

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

Symposium over macromoleculen

gehouden op 22 en 23 November 1951 te Utrecht

door de Sectie voor Fysische Chemie en Kolloïdchemie

INHOUD

	Blz.		Blz.
Dr. A. J. Staverman, Inleiding tot het symposium over macromoleculen, gehouden op 22 en 23 November 1951 te Utrecht.	229	Dr. H. L. Bredée, Ontwikkelingen en perspectieven op het gebied van synthetische vezels.	282
Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek, Molecuulgewichtsverdeling in polycondensaten.	231	Drs. M. Stel, Ontwikkelingen en perspectieven op het gebied van de thermohardende en thermoplastische materialen.	288
Dr. E. J. Arlman, Polymeerverdeling in polymerisatieproducten.	237	Dr. Ing. G. Salomon, Ontwikkeling en perspectieven op het gebied van rubberderivaten.	292
Prof. Dr. J. J. Hermans, Gewicht en afmeting van macromoleculen.	242	Boekbesprekingen	298
Prof. Dr. V. Desreux et A. Oth, Théorie et pratique du fractionnement.	247	Personalia	299
Dr. A. J. Staverman, Thermodynamische eigenschappen en structuur.	259	Verenigingsnieuws	299
Ir. J. Heyboer, Mechanische eigenschappen en chemische structuur.	264	Mededelingen van het Secretariaat. — Secties. — Chemische Kringen.	
Prof. Dr. Ir. A. van Rossem, Ontwikkelingen en perspectieven op het gebied van elastomeren.	273	Vraag en aanbod	300
		Aangeboden betrekkingen	300
		Agenda van vergaderingen	300

Inleiding tot het symposium over macromoleculen,
gehouden op 22 en 23 November 1951 te Utrecht

door A. J. Staverman.

541.64

Kunststoffeninstituut T.N.O. Delft.

Dames en Heren,

Laat ik U eerlijk bekennen dat het voorstel van de sectie voor fysische en kolloïdchemie, om een symposium over macro-moleculen te houden, bij mij aanvankelijk weinig enthousiasme ontmoette. Zeker achtte ik een symposium over dit onderwerp nuttig en gewenst, doch in de eerste plaats een internationaal symposium voor specialisten op dit gebied over de gehele wereld. Wij allen betreuren het, dat de reeks internationale symposia, Strassbourg, Luik, Amsterdam onderbroken is en verlangen naar voortzetting ervan.

Het bestuur van de sectie heeft mij er echter van overtuigd, dat er behoefte bestaat aan een symposium waar niet een ieder de nieuwste ontwikkelingen van zijn eigen laboratorium vertelt, maar waar de specialisten op macro-moleculair gebied in Nederland — en in België — aan een ruimere kring van geïnteresseerden vertellen hoe in de laatste 10 jaren ons inzicht en ons technisch kunnen is gevorderd. Ik meen dat de opkomst voldoende aantoonst dat het inzicht van het bestuur juist is geweest.

Van de sprekers eist een dergelijk symposium meer voorbereiding dan een lezing over eigen werk. Het gaat er nl. niet om, dat ieder zijn eigen repertoire nog weer eens afdraait, maar er is bij de opzet van het programma naar gestreefd het gehele gebied van ons kennen en kunnen in te delen, en voor ieder onderwerp de meest geschikte spreker te vinden. Dit heeft tot gevolg gehad dat verschillende van de sprekers veel werk hebben moeten verzetten om het hun toegewezen gebied te behandelen.

Wij kunnen er tevreden over zijn, dat wij in Nederland zo'n grote groep deskundigen bij elkaar hebben dat een dergelijk symposium mogelijk is en wij kunnen ons er daarbij nog extra over verheugen, dat Prof. Desreux uit Luik bereid is gevonden het team van deskundigen te versterken op het zo centrale punt van de fractionnering.

Het programma overziend merken wij op, dat de vorderingen in ons inzicht op de eerste dag besproken worden en die in het technisch kunnen op de tweede; de eerste twee voordrachten van de tweede dag zijn van een meer wetenschappelijk karakter doch sluiten

direct aan bij de praktische bruikbaarheid van polymeren.

De stand van zaken betreffende ons inzicht kan dan als volgt worden gekarakteriseerd:

1. Wij zijn er van overtuigd geraakt, dat zowel de vorming als de eigenschappen van polymeren begrepen kunnen worden door te veronderstellen, dat deze stoffen zijn opgebouwd uit moleculen, die zeer groot zijn doch overigens niet verschillen van de uit de organische chemie bekende moleculen.
2. Micellen of zeer speciaal gevormde moleculen hebben wij niet nodig. Het feit, dat de moleculen zeer groot zijn heeft tot gevolg, dat de vorm en afmetingen der moleculen statistisch beschouwd moeten worden (voordracht Prof. *Hermans*).
3. Is hiermee het beeld van de structuur van polymeren voor de organicus veel vertrouwd geworden dan het vroeger wel eens was, tegelijk heeft de organicus een groot offer moeten brengen op het altaar van het inzicht. Een bepaalde stof in de polymeerchemie wordt niet meer zoals in de gewone organische chemie gekenmerkt doordat hij is opgebouwd uit één soort moleculen; integendeel, een synthetisch polymeer is een verzameling van moleculen van alle mogelijke grootten en c.q. van alle graden van vertakking.
4. In principe kan men dus bij een bepaald polymeer, bijv. polystyreen of phenol-formaldehyde nog aan oneindig veel mol. verzamelingen denken. De onzekerheid is echter niet zó groot omdat het mogelijk is uit de kinetika van de vorming van het polymeer theoretisch te voorspellen hoe de verdeling van de moleculen over alle mogelijke grootten en vertakkinggraden zal zijn. Wanneer wij de moleculaire mengsels uit de polymeerchemie ensembles noemen, zouden wij het mengsel zoals dat direct uit de synthese komt een „natuurlijk ensemble” kunnen noemen. Een bepaald polymeer is dan — dus wanneer wij alleen het natuurlijk ensemble beschouwen — geheel gekarakteriseerd door de omzettingsgraad, dus door het percentage van de aanvankelijk aanwezige reactieve groepen, dat heeft gereageerd.
5. De verdeling binnen deze natuurlijke ensembles hangt begrijpelijkerwijze sterk af van het mechanisme van de polymerische reactie. Prof. *Overbeek* zal de theorie van deze ensembles geven voor polymeren die door poly-condensatie zijn ontstaan. Dr. *Arlman* voor polymeren, ontstaan uit onverzadigde verbindingen. In deze gebieden is de theorie de experimenten ver vooruit. In drie-dimensionale polymeren is zelfs, zeker voorbij het gelpunt, in het geheel nog niet te zien hoe men

experimenteel veel zou kunnen te weten komen over de moleculaire gewichtsverdeling. Prof. *Desreux* zal vertellen hoe men door fractionnering inzicht hoopt te krijgen in molecuulgewichtsverdelingen, waarbij dan de interpretatie der resultaten een probleem op zich zelf is. Voor het moment is de enige direct experimentele toets voor de theorie der natuurlijke ensembles gelegen in gelpuntsbepalingen bij drie-dimensionale polymeren.

Ik geloof, dat het verstandig is, dat wij het inzicht in deze ensembles in het middelpunt van onze belangstelling plaatsen, wanneer wij op dit moment de balans opmaken van de stand van ons inzicht.

De situatie herinnert aan die in de kinetische gas-theorie 60 jaar geleden. Ook daar werd de verlossing gebracht door het inzicht, dat niet alle moleculen dezelfde bewegingen maken, doch dat er toch strenge wetten zijn af te leiden voor het gedrag van het gas als geheel, gebaseerd op *statistiek* van de moleculaire bewegingen.

De onderwerpen thermodynamische resp. mechanische eigenschappen en structuur hangen meer samen met de centrale vraag die wij op de tweede dag behandelen:

Welke polymeren hebben technisch een kans en waarom?

Ik behoef niets toe te voegen aan de voortreffelijke overzichten die Dr. *Bredée*, Prof. *van Rossem*, Dr. *Salomon* en Drs. *Stel* ons in antwoord op deze vraag geven. Slechts wil ik opmerken, dat dit symposium zeer duidelijk de unieke ontwikkeling van de polymeren in wetenschap en techniek weergeeft. Het unieke van deze ontwikkeling acht ik nl. het feit, dat het technische kunnen en het wetenschappelijke begripen in hetzelfde tijdsgewricht en voorlopig vrij onafhankelijk van elkaar tot ontwikkeling zijn gekomen. Zo is bijv. de eerste geheel synthetische kunststof, de phenol-formaldehyde hars tot technische ontwikkeling gekomen, zonder steun van wat wij thans polymeer-wetenschap noemen en nog is ons inzicht in deze polymeren, die technisch verreweg de belangrijkste zijn, uiterst gering.

De wereld heeft technische ontwikkelingen gekend, die geheel op empirie berusten, zoals aardewerk, metalen, olieverven; en andere, die geheel berusten op toepassing van wetenschap, zoals radio, televisie en eigenlijk alles wat de N.V. Philips maakt. De verovering door de mensheid van het gebied der polymeren is begonnen door twee legers, die onafhankelijk van elkaar opereerden, doch die elkaar nu gevonden hebben om samen verder te trekken. Dit congres kan beschouwd worden als een gezamenlijke stafbespreking van deze legermacht.

Molecuulgewichtsverdeling in polycondensaten

door J. Th. G. Overbeek

541.64

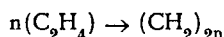
van 't Hoff-Laboratorium, Rijksuniversiteit Utrecht.

The distribution of molecular weight in polycondensates is deduced on the basis of simple statistical considerations. We mainly follow the treatments of *Flory* and of *Stockmayer*. Linear chains are formed in the presence of exclusively bifunctional and possibly monofunctional monomers. When tri- or polyfunctional monomers are present infinite networks may be formed (gel point). It is pointed out that in the gelpoint there are still many chain molecules present together with the infinite network. These chain molecules are coupled to the network when the reaction proceeds to completion.

Finally the formation of rings is shortly discussed. The fraction rings depend only on the nature of the monomers but not on the degree of polymerization.

Inleiding.

Voor de bereiding van macromoleculen komen in hoofdzaak twee typen reacties in aanmerking, de z.g. polymerisaties en de polycondensaties. Een goed voorbeeld van de eerste groep wordt gevormd door de polyaethyleen-bereiding



De nylonvorming is een typische polycondensatie

$$x \text{COOH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + x \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow \text{HO}[\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}]_x\text{H} + (2x-1)\text{H}_2\text{O}$$

Voorheen werd bij het onderscheiden van polymerisaties en polycondensaties veelal de nadruk gelegd op het feit, dat bij het tweede type reactie kleine moleculen (in het gegeven voorbeeld H_2O) afgesplitst worden, terwijl bij de polymerisaties begin- en eindproduct dezelfde brutoformule hebben. Langzamerhand heeft men echter leren inzien, dat een meer typisch verschil tussen deze reacties, dat zich ook in de reactieproducten en bijv. in hun molecuulgewicht en molecuulgewichtsverdeling doet gevoelen, in de reactiekinetiek gelegen is. De *polymerisaties* zijn typische kettingreacties, waarbij nadat een bepaald macromolecuul zijn groei eenmaal begonnen is, deze groei in korte tijd tot een molecuul van definitieve grootte leidt. Bij de *polymerisaties* ontstaan in het begin en in het eind der reacties ongeveer even grote moleculen. De *polycondensatie* is een typische stap voor stap reactie, waarbij de grote moleculen opgebouwd worden doordat er in de gehele reactietijd telkens eens een klein molecuul aangelegd wordt, of doordat twee middelgrote moleculen zich tot één groter verenigen. Bij dit type reactie worden in het begin betrekkelijk kleine moleculen gevormd, dimeren, trimeren en dergelijke, terwijl pas wanneer de reactie bijna volledig is, de heel grote moleculen gevonden worden.

Voor beide typen van reacties kan men het gemiddeld molecuulgewicht en de molecuulgewichtsverdeling afleiden uit beschouwingen, die op de reactiekinetiek gebaseerd zijn. Bij de polycondensatie voert een evenwichtsbeschouwing tot hetzelfde resultaat. De verschillende stadia van de reactie kan men in dit opzicht als een reeks evenwichten beschouwen. In dit artikel zullen wij speciaal de polycondensaties behandelen.

Een uitstekend overzichtsartikel van *P. J. Flory* is te vinden in *Chem. Revs.* 39, 137 (1946) en in *R. E. Burk* and *O. Grummitt*, *High molecular weight organic compounds*, New York 1949, Hoofdstuk 5, blz. 211.

Enkele voorbeelden van polycondensaten.

Ofschoon wij bij onze beschouwingen over molecuulgewichten niet van bepaalde voorbeelden gebruik behoeven te maken, is het ter oriëntering van de lezer toch gewenst, een aantal producten aan te geven, die door polycondensatie gevormd worden. In tabel I zijn hiervan enige voorbeelden gegeven, terwijl hetzelfde bouwpatroon ook wordt gevonden in de eiwitten (polyamiden), cellulose en zetmeel (polyacetalen), nucleïnezuuren (polyphosphorzure esters) en andere belangrijke natuurstoffen.

Lineaire en driedimensionale polycondensaten.

We kunnen de polycondensaten (de polymeren trouwens ook) verdelen in twee groepen. Zijn de monomeren bifunctioneel, d.w.z. zijn het moleculen die op twee plaatsen kunnen reageren, dan ontstaan *lineaire* macromoleculen. Zijn de monomeren, althans ten dele, tri- of polyfunctioneel, dan ontstaan vertakte ketens, die onder bepaalde omstandigheden tot netwerken uit kunnen groeien, die het gehele reactieproduct vullen. Zodra dergelijke netwerken aanwezig zijn, is het product onsmeltbaar en onoplosbaar geworden en slechts te vervormen door het verbreken van chemische bindingen. De lineaire macromoleculen zijn daarentegen meestal smeltbaar en oplosbaar.

Aangezien mechanische en andere eigenschappen van polymeren en polycondensaten sterk afhangen van molecuulgewicht en molecuulgewichtsverdeling is het noodzakelijk zich in de voorkomende molecuulgewichtsverdelingen te verdiepen. We zullen daartoe eerst de lineaire, daarna de vertakte moleculen behandelen.

Molecuulgewicht van lineaire polycondensaten.

Voor de beschouwingen over het molecuulgewicht geven wij de volgende aan *Flory* (l.c.) ontleende voorstelling, die aanneemt, dat de reactiviteit der functionele groepen onafhankelijk is van de lengte der keten waar ze aan vast zitten. Ofschoon men aan de hypothese van gelijke reactiviteit voor de zeer korte ketens met recht kan twijfelen, is zij voor de wat langere ketens wel zeer voor de hand liggend.

We beschouwen nu de polycondensatie van moleculen van het type $\text{A}-\text{B}$ tot $\text{A}-(\text{BA}-\text{BA})_x\text{B}$ of van het type $\text{A}-\text{A} + \text{B}-\text{B}$ tot $\text{B}-(\text{BA}-\text{AB}-\text{BA})_x\text{A}$ waarbij in het tweede geval aangenomen wordt, dat de hoeveelheden $\text{A}-\text{A}$ en $\text{B}-\text{B}$ precies aequivalent zijn.

