal is uitstekend mengbaar met weekmakers en harsen, behoorlijk bestand tegen chemicaliën, warmte en licht en gemakkelijk vormbaar. Bij gebruik van geschikte weekmakers kunnen rubberachtige mengsels verkregen worden.

#### 5.2.1.5. Carboxylmethylcellulose <sup>4)</sup> (C.M.C. of NaCMC).

In 1918 werd dit in Duitsland reeds op technische schaal geproduceerd, doch eerst na 1945 is de productie in de geallieerde landen opgevat. Sedert 1949 wordt het in Nederland gemaakt. Het technische product:



heeft een substitutiegraad van gemiddeld 0.5.

De toepassingen berusten in hoofdzaak op de volgende eigenschappen;

- het lost in water op tot een viskeuze oplossing en werkt dus als verdikkingsmiddel;
- de waterige oplossing werkt suspenderend en emulgerend;
- na drogen van deze oplossing ontstaat een film.

#### 5.2.1.6. Samenvattend:

Het zijn voornamelijk de alkylcellulose en de gemengde cellulose-esters geweest, die zich in deze periode, ten koste van het cellulosenitraat, hebben ontwikkeld.

Tabel II geeft daarover enige cijfers.

Hieruit blijkt duidelijk, dat het cellulosenitraat door de andere esters overvleugeld is.

Tabel II.

Productie van cellulosederivaten in de U.S.A. in tonnen.

|      | Cellulosenitraat | Cellulose-acetaat en gemengde esters |
|------|------------------|--------------------------------------|
| 1950 | 3500             | 13 000                               |
| 1951 | 3500             | 15 000                               |
| 1952 | 3100             | 12 000                               |

#### 5.2.2. Driedimensionale polycondensaten (thermoharders). 5.2.2.1. Pheno- en aminoplasten.

Over de *phenoplasten* valt eigenlijk niet veel meer te zeggen. Nieuwe ontwikkelingen zijn in hoofdzaak van technologische aard geweest, zoals verbetering van elektrische en mechanische eigenschappen door variatie van vulstoffen, verkorten van de hardingstijd, de verbetering van de gelaagde materialen e.d. Van belang is geweest de bereiding van de gemodificeerde phenolharsen, die echter in hoofdzaak

voor toepassing in de verfindustrie in aanmerking kwamen.

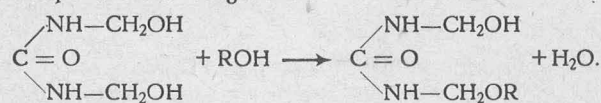
Na 1930 zijn vele studies verschenen inzake het reactiemechanisme. De toepassingsresearch in Duitsland ging voornamelijk in de richting van de phenol-lakharsen; in de V.S. en in Engeland had deze vooral betrekking op de ontwikkeling van nieuwe typen persmassa.

De nieuwste ontwikkeling is de combinatie met verschillende typen van butadien-acrylonitrilpolymeren (Hycar), waardoor minder brosse producten ontstaan.

Tot voor kort was Nederland vrijwel geheel op import van phenol aangewezen. De phenolharsperserijen hebben in de Korea-jaren de nadelen daarvan aan den lijve ondervonden. Gelukkig maken thans de Staatsmijnen phenol, waardoor onze grondstofpositie in dit opzicht belangrijk verbeterd is.

De *aminoplasten* vallen, wat hun technische ontwikkeling betreft, geheel in de tweede periode. Na 1920 werd ureumformaldehyde in hoofdzaak als lijm toegepast. De toepassing als persmassa, geactiveerd door de behoefte aan gekleurde artikelen, kwam eerst goed op gang toen omstreeks 1929 in de U.S.A. gevonden werd, dat het gebruik van  $\alpha$ -cellulose als vulstof de mechanische eigenschappen belangrijk verbeterde en toen in Engeland en in de U.S.A. in 1935 de productie van synthetische ureum werd aangevat (tot 1935 was Duitsland de enige producent daarvan).

Een belangrijke verbetering voor de toepassing als lakhars is de vervaardiging van de harsen in tegenwoordigheid van alcoholen geweest. Vermoedelijk verloopt dit als volgt:

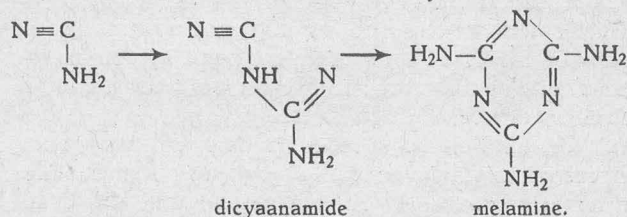


Door de keuze van de alcohol is men in staat de eigenschappen te variëren en speciaal de mengbaarheid met andere harsen en de oplosbaarheid in organische oplosmiddelen te verbeteren, hetgeen vooral voor de lakindustrie van groot belang is geweest.

Behalve de nog steeds zeer belangrijke toepassing als lijm, vooral voor multiplex hout en andere houtconstructies, wordt ureum-formaldehyde gebruikt voor allerlei fris gekleurde persartikelen, als anti-creukmiddel en als glansmiddel in de textielindustrie en als moffellak.

De belangrijkste gebeurtenis op het gebied der aminoplasten is de productie van de *melamine-formaldehydeharsen* geweest, waaraan de C.I.B.A. in Bazel in 1939 de stoot gaf.

