



“OPKOMST VAN DE POLYMEERCHEMIE MET INDUSTRIËLE TOEPASSINGEN”

Onder deze titel organiseerde de Chemie Historische groep van de KNCV en de Sectie Historiek van de Koninklijke Vlaamse Chemische Vereniging, in samenwerking met NPT, vrijdag 26 oktober 2012 een symposium op de Technische Universiteit Eindhoven .

Deze historische terugblik paste uitstekend in het kader van de bijeenkomsten met als thema: Geschiedenis van de Procestechnologie,

Dit keer waren wij in Eindhoven te gast bij het Dutch Polymer Institute – DPI.

Ochtendvoorzitter **Rob van Veen** heette de aanwezigen welkom en introduceerde

Monique Bruining, Programma manager van DPI, met haar voordracht “**Today, the history of tomorrow**” .

Al meer dan 100 jaar zijn verstreken sinds in 1907 de eerste kunststof Bakeliet werd toegepast. De ontwikkelingen van synthetisch bereide polymere materialen heeft in de 20e eeuw een zodanig enorme vlucht genomen, dat wij ze nu niet meer uit ons dagelijks leven kunnen wegdenken. Polymeren zijn overal !

Naast polymeren als bulkmateriaal zoals polytheen, PVC en polystyreen zijn er nieuwe ontwikkelingen die meer duurzame toepassingen mogelijk maken, zoals biobased polymers, energiebesparing door lichter gewicht, isolatie, anti-fouling, e.d. en toepassingen in de gezondheidszorg, sport en de bouw.

Maar ook de negatieve aspecten moeten in de gaten worden gehouden – plastic vervuiling in zee (plastic soep) en op het land (zwerfvuil) en additieven zoals b.v. ftalaten in weekmakers en brandvertragers.

Het DPI wil daarbij een schakel zijn als Public Private Partnership tussen industrie, overheid en academia. met 180 research medewerkers en meer dan 300 industriële contacten.

Als tweede spreker kreeg **Jan Bussink** (em-prof. TU Eindhoven) het woord over de **Maatschappelijke ontwikkelingen betreffende polymeren**, waarbij het historische belang van de kunststoffenindustrie werd belicht.

Het bestaan van de mens en verder alle leven op aarde is te danken aan de natuurlijke polymeren: koolhydraten en eiwitten.



Prof. Jan Bussink

De synthetische kunststoffen die zo'n honderd jaar geleden tot ontwikkeling kwamen, hebben sinds WO II een geweldige wereldwijde groei doorgemaakt.

Belangrijkste oorzaken hiervoor zijn:

- 1 Het economische belang.
- 2 De lage kostprijs. Zowel per kilo als per volume eenheid, wegens de lage dichtheid.
- 3 De toegenomen nuttige bruikbaarheid, door de ontwikkeling van nieuwe technische verwerkingstechnologieën, zoals vormgeving met de spuitgietmachine. Daarvòòr konden alleen draden en films gemaakt worden door middel van extrusie .
- 4 De enorme groei in kennis en technologie door intensieve samenwerking van producent en gebruiker.
- 5 En de steeds specifiekere polymere producten qua samenstelling en moleculaire structuur, maar ook door

combinaties van polymeersystemen, met speciaal ontwikkelde additieven, die door nieuwe compoundeertechnologiën gemengd konden worden.

Veel belangrijke innovatieve ontwikkelingen zijn voortgekomen uit verdieping van inzicht en kennis van de eigenschappenbepalende factoren van de materie. Een goede basis opleiding in material-science vakken is daarom essentieel.

Vernieuwingen zullen blijven doorgaan.

Het begrip duurzaamheid speelt hierbij een belangrijke rol, juist het gebruik van meer kunststoffen levert een kwantitatief aantoonbare energiebesparing op.

De geschiedenis van de polymeerchemie: van mensen en theorieën.