Noemen wij de fractie paren AB , die gereageerd

Tabel I.
Enige voorbeelden van polycondensaten.

polyesters	$\text{HO}[(\text{CH}_2)_9\text{--COO}]_x\text{H}$	polyhydroxy-decaan zuur	draden, smeltbaar
		glyptaal hars (glycerine + phtaalzuur- anhydride)	harde onsmeltbare massa
polyamiden	$\text{H}[\text{HN}(\text{--}(\text{CH}_2)_5\text{--CO})_x\text{OH}]$	poly ϵ -amino-capronzuur „nylon”	draden, smeltbaar
	$\text{HO}[\text{CO}(\text{--}(\text{CH}_2)_4\text{--CO--NH}(\text{--}(\text{CH}_2)_6\text{--NH})_x\text{H}]$	adipinezuur + hexamethyleen- diamine „nylon”	draden, smeltbaar
polysulfiden	$\text{Cl}[(\text{CH}_2\text{--CH}_2)\text{S--S}]_n\text{Na}$	dichloor-aethaan + Na-polysulfide „thiokol”	rubberachtig
phenol-formaldehyde harsen		„bakeliet”	hard, onsmeltbaar

hebben p en dus de fractie der nog ongereageerde groepen $1-p$, dan is de gemiddelde polycondensatiegraad $\overline{DP}_n$, dat is het gemiddelde aantal monomeren per keten, gelijk aan

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{totaal aantal monomeren}}{\text{halve aantal eindgroepen}} = \frac{\text{totaal aantal paren AB}}{\text{aantal paren}^1) \text{ dat nog niet gereageerd heeft}} = \frac{1}{1-p} \quad (1)$$

¹⁾ In de voordruk heeft hier gestaan aantal monomeren. Drs. J. Bakker wees er op, dat het halve aantal eindgroepen wel gelijk is aan het aantal overgebleven vrije paren AB maar dat dit niet gelijk is aan het aantal overgebleven monomeren.

Niet alle gevormde macromoleculen zullen even groot zijn. De verdeling over de verschillende grootten vindt men op de volgende wijze.

Zoek in een verzameling van monomeren een monomeer, dat aan één kant niet gereageerd heeft. Dit vormt het begin van een macromolecuul. De kans, dat het aan het andere eind wel gereageerd heeft, bedraagt p , de kans dat het volgende monomeer verder gereageerd heeft, bedraagt weer p enz. De kans, dat $x-1$ volgende bindingen gereageerd hebben en de daarop volgende juist niet gereageerd heeft, dus dat we met een macromolecuul bestaand uit x monomeren te doen hebben, bedraagt

$$P_x = p^{x-1} (1-p) \quad (2)$$

Dit is dus ook de mol. fractie der moleculen met

DP = x. De gewichtsfraction van de x-meren draagt dan, indien we elk monomeer in de keten hetzelfde gewicht toekennen (alleen voor de twee eindgroepen is dit niet geheel exact)

$$W_x = \frac{x(1-p)p^{x-1}}{\sum_{x=1}^{\infty} xp^{x-1}(1-p)} = \frac{x(1-p)p^{x-1}}{\frac{1}{x} \sum_{x=1}^{\infty} (1-p)p^{x-1}} = \frac{x(1-p)p^{x-1}}{\frac{1}{(1-p)}(1-p)(1+p^2+p^3+\dots)}$$

$$W_x = x(1-p)^2 p^{x-1} \dots \dots (3)$$

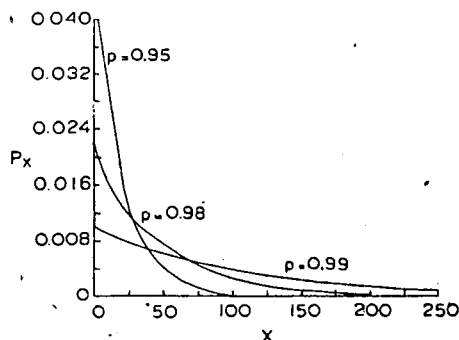


Fig. 1. Molecuulgewichtsverdeling van lineaire polycondensaten uitgedrukt als molfracties P_x . p is de omzettingsgraad.

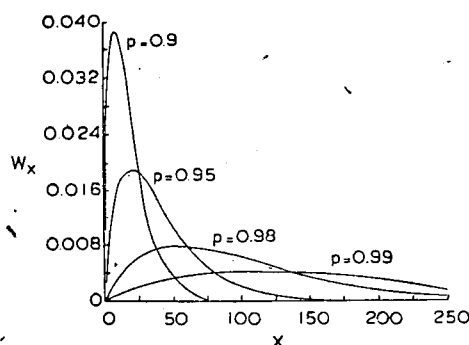


Fig. 2. Molecuulgewichtsverdeling van lineaire polycondensaten uitgedrukt als gewichtsfraction W_x .

In figuren 1 en 2 ziet men mol. fractie en gewichtsfraction voor hoge waarden van p (de enige waarvoor men zich in de praktijk interesseert) weergegeven.

Bij toenemende omzettingsgraad ziet men het maximum in de gewichtsverdeling naar hogere waarden van de polymerisatiegraad verschuiven.

Verschillende gemiddelde molecuulgewichten.

Zoals bekend, maakt het bij een mengsel, waar niet alle moleculen even groot zijn, verschil op welke wijze men het gemiddelde molecuulgewicht bepaalt. Men onderscheidt het over het aantal gemiddelde molecuulgewicht M_n , dat bijv. door osmotische methodes of door de chemische bepaling van het aantal eindgroepen gevonden wordt. Daarnaast het naar het gewicht gemiddelde, M_w , dat uit lichtverstrooiingsmetingen en soms uit viscositeitsmetingen en uit metingen met de ultracentrifuge wordt bepaald. Voor de hierboven aangegeven molecuulgewichtsverdeling is er een eenvoudig verband tussen M_n en M_w , nl.

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + p \simeq 2 \dots \dots (4)$$

Bewijs:

$$M_n = \frac{M_{\text{monomeer}}}{1-p} \quad (\text{zie formule 1})$$

$$M_w = \frac{\sum x}{1} \times M_{\text{monomeer}} W_x = M_{\text{monomeer}} \sum_{x=1}^{\infty} x^2 (1-p)^2 p^{x-1} = M_{\text{monomeer}} (1-p)^2 \sum_{x=1}^{\infty} \frac{x}{1} \sum_{n=1}^{\infty} (2n-1)p^{x-1} = M_{\text{mon.}} (1-p)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sum_{x=1}^{\infty} x}{1} \sum_{m=1}^{\infty} p^{n-1} = M_{\text{mon.}} (1-p)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n-1)p^{n-1}}{1-p} = M_{\text{mon.}} (1-p) \left(\sum_{n=1}^{\infty} p^{n-1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} p^{n-1} \right) = M_{\text{mon.}} (1-p) \left(\frac{1}{1-p} + \frac{2}{1-p} \sum_{m=1}^{\infty} p^{m-1} \right) = M_{\text{mon.}} (1 + \frac{2p}{1-p}) = M_{\text{mon.}} \frac{1+p}{1-p} = M_n (1+p)$$

Aanwezigheid van een stabilisator.

Het kan bij de toepassingen een bezwaar zijn, dat, ook al is een hoge omzettingsgraad p bereikt, de gevormde producten nog verder kunnen reageren onder toenemen van het molecuulgewicht. Zelfs kleine veranderingen in p kunnen bij hoge omzettingsgraad grote veranderingen in het molecuulgewicht geven. Men kan nu het molecuulgewicht op een bepaalde waarde fixeren door een klein percentage monofunctionele moleculen toe te voegen, of te zorgen voor een kleine overmaat van de reagerende groep A over B. De ketens worden dan alle afgesloten door zo'n monofunctioneel molecuul of alle door een groep A en daarmee is de reactie ten einde. Geven we de verhouding der monofunctionele moleculen (bijv. A—) tot die der bifunctionele (B—B) aan met r , dan wordt de gemiddelde polymerisatiegraad als de omzetting volledig is:

$$\overline{DP}_n = (2+r)/r \simeq 2/r$$

Bij een verhouding (A—A)/(B—B) = $1+r$ wordt voor de polymerisatiegraad dezelfde waarde gevonden.

Men kan ook voor deze gevallen complete molecuul-gewichtsverdelingen afleiden, hetgeen hier echter tot ingewikkelde formules voert, terwijl toch de molecuulgewichtsverdeling zeer nauw aansluit bij die in afwezigheid van stabilisatoren gevonden wordt.

Mogelijkheid van vertakkingen en netwerkvorming.

Zodra tri- of polyfunctionele monomeren aanwezig zijn, kunnen vertakte ketens gevormd worden. Het blijkt bij polycondensaties van dit type, dat in het begin van het condensatieproces de reactie weinig anders verloopt dan bij de vorming van lineaire ketens, maar bij een bepaalde omzettingsgraad gelatineert het reactiemengsel plotseling, 'blijkbaar doordat er nu praktisch oneindig grote moleculen aanwezig zijn, die zich door de gehele reactiemassa uitstrekken.

Beschouwt men een willekeurig monomeer in het

reactiemengsel, dan is er een zekere kans dat dit monomeer gereageerd zal hebben en dus tot een keten behoort en ook een zekere kans, dat men langs deze keten voortgaande bij een vertakkingspunt komt, waar dus nu twee ketens verder gaan. Als, gemiddeld genomen, één van deze twee ketens maar weer een vertakkingspunt bereikt, kan het spelletje eindeloos doorgaan en wordt dus een oneindig groot molecuul gevormd.

Het gelatineringspunt wordt dus juist bereikt, indien de kans, dat een rechte keten aan weerskanten in een vertakkingspunt eindigt juist $\frac{1}{2}$ is. Dit geldt voor trifunctionele vertakkingspunten. Zijn deze f-functioneel, dan ligt het gelatineringspunt bij de kans $1/(f-1)$, dat het volgende vertakkingspunt bereikt wordt.

Voor een reactie tussen aequivalente hoeveelheden van een trifunctioneel product $A \begin{smallmatrix} A \\ A \end{smallmatrix}$ en een difunctioneel product $B-B$, bijv. tussen glycerine en phtaalzuur, moet dus de kans, dat een monomeer BB aan beide zijden met een monomeer $A \begin{smallmatrix} A \\ A \end{smallmatrix}$ gereageerd heeft $\frac{1}{2}$ bedragen, d.w.z. als p weer de omzettingsgraad is.

$$p^2 = \frac{1}{2} \\ \text{of } p = 0.707$$

Kienle, van der Meulen en Petke¹⁾ bepaalden het gelatineringspunt voor mengsels van glycerine met verschillende twee-basische zuren (phtaalzuur, barnsteen- en adipinezuur en sebacinezuur) en vonden het steeds bij 76.5 à 79.5 % omzetting. Dat deze waarde iets hoger is dan de berekende moet vermoedelijk op rekening van ringvorming geschreven worden, die bij deze sterk vertakte moleculen waarschijnlijker wordt, maar niet in de berekening is verantwoord.

Het is niet moeilijk²⁾ de hier gegeven beschouwing uit te breiden tot niet-equivalente mengsels of tot mengsels, waar naast twee soorten difunctionele monomeren ($A-A$ en $B-B$) nog een zekere fractie tri- of polyfunctionele monomeren aanwezig is. De formules worden echter ingewikkelder zonder dat zich nieuwe gezichtspunten voordoen. Wij laten ze daarom buiten bespreking.

Men realiseer zich, dat bij het gelatineringspunt wel een of enkele bijzonder grote moleculen gevormd zijn, maar dat daarnaast nog vele kleine moleculen aanwezig zijn. Bij en vlak na het gelatineringspunt is de gecondenseerde massa met geschikte oplosmiddelen te scheiden in een „gelfractie” en een „solfractie”.

Heel goed komt dit tot uiting in de beschouwing, die Flory³⁾ en Stockmayer⁴⁾ gegeven hebben over de molecuulgewichtsverdelingen in deze gelatinerende mengsels.

Voor mengsels met alleen trifunctionele groepen, bijv. glycerol met een drie-basisch zuur, of een phenol-formaldehydcondensatie met overmaat formaldehyde, kan men, mits de reactiviteit van alle groepen gelijk gesteld wordt, fig. 3 en 4 afleiden.

In fig. 3 is de gewichtsfractie weergegeven van de moleculen, bestaande uit x monomeren met de omzettingsgraad p als parameter. In fig. 4 is p als abcis genomen en als ordinaat de gewichtsfractie van moleculen van verschillende grootte weergegeven.

Typisch verschil tussen de figuren 3 en 2 is, dat in

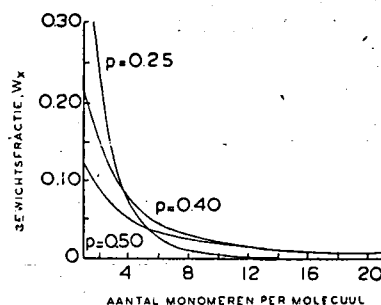


Fig. 3.
Molecuulgewichtsverdeling in een polycondensaat van trifunctionele monomeren.

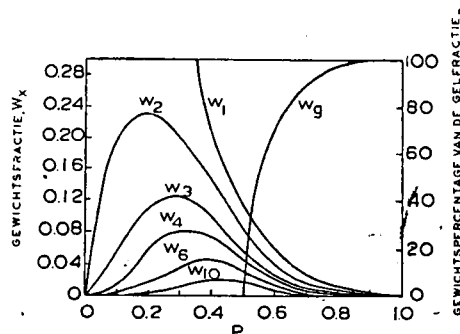


Fig. 4.
Gewichtsfracties van verschillende moleculen ($W_1 \dots W_{10}$) en van de gelfractie (W_g) als functie van de omzettingsgraad p voor een polycondensaat van trifunctionele monomeren.

3 geen maxima voorkomen. Dat wil zeggen, als gewichtsfractie gerekend, komen de monomeren altijd het meest voor. In fig. 4 ziet men hoe bij $p = 0.50$ de gelfractie begint. De curven, die de gewichtsfracties der kleinere moleculen geven, vertonen echter bij $p = \frac{1}{2}$ niet de minste discontinuïteit. De laatste kleine moleculen verdwijnen pas, als de reactie ten einde is.

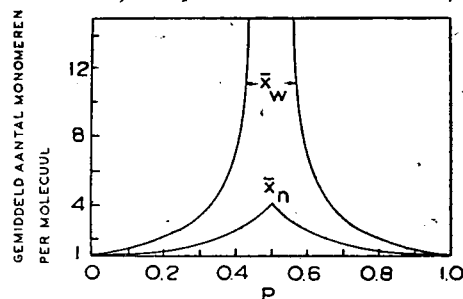


Fig. 5.
Naar het aantal gemiddeld, $\bar{x}_n$, en naar het gewicht gemiddeld, $\bar{x}_w$, aantal monomeren per molecuul van condensaten uit trifunctionele monomeren, als functie van de omzettingsgraad p . Boven $p = \frac{1}{2}$ hebben de gegevens betrekking op de solfractie.