Melamine is een trimeer van cyaanamide:



Melamine is zeer reactief en reageert o.m. vlot met aldehyden, alcoholen, suikers en phenolen.

De in de handel zijnde harsen zijn voornamelijk condensatieproducten met formaldehyde in een mol.-

verhouding 1 : 2 of van dicyaanamide, melamine en formaldehyde in een mol.verhouding 1 : 1/4 : 2.

De voorcondensatie heeft plaats in alcalisch milieu en leidt tot oplosbare methylolmelamine, ongeveer op dezelfde wijze als bij ureum.

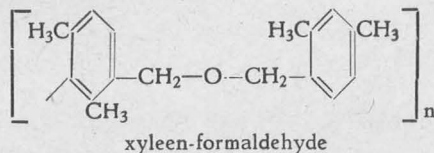
Voor de bereiding van perspoeders wordt als vulstof meestal  $\alpha$ -cellulose toegevoegd.

De uiteindelijke condensatie heeft weer plaats tijdens het warm persen.

Melamineharsen worden gebruikt voor het persen van verschillende artikelen, vooral van serviesgoed. De producten zijn harder en veel minder bros dan die van de ureumformaldehydeharsen. Verder worden zij gebruikt als lijmen en als deklagen op textiel, papier en gelaagde materialen.

### 5.2.2.2. De xyleen-formaldehyde harsen.

Deze xyleen-formaldehyde harsen worden verkregen door verhitting van xyleen en formaldehyde in een mol.verhouding 2 : 1 in tegenwoordigheid van zwavelzuur. Met deze mol.verhouding krijgt men lineaire producten, van bijv. de volgende samenstelling:



Door modificatie met di- en polycarbonzuren ontstaan weer driedimensionale onoplosbare producten.

Een voordeel van deze soort harsen is, dat xyleen goedkoper is dan phenol.

### 5.2.2.3. De alkydharsen.

Deze zijn speciaal van belang voor de verf- en lakindustrie en minder voor de eigenlijke kunststoffenindustrie, zodat hiervoor in hoofdzaak verwezen wordt naar het artikel van W. H. Talen over „De evolutie in het Verfvak”.

Zoals Talen opmerkt, is het de naam van R. H. Kienle, die het eerst in de gedachte komt, wanneer over alkydharsen, die feitelijk tot de polyesteren behoren, gesproken wordt en het is vermeldenswaard, dat deze reeds in 1924 ordenende en verhelderende begrippen formuleerde over macromoleculen en de reacties, die bij de vorming daarvan optreden.

Belangrijk voor de kunststoffenindustrie zijn echter de alkydperspoeders, die van 1948 af in de U.S.A. vervaardigd en geleverd worden onder de naam van plaskon-alkyd perspoeders<sup>5)</sup>.

Het bindmiddel, dus de eigenlijke hars, ontstaat door polymerisatie van een onverzadigde alkydhars en een polymeriseerbaar monomeer, met bijv. benzoylperoxyde als katalysator. De alkydhars wordt bijv. verkregen door verestering van maleïnezuuranhydride, phtaalzuuranhydride en aethyleenglycol in een mol.verhouding van 0.8 : 0.2 : 1.05. Het polymeriseerbaar monomeer kan bijv. diallylphtalaat zijn.

Aan het bindmiddel worden in de regel anorganische vulstoffen toegevoegd. Daar bij de polymerisatie geen nevenproducten worden afgescheiden, kan deze onder lage druk worden uitgevoerd, hetgeen technisch een enorm voordeel is. Vooral om deze reden is een grote ontwikkeling van dit type harsen te verwachten.

### 5.2.2.4. De siliconen<sup>6)</sup>.

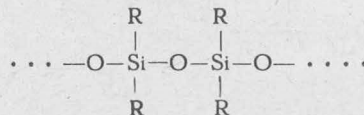
Deze belangrijke nieuwe groep is voornamelijk gedurende en na de tweede wereldoorlog in Amerika en verder in Frankrijk tot ontwikkeling gebracht.

Ook Engeland produceert reeds en Duitsland is er aan bezig.

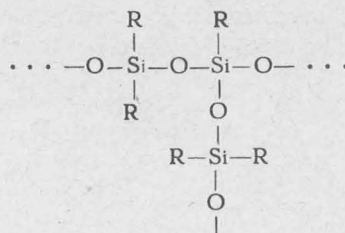
De siliconen munten uit door hun waterafstotende vermogen, bestendigheid bij hoge temperatuur, goede diëlectrische eigenschappen en geringe afhankelijkheid van de fysische eigenschappen van de temperatuur.

De ketens kunnen lineair zijn (siliconvloeistoffen en -vetten) of vertakt (siliconrubbers en -harsen).

De lineaire ketens kunnen worden voorgesteld als:



en de vertakte als:



waarin R een of andere eenvoudige organische groep is (methyl, aethyl of phenyl).

De -O-Si-O- structuur is karakteristiek voor deze verbindingen; door de R-groepen kunnen de eigenschappen beïnvloed worden.

Ondanks hun nog zeer hoge prijs vinden de siliconen meer en meer toepassing, bijv. als

**vloeistoffen:** voor hydraulische rem- en dempingsinrichtingen, als transformator- en condensatoroliën en voor hoog vacuum-diffusiepompen;

**vetten:** voor smering bij extreme temperaturen;

**rubbers:** vooral in vliegtuigen en op andere plaatsen, die aan grote temperatuurswisselingen zijn blootgesteld;

**harsen:** als lakken en als perspoeders voor electrotechnische artikelen.

### 5.2.2.5. Overzicht polycondensaten.

Overzien wij deze groep polycondensaten, dan zijn de belangrijkste ontwikkelingen hierin geweest die van de melamine-, de alkydharsen en van de siliconen.