Etienne Jooken (prof. Katholieke Hogeschool Brugge -Departement IW&T Afdeling Chemie Oostende)



Prof. Etienne Jooken

In de geschiedenis van elke wetenschap is er een fase die we kunnen omschrijven als “proto-wetenschap”: hierbij kunnen er op reproduceerbare manier experimenten worden gedaan, maar, omdat de noodzakelijke theoretische onderbouw ontbreekt zijn de successen louter toevallig. In de polymeerchemie duurde deze fase van de 16de eeuw tot ca. 1920.

Hierbij zijn twee belangrijke ontwikkelingslijnen te volgen:

1. Rubber: In de 16de eeuw, waren wetenschappers sterk geïntrigeerd door de grote elasticiteit, een eigenschap die toen ongekend was. In de 19de eeuw werden dan de eerste praktische toepassingen ontwikkeld. Deze successen leidden tot pogingen om synthetisch rubber te ontwikkelen. Door E.H. Nieuwland werd in samenwerking met DuPont voor het eerst synthetisch rubber, neopreen, industrieel geproduceerd.

2. Cellulose. Schönbein synthetiseerde bij toeval nitrocellulose. Hoewel dit eigenlijk een springstof is, werd het toch verder ontwikkeld als (semi)kunststof, tot het meer bekende celluloid.

Het diende als vervanger van ivoor voor biljartballen, mesheften en pianoetoetsen. De grootste gebruiker van celluloid werd echter de foto- en filmindustrie. Vanaf 1924 werd cellulose in de vorm van vezels op grote schaal toegepast als kunstzijde – Rayon.

Rond 1920 ontwikkelde Staudinger op basis van experimenten met polystyreen en natuurrubber, het concept van “macromoleculen”. Carothers kwam tot dezelfde conclusie bij de polymerisatie van diolen en dicarbonsuren tot polyesters.

Flory (Verenigde Staten) geeft met zijn fysisch-chemische studies van polymeeroplossingen de polymeerchemie een eigen gezicht. Terwijl in Europa Ziegler (Duitsland) en Natta (Italië) met recht de “vaders” van de coördinatiepolymerisatie genoemd kunnen worden. In Vlaanderen is het Prof. George Smets, die de polymeerchemie introduceerde.

Het gebied van de polymeerchemie werd geëerd met diverse Nobelprijzen: 1953 - Staudinger ; 1963 - Ziegler en Natta; 1974 - Flory en in 2000 - Heeger, MacDiarmid en Hideki Shirakawa (voor hun vinding van geleidende polymeren).



Een overzicht van het aandachtig gehoor

Baekeland als pionier: Een levensverhaal

Danny Segers (Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen, UGent) gaf een boeiend relaas over Leo Baekeland, die algemeen wordt aangezien als de grondlegger van de eerste kunststof, het bakeliet®.

Leo Baekeland werd geboren in Gent in 1863. Na zijn studie scheikunde aan de universiteit van Gent werkte hij daar in het voormalig laboratorium van Prof. A. Kekulé

In 1889 huwde hij met Céline Swarts. Twee dagen na hun huwelijk vertrokken ze naar de Verenigde Staten, waar hij tot zijn dood, in 1944 zal blijven.

In 1893 stichtte hij zijn eigen fotografiebedrijf, de “Nepera Chemical Company”, op. In dit bedrijf werd een nieuw soort fotografisch papier ontwikkeld, het Veloxpapier dat bij kunstlicht kon worden belicht. De productierechten van het Veloxpapier worden in 1899 verkocht aan de “Eastman Kodak Company”

Met de opbrengst hiervan kan hij het onderzoek starten naar de reactie tussen fenol en formaldehyde. In 1907 leidt dit tot een patent voor de productie van bakeliet®, de eerste door de mens bereide kunststof. Enkele jaren later wordt hiervoor de “General Bakelite Company” opgericht.

Bakeliet® was het nieuwe materiaal bij uitstek, dat elektrisch isolerend, chemisch inert en hitte bestendig was. Het kon dus gebruikt worden voor een heel brede waaier van toepassingen. De productie van bakeliet® maakte Baekeland tot multi-miljonair.