Hiermee hangt samen, dat bij het gelatineringspunt wel het naar het gewicht gemiddelde molecuulgewicht oneindig wordt, echter niet het naar het aantal gemiddelde (zie fig. 5).

Gaat men uit van $2n$ -trifunctionele moleculen, dan kunnen daartussen maximaal $3n$ -bindingen gevormd worden. Elke binding (afgezien weer van ringvorming) doet het aantal moleculen met 1 verminderen. Bij de omzettingsgraad p zijn dus $3pn$ -bindingen gevormd en is het aantal moleculen gekakt van $2n$ op $2n - 3pn$. De over het aantal gemiddelde polymerisatiegraad is dus:

$$\overline{DP}_n = \frac{2n}{2n - 3pn} = \frac{1}{1 - \frac{3p}{2}}$$

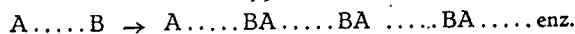
Voor $p = \frac{1}{2}$ is dit 4 zoals ook in fig. 5 te zien is. Het gewichtsgemiddelde bij $p = \frac{1}{2}$ wordt echter oneindig, omdat zodra maar een kleine fractie gel gevormd is met $M = \infty$, het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht hierdoor geheel beheerst wordt.

De molecuulgewichtsverdeling voorbij het gelatineeringspunt is berekend voor het nog oplosbare gedeelte (de solfractie dus). Men ziet hiervan bij voortschrijdende omzetting het molecuulgewicht dalen. Dit komt omdat grote moleculen meer ongereageerde groepen hebben dan kleine en dus meer kans hebben om in het gel te worden opgenomen. Bovendien zijn er steeds meer kleine moleculen (zie fig. 3) en die blijven dus tenslotte alleen over.

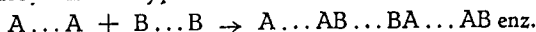
Het belang van deze beschouwingen is mede daarin gelegen, dat er zo duidelijk uit blijkt, dat de gelvorming, het onoplosbaar worden van een polycondensaat, op precies dezelfde reacties berust als de polycondensatie der eerste moleculen. Er is geen sprake van, dat bijv. bij de phenolharsen een condensatiereactie en een hardingsreactie te onderscheiden zijn. Zodra voldoende trifunctionele moleculen gereageerd hebben, is het onoplosbare gel gevormd.

Ringvorming.

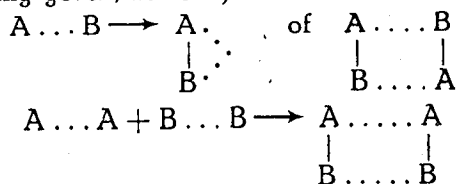
Wij hebben tot nu toe geheel afgezien van de mogelijkheid tot ringvorming, al is die bij de gelvorming wel even ter sprake gekomen. Maar reeds bij de reacties tussen zuiver bifunctionele monomeren moet men met ringvorming rekening houden. Zowel de polycondensaties van het type



als die van het type



kunnen tot vorming van grotere en kleinere ringen aanleiding geven, zoals bijv.



Uit sterische overwegingen kan men wel voorspellen, dat ringvorming bij voorkeur op zal treden bij 5, 6 of 7 atomen in de ring. Daarbeneden is de ring gespannen en dus energetisch onvoordelig. Daarboven behoeft de ring wel niet gespannen te zijn en is er energetisch dus geen bezwaar tegen, maar de kans, dat twee eindgroepen van een betrekkelijk lange koolstofketen elkaar vinden om een binding te kunnen aangaan, is nogal klein en daarom komen ook deze grote ringen weinig voor.

Spanagel en Carothers⁵⁾ onderzochten experimenteel met onderling vergelijkbare stoffen de ringvorming en vonden, dat tussen 8 en 12 atomen de ringvorming bijzonder moeilijk was, omdat hier slechts zo weinig configuraties de ringvorm toelaten, terwijl bovendien de H-atomen der CH_2 -groepen elkaar bij deze configuraties nogal in de weg zitten. Fig. 6 illustreert dit voor anhydridevorming uit tweebasische zuren en voor de vorming van cyclische esters uit een tweebasisch zuur en een tweewaardige alcohol.

Practisch blijkt de 5-ring altijd verkozen te worden boven een lineair polymeer. γ -lactonen, γ -lactamen, zijn zeer stabiel.

Bij de 6-ring doen zich zowel gevallen voor, waar de ring verkozen wordt, als waar het lineaire polymeer

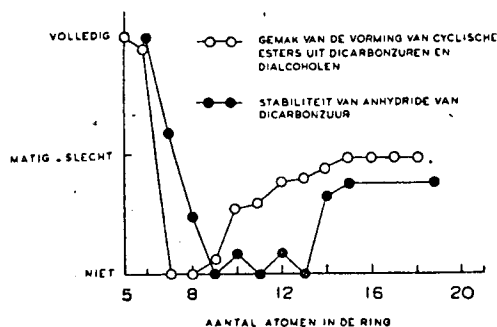


Fig. 6.

Gemakkelijkheid van vorming en stabiliteit van ringen als functie van het aantal atomen in de ring.

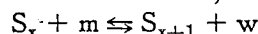
het wint, terwijl bij de 7-ring in het algemeen de lineaire polycondensatie overweegt.

Men kan zich nu nog afvragen, op welke wijze voor een gegeven systeem het percentage ringen van de omzettingsgraad afhangt. Dit probleem is door een eenvoudige uitbreiding van de gedachtengang van Flory en Stockmayer op te lossen⁶⁾. Men kan daarbij gerust aannemen, dat men practisch alleen met de ringen uit 1 of 2 monomeren te maken heeft. De hogere zijn relatief weer veel zeldzamer.

We beschouwen het reactiemengsel als in evenwicht te zijn, waarbij voorkomt:

monomeer m (bijv. een ω -hydroxyzuur met 5 C-atomen) concentratie c_m .
 lineaire polycondensaten S_x (slang van x monomeren) concentratie c_x .
 ringen R_x (ring van x monomeren) concentratie c'_x .
 water concentratie c_w .

De beschouwde evenwichten zijn:



met een evenwichtsconstante K , die onafhankelijk van x is.

$$K = \frac{c_w c_{x+1}}{c_m c_x} \dots \dots \dots (5)$$

en

$$S_x = R_x + w$$

met een evenwichtsconstante K'_x die sterk van x afhangt.

$$K'_x = \frac{c_w c'_x}{c_x} \dots \dots \dots (6)$$

Uit betrekking (5) volgt direct

$$c_{x+1} = q c_x \quad \text{waarin } q = \frac{K c_m}{c_w} \dots \dots (7)$$

en dus is

$$c_{x+1} = c_m q^x \dots \dots \dots (8)$$

Aangezien deze molecuulgewichtsverdeling voor de slangen identiek moet zijn met die volgens vergelijking (2) moet $q = p$.

Met behulp van verg. (6), (7) en (8) schrijven we voor de concentraties aan x -ringen:

$$c'_x = \frac{K'_x c_x}{c_w} = \frac{K'_x c_m q^{x-1}}{c_w} = \frac{K'_x}{K} q^x \dots \dots (9)$$

waarbij q gelijk aan de omzettingsgraad is, dus dicht bij 1 ligt.

Voor de interpretatie⁷⁾ van deze formule is het van belang, in welke eenheid de concentraties worden uitgedrukt. Nemen we voor de concentraties molfracties, dan betekent (9), dat bij hoge polymerisatiegraad de molfractie van de ringen weinig meer van de polymerisatiegraad afhangt en dat dus de gewichtsfractie

afneemt omgekeerd evenredig met het gemiddelde molecuulgewicht.

$$C_{\text{ringen}} = \frac{\text{constante}}{M_n} \dots (10)$$

Nemen we voor de concentraties de gewichts- of volumenfracties, dan betekent (9) dat deze concentraties zelf bij hoge polymerisatiegraad constant worden.

Theoretisch moeten we in (5) en (6) de activiteiten gebruiken en zowel de theorie als het experiment maken het waarschijnlijk dat deze beter beschreven worden door de gewichtsfracties dan door de molfracties.

In de theorie van de molecuulgewichtsverdeling van de slangen speelt de keus van de concentratie-eenheden niet deze grote rol.

Discussie:

Drs. J. Bakker leidt de discussie in met de volgende vragen.

- Volgens Prof. Overbeek zouden de verschillen tussen fig. 2 en 3 duidelijk het verschil tussen polycondensatie van bi-respectievelijk trifunctionele verbindingen demonstreren: bij bifunctionele verbindingen vertoont de op het gewicht gebaseerde polymerisatiegraad een maximum, hetgeen bij trifunctionele niet voorkomt. Dit is echter enigermate misleidend omdat bij lage omzettinggraden, zoals in fig. 3 gebruikt, ook bij bifunctionele polycondensatie het maximum verdwijnt, tenminste naar een polymerisatiegraad < 1 wordt verschoven.
- Het is gemakkelijk in te zien, dat de kritische omzettinggraad p_c , welks overschrijding met het inzetten van gelvorming gepaard gaat, bij f -functionele verbindingen gegeven wordt door:

$$p_c = 1/(f-1).$$

Door welke vergelijking wordt p_c gegeven bij mengen van verschillende functies, > 2 ; immers we weten al uit de voordracht, dat bij 2-3 menging $p_c = \frac{1}{2} \sqrt{2}$.

Welke invloed heeft de toevoeging van een stabilisator op de p_c ?

- De volledige overeenstemming tussen de uitkomsten, verkregen met de statistische methode van Flory, en de evenwichtsbeschouwingen van Schulz, doet vermoeden, dat de onderstelling die Schulz moest maken, nl. dat de reactieconstanten niet van de lengte van de polymeerketen zouden afhangen, gerechtvaardigd is. Moeten we nu aannemen, dat, daar Staverman de methode van Schulz volgt, deze hiertoe beter geschikt is dan die van Flory?

Prof. Overbeek antwoordt hierop:

- Inderdaad komt er bij bifunctionele monomeren pas een maximum in de verdelingscurve bij $x = 2$ of hoger als de omzettinggraad boven 0.6 komt. Bij reacties tussen trifunctionele moleculen komt er echter, als men van de gelfractie afziet, nooit een maximum in de $W-x$ curve (zie fig. 4).
- Voor een reactie tussen m - en n -functionele monomeren is

$$p_c = \left(\frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{m-1} \right)^{1/2}$$

Men moet nl., uitgaande van een n -ster, via een m -ster gemiddeld weer juist op één n -ster uitkomen. Aan de $n-1$ vrije benen van de eerste n -ster hangen $p(n-1)$ m -sterren en aan elk dezer weer $p(m-1)$ n -sterren. Dus:

$$p_c^2 (n-1) (m-1) = 1$$

Het toevoegen van stabilisator, dat wil zeggen van monofunctionele groepen of een overmaat bifunctionele groepen, verschuift het gelpunt naar hogere omzettinggraad en kan

het tenslotte geheel doen verdwijnen. Vervangt men bijv. in een mengsel van gelijke aequivalenten $A-\overset{A}{\underset{A}{\text{C}}}$ en $B-B$ de fractie r der $B-B$ moleculen door eenwaardige B -groepen, dan wordt het gelpunt bereikt voor

$$2p_c^2 (1-r) = 1$$

en dus wordt $p_c = 1$ als $r = \frac{1}{2}$.

- De statistische beschouwing en de evenwichtsbeschouwing zijn geheel equivalent. De gelijke evenwichtsconstanten bij Schulz vinden hun parallel in de gelijke kansen p (onafhankelijk van plaats der binding en grootte van het molecuul) bij Flory. Men zou de beschouwing over ringen hebben kunnen geven volgens de methode Flory mits men de kans op binding $A-B$ in een ring maar verschillend neemt (kleiner) dan die in een open keten.

Prof. Dr. J. J. Hermans vraagt:

De molecuulgewichtsverdeling in polycondensaten blijft precies dezelfde als in polyadducten, zoals men ziet door de grootte p in verg. 2 bij Prof. Overbeek te vervangen door de grootte $1-t$ in verg. 1 bij Dr. Arlman. Als ik het goed begrijp, ligt het verschil tussen deze processen in het volgende. Bij polyadditie kan men een hoge gemiddelde polymerisatiegraad bereiken zonder een hoge omzettinggraad. Voor de daarbij verkregen ketens geldt de afgeleide verdeling, maar de monomeren zijn daarbij niet ingegrepen. Bij polycondensatie worden de monomeren wel bij de verdeling ingegrepen en is een hoog gemiddeld molecuulgewicht slechts mogelijk bij een hoge omzettinggraad.

Is deze opvatting juist?

Prof. Overbeek antwoordt:

Dit is inderdaad juist. Strikt genomen moet men bij de polyadditie in de molecuulgewichtsverdeling alles wat eenmaal gereageerd heeft meenemen en daar zijn dus ook enkele monomeren bij, die wel een radicaal gevormd hebben, maar daarna onmiddellijk tegen een tweede radicaal gebotst zijn.

Dr. Ir. A. P. Oele vraagt:

Mag men uit het gewichtspercentage van de gelfractie en de molecuulgewichtsverdeling van de solfractie van een condensatiepolymeer iets afleiden over het aantal functionele groepen van het monomeer? Een dergelijke afleiding zou zijn nut kunnen hebben bij het onderzoek van condensatiepolymeren van onbekende herkomst (bijv. steenkool).

Prof. Overbeek antwoordt hierop:

In beginsel lijkt dit wel geoorloofd, maar in de praktijk moet men met conclusies zeer voorzichtig zijn. In de eerste plaats heeft het uitgangsmengsel vermoedelijk niet uit aequivalente hoeveelheden A en B bestaan. Bovendien is de gelijke reactiekansen voor alle reagerende groepen van polyfunctionele moleculen wel een grove benadering. De analytische gegevens over het polymere mengsel moeten dus wel zeer goed bekend zijn voor men iets concluderen kan. Dit lijkt nu bij steenkool een haast onoverkomelijk bezwaar.

Dr. A. J. Staverman merkt op:

Prof. Overbeek deed het voorkomen, alsof het minimum bij $n \approx 10$ in de kromme van de ring-formatie-constante tegen n , het aantal atomen in de ring, gemakkelijk te begrijpen was. Ik heb met verschillende modellen geprobeerd dit minimum te berekenen, maar het is me niet gelukt.

Dr. G. Salomon antwoordt hierop:

De geometrische kans op ringsluiting neemt regelmatig af. Treloar (Proc. Royal Soc. 55, 345 (1943)) heeft op mijn verzoek enkele voorbeelden berekend: er treedt geen minimum op in de buurt van de 10-ring.

Maakt men echter van Stuart-modellen gebruik, dan is onmiddellijk te zien, dat de kans op vorming van een 9-12-ring klein is.