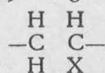
Tabel III geeft enige productiecijfers van de besproken polycondensaten.

Tabel III.  
Productie van enige polycondensaten in tonnen.

|      | Phenolharsen   |         | Ureum- en Melamineharsen |         | Phtalaat-alkydharsen |
|------|----------------|---------|--------------------------|---------|----------------------|
|      | West-Duitsland | U.S.A.  | West-Duitsland           | U.S.A.  | U.S.A.               |
| 1940 | —              | 40 000  | —                        | 10 000  | 40 000               |
| 1943 | 32 000         | 100 000 | —                        | 28 000  | 70 000               |
| 1947 | 4 400          | —       | 400                      | 60 000  | —                    |
| 1949 | —              | 130 000 | —                        | —       | 120 000              |
| 1950 | 16 000         | 180 000 | —                        | 85 000  | 120 000              |
| 1951 | 18 000         | 200 000 | 17 000                   | 100 000 | 150 000              |
| 1952 | —              | 160 000 | —                        | 95 000  | 150 000              |

### 5.2.3. De vinylpolymeren (thermoplasten).

Deze groep, wat volume betreft de belangrijkste, is gekenmerkt door de aanwezigheid van de polymeriseerbare vinylgroepering:



waarin X kan zijn: waterstof, halogeen, estergroep, aethergroep, hydroxyl, amine, phenyl, cyaan, carboxyl of acetyleen, welke substituenten ook allen praktische toepassing vinden. Soms zijn meer waterstofatomen vervangen, bijv. door halogeen, of door verschillende groepen.

Hieruit blijkt, dat deze groep zeer uitgebreid is. Zij is tevens een prachtig voorbeeld van de wijze, waarop verschillende substituenten de eigenschappen kunnen beïnvloeden.

De meeste vinylpolymeren zijn gemakkelijk vormbaar met behulp van de bekende verwerkingsmethodes en goed mengbaar met weekmakers.

Zij vormen het belangrijkste gebied voor toepassing van weekmakers en daarom is het goed hier te wijzen op de grote invloed, die de ontwikkeling van goede weekmakers op de toepassing van deze polymeren gehad heeft.

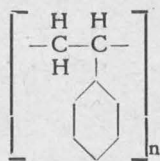
Van een goede weekmaker wordt niet alleen geëist, dat deze goed mengbaar met het polymeer, ongekleurd en reukloos is, doch bovendien dat hij een hoog kookpunt, een laag stolpunt en een goede warmtestabiliteit vertoont (om maar enkele eisen te noemen).

Het grote aantal weekmakers, waarvan dioctylphthalaat, en trikresylfosfaat twee voorbeelden zijn, vormt een gebied op zichzelf, dat echter buiten het bestek van dit artikel valt.

#### 5.2.3.1. De éénsoortige (straight) polymeren.

Van het grote aantal soorten, welke in productie zijn, zullen alleen enkele belangrijke typen kort besproken worden, nl. *polystyreen*, *polyaetheen*, *polyvinylchloride* (p.v.c.) en *polymethylmethacrylaat*.

##### Polystyreen:



is de oudste in dit gezelschap en tevens de goedkoopste. Dit is toe te schrijven aan de omstandigheid, dat styreen in Duitsland na 1926 op grote schaal geproduceerd werd voor de fabricage van Buna S en dat er voldoende overbleef voor polystyreen. Tot 1937 was dit land vrijwel de enige producent van dit polymeer. Eerst daarna zijn Engeland, Canada en de U.S.A. begonnen; in dit laatste land werd de productie op grote schaal mede mogelijk gemaakt door een groots opgezet styreen-productieprogramma voor de fabricage van de synthetische G.R.S. rubber.

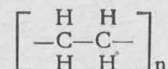
Polystyreen is een glashelder materiaal met zeer goede diëlectrische eigenschappen. Het vertoont praktisch geen waterabsorptie. Het S.g. is 1.05, het weekwordingstraject begint bij circa 60° C. Het is op spuit- en spuitpersmachines gemakkelijk verwerkbaar tot massa-producten. Het is echter tamelijk bros.

Vanwege zijn lage prijs is het helaas gebruikt voor de massafabricage van tal van slechte artikelen, waardoor de goede naam van de plasticen merkbaar benadeeld is.

Niettemin heeft het voor tal van artikelen zijn bruikbaarheid bewezen en het zal ongetwijfeld een belangrijke plaats in de reeks van polymeren blijven innemen. Het wordt vrijwel niet in combinatie met uitwendige weekmakers gebruikt.

Vermelding verdient nog de fabricage van minder brosse typen gedurende de laatste jaren.

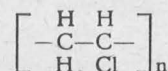
##### Polyaetheen:



wordt gemaakt door aetheen bij temperaturen tussen 150° en 250° C onder een druk van 1500 atm te polymeriseren bij aanwezigheid van 0.08 % zuurstof. Het verkregen product is een wit, paraffineachtig buigzaam materiaal, chemisch zeer bestendig, waterafstotend en met uitstekende diëlectrische eigenschappen.