Heden ten dage wordt het moderne bakeliet® nog altijd ingezet voor heel specifieke toepassingen zoals bij gasmeters en in sommige BMW motoren.

Vòòr de lunch was nog tijd voor een eerste vragenronde.

Deze leverde al direct interessante discussies op over duurzaamheid van plastics en het huidige beleid van inzamelen en herverwerken van kunststoffen. Enkele prominenten vonden regenereren flauwekul. Zolang 90 % van de fossiele brandstoffen nog verbrand wordt, is het kwalitatief veel beter en zeker ook goedkoper om nieuwe plastics van schone aardolieproducten te maken en plastic afval te verbranden voor de energieinhoud.

Ook de plasticvervuiling van de oceanen werd als een hype beschouwd. Tijdens de zeereis van de driemaster, in navolging van de reis met de Beagle, zijn de eilanden van plastic afval niet aangetroffen.

Na de lunch gaf de middagvoorzitter **Paul Balduck** het woord aan **Marijn Hollestelle** (Stichting Historie der Techniek / Univ. Eindhoven) over: **Tussen industrie en universiteit. De ontwikkeling van de Nederlandse polymeerwetenschap 1940-2011**

Begin twintigste eeuw waren bedrijven vooral gericht op natuurlijke polymeren, zoals rubber en kunstzijde. (In 1911 wordt de ENKA opgericht en in 1942 het Rubberinstituut)

Na de oorlog begint AKU op basis van Duitse nylontechnologie met de productie van Enkalon (Nylon 6) uit caprolactam, wat door de Staatsmijnen wordt gefabriceerd.

Er is een duidelijke behoefte in de industriële researchlaboratoria aan wetenschappers en ingenieurs. Nieuwe universiteiten worden opgericht: Eindhoven 1956 en Twente 1964. Daar en

ook bij andere universiteiten, ontstaan polymeergroepen, geleid door hoogleraren afkomstig uit de industrie.

De nieuwe hoogleraren moesten zich staande houden in een academische cultuur, die polymeerchemie geen echte wetenschap vond, vanwege de directe toepassing in de industrie. Veel van het noodzakelijke onderzoek werd daarom gedaan binnen de steeds groeiende industriële researchlaboratoria.

Na de oliecrisis van 1973 en de daaropvolgende economische recessie begon de industrie zwaar te bezuinigen op de eigen research. Samenwerking en afstemming met het academisch onderzoek werd daardoor veel belangrijker.

Ook de opleiding tot Register Polymeerkundigen kreeg gestalte in het PTN (the National Dutch Graduate School of Polymer Science and Technology) een samenwerkingsverband van alle polymeertechnologische groepen van de universiteiten van Delft, Eindhoven, Leiden, Twente en Wageningen, alsmede van TNO Industrie (v/h Kunststoffen- en Rubberinstituut TNO). De universiteit van Groningen deed in eerste instantie niet mee..

De samenwerking tussen academie en industrie krijgt in 1997 een stevige basis door de oprichting van het DPI. De bedoeling daarbij was juist de witte vlekken, zoals polymeerfysica, coating en het gedrag van rubbers, in te vullen. De DPI fellows werken in deeltijd in de industrie en verder in studiegroepen bij de universiteit.

Rond het jaar 2000 vindt de industrie haar weg weer terug in research, maar de interactie tussen universiteit en industrie is gebleven.

De polymeerwetenschappen zijn nog steeds een "Industry based science" waarbij men altijd moet laveren tussen nuttig en fundamenteel.



Jan Mulderink

Jan Mulderink (ex-Algemeen directeur Akzo Nobel research Arnhem) belichtte: Enka-Akzo: 100 jaar polymeervezelontwikkeling. Het begon en eindigde met cellulose -

Eind negentiende eeuw werden in Rotterdam al vezels gemaakt die dienden als gloeidraden in de Edison lamp. Edison gebruikte bamboevezels, die het slechts een paar uur uithielden. Dit procedé was gebaseerd op gedenitrificeerd nitrocellulose. Later werden de gloeidraden gemaakt op basis van cellulose opgelost in koper-ammoniak. Uiteindelijk leidde dit tot toepassingen in textiel.