Onder bepaalde proefomstandigheden laat zich de levensduur van deze zeldzame ringconfiguratie verlengen en in dat geval verloopt ook de ringsynthese met goede opbrengst. Vele van deze 9-12-ringen zijn zeer stabiel.

34, 1311 (1938).

- Kienle, R. H., Meulen, P. A. van der en Petke, F. E., J. Am. Chem. Soc. 61, 2258 (1939).
- Flory, P. J., J. Am. Chem. Soc. 63, 3083, 3091, 3096 (1941); J. Phys. Chem. 46, 132 (1942).
- Flory, P. J., l.c.
- Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys. 11, 45 (1943).
- Spanagel, E. W. en Carothers, W. H., J. Am. Chem. Soc. 57, 929 (1935). Zie ook: Ruzicka, L., Salomon, G. en Meyer, K. E., Helv. Chim. Acta 20, 109 (1937); Salomon, G., Helv. Chim. Acta 19, 743 (1936); Trans. Faraday Soc.

- De hier gegeven wijze van behandelen is ontleend aan nog ongepubliceerd werk van A. J. Staverman. Uitvoerige beschouwingen over de ringvorming zijn gegeven door H. Jacobson en W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 18, 1600 (1950) en getoetst aan polydecamethyleenadipaat door H. Jacobson, C. O. Beckmann en W. H. Stockmayer, ibidem blz. 1607.
- Deze interpretatie berust op discussies tussen A. J. Staverman en P. H. Hermans en medewerkers. De schrijver is dankbaar dat hij van deze gegevens gebruik heeft mogen maken.

Polymeerverdeling in polymerisatieproducten

door E. J. Arlman *)

541.64

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam.

A survey is given of the distribution of molecular weights in polymerization products. The distribution is derived for the case of isothermal polymerization at a low degree of conversion assuming a stationary state. Using the probability of termination, t , distributions are derived statistically. It is shown that for all termination mechanisms in principle the same distribution is obtained, except when termination by combination of growing radicals occurs.

The importance is discussed of knowledge of number average and weight average molecular weights for answering the question as to which mechanism of termination is operating. The difficulties arising when calculating the distribution in technical products are indicated.

Inleiding.

Bij de polymerisatie van vinylverbindingen ontstaan producten, die praktisch dezelfde chemische samenstelling bezitten als de monomeren, waarvan men uitgaat. Wel weet men tegenwoordig, dat de moleculen van het product nog groepen bevatten, afkomstig van de initiator, bij de polymerisatie gebruikt¹⁾, doch dit aandeel is zo gering, dat het veelal niet gemakkelijk analytisch kan worden aangetoond.

Wat de grootte van de moleculen van het polymerisatie-product aangaat, staat wel vast, dat ze onderling belangrijk verschillen. Extraheert men bijv. een polymerisatie-product met verschillende oplosmiddelen of mengsels van oplosmiddelen dan kan men uit de extracten weer producten isoleren, die dezelfde chemische samenstelling hebben als het uitgangsprodukt, doch waarvan de gemiddelde molecuulgewichten belangrijk groter of kleiner kunnen zijn dan van het uitgangsprodukt. Dit wordt ongedwongen verklaard door aan te nemen, dat in het polymerisatieproduct een heel gamma van molecuulgrootten voorkomt, dus dat het product een zekere polymeerverdeling bezit.

Deze polymeerverdeling kan men nu langs verschillende wegen benaderen, nl.:

1. langs kinetische weg: indien men voldoende geïnformeerd is omtrent het reactiemechanisme van de polymerisatie en de snelheidsconstanten van de verschillende deelreacties kent moet het mogelijk zijn de polymeerverdeling te berekenen²⁾.
2. door fractionnering van het polymerisatieproduct en bepaling van de gemiddelde molecuulgewichten van de verkregen fracties. Hieruit moet in principe een polymeerverdelingscurve kunnen worden opgesteld.

In deze voordracht zullen wij ons uitsluitend met de eerste methode bezighouden. De tweede zal uitvoerig door Prof. Desreux besproken worden.

Het is gewenst even aandacht te wijden aan de belangrijke verschillen in de mechanismen van polymerisatie en polycondensatie: bij polycondensatie treden als tussenproducten op zichzelf stabiele moleculen op; deze kunnen in het verloop van de reactie daaraan op de normale wijze deelnemen; de molecuul-grootte is afhankelijk van de omzettingsgraad. Bij polymerisatie hebben we te maken met tussenproducten van zeer korte levensduur, een polymeermolecule wordt in korte tijd gevormd en neemt niet meer op normale wijze aan de reactie deel; de mole-

cuulgrootte hangt niet primair af van de omzettingsgraad.

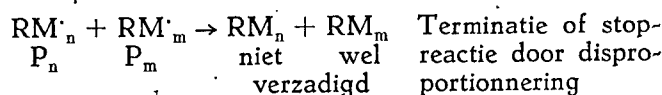
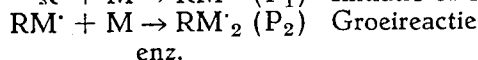
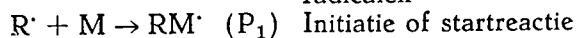
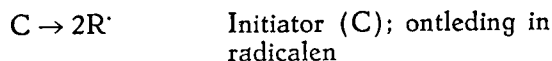
Polymerisatiereactie en polymeerverdeling.

Wij zullen een zeer eenvoudig geval van polymerisatie voorop stellen. In de eerste plaats nemen wij aan constante temperatuur, zodat de reactieconstanten zeer bepaalde waarden hebben.

Ten tweede nemen wij aan, dat de polymerisatie uitgevoerd wordt in bulk of in oplossing en dat het reactiemengsel homogeen is. Polymerisatie, waarbij een onoplosbaar polymeer ontstaat of polymerisatie in emulsie sluiten we dus voorlopig uit.

Ten derde veronderstellen we lage conversie d.w.z. de concentraties der in het reactiemengsel aanwezige stoffen veranderen praktisch niet.

Ten vierde veronderstellen we een zeer eenvoudig reactiemechanisme en wel:



Men kan zich voorstellen, dat nu zeer spoedig zich een quasi-stationnaire toestand instelt: initiatiesnelheid d.w.z. vorming van $RM^{\cdot}$ wordt gelijk aan stopsnelheid d.w.z. verwijdering van $RM_n^{\cdot}$ enz.
 $k_i[C][M] = k_t[P]^2$, waarbij $[P]$ de concentratie der radicalen ongeacht hun grootte is.

Beschouwen we nu een P_1 radicaal. In het systeem heeft dit twee mogelijkheden nl. een monomeer aan te leggen of met een radicaal te reageren volgens de stopreactie.

Noemen wij de kans op het laatste t dan is de kans op aangroeiing $(1-t)$. De kans, dat een molecule ontstaat uit $RM^{\cdot}$, waaraan n schakels zijn geadderd, is $(1-t)^n t$.

Daar het molecule, dat zo ontstaan is, $n+1$ monomeer-eenheden bevat krijgt men bij invoeren van de polymerisatiegraad P

$$X_p = (1-t)^{P-1} t \quad \dots \quad (1)$$

waarin X_p voorstelt de fractie met de polymerisatiegraad P betrokken op het totale aantal der moleculen in het product.

Bij deze en volgende verdelingsfuncties wordt het monomeer, dat niet gereageerd heeft buiten beschouwing gelaten (verschil met polycondensatie!).

*) De auteur dankt Dr. Lauwerier, wiskundige aan het Koninklijke/Shell-Laboratorium voor zijn medewerking.

Natuurlijk is deze curve eigenlijk een trapjes-kromme. Men ziet hieruit, dat moleculen des te frequenter voorkomen naarmate hun polymerisatiegraad lager is en dat in het polymerisatieproduct moleculen van polymerisatiegraad 1 tot zeer hoog voorkomen. Hoe de curven verlopen voor andere termineringskansen dan in Fig. 1 gegeven zal men zich gemakkelijk kunnen voorstellen.

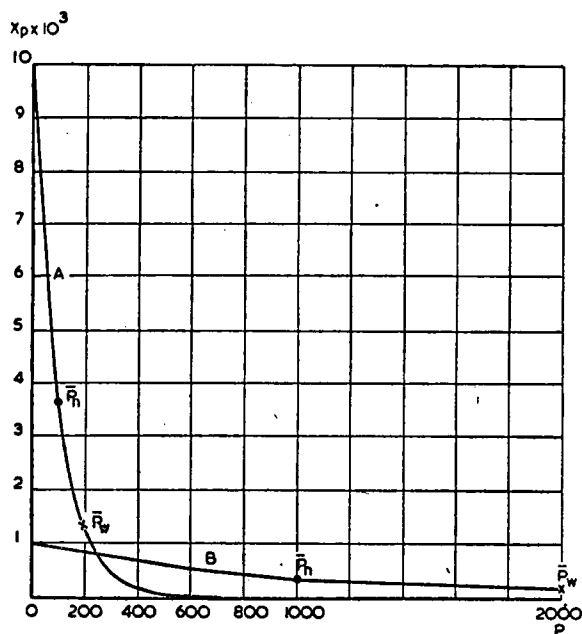


Fig. 1. Verband tussen X_p en P voor verschillende t .
Disproportionnering A $t = 0.01$
B $t = 0.001$.

Men kan zich nu afvragen welk *gewichtsgedeelte* van het product de moleculen met een bepaalde polymerisatiegraad uitmaken. Dit wordt natuurlijk gegeven door:

$$W_p = \frac{X_p P}{\sum_{p=1}^{\infty} X_p P} = P(1-t)^{P-1}t^2 \quad (2)$$

Fig. 2 geeft hiervan een beeld. Men ziet bij vergelijking van Fig. 1 en Fig. 2 dat qua gewicht de moleculen met kleine polymerisatiegraad veel minder belangrijk zijn dan qua aantal.

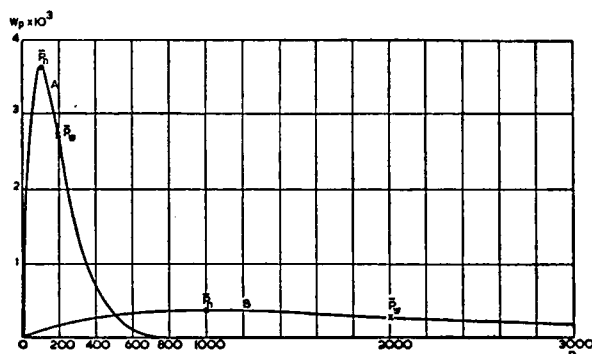


Fig. 2. Verband tussen W_p en P voor verschillende t .
Disproportionnering A $t = 0.01$
B $t = 0.001$.

Tenslotte geven Fig. 3 en Fig. 4 curven voor dezelfde gevallen als Fig. 1 en 2 doch dit zijn integrale curven d.w.z. hierin zijn respectievelijk aangegeven de fractie van het totale aantal moleculen tot een bepaalde polymerisatiegraad en de fractie van

het gewicht van het product eveneens tot een bepaalde polymerisatiegraad.

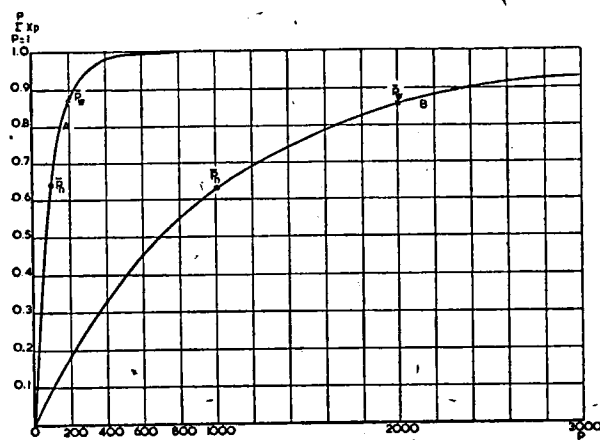


Fig. 3. Verband tussen $\sum_{p=1}^P X_p$ voor verschillende t .
Disproportionnering A $t = 0.01$
B $t = 0.001$.

Werkt men met $t = 0.001$ dan hebben dus 63 % van de moleculen een polymerisatiegraad beneden 1000. Deze 63 % der moleculen maken slechts 26 % van het gewicht van het product uit.

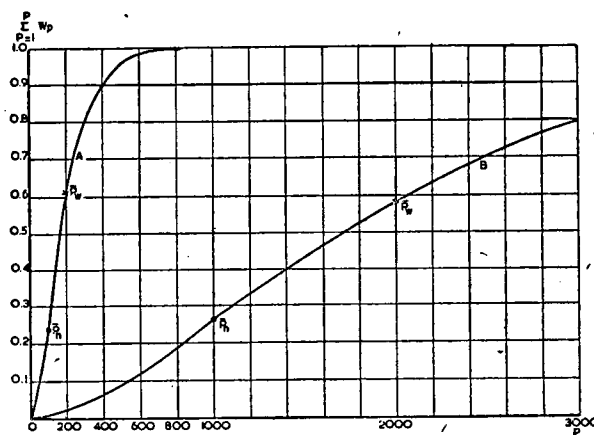


Fig. 4. Verband tussen $\sum_{p=1}^P W_p$ en P voor verschillende t .
Disproportionnering A $t = 0.01$
B $t = 0.001$.

Het is van belang een duidelijk beeld van de polymeeverdeling te hebben o.a. in verband met de bepaling van het gemiddelde molecuulgewicht van een polymerisatieproduct. Wij zullen hier onderscheiden:

- de getalgemiddelde polymerisatiegraad $\bar{P}_n$ die men kan bepalen door osmotische metingen.
- de gewichtsgemiddelde polymerisatiegraad $\bar{P}_w$ die men door lichtverstrooiingsmetingen bepaalt.

Per definitie geldt:

$$\bar{P}_n = \frac{\sum_{p=1}^{\infty} X_p P}{\sum_{p=1}^{\infty} X_p} \quad \bar{P}_w = \frac{\sum_{p=1}^{\infty} X_p P^2}{\sum_{p=1}^{\infty} X_p P}$$

Voor het ons hier interesserende geval vindt men

$$\bar{P}_n = \frac{1}{t} \quad \bar{P}_w = \frac{2}{t}$$

Deze waarden zijn in Fig. 1, 2, 3 en 4 aangegeven.

Gesteld nu dat een polymerisatie is uitgevoerd waarbij $t = 0.001$ en men wenst osmotisch de gemiddelde polymerisatiegraad te bepalen. De meeste membranen zijn niet meer impermeabel ten opzichte van de moleculen met een polymerisatiegraad < 100 . 10 % van het aantal moleculen heeft blijkens Fig. 3 een polymerisatiegraad beneden 100. Uit Fig. 4 volgt dat dit slechts 1 % van het gewicht van het product uitmaakt.

Wanneer men de osmotische metingen verder foutloos uit zou voeren is de uitkomst toch reeds 10 % te hoog.

Ook bij het isoleren van polymerisatieproducten door precipitatie treedt gemakkelijk een verlies van 1 gewichtsprocent op en het is te vrezen, dat dit hoofdzakelijk laag moleculair polymeer is. De uitkomst van de osmotische metingen is dan ook weer behept met een fout als bovengenoemd.