Het wordt vooral in de electrotechniek gebruikt, doch daarnaast in de chemische industrie, voor bescherming van apparatuur en als pijpleiding en verder voor waterleidingen en voor tal van kleine artikelen. Het is gemakkelijk vormbaar en kan gelast worden.

##### Polyvinylchloride:



staat, wat productie betreft, bovenaan. De productie bedroeg bijv.:

|                       |                   |
|-----------------------|-------------------|
| in Duitsland in 1944: | bijna 30 000 ton; |
| in U.S.A. 1943:       | 37 000 „ ;        |
| in 1948:              | 63 000 „ .        |

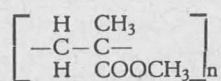
Het wordt gemaakt door vinylchloride, verkregen uit acetyleen en zoutzuur, katalytisch bij 45° C te polymeriseren (meestal in emulsie). Als katalysatoren worden o.a. natriumpersulfaat en waterstofperoxyde gebruikt. De verkregen emulsie wordt vervolgens aan verstuiving onderworpen. Het residu wordt als poedervormig polyvinylchloride in de handel gebracht. Het molecuulgewicht kan variëren van 20 000 tot 30 000 (voor deklagen en impregnering) van 60 000—130 000 (voor andere verwerkingsmethodes, zoals spuiten, kalanderen, e.d.).

Polyvinylchloride wordt voor het grootste deel in combinatie met weekmakers toegepast, waardoor het rubberachtige eigenschappen krijgt. De toepassing hiervan ligt voor een deel op gebieden, waar vroeger rubber werd gebruikt (vloerbedekking, slangen, regenkleiding, e.d.), terwijl het daarnaast veel gebruikt wordt voor kunstleder, gordijnen, kleedjes, enz.

Hard polyvinylchloride (zonder weekmaker) wordt op kleinere schaal toegepast, o.a. in de vorm van platen, voor bescherming van chemische apparaten, buizen voor de chemische industrie en voor waterleiding e.d. Het is gemakkelijk vormbaar en lasbaar. De ontwikkeling hiervan heeft in hoofdzaak, reeds voor 1940, in Duitsland plaats gehad. Eerst sedert enkele jaren begint men zich in Frankrijk, in Engeland en in de U.S.A. op dit gebied te begeven. Sedert korte tijd wordt polyvinylchloride als grondstof hier te lande geproduceerd door het Shell-concern.

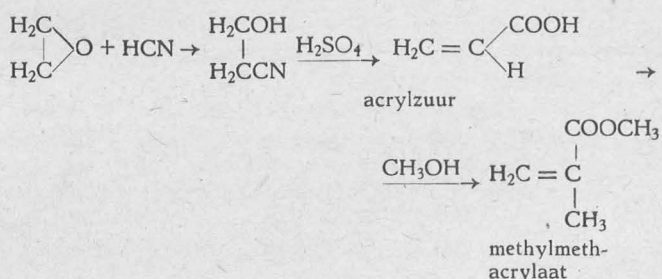
Bij vervanging van meer H-atomen van de vinyl-groep door fluor resp. chloor ontstaan tetrafluor-aetheen (Teflon), resp. monochloortrifluoraetheen (Kel-F of Hostaflon<sup>7</sup>). Deze materialen zijn bestand tegen temperaturen van circa 250° C en zijn chemisch zeer bestendig.

#### Polymethylmethacrylaat:



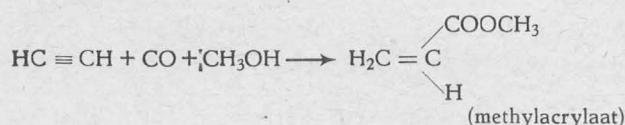
is eveneens een glashelder polymeer. Het is de belangrijkste vertegenwoordiger van de nog steeds groeiende groep van acrylzure harsen. Van 1930 af is de productie in Engeland (I.C.I.) begonnen. Door moeilijkheden inzake de productie van het monomeer en de sterke octrooipositie van de I.C.I. is de prijs tot nu toe vrij hoog gebleven.

De conventionele werkwijze, die uitgaat van aetheenoxyde, kan als volgt worden weergegeven:



wat nogal omslachtig is en duur door het HCN.

In Februari 1953 is in de U.S.A. (Röhm & Haas) op technische schaal van een nieuwe methode gebruik gemaakt<sup>8</sup>), waarbij de eenvoudige, door de acetyleen-chemie (Reppé) mogelijk gemaakte synthese uit acetyleen wordt toegepast:



waarbij een deel van het CO in de vorm van nikkel-carboxyl (Ni(CO)<sub>4</sub>) aanwezig moet zijn.

Hierdoor zullen de prijzen voorlopig met 13 % dalen. Bovendien geeft deze synthese de mogelijkheid tot productie van andere, tot nu toe minder toegankelijke monomeren.

Polymethylmethacrylaat wordt o.m. toegepast als niet-breekbaar glas in vliegtuigen, voor verlichtings-armaturen, optische instrumenten, voor randverlichting van meetinstrumenten en voor versieringsdoeleinden.

#### 5.2.3.2. Di- en tri-copolymeren.

Bij copolymeren zijn de ketens opgebouwd uit monomeren van verschillende samenstelling. Het „klassieke” voorbeeld vormen de synthetische elastomeren, waarvan bijv. G.R.S. (Buna S) een copolymeer is van butadien en styreen.

Ook bij de plastomeren komt dit veel voor.