Rond 1911 wordt de cuprovezel vervangen door het veel goedkopere viscose proces waarin CS_2 reageert met alkaliceellulose.

In datzelfde jaar wordt de Enka opgericht. Door kapitaalsgebrek bij VGF kon Enka in 1929 de aandelen VGF overnemen en ontstaat de AKU. In de nazitijd wordt nylon verder ontwikkeld. IG Farben doet Nylon 66 over aan Dupont. Na 1945 wordt in Obernburg Nylon 6 geproduceerd, terwijl de viscose bandengarens in Arnhem blijven.

In de vijftiger jaren worden nylon en polyester belangrijk en vooral in de sector van autobandengarens kwam nieuw succes. Dit leidde eind zestiger jaren in de Nederlandse research tot de ontwikkeling van het zeer sterke Aramide garen: Twaron.

Strategische overwegingen leiden in 1969 tot de fusie van AKU en KZO tot AKZO.

Lage lonen landen namen vanaf 1970 steeds meer de productie van half en geheel synthetische garens over. Eind 1980 wordt Breda gesloten, niettegenstaande heftig protest en een spectaculaire bedrijfsbezetting.

De fusie met het Zweedse Nobel tot Akzo-Nobel leidt er uiteindelijk toe dat alle vezelactiviteiten in 1999 worden verkocht aan een private equity fund. In 2000 werd het hoge sterkte garen weer overgenomen door het Japanse bedrijf Teijin.

Op het ogenblik wordt in Duitsland nog rayongaren voor autobanden geproduceerd , omdat voor hoge snelheden cellulose, als niet smeltbare vezel, in de versterking van de autoband nodig is.

Helaas was **Mevr. Sarah Gillis**, adviseur Verpakkingen van FEDERPLAST (Belgische vereniging van producenten van kunststof- en rubberartikelen) op het laatste moment verhinderd.

Zij zou spreken over **De wondere wereld van de kunststof verpakkingen**.

Haar lezing kunt echter terugvinden via de site:

<http://www.kncv.nl/Uploads/2012/11/20121026-Presentatie-verpakking.pdf>

Daardoor bleef er nog ruim tijd over voor verdere discussie.

Prof. Challa (RU Groningen) legde uit waarom Groningen indertijd niet meedeed in het PTN.

Zij hadden het Material Science Institute, en daarmee al toegang tot NWO.

Ook het verschil tussen biobased en biodegradable plastics werd nader uit de doeken gedaan. *Biobased* op basis van biologische grondstoffen, zoals suiker, (b.v. PEF - polyethyleen furaan) heeft nu ca. 0,5 % van de markt. Chemicaliën uit voedingsmiddelen blijven echter toch een maatschappelijk probleem.

Cellulose is natuurlijk ook nog steeds een belangrijke biograndstof.

Biodegradable op basis van b.v. polymelkzuur of polyboterzuur wordt onder gunstige omstandigheden tot kleinere stukken gereduceerd. Dit wordt echter in zee niet verder afgebroken en kan dan als kleine plasticdeeltjes in de voedselketen komen.

Een oplossing zou moeten worden gevonden voor het probleem van de achteruitgang van kunststofproducten in musea door migratie van weekmakers en de invloed van ozon. Vaak zijn het oudere en minder goed ontworpen plastic producten.

In de gangen van het DPI was een tentoonstelling ingericht van toepassingen uit het eerste begin van de kunststoftechnologie, die men na afloop van het symposium nog kon bewonderen.



Een gedeelte van de tentoonstelling van kunststofproducten

Het bijzondere van dit symposium was vooral de aanwezigheid van veel coryfeeën uit de begintijd van de kunststofontwikkeling in Nederland en Vlaanderen. Bij de verschillende discussies bleken deze nog steeds strijdvaardig te zijn.

Ir. M.C.H. van Doorn.