Men kan zich gemakkelijk voorstellen welke fouten gemaakt worden als men, zoals veelal het geval is, minder ideale membranen gebruikt dan de hierboven geschetste.

Bij toepassing van de lichtverstrooiingsmethode heeft men uiteraard van de hierboven genoemde foutenbronnen belangrijk minder last.

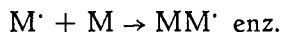
Wanneer wij nu teruggaan naar het verband tussen polymerisatiemechanisme en polymeerverdelingen dienen wij de vraag onder ogen te zien of en hoe de polymeerverdeling verandert wanneer wij bijv. de polymerisatiesnelheid variëren of een minder simpel mechanisme veronderstellen.

Variatie van de polymerisatiesnelheid kan geschieden door de initiatorconcentratie te wijzigen. De termineringskans is evenredig met de totale concentratie der radicalen en deze hangt van de initiatorconcentratie af volgens

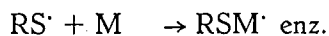
$$k_t [C][M] = k_t [P]^2$$

De termineringskans zal dus evenredig zijn met $[C]^{1/2}$ en algemeen als $t_1 [C]^{1/2}$ geschreven kunnen worden. Principiële wijzigingen treden hierdoor dus niet op.

Een veel voorkomende reactie is de transferreactie waarbij een groeiend radicaal beëindigd wordt en een nieuw radicaal ontstaat, dat de reactie voortzet bijv. op de volgende wijze:



of als transfer optreedt niet met monomeer maar met een toegevoegde modifier ev. het oplosmiddel



Het zal duidelijk zijn, dat de terminering van de radicalen dan moet worden weergegeven door toevoeging van een term tr_M resp. $tr_X[X]$.

Inplaats van t moeten we in onze formules dus slechts schrijven; $t_1 + tr_M$ resp. $t_1 + tr_M + tr_X[X]$ maar in de gedaante der curven verandert er niets.

De correlatie van de termineringskans met de gebruikelijke kinetische reactieconstanten kan als volgt worden gegeven:

De kans op terminering t wordt gegeven door

$$t = \frac{t}{t + g},$$

waarin g de groeikans is ($g = 1 - t$).

Dit quotient kan geschreven worden als het

quotient van de snelheden van terminering en groei van de radicalen, dus voor het eenvoudigste geval:

$$t = \frac{k_t [P]}{k_t [P] + k_p [M]} = \frac{k_t [P]}{k_p [M]} \text{ daer } k_t [P] \ll k_p [M].$$

Vanwege de stationnaire toestand geldt

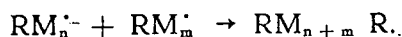
$$k_i [C][M] = k_t [P]^2$$

en volgt dus:

$$t = \frac{(k_i k_t)^{1/2} (C)^{1/2}}{k_p}$$

Met behulp van deze betrekking kunnen alle formules in de reactieconstanten en concentraties worden uitgedrukt.

Men zou nu kunnen gaan denken, dat — mits aan de beperkende voorwaarden in het begin genoemd is voldaan — alle polymeren eenzelfde polymeerverdeling zouden vertonen. Er is echter één mechanisme waarbij een principiële andere verdeling optreedt nl. wanneer de terminering niet geschiedt door disproportioneerende maar door combinatie



De kans dat we een radicaal aantreffen ontstaan door additie van j monomeren is weer $(1-t)^j$; die op een radicaal met i monomeren geaddieerd $(1-t)^i$. De kans, dat het eerste radicaal getermineerd zal worden is weer $(1-t)^j t$. Deze terminering zal door ieder willekeurig radicaal kunnen geschieden. De kans dat dit door een radicaal $(1-t)^i$ geschiedt zal zijn:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(1-t)^k}{(1-t)^k} = \frac{(1-t)^i}{1} = (1-t)^i t$$

We vinden dus dat de kans op combinatie van het radicaal j en het radicaal i wordt gegeven door

$$(1-t)^i + t^2.$$

Het gaat ons echter niet speciaal om de kans hierop maar om de kans dat een molecuul door $j + i = n$ addities ontstaat. Dit kan door $n + 1$ combinaties nl. $0 + n, 1 + n - 1, \dots, n + 0$. We krijgen dus $X_n: (1-t)^n t^2 (n + 1)$. Nu heeft een dergelijk molecuul $n + 2$ monomeren nl. 2 afkomstig van de P_1 radicalen dus $P = n + 2$. Zo vinden we dus

$$X_p = (1-t)^{p-2} t^2 (p-1) \quad (3)$$

Voor de gewichtsfractie vindt men op analoge wijze als voor disproportioneerende

$$W_p = \frac{t^3}{2} P(P-1)(1-t)^{p-2} \quad (4)$$

Fig. 5, 6, 7 en 8 gaven weer voor $t = 0.01$ en $t = 0.001$ de differentiele curven X_p en W_p en de integrale curven.

Men ziet bij vergelijking van Fig. 5 met Fig. 1 dat belangrijke verschillen optreden tussen disproportioneerende en combinatie. Bij combinatie wordt het aandeel der laagmoleculaire fracties veel geringer en treedt een maximum in de X_p curve op; dienovereenkomstig veranderen ook de andere curven.

Rekent men, op overeenkomstige wijze als bij disproportioneerende $\bar{P}_n$ en $\bar{P}_w$ uit dan vindt men:

$$\bar{P}_n = \frac{2}{t} \quad \bar{P}_w = \frac{3}{t}$$

Hieruit volgt dat het in principe mogelijk moet zijn disproportioneerende en combinatie te onderschei-

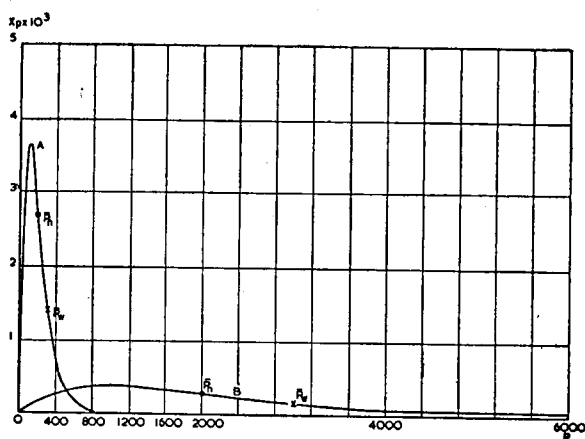


Fig. 5. Verband tussen X_p en P voor verschillende t .
Combinatie A $t = 0.01$
B $t = 0.001$.

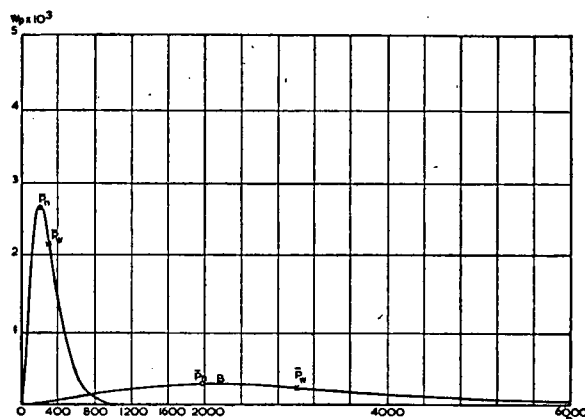


Fig. 6. W_p — P verband voor verschillende t .
Combinatie A $t = 0.01$
B $t = 0.001$.

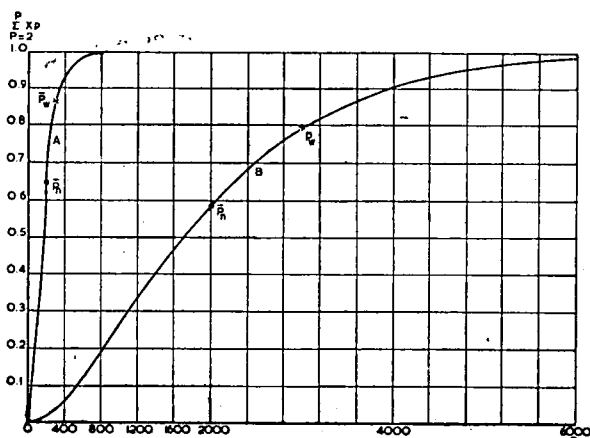


Fig. 7. Verband tussen $\sum_{p=2}^P X_p$ en P voor verschillende t .
Combinatie A $t = 0.01$
B $t = 0.001$.

den, nl.:

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{3}{2} \text{ voor combinatie}$$

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = 2 \text{ voor disproportionnering.}$$

Kinetisch kunnen beide mechanismen niet worden onderscheiden. Het is zeer wel mogelijk — hierop wijzen o.a. ervaringen met radicalen van analoge

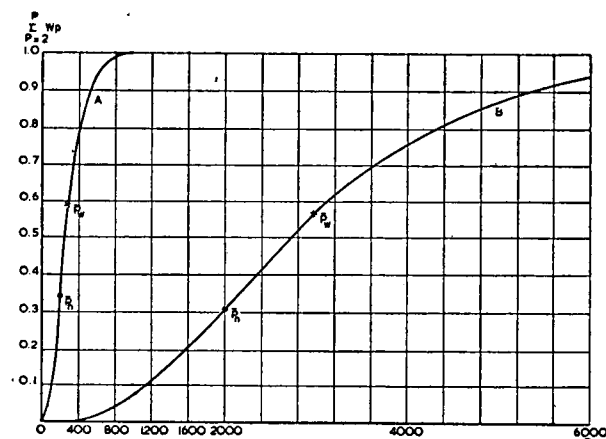


Fig. 8. Verband tussen $\sum_{p=2}^P W_p$ en P voor verschillende t .
Combinatie A $t = 0.01$
B $t = 0.001$.

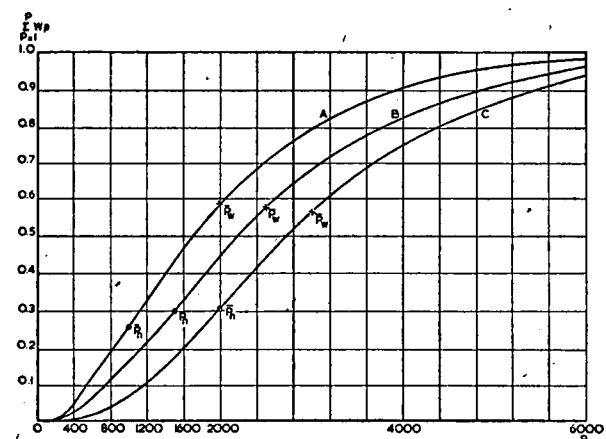


Fig. 9. Verband tussen $\sum_{p=1}^P W_p$ en P voor $t = 0.001$ bij:
A Disproportionnering.
B 50 % disproportionnering en 50 % combinatie.
C Combinatie.

structuur als die welke bij polymerisaties optreden³⁾ — dat niet òf combinatie òf disproportionnering optreedt maar beide mechanismen. In dit geval moet men dus stellen $t = c + d$.

Men vindt dan voor X_p

$$X_p = (1-t)^{P-2} (P-1) t^2 \frac{c}{t} + (1-t)^{P-1} t \frac{d}{t}$$

Voor de polymeerverdeling van een dergelijk polymeer krijgt men de curven door die voor de afzonderlijke mechanismen met resp. $\frac{c}{t}$ en $\frac{d}{t}$ te vermenigvuldigen en op te tellen. (Fig. 9).

$$\text{Men vindt dan } \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{2 + \frac{c}{t}}{1 + \frac{c}{t}}$$

Een waarde voor $\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$ liggend tussen 1.5 en 2

hoeft echter niet te wijzen op disproportionnering naast combinatie; het kan ook transfer zijn naast combinatie maar men zou dan in ieder geval het optreden van combinatie hebben aangetoond, want als transfer naast disproportionnering optreedt is steeds

$$\frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_w} = 2 \text{ te verwachten.}$$

Wij zullen thans nog even ingaan op de mogelijkheid uit de polymerverdeling van een polymerisatieproduct te besluiten of combinatie optreedt. Hiertoe vergelijken we de curven voor producten met dezelfde $\bar{P}_n$ bijv. 2000. Voor disproportionnering moet dan $t = 1/2000$ voor combinatie $t = 1/1000$ genomen worden. Het blijkt dat bij disproportionnering de hoeveelheid laagmoleculaire producten belangrijk groter moet zijn dan bij combinatie (Fig. 10 en 11).

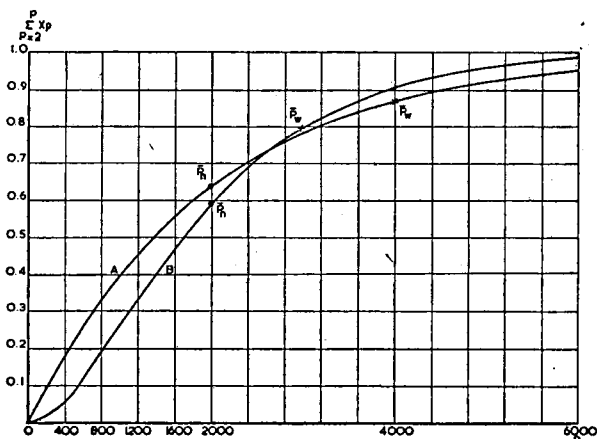


Fig. 10. $\sum_{p=1}^P X_p$ voor: A disproportionnering $t = 0.0005$
B combinatie $t = 0.001$.

In hoeverre dit door fractionnering bepaald kan worden is een vraag die op het terrein van de voordracht van Prof. Desreux ligt.

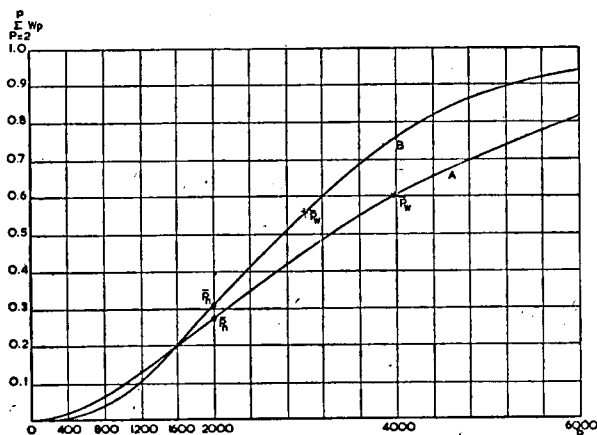


Fig. 11. $\sum_{p=1}^P W_p$ voor: A disproportionnering $t = 0.0005$
B combinatie $t = 0.001$.