Enkele voorbeelden van belangrijke copolymeren uit de handel zijn:

polyvinylchloride-acetaat (Vinylite);  
polyvinylchloride-acrylaat (Igelite MP);  
polyvinylideenchloride-vinylchloride (Saran);  
polyvinylchloride-acetaat-maleïnaat (Hostalit CAM).

Door copolymerisatie worden in de regel, die eigenschappen gewijzigd, die samenhangen met de beweeglijkheid van de ketens, welke bijv. door inbrengen van een monomeer met grotere zijgroep (bijv. vinylacetaat in polyvinylchloride) wordt vergroot. Het gevolg is een lager weekwordingspunt en een gemakkelijker bewerkbaarheid bij de machinale vormgeving.

#### 5.2.3.3. Samenvatting.

Samenvattend kan gezegd worden, dat de groep van vinylpolymeren van 1930 af een gestadige ontwikkeling te zien geeft, zowel kwalitatief als kwantitatief. Bepaalde hoogtepunten zijn eigenlijk niet aan te wijzen, tenzij men de nieuwe synthese van de acrylaten als zodanig beschouwen wil. Voor ons land was de productie van polyvinylchloride van groot belang. Moge deze een grote uitbreiding tegemoet zien.

Tabel IV geeft enige productiecijfers over de laatste jaren.

Tabel IV.  
Productiecijfers van de U.S.A. in tonnen.

|      | Polyvinylchloride en copolymeren      | Polyvinylacetaat | Totaal vinylderivaten |
|------|---------------------------------------|------------------|-----------------------|
| 1948 | 80 000                                | 11 000           | 100 000               |
| 1949 | 105 000                               | 10 000           | 120 000               |
| 1950 | 150 000                               | 13 000           | 170 000               |
| 1951 | 190 000                               | 15 000           | 210 000               |
|      | (waarvan 75 000 v. polyvinylchloride) |                  |                       |

#### 5.2.4 Lineaire polycondensaten (thermoplasten):

##### 5.2.4.1. Polyamiden.

Als men polyamide zegt, denkt men aan Nylon, omdat dit de belangrijkste vertegenwoordiger is. In feite is polyamide de verzamelnaam voor de synthetische harsen, gevormd door condensatie van aliphatische dicarboxyzen en aliphatische diaminen.

In 1928 begon Carothers zijn fundamentele onderzoek inzake polycondensatie, dat, Ortega Y Gasset ten spijt, een treffend voorbeeld is van wetenschappelijk onderzoek voorafgaande aan een technische toepassing, die in 1937 aanving en een enorme vlucht genomen heeft.

Hier zijn ook weer tal van variaties mogelijk, zowel door de keuze van het zuur als van het amide.

Zonder verder in details te treden, moge geconstateerd worden, dat Nylon volgens de Amerikaanse octrooien ook in tal van fabrieken buiten de U.S.A. gemaakt wordt uit hexamethyleendiamine en adipinezuur.

Uitgaande van synthetische phenol wordt via cyclohexanol het adipinezuur bereid en daaruit via adiponitril het hexamethyleendiamine.

In de U.S.A. heeft men zich van de aanvang af geconcentreerd op de verspinbare Nylon. In Duitsland, waar men tevens van ξ-aminocapionzuur uitging, legde men eerst het zwaartepunt op het gebruik als plastic, waaraan ook in Frankrijk de nodige aandacht werd besteed.

Uit cyclohexanol kan men via cyclohexanon caprolactaam maken.

In de U.S.A. leidde het tekort aan phenol tot de productie van hexamethyleendiamine en adipinezuur uit furfural.

In Duitsland werd voor de synthese van deze grondstoffen, alsook van caprolactaam, uitgegaan van aniline en ook van acetyleen (*Reppe*).

In Nederland wordt Akulon (voor verwerking als plastic) en Enkalon (voor textiel) vervaardigd, door polymerisatie van caprolactaam, dat door de Staatsmijnen wordt geleverd.

Zo hebben deze polyamiden op jonge leeftijd, al enige hergeboorten ondergaan, waardoor de productiemogelijkheden een bredere basis hebben gekregen.

#### 5.2.4.2. De polyesters <sup>9)</sup>.

Deze ontstaan door polycondensatie van tweewaardige organische zuren en tweewaardige alcoholen. Door variatie van de componenten kan weer een grote verscheidenheid van eigenschappen bereikt worden: van vloeibaar tot rubberachtig.

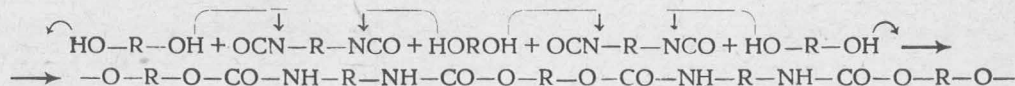
Polyester weekmakers ontstaan bijv. door reactie van adipinezuur, sebacinezuur of azelaïnezuur met propyleenglycol.

De meeste van de thans gebruikte soorten behoren tot het rubberachtige type.

Is een der componenten, of zijn beide componenten meer dan tweewaardig, dan kunnen vertakte ketens ontstaan waardoor tenslotte een 3-dimensionaal (onsmeltbaar) product verkregen kan worden.

Voordelen zijn, dat het uitharden bij vrij lage temperaturen en in korte tijd plaats heeft (bijv. binnen 1 minuut). Bovendien is de hechting aan glasvezels zeer goed, zodat voortreffelijke materialen gemaakt kunnen worden door deze polyesters hiermede te wenen.