In het bovenstaande is steeds aangenomen, dat de condities in het polymeriserende systeem praktisch niet veranderen. Deze voorwaarde is echter niet vervuld als men zich niet tot lage conversie beperkt. Op grond van de reeds eerder gegeven afhankelijkheid van t van de reactieconstanten van de verschillende deelreacties in de polymerisatie

$$t = \frac{k_i^{1/2} k_t^{1/2} [C]^{1/2}}{k_p [M]^{1/2}}$$

valt te verwachten, dat t groter wordt als de hoeveelheid monomeer, in het systeem aanwezig belangrijk afneemt en dat dus meer en meer laagmoleculair product ontstaat tegen het einde van de reactie. Dit zou

alleen gecompenseerd kunnen worden als de initiator-concentratie op dezelfde wijze afnam als M , hetgeen veelal niet het geval is daar meestal de initiator slechts voor een zeer klein gedeelte ontleedt. Het is echter zeer de vraag of de reactieconstanten van de deelreacties hetzelfde blijven wanneer het milieu door de vorming van veel polymeer sterk verandert. Het is bijv. bekend dat bij vele polymerisaties een constante polymerisatiesnelheid wordt gevonden tot ongeveer 10 % omzetting en dat vervolgens de polymerisatiesnelheid gaat toenemen en tevens het gemiddeld moleculair gewicht van het ontstane product. Dit wordt gewoonlijk verklaard door aan te nemen, dat k_t kleiner wordt; de viscositeit van het milieu wordt door het gevormde polymeer zo hoog, dat de beweeglijkheid der radicalen sterk verminderd wordt. Zolang als enerzijds quantitative gegevens over de veranderingen der reactieconstanten met conversie ontbreken en anderzijds een nauwkeurige bepaling van de polymerverdeling nog zo moeilijk is, heeft het weinig zin te trachten de polymerverdeling van een dergelijk product uit te rekenen. Hier komt nog bij dat het niet eenvoudig is de temperatuur bij polymerisaties in blok constant te houden.

Deze factor kan uitgeschakeld worden door in emulsie te polymeriseren, doch het valt te betwijfelen of hierdoor een vereenvoudiging is bereikt, daar onze kennis van de emulsiopolymerisatie eveneens nog zeer summier is.

Het zal uit bovenstaande duidelijk zijn, dat men veelal geen voorspelling zal kunnen doen omtrent de polymerverdeling van een technisch polymerisatieproduct. Deze zal men aan het product zelf moeten bepalen. Hoe de mogelijkheden op dit gebied liggen zal door een der volgende sprekers worden behandeld.

Bij polymerisatie van meer-functionele monomeren dan de hier besproken bifunctionele treedt ook gelvorming op. Wij volstaan met te verwijzen naar een artikel over „Cross-linking reaction in butadiene polymerization” door M. M. Morton and P. P. Salatiello, J. Polymer Sci. 6, 225 (1951).

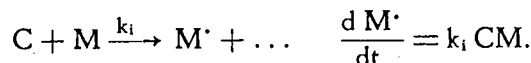
Tenslotte moge vermeld worden, dat als deel IX van de serie High Polymers, Interscience, New-York in bewerking is door P. M. Doty en H. Mark: The high polymer molecule, its weight and weight distribution.

Amsterdam, Augustus 1951.

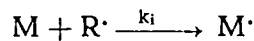
Discussie:

Drs. J. Bakker vraagt:

Om de ad, hoc ingevoerde termineringskans in verband te brengen met de kinetische parameters van het systeem doet Dr. Arlman alsof de initiatie verloopt als een directe reactie tussen katalysatormolecuul en monomeermolecuul:



Daarentegen begint hij zijn reactieschema met $C \rightarrow 2R^*$, d.w.z. er is een autonome leverantie van radicalen, waarvan de tweede stap



pas de initiatie oplevert. Men zou dus verwachten, dat

$$\frac{dM^*}{dt} = k_i MR^*$$

is. Waarom wordt voor het berekenen van t gebruik gemaakt van de eerste formulering?

Antwoord:

Het is bij iedere verondersteld reactiemechanisme van de initiatiereactie mogelijk de termineringskans in verband te brengen met de kinetische parameters van het systeem. Is dit reactiemechanisme van de eerste orde in monomeer, dan volgt $t \sim M^{-0.5}$, is het van de nulde orde, dan is $t \sim M^{-1}$. Alleen als het van de tweede orde in monomeer is, wordt t onafhankelijk van M .

De formulering van de eerste stap der initiatiereactie, welke aanleiding was voor de opmerking van Drs. Bakker, was echter meer bedoeld als een aanduiding van de herkomst der radicalen dan als een exacte weergave van een onderdeel dezer reactie, waarvan onze kennis nog steeds niet groot is.

¹⁾ Price, C. C., Kell, R. W., Krebs, E., J. Am. Chem. Soc. 64, 1103 (1942); Price, C. C., Tate, B. E., Ibid. 65, 517 (1943); Bartlett, P. D., Cohen, J., Ibid. 65, 543 (1943).

²⁾ Men zie bijv.: Gee, G. and Melville, H. W., Trans. Faraday

Styreen in toluen-oplossing, geïnitieerd door benzoylperoxyde, (Schulz c.s., Z. phys. Chem. B 43, 385 (1939)) volgt het in de voordracht gebruikte schema.

Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek merkt op:

In een artikel van Harris en Miller (J. Polymer Sci. 7, 389 (1951)) worden molecuulgewichtsverdelingen van polymethylmethacrylaat (10 % polymerisatie) beschreven, die zeer duidelijk beter met combinatie dan met disproportioneerende bij de stop-reactie kloppen. Aangezien hier de volledige molecuulgewichtsverdeling en niet alleen de verhouding M_w/M_n gebruikt is, lijkt de conclusie wel tamelijk goed gefundeerd.

Soc. 40, 240 (1944); Herington, E. F. G. and Robertson, A., Ibid. 38, 490 (1942); Idem, Ibid. 40, 236 (1944).

³⁾ Bickel, A. F. and Waters, W. A., Rec. trav. chim. 69, 313 1490 (1950);

Gewicht en afmeting van macromoleculen

door J. J. Hermans.

541.64

Laboratorium voor Anorg. en Phys. Chemie, Rijksuniversiteit, Groningen.

Bijna alle eigenschappen van macromoleculen in oplossing, ook die welke worden gebruikt om het molecuulgewicht te bepalen, hangen nauw samen met de vorm en afmeting. Verschillende van deze eigenschappen worden kort besproken. In verband met de osmotische druk wordt terloops enige aandacht gewijd aan de statistisch-thermodynamische theorie van macromoleculaire oplossingen.

In de micromoleculaire stofwereld speelt de molecuul-gewichts-bepaling van oudsher een belangrijke rol bij de identificatie van verbindingen of de vaststelling van de chemische formule. Bij macromoleculen heeft echter de bepaling van het molecuulgewicht een geheel andere praktische betekenis, en ontleent haar nut aan het feit dat verschillende (o.a. mechanische) eigenschappen van polymeren afhankelijk zijn van de polymerisatiegraad. Verder zij herinnerd aan het fundamentele werk van Svedberg, die van vele proteïnen het molecuulgewicht bepaalde en daaraan belangrijke fysisch-chemische conclusies verbond.

Van de gebruikelijke methodes om het molecuulgewicht te bepalen zijn een aantal niet geschikt voor macromoleculen. Dit geldt in het bijzonder voor de vriespuntsdaling, de kookpuntsverhoging en de dampspanningsvermindering, omdat deze gewoonlijk te klein zijn. De veelvuldige pogingen die in vroeger jaren zijn aangewend om deze methodes toe te passen zijn niet met succes bekroond en hebben tot veel verwarring aanleiding gegeven. Men kan enige resultaten daarvan samengevat vinden in het boek van Ullman ¹⁾.

In later jaren is de methode van de dampspanningsverlaging wel eens toegepast op de volgende eenvoudige wijze: men brengt een druppel van de te onderzoeken vloeistof naast andere druppels van een bekende vloeistof in een nauwe glazen buis. De druppels zijn door een luchtlaagje van elkaar gescheiden, en men gaat nu na of er al dan niet oplosmiddel van de ene druppel naar de andere distilleert, wat men waarneemt als een vergroting of verkleining van de druppels. De methode leidt niet tot betrouwbare resultaten, vermoedelijk omdat men niet vermijden kan dat ook uitwisseling en menging van vloeistof plaats heeft langs de glaswand.

In de allerlaatste tijd is deze methode van isotherme distillatie nader onderzocht met gebruikmaking van meer verfijnde methodieken, o.a. in het National Bureau of Standards te Washington. Bij dit onder-

zoek gaat men echter met het molecuulgewicht niet hoger dan tot ongeveer 20000. Het doel is dan ook in de eerste plaats: een overbrugging van de lacune die vooralsnog de kleine van de grote molecuul scheidt voor zover het beschikbare methodes van molecuul-gewichts-bepaling betreft.

Er vallen dus een aantal methodes ter bepaling van het molecuulgewicht uit, maar hun plaats wordt ingenomen door een aantal andere, die wel voor macromoleculen maar niet voor micromoleculen praktisch bruikbaar zijn, zoals de lichtverstrooiing, sedimentatie, viscositeit en stromings dubbele breking. De mogelijke methodes zullen nu achtereenvolgens worden besproken. Het zal daarbij blijken dat bijna alle verschijnselen in oplossingen van macromoleculen niet alleen van het molecuulgewicht maar ook van de molecuul-afmetingen afhangen. De interpretatie van alle experimentele resultaten is dan ook zo nauw verweven met beschouwingen over de molecuul-vorm, dat deze zich niet gescheiden van het gewicht laten behandelen. Om die reden wordt eerst een paragraaf aan de vorm van macromoleculen gewijd.

§ 1. Vorm van grote moleculen in oplossing.

Een groot aantal macromoleculen, in het bijzonder vele proteïne-moleculen, zijn in oplossing aanwezig in de vorm van compacte deeltjes, soms vrijwel bolvormig, soms in de vorm van ellipsoiden of staafjes. In een aantal gevallen heeft men de afmetingen van deze deeltjes kunnen vaststellen: direct, door waarneming met behulp van de elektronen microscoop; indirect, door interpretatie van lichtverstrooiing, sedimentatie, viscositeit.

Men kent naast deze compacte vorm ook de zgn. kluwenvorm van macromoleculen in oplossing. De monomere groepen, die het polymere molecuul opbouwen, liggen niet in een rechte lijn achter elkaar, maar kunnen in alle mogelijke richtingen wijzen. Weliswaar zijn de monomere groepen niet volkomen bewegelijk ten opzichte van elkaar, want de valentiehoek tussen opeenvolgende groepen blijft gehand-

haafd en de draaiing om de atoombindingen is nooit geheel vrij, maar toch zijn nog vele verschillende vormen mogelijk, die door temperatuur-beweging vermoedelijk in elkaar kunnen overgaan. De vorm van dergelijke moleculen kan daarom slechts statistisch worden gedefinieerd. Als men spreekt van „de” vorm bedoelt men de meest waarschijnlijke of een soort gemiddelde.

Wanneer de polymerisatiegraad hoog genoeg is, komen alle orientaties in de ruimte gelijkelijk voor, en het kluwen heeft dan uiterlijk een ongeveer bolvormige gedaante. Statistische beschouwingen leren, dat de straal van deze bol evenredig is aan de wortel uit de polymerisatiegraad. De situatie is volkomen analoog aan die bij de Brown-beweging van gesuspenderde deeltjes: het kwadraat van de afgelegde weg, niet de afgelegde weg zelf, is evenredig aan de tijd.

In deze statistische berekening wordt niet in aanmerking genomen dat de plaatsingsmogelijkheden voor een monomere groep kunnen worden vermindert door de aanwezigheid van andere monomere groepen van hetzelfde molecule. Meer verfijnde theorieën hebben echter aangetoond dat een wisselwerking tussen monomere groepen die over korte afstanden werkzaam is, de proportionaliteit van de kluwenstraal met de wortel uit de polymerisatiegraad niet aantast, mits de polymerisatiegraad hoog is. Slechts wordt de verhouding tussen de genoemde grootheden iets veranderd.

Geheel anders is de situatie bij poly-electrolyten, d.w.z. polymeren die elektrische ladingen dragen. De elektrische wisselwerking tussen geladen monomere groepen is een werking over lange afstand die tot effect heeft dat het kluwen sterk wordt opgeblazen, waarbij de evenredigheid tussen de lineaire afmetingen en de wortel uit de polymerisatiegraad in het algemeen verloren gaat. Het is zelfs denkbaar dat het kluwen zich onder invloed van de Coulombse afstoting tot een recht staafje vervormt.

Voegt men nu zouten aan de oplossing toe dan omgeeft elk ion op het polymeer-molecule zich met een ionen-atmosfeer in de zin van *Debye* en *Hückel*. De wisselwerking tussen de monomere groepen wordt daardoor veel geringer en strekt zich over veel kortere afstanden uit. Het gevolg is, dat het kluwen dan weer inkrimpt tot een kleinere omvang. Dit korte overzicht over de kluwenvorm moge volstaan. Wij dienen thans over te gaan tot een bespreking van de methodes die worden gebruikt om molecule-gewichten van polymeren te bepalen.

§ 2. Osmotische druk.

Zoals bekend, bestaat er een rechtstreeks thermodynamisch verband tussen de osmotische druk en de dampspanning van een oplossing. Dat men de osmotische druk wel en de dampspanning niet (of nog niet) heeft kunnen gebruiken voor de bepaling van zeer grote molecule-gewichten vindt zijn oorzaak in het feit dat de osmotische druk zeer grote waarden kan aannemen. Zo bedraagt zij bijv. in een oplossing die per liter 1 gram van een stof met molecule-gewicht 100 bevat: 250 cm water. Daarom is de methode bij macromoleculen bruikbaar, maar men kan er onmiddellijk aan toevoegen dat het molecule-gewicht niet te groot mag zijn. De reproduceerbaarheid van osmotische druk-metingen is in het algemeen niet beter dan 0,1 mm water, en de concen-

traties waarbij metingen moeten worden uitgevoerd om het molecule-gewicht te vinden liggen tussen 1 en 10 gram per liter. Men kan op grond daarvan schatten dat de bovengrens voor deze methode bij een molecule-gewicht van 1 of 2 miljoen ligt.

Anderzijds bestaat er ook een benedengrens, die zijn oorzaak vindt in het feit dat het moeilijk of onmogelijk wordt om geschikte membranen te vinden die het oplosmiddel met redelijke snelheid en de opgeloste stof practisch niet doorlaten. De ervaring leert dat deze benedengrens ruw geschat bij een molecule-gewicht van 20000 ligt,* hoewel dit natuurlijk sterk van allerlei andere factoren kan afhangen.

De berekening van het molecule-gewicht uit de osmotische druk berust op de wet van *Van 't Hoff*:

$$\pi = RTc/M \dots \dots \dots (1)$$

waarin c de concentratie in gram per volume-eenheid voorstelt. Deze wet geldt in de limiet van oneindige verdunning. In het algemeen zal men ook termen van hogere orde moeten in aanmerking nemen, dus bijv. in de eerstvolgende benadering:

$$\pi = RTc/M + Bc^2 \dots \dots \dots (2)$$

Om de situatie bij macromoleculen te begrijpen is het slechts nodig om te bedenken, dat de term Bc^2 tot stand komt doordat de moleculen van de opgeloste stof elkaar beïnvloeden. Heeft men compacte bolvormige moleculen, dan is bij lage concentraties deze wisselwerking gering, zodat de 2e term in vergelijking (2) klein is. De osmotische druk voldoet dan in een redelijk groot concentratie-gebied aan de wet van *Van 't Hoff*. Men kan gemakkelijk inzien dat langwerpige moleculen of kluwen-moleculen reeds bij zeer lage concentratie elkaar sterk zullen beïnvloeden en dat deze wisselwerking in hoofdzaak bepaald wordt door de volume-fractie opgeloste stof. Dit betekent dat de term Bc^2 van de zelfde orde van grootte is als in oplossingen van micromoleculen, zodat hij spoedig vergelijkbaar wordt met de term $(RT/M)c$ wanneer M groot is.

Deze situatie wordt schematisch aangegeven in fig. 1, waarin de „gereduceerde osmotische druk”, π/c , tegen de concentratie c is uitgezet.

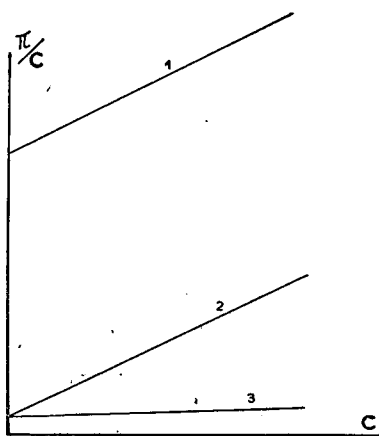


Fig. 1. Gereduceerde osmotische druk.

1. oplossing van micromoleculen
2. macromoleculen van het lineaire type
3. macromoleculen in de vorm van compacte, bollen.

Deze kwalitatieve beschouwingen worden door meer gedetailleerde theorieën bevestigd, en in verband met latere voordrachten willen we daarop even nader ingaan. De term Bc^2 in vergelijking (2) correspon-

deert met de tweede viriaalcoëfficiënt in de theorie van niet-ideale gassen en kan op principieel dezelfde wijze worden berekend. Men gaat daarbij na hoe groot het volume is dat voor een molecule is verboden als gevolg van de aanwezigheid van de andere moleculen. Voor bolvormige deeltjes leidt dit tot het bekende resultaat dat M^2B/RT gelijk is aan vier maal het eigen volume van de moleculen. Daar dit eigen volume natuurlijk evenredig is aan M , vindt men voor B een uitkomst die omgekeerd evenredig is aan M . Dit bevestigt de bovenvermelde uitspraak, dat de 2e term in verg. (2) klein is vergeleken bij de eerste zolang de concentratie gering is. Gaat men echter over tot langwerpige deeltjes of tot kluwen moleculen, dan wordt B veel groter en blijkt vrijwel onafhankelijk van M te zijn.

Voor moleculen van het lineaire type is echter nog een andere eenvoudiger rekenmethode bekend die gebruik maakt van het zgn. quasi rooster model van vloeistoffen. In deze berekening wordt verondersteld, dat elk polymeer-molecule zich gedraagt alsof het uit een aantal (zeg n) segmenten bestaat die een molecule van het oplosmiddel kunnen vervangen zonder daarbij de structuur van de vloeistof al te zeer te verstoren. Wanneer de mengwarmte gering is, zodat geen der moleculen een erg sterke voorkeur heeft om zich met moleculen van een bepaalde soort te omringen, kan men de entropie van een dergelijk model berekenen volgens Boltzmann:

$$S = k \ln W, \dots \dots \dots (3)$$

waarin k de constante van Boltzmann is, en W het aantal manieren waarop men de $N_1 n$ polymeer-segmenten en de N_0 moleculen oplosmiddel kan rangschikken op $N_0 + nN_1$ roosterpunten. Het resultaat van de berekening is:

$$S = -k N_0 \ln v_0 - k N_1 \ln v_1 \dots \dots (4)$$

waarin v_0 en v_1 de volume-fracties voorstellen:

$$v_0 = \frac{N_0}{N_0 + nN_1} \quad v_1 = \frac{nN_1}{N_0 + nN_1} \dots \dots (5)$$

Om de Gibbsse vrije energie, $G = H - TS$, te vinden kan men achteraf een term toevoegen die de mengwarmte H als functie van de concentratie aangeeft. Men kiest hiervoor gewoonlijk de eenvoudige benadering

$$H = b(N_0 + nN_1)v_0v_1 \dots \dots (6)$$

Aldus ontstaan voor de Gibbsse vrije energie G en de partiële Gibbsse vrije energie $\partial G/\partial N_0$ van het oplosmiddel de volgende uitdrukkingen:

$$G = kT(N_0 + nN_1) [v_0 \ln v_0 + (v_1/n) \ln v_1 + \mu v_0v_1] \dots \dots (7)$$

$$\partial G/\partial N_0 = kT [\ln v_0 + (1 - 1/n)v_1 + \mu v_1^2]; \mu = b/kT \quad (8)$$

Wegens plaatsgebrek moet voor verdere details worden verwezen naar andere overzichtsartikelen (zie ref. 2), 3), 4)). Hier zij slechts opgemerkt dat men uit (8) gemakkelijk een formule voor de osmotische druk kan afleiden, die voor kleine concentraties de volgende vorm heeft:

$$\pi = \frac{RT}{V_0} \left[\frac{v_1}{n} + \left(\frac{1}{2} - \mu \right) v_1^2 \right] \dots \dots (9)$$

Dit is equivalent met verg. (2) waarin B evenredig is aan $\frac{1}{2} - \mu$, en dus onafhankelijk van het moleculegewicht.

§ 3. Lichtverstrooiing.

Wanneer een deeltje door een lichtgolf wordt getroffen wekt het elektrische veld van de lichtgolf een oscillerende dipool op waarvan de grootte evenredig is met de massa van het deeltje. Deze dipool werkt als secundaire lichtbron en veroorzaakt zo het bekende Tyndall-effect. Daar de intensiteit van het verstrooide licht evenredig is aan het quadraat van het amplitude, en dit amplitude aan de grootte van de dipool, dus aan het gewicht van het deeltje (M), kan men onmiddellijk concluderen dat de lichtverstrooiing per deeltje evenredig is aan M^2 . Is de concentratie zo gering dat de lichtverstrooiing door een deeltje niet door de andere deeltjes wordt beïnvloed, dan geven N deeltjes aanleiding tot een lichtverstrooiing die evenredig is aan

$$NM^2 = Mc,$$

d.w.z., de lichtverstrooiing per gewichts-eenheid opgeloste stof is evenredig aan M .

Wil men, de wisselwerking tussen de deeltjes in rekening brengen dan kan men met voordeel gebruik maken van de theorie der fluctuaties. Men beschouwt dan de lichtverstrooiing door een volume-element waarin door toeval het aantal deeltjes nu eens groter, dan weer kleiner is dan de gemiddelde concentratie. Deze berekening leert dat de intensiteit van het verstrooide licht evenredig is aan

$$i = \frac{RTc}{dn/dc} \dots \dots \dots (10)$$

waarin π de osmotische druk voorstelt. Past men hierin formule (2) toe, dan ligt het voor de hand om de gereduceerde verstrooiing i/c in te voeren. Het reciproke hiervan voldoet dan aan de vergelijking

$$\frac{c}{i} = \frac{1}{M} + \frac{2B}{RT}c \dots \dots \dots (11)$$

Daaruit blijkt dat de lichtverstrooiing in wezen dezelfde informatie verschaft als de osmotische druk. Het enige verschil is, dat men in een polymeer-homoloog mengsel uit de osmotische druk het aantallen gemiddelde en uit de lichtverstrooiing het gewichts gemiddelde afleidt.

Hierbij moet nog worden opgemerkt dat noch de intensiteit noch de polarisatie-toestand van het verstrooide licht in alle richtingen gelijk is. Het zou echter te ver voeren om hierop in te gaan. Slechts zij vermeld dat er wel symmetrie heerst: de intensiteit van het licht dat onder hoek Θ met de primaire bundel wordt verstrooid is even groot als die van het onder $180 - \Theta$ verstrooide.

In het bovenstaande is echter stilzwijgend nog een zeer essentiële veronderstelling gemaakt die hierop neerkomt dat alle lineaire afmetingen van het deeltje klein zijn vergeleken bij de golflengte van het verstrooide licht. Wanneer hieraan niet is voldaan, treedt interferentie op tussen de lichtgolven die van verschillende punten van het deeltje afkomstig zijn, en dit heeft tot gevolg dat de verstrooiing onder hoek Θ niet meer gelijk is aan die onder hoek $180 - \Theta$. Er ontstaat „dissymmetrie” in de lichtverstrooiing. Omgekeerd kan men uit deze dissymmetrie de vorm en afmeting van het deeltje afleiden.

Voor alle details moet echter worden verwezen naar elders ⁵⁾.

§ 4. Sedimentatie en Diffusie.

Een deeltje dat zich onder invloed van een centrifugaal veld door een vloeistof beweegt ondervindt daarbij een weerstand die evenredig is aan zijn snelheid:

$$K = wu \quad (12)$$

De weerstandsfactor w hangt van de grootte en de vorm af. Voor een compacte bol geldt de formule van Stokes: $w = 6\pi\eta R$, als η de viscositeit van het medium en R de straal van het deeltje is. Aangezien de weerstand natuurlijk gelijk is aan de drijvende kracht = massa maal versnelling, vindt men voor de sedimentatie-snelheid de formule

$$u = r\omega^2 M^*/w \quad (13)$$

ω = hoeksnelheid van de centrifuge, r = afstand tot draaipunt, $\omega^2 r$ = versnelling in het centrifugaal veld, M^* = schijnbare massa van het deeltje.

Deze schijnbare massa wordt gegeven door de uitdrukking

$$M^* = M(1 - V\rho) \quad (14)$$

waarin V het specifiek volume van het deeltje en ρ de dichtheid van het oplosmiddel voorstelt. De grootte V zal in het algemeen niet gelijk zijn aan het specifiek volume van de droge stof, maar kan desgewenst uit de dichtheid van de oplossing worden afgeleid. Daarmee is het probleem geheel teruggebracht tot het bepalen van de weerstandsfactor w , en het is juist hier dat de vorm van het deeltje een grote rol gaat spelen.

Voor ellipsoiden en staafjes zijn formules afgeleid, die men o.a. kan vinden in een artikel van Burgers⁶⁾ en in een samenvattend artikel van Sadron⁷⁾. Deze formules zijn met succes toegepast om vorm en grootte van eiwitmoleculen te bepalen. De verkregen resultaten zijn vaak in verrassend goede overeenstemming met die welke uit andere gegevens zijn afgeleid.

In het geval van kluwenmoleculen kan men twee extreme gevallen onderscheiden: (a) de monomere groepen bewegen zich vrijwel onafhankelijk van elkaar door de vloeistof, d.w.z. dat de hydrodynamische wisselwerking tussen de monomere groepen kan worden verwaarloosd (vrij doorstroomd kluwen); (b) het gehele kluwen met de daarin besloten vloeistof beweegt zich als één compacte bol (volledig omstroomd kluwen). Het is duidelijk dat de weerstandsfactor voor een vrij doorstroomd kluwen evenredig is aan het totale aantal monomere groepen, dus evenredig aan het molecuul-gewicht. Wegens verg. (13) is dan de sedimentatie snelheid onafhankelijk van M . Het volledig omstroomd kluwen, waarvan zoals we weten de straal R evenredig is aan $M^{1/3}$ heeft een weerstandsfactor die gelijk is aan $6\pi\eta R$ en dus evenredig aan $M^{1/3}$. Dit betekent wegens verg. (13) dat ook de sedimentatie snelheid evenredig is aan $M^{1/3}$.

De werkelijkheid ligt tussen deze twee extremen in (paritueel doorstroomd kluwen) en kan volgens de theorie worden voorgesteld door een formule van de vorm

$$u = a + bM^{1/3} \quad (15)$$

waarin a en b constanten zijn. We zien hieraan dat de sedimentatie snelheid betrekkelijk zwak van M afhangt, zodat omgekeerd de grootte van M er niet met grote nauwkeurigheid uit kan worden afgeleid. Daarbij komt nog, dat de sedimentatie-snelheid buitengewoon sterk van de polymeer-concentratie afhangt zodat extrapolatie naar concentratie nul moeilijk

is. Niettemin is het verband (15) in een aantal gevallen goed bevestigd. De constanten a en b hangen samen met de afmetingen van de monomere groepen en kunnen worden vergeleken met soortgelijke grootheden die in de theorie van de viscositeit optreden (zie § 5).

Als gevolg van de sedimentatie wordt op den duur een concentratiegradiënt opgebouwd, en uiteindelijk ontstaat een evenwichtsverdeling waarbij de diffusie snelheid de sedimentatie-snelheid compenseert. In dit evenwicht is de concentratie verdeling

$$c = c_0 \exp (M^* \omega^2 r^2 / 2 kT)$$

waaruit M^* kan worden afgeleid zonder dat iets over de weerstandsfactor hoeft bekend te zijn.

Tot slot van deze paragraaf zij nog de diffusie-coëfficiënt genoemd. Deze hangt met de weerstandsfactor samen volgens de formule van Einstein-Fokker⁸⁾:

$$D = kT/w \quad (16)$$

Dit doet dus een middel aan de hand om de weerstandsfactor w experimenteel te bepalen en men kan dan ook door combinatie van (13) en (16) een formule verkrijgen die de weerstandsfactor w niet bevat en ons dus in staat stelt om M rechtstreeks uit experimentele grootheden af te leiden:

$$M = \frac{kT}{D(1 - V\rho)} \frac{u}{\omega^2 r}$$

§ 5. Viscositeit.

De bijdrage van een gesuspenderd deeltje tot de viscositeit kan men zich gemakkelijk plausibel maken met behulp van de volgende uiterst eenvoudige redenering: denkt men zich een laminaire stroming met een snelheidsverval in vertikale richting, dan heeft een deeltje dat in dit stromingsveld wordt geplaatst de eigenschap om a.h.w. de vloeistofsnelheid van een vlak boven het deeltje rechtstreeks door te geven aan een vlak onder het deeltje. Dit proces heeft plaats over een vertikale afstand die gelijk is aan de hoogte van het deeltje en het strekt zich uit over een oppervlak dat naar grootteorde gelijk is aan de horizontale doorsnede van het deeltje. Aldus wordt het aannemelijk dat de bijdrage van het deeltje tot de viscositeit evenredig is aan het product van hoogte en doorsnede, d.w.z. aan zijn volume.

De bekende wet van Einstein voor een suspensie van bolvormige compacte deeltjes is daarmee kennelijk in overeenstemming:

$$\eta - \eta_0 = (5/2)\eta_0 Nv \quad (17)$$

η = viscositeit van de oplossing, η_0 = viscositeit van het oplosmiddel, N = aantal bollen per volume eenheid, $v = (4/3)\pi R^3$ = volume van één bol. Uit de aard der zaak zullen in het algemeen ook hogere machten van de concentratie een rol spelen (wisselwerking). Men beschouwt daarom bij voorkeur de grootheid

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad (18)$$

die intrinsieke viscositeit wordt genoemd⁹⁾. Zij heeft voor compacte bollen blijkbaar de waarde $(5/2)V$, waarin V het specifiek volume van de opgeloste stof is, en is dus onafhankelijk van het molecuul-gewicht.