Mede in verband met de mogelijkheden van variatie van de onverzadigde component, lijkt de toekomst van deze harsen verzekerd.

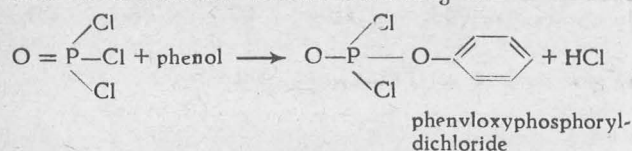


In de praktijk gaat men echter anders te werk. Men maakt nl. onverzadigde polyesters door bijv. phtaalzuuranhydride, maleïnezuuranhydride en glycol te laten condenseren. De gevormde lineaire producten worden dan bijv. met styreen of diallylphtalaat overgevoerd in de bekende dwars-gebonden, onsmeltbare producten. Zie verder hetgeen gezegd is onder 5.2.2.3: alkydharsen.

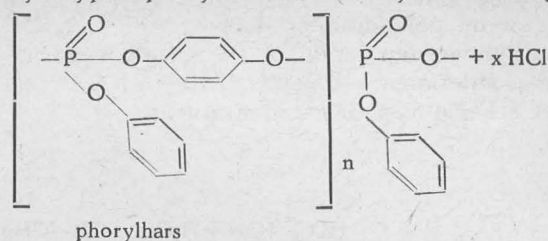
#### 5.2.4.3. De phorylharsen <sup>10)</sup>.

Kort geleden is in Engeland een nieuw type thermoplasten ontwikkeld, nl. de *phorylharsen*, bestaande uit lineaire polyphosphaten.

Het reactieschema van de bereiding is:



Phenyloxyphosphoryldichloride + hydrochinon geeft:



Naast goede bestandheid tegen chemicaliën (behalve oxyderende oplossingen) en zeer geringe waterdoorlating, vertonen deze harsen een zeer goede hechting op metalen, glas, hout, papier, bakeliet en hard polyvinylchloride (minder goed op rubber en polyetheen).

De toepassingsmogelijkheden schijnen vooral op het lak- en lijmgebied te liggen.

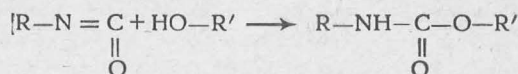
#### 5.2.5. Polyadditieproducten <sup>11)</sup>.

##### 5.2.5.1. De polyurethanen.

Een zeer interessante ontwikkeling, die van 1937 dateert (Duitsland) is de bereiding van macromoleculen door additie van meerwaardige alcoholen en di-isocyanaten, de zg. *polyurethanen*.

Met 2-waardige alcoholen ontstaan lineaire (thermoplastische), met drie- of meerwaardige alcoholen vertakte (thermohardende) producten. Door de keuze van de alcohol en van cyanaat kan men de eigenschappen van de producten beïnvloeden, die uiteenlopen van harde brosse harsen tot rubberachtige producten.

Het reactieschema voor de lineaire polyadditie producten is als volgt:



Een bifunctionele alcohol en een diisocyaanat geven:

De artikelen uit vertakte polyurethanen worden in de regel door de verwerker gemaakt uit de in de handel zijnde „Desmodur” soorten (diisocyanaten) en „Desmophen” (meerwaardige alcoholen). De lineaire polyurethanen zijn als pers- of spuitmassa's in de handel en kunnen in de gebruikelijke persen, spuitmachines e.d., verwerkt worden. Zij kunnen worden toegepast als plasticen of als lakken. De productie is nog gering, de prijs is hoog.

Het schuimmateriaal „Moltoopen”, vervaardigd uit vertakte polyurethanen, wordt veel toegepast voor warmte-isolatie.

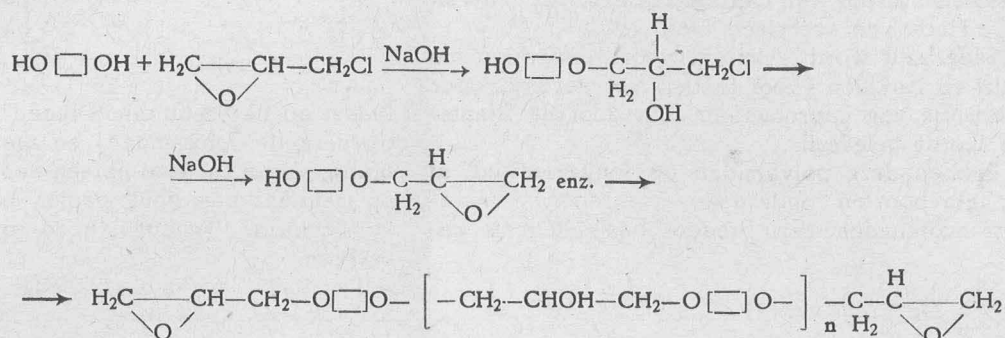
##### 5.2.5.2. De epoxyharsen of aethoxylineharsen.

De *epoxyharsen* of *aethoxylineharsen* zijn te beschouwen als producten, waarbij door een condensatie vermoedelijk lineaire producten gevormd worden terwijl door een additie dwarsverbindingen gevormd worden, dus harding optreedt. Aangezien deze laatste

de belangrijkste is, rekent men deze harsen in de regel tot de polyadditieproducten.

Meestal worden biphenol en epichloorhydrine als uitgangsmaterialen gebruikt.