Voor ellipsoiden en staafjes zijn formules afgeleid, die op verschillende proteïnen met succes zijn toege-

past. Wij verwijzen weer naar ref. 6) en 7). Voor kluwenmoleculen gelden overwegingen analoog aan die welke in par. 4 werden ontwikkeld. Hier is het grensgeval van volledig onspoeld kluwen het gemakkelijkst te behandelen, omdat we zonder meer de wet van *Einstein* kunnen toepassen mits we aan de straal van het kluwen de waarde geven die uit de statistische theorie volgt. Daar deze straal voor ongeladen kluwens evenredig is aan $M^{1/2}$, wordt ν evenredig aan $M^{3/2}$, dus $\eta - \eta_0$ evenredig aan $M^{3/2}N = M^{1/2}c$. Dit betekent dat $[\eta]$ evenredig is aan $M^{1/2}$. Beschouwt men anderzijds het grensgeval van volkomen doorspoeld kluwen, dan leert de theorie dat $[\eta]$ evenredig aan M wordt.

De werkelijkheid ligt weer tussen deze twee extremen in. De theorie die daarvoor werd ontwikkeld door *Brinkman* in ons land (thans te Bandung), door *Debye* en door *Kirkwood* en *Riseman* in Amerika, voert tot een tamelijk gecompliceerde formule voor $[\eta]$, die zich echter over een vrij groot gebied van molecuulgewichten goed laat benaderen door een uitdrukking van de vorm

$$[\eta] = KM^a \quad \dots \quad (17)$$

waarin de exponent a tussen 0.5 en 1 ligt. De theoretische formule voor $[\eta]$ bevat twee parameters die samenhangen met de afmetingen van de monomere groepen (zie het in par. 4 gezegde).

Betrekt men tenslotte ook nog de polyelectrolyten in de discussie, dan zal het duidelijk zijn dat de viscositeit sterk van de lading van het polymeer en van de aanwezigheid van electrolyten afhangt. Door de ladingen wordt de straal van het kluwen nl. sterk vergroot; toevoeging van electrolyten doet dit effect weer teniet.

Conclusie.

Het voorafgaande overzicht geeft enig idee van de methodes die kunnen worden aangewend om gewicht, afmeting en vorm van macromoleculen te bestuderen. Deze samenvatting moest uiterst summier zijn en was noodgedwongen verre van volledig. Onbesproken bleven niet alleen vele details maar ook: de experimentele aspecten van het probleem, de vraagstukken die samenhangen met het feit dat men bijna altijd met een polymeer homolog mengsel te doen heeft, verder de stromings-dubbele-breking, de precipitatie-methode, de eindgroepentitratie.

De methode van de stromings-dubbele-breking is zeer belangrijk maar experimenteel moeilijk, en voorts nog heeft ze niet de praktische betekenis verworven die de bovenbehandelde methodes reeds bezitten. De precipitatie, meer in het algemeen: het fractionneren, zal het onderwerp van een der volgende voordrachten vormen.

Discussie:

Dr. A. J. Staverman vraagt:

- In hoeverre is de thans zo veelvuldig gebruikte theorie van *Flory* en *Huggins* toetsbaar en getoetst?
- De aard van de gemiddelden bij de verschillende molecuulgewichts-bepalingen is een probleem van zo groot belang, dat het op dit congres wel even de aandacht moet hebben. Welk gemiddelde molecuulgewicht levert een viscositeits-bepaling, wanneer $[\eta] = KM^a$ resp. wanneer $[\eta] = a + bM$ voor homogene fracties?

Prof. Dr. J. J. Hermans antwoordt hierop:

- Men kan eigenlijk pas van een volledige toets spreken wanneer zowel de mengentropie als de mengwarmte worden bepaald. Dit is in een systeem, dat macromoleculen bevat, nog bijna nooit gebeurd. Dat de theorie in grote trekken juist is, staat experimenteel wel vast; zij beschrijft vele eigenschappen van oplossingen en gellen. Men kan de plaats van de theorie goed vergelijken met die, welke door Van der Waals' theorie van de niet-ideale gassen wordt ingenomen. Zij voldoet in grote trekken, maar zal slechts in enkele, bijzonder gunstige gevallen ook in details worden bevestigd.
- Algemeen geldt:
Wanneer $[\eta] = f(M)$ voor een homogene fractie, en men deze formule toepast op de metingen aan een mengsel van fracties, dan voldoet het gemiddelde molecuulgewicht M_g , dat men daaruit vindt, aan de volgende relatie:

$$f(M_g) \sum_i c_i = \sum_i c_i f(M_i).$$

Hierin is c_i de gewichtconcentratie van de fractie met molecuulgewicht M_i .

Wanneer, nu $f(M) = KM^a$, dan wordt blijkbaar

$$M_g = \left(\frac{\sum c_i M_i^a}{\sum c_i} \right)^{1/a}.$$

Is daarentegen $f(M) = a + bM$, dan wordt

$$(a + b M_g) \sum c_i + \sum c_i (a + b M_i),$$

waaruit men gemakkelijk afleidt, dat M_g het gewichtsgemiddelde wordt.

Ir. Th. Hekker vraagt:

De vertoonde lantaarnplaatjes betreffende het electroviskeus effect van natriumpectinaat (*J. Polymer Sci.* 5, 733 (1950)) bewijzen, dat men rechte lijnen krijgt voor η_{sp}/c als functie van c indien

$$c + 1.5 x = x_0.$$

Hierin is c de polymeerconcentratie en x de NaCl-concentratie. Daar de factor 1.5 experimenteel werd gevonden, rijst de vraag of hij theoretisch is te voorspellen en of hij verschilt van die voor andere polyelectrolyten.

Prof. Hermans antwoordt hierop:

Voor het natriumzout van carboxymethylcellulose werd een factor 1.0 gevonden, voor sommige andere polyelectrolyten een factor kleiner dan 1. Hoe groter de ladingsdichtheid op het polymeer, des te kleiner de factor. Dit kan kwalitatief worden verklaard uit het feit dat het in de eerste plaats de tegenionen zijn waarvan de concentratie binnen het kluwen ongeveer constant moet worden gehouden. Hoe groter de ladingsdichtheid op het kluwen, des te minder NaCl is nodig om de Na-ionenconcentratie binnen het kluwen op peil te houden.

Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek vraagt:

- Indien selectieve adsorptie bij gemengde oplosmiddelen de waarde van de specifieke lichtverstrooiing beïnvloedt, moet men dan ook niet bevreesd zijn, dat bijv. dichtheidsverhoging van een enkelvoudig oplosmiddel in de buurt van een molecuul opgeloste stof een analoge invloed heeft?
- Dat het roostermodel een bevredigende benadering vormt voor oplossingen van polystyreen in aethylbenzeen lijkt niet wonderlijk. Hoe kan men echter verklaren, dat men ongeveer even goede resultaten vindt als ketenelement en oplosmiddelmolecuul sterk in afmeting verschillen, zoals bijvoorbeeld by polymethylmethacrylaat in aceton?

Prof. Hermans antwoordt hierop:

- Dichtheidsverhoging in de nabijheid van een opgelost deeltje heeft geen invloed op het molecuulgewicht dat uit lichtverstrooiing wordt afgeleid, omdat deze dichtheidsverhoging zich ook in de brekingsindex laat gelden. In de formule voor de lichtverstrooiing komt de grootte dn/dc voor (n = brekingsindex, c = concentratie). De verdichting van een enkelvoudig oplosmiddel laat zich zowel in dn/dc als in de lichtverstrooiing merken. Anderzijds merkt men bij een mengsel van oplosmiddelen niets van selectieve adsorptie in dn/dc , maar de fluctuaties in n als gevolg van de fluctuaties in het deeltjesaantal worden geheel verschillend van wat men uit de grootte van dn/dc zou verwachten. Zie *P. Debye* en medewerkers, *J. Chem. Phys.* 14, 687 (1946).

- (b) De overeenstemming tussen theorie en experiment moet voor een groot deel worden toegeschreven aan de constante μ in de vergelijkingen (7, 8, 9). De waarde hiervan kan men aanpassen aan de experimenten, en men vindt dan ook dikwijls dat men voor μ niet een waarde kan kiezen, die over het gehele concentratiegebied constant is. Een onafhankelijke controle door meting van de mengwarmte werd tot nu toe slechts voor één systeem uitgevoerd (G. Gee en medewerkers, *Trans. Faraday Soc.* 38, 147 (1942); 41, 340 (1945); 42, 507 (1946)).

Dr. P. Platzek vraagt:

Is het mogelijk enkele voorbeelden te noemen voor de absolute grootte van de afmetingen van opgerolde macromoleculen in oplossing? Deze gegevens zijn immers belangrijk voor de berekening van die concentratie, waarboven de moleculen in ieder geval moeten raken, zodat zij niet meer als in verdunde oplossing mogen worden beschouwd.

Prof. Hermans antwoordt hierop:

Men weet uit lichtverstrooiing en uit andere gegevens, dat cellulosederivaten met een molecuulgewicht van 100 000 een effectieve molecuulstraal van ongeveer 500 Å hebben. Voor polystyreen met 1 000 000 is dit ongeveer 1000 Å, enz. Door verschillende auteurs zijn dergelijke gegevens wel gebruikt om de z.g. „critische concentratie” te schatten, waarbij de moleculen elkaar beginnen te beïnvloeden. Zie bijv. R. F. Boyer en R. S. Spencer, *J. Polymer Sci.* 5, 375 (1950) of P. Doty, *ibid.* p. 378. Of het invoeren van een dergelijke kritische concentratie zin heeft, is de vraag: de wisselwerking stijgt geleidelijk met de concentratie en niet abrupt. Wel is het zinvol om als concentratiemaat de relatieve concentratie c/c_{crit} in te voeren.

Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar vraagt:

Bij de berekening van de entropie van koolwaterstoffen in de gastoestand wordt de beperkte draaibaarheid in rekening gebracht. Hierbij moet worden aangenomen, dat de draaibaarheid om de C—C binding naast een dubbele binding gemakkelijker is dan normaal. Ook is er hier een temperatuurafhankelijkheid wegens de vrij lage potentiaalberg. Is deze zelfde methode ook toegepast op de entropie van polymeren? Wat zijn daar de onderstellingen over de potentiaalberg?

Prof. Hermans antwoordt hierop:

Het is inderdaad mogelijk om in de statistiek van ketenmoleculen rekening te houden met de valentiehoek A en met de beperking in de vrijheid van draaiing. Volledige vrije draaiing betekent, dat de hoek B, die het vlak van de $(n-1)^{\text{e}}$ en de n^{e} binding met het vlak van de n^{e} en de $(n+1)^{\text{e}}$ maakt, alle waarden met dezelfde waarschijnlijkheid kan aannemen. In het algemeen is dit niet het geval en zal $(\cos B)_{\text{gem}}$ een van nul verschillende waarde hebben.

Wanneer voldaan is aan de eis dat $(\sin B)_{\text{gem}}$ nul is, wordt het gemiddelde kwadraat van de afstand tussen de eindpunten van een keten die P monomere groepen van de lengte l bevat

$$(h^2)_{\text{gem}} = Pl^2 \frac{1 + \cos A}{1 - \cos A} \frac{1 + (\cos B)_{\text{gem}}}{1 - (\cos B)_{\text{gem}}}$$

Om de waarde van $(\cos B)_{\text{gem}}$ te berekenen moet men potentiaalbergen invoeren. Men veronderstelt dan meestal het een of ander eenvoudig periodiek verloop, al dan niet met behulp van gegevens die aan infrarood-spectra zijn ontleend. Zie bijv. H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* 15, 843 (1947) of H. Benoit, *J. Polymer Sci.* 3, 376 (1948). Men mag echter niet vergeten dat de vorm en de hoogte van deze potentiaalbergen zeer wel door de aanwezigheid van het oplosmiddel kunnen worden beïnvloed.

Prof. Dr. V. Desreux merkt op:

- La méthode d'étalement des couches monomoléculaires et de détermination de la pression superficielle du film a donné dans mon laboratoire de très bons résultats dans le cas du diacétate de cellulose, du triacétate et de l'alcool polyvinyle. Une fois les conditions expérimentales trouvées, la mesure est rapidement faite et ne nécessite que des traces de matière.
- Il serait nécessaire de discuter au cours d'une réunion internationale la question de standard à utiliser dans les mesures de diffusion lumineuse. D'après les résultats expérimentaux récents obtenu par A. et J. Oth, la valeur donnée par Zimm, Doty et Brice pour le polystyrène de Debye ne serait pas exacte.
- Il serait urgent que l'on établisse avec plus de vigueur les conditions expérimentales dans lesquelles les différentes mesures physico-chimiques telles que viscosité, pression osmotique, diffusion lumineuse, etc.... doivent être effectuées. Si l'on analyse le rapport présenté par le professeur Mark à New York sur les déterminations effectuées sur des échantillons de polystyrène par différents auteurs, on est étonné de la dispersion des résultats numériques.

Prof. Hermans acht de spreiding in monomoleculaire lagen inderdaad een veelbelovende methode om de kloof tussen de kleinmoleculige en de grootmoleculige verbindingen te helpen overbruggen. Hij sluit zich volkomen aan bij Prof. Desreux's wens om de experimenten duidelijk te beschrijven. Zelfs bij de metingen aan de internationale monsters hebben de verschillende auteurs dikwijls geen of bijna geen details over de experimentele techniek gegeven. Bij de bespreking van de resultaten in New York is echter dit punt wel besproken. Getracht zal worden om bij de volgende monsters dit euvel te vermijden.

- Ullman, M., *Molekülgrößenbestimmung bei hochmolekularen Naturstoffen*, Dresden en Leipzig 1936.
- Gee, G., *Advances in Colloid Science II*, p. 145, Interscience Publ., New York 1946.
- Hermans, J. J., *Nederland Tijdschr. Natuurk.* 12, 210 (1946).
- Hermans, J. J., *Colloid Science II*, edited by H. R. Krug, Ch. III, Elsevier Amsterdam 1949.
- Hermans, J. J., *Plastica* 3, 187, 222 (1950).

- Burgers, J. M., *Second Report on Viscosity*, p. 113—184, N.H. Uitg. mij., Amsterdam 1938.
- Sadron, Ch., *Proc. Intern. Rheological Congress Holland 1948*, p. I 62.
- Zie bijv. J. J. Hermans, 2e symposium over sterke electrolyten, gehouden te Utrecht in Juli 1944, pag. 66.
- Een modernere, en betere, naam is: viscositeitsgetal (voorgesteld door de Union Internationale de Chimie).

Théorie et pratique du fractionnement

par V. Desreux et A. Oth.

541.64 : 66.065

Laboratoire de chimie physique, Université de Liège.

Dans cet exposé de la théorie et de la pratique du fractionnement, nous n'avons pas tenté de faire une revue complète des travaux publiés dans ce