Het schema van de condensatie is:



Het gevormde HCl wordt door loog geneutraliseerd. Men neemt aan dat voor de harding (de additie) alleen de secundaire hydroxylgroepen en de epoxygroepen in aanmerking komen.

Als harders worden o.m. gebruikt dicyaanamide,

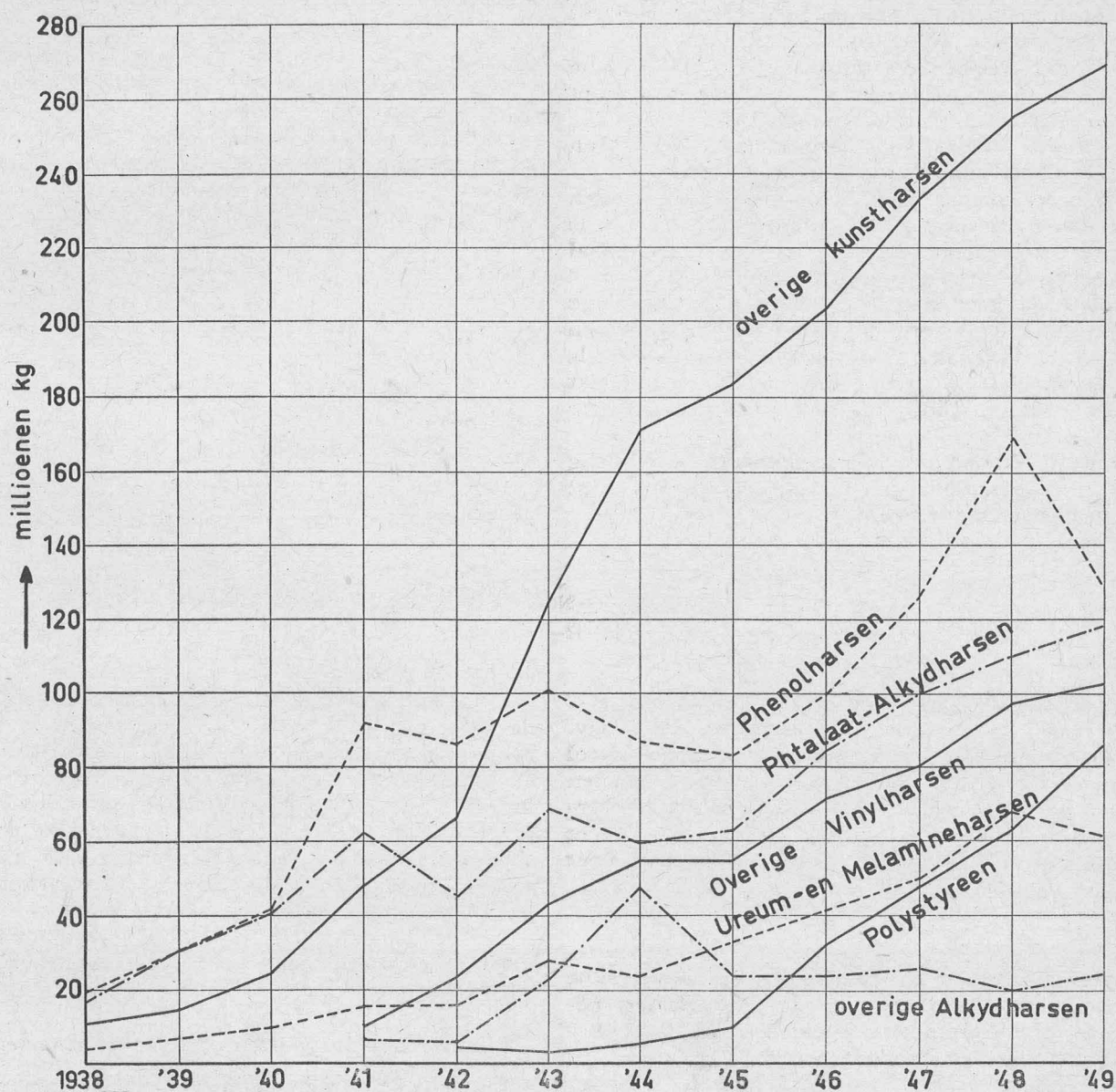


Fig. 3. De productiecijfers van de voornaamste plastieken in de U.S.A. sedert 1938.

melamine en de pheno- en aminoplasten.

De toepassingen liggen vooral op het gebied van de lijmen en de lakken en vernissen.

Voorbeelden hiervan zijn *Araldit* en *Epikote*; de laatste wordt o.a. sedert kort door het Shell-concern in Pernis vervaardigd. Zij vertonen o.a. een goede hechting op glas en op metalen.

#### 5.2.6. Synthetische vezels.

Een beschouwing over deze materialen zou zeker in dit overzicht zijn opgenomen, ware het niet dat in het Chem. Weekblad van het vorige jaar een voortreffelijk artikel van de hand van *Bredée* is verschenen<sup>12)</sup>.

Sedert deze verschijning zijn weinig nieuwe ontwikkelingen bekend geworden, zodat een bespreking van de synthetische vezels zou neerkomen op een

extraheren van bovenbedoeld artikel, hetgeen jammer zou zijn en overbodig geacht wordt.

Daarom wordt met genoegen naar bedoeld artikel verwezen.

#### Slot.

Een terugblik op deze tweede periode zal de lezer ervan overtuigen, dat het niet overdreven was, hier van een stormachtige periode te spreken.

Grote dingen zijn verricht. Een bewijs hiervoor moge fig. 3 geven, die de productiecijfers van de voornaamste plasticen in de U.S.A. sedert 1938 weergeeft.

De grootste ontwikkeling echter is geweest, dat het wetenschappelijk onderzoek de voorrang heeft veroverd op de techniek en er niet meer achteraan loopt.

#### Litteratuur:

Vele gegevens zijn ontleend aan:

- a. Modern Plastics, by H. Barron, London, Chapman & Hall Ltd. (1949);
- b. The Chemistry and Technology of Plastics, by R. Nauth, New York, Reinhold Publishing Corp. (1947);
- c. Jahrhundert der Kunststoffe in Wort und Bild, Econ. Verlag G.m.b.H., Düsseldorf, Pressehaus (1952);
- d. Chemische Industrie, III (1951) Heft 10, Kunststoffe in Deutschland;
- e. Chemische Industrie IV (1952) Heft 10, Deutschlands Chemische Industrie.

#### Verdere referenties:

- 1) Ann. Chim. Phys. (2) 69, 151 (1938).
- 2) Want, G. M. van der, *Plastica* 2, 351 (1949).
- 3) Wohnsiedler, H. P., Ind. Eng. Chem. 44, 2678 (1952).  
Jong, J. I. en Jonge, J. de, Rec. trav. chim. 71, 643 (1952).
- 4) Zaalberg van Zelst, E. F., *Plastica* 2, 360 (1949).
- 5) Freutel, H. F. J., *Plastica* 4, 273, 308 (1951).
- 6) Baan, H. S. v. d., *Plastica* 4, 291, 334 (1951).
- 7) Schulz, G., *Plastica* 6, 148 (1953).
- 8) Heijboer, J., *Plastica* 6, 199 (1953).
- 9) Ludert, J. R. A., *Plastica* 6, 68 (1953).
- 10) Tunteler, R., *Plastica* 6, 156 (1953).
- 11) Höchtlen, A., Kunststoffe 40, 221 (1950).
- 12) Bredée, H. L., Chem. Weekblad 48, 282 (1952).

## Mit Wetenschap en Techniek

### Laboratoria

542.1 : 06.091.1 Shell

Opening van het nieuwe gebouw van het Kon./Shell-laboratorium te Amsterdam.

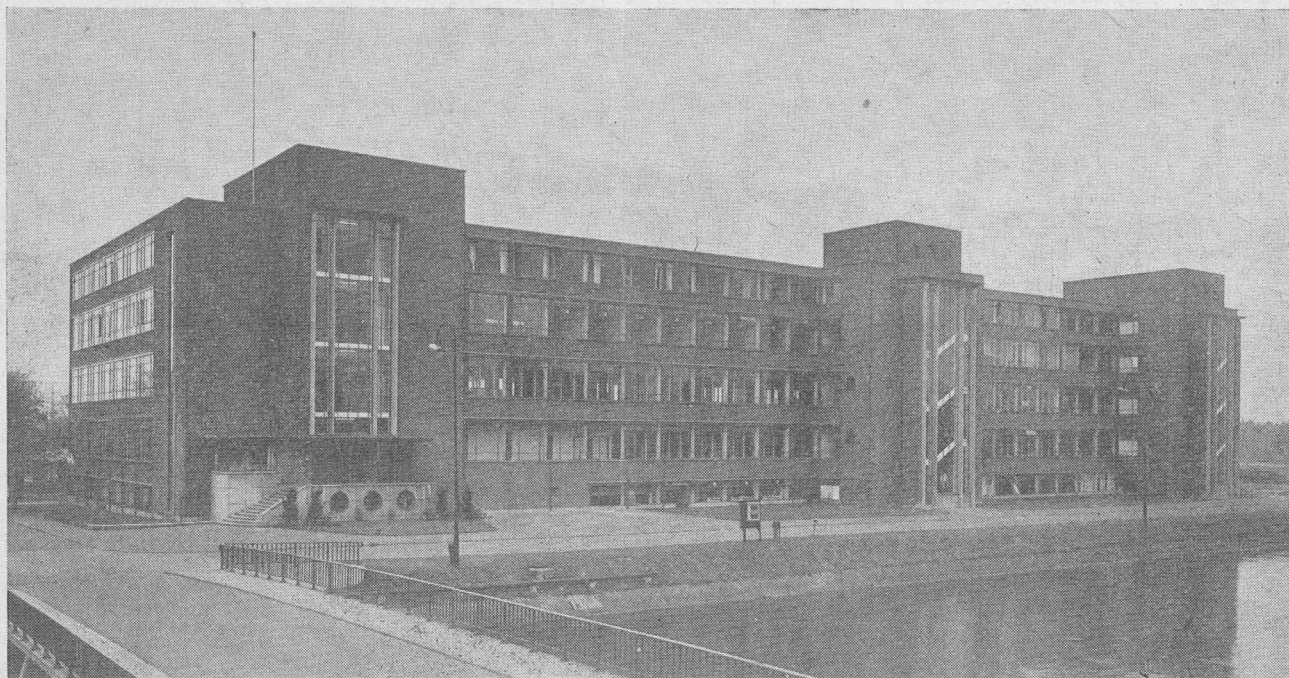


Fig. 1. Het nieuwe gebouw voor fundamenteel wetenschappelijk onderzoek van het Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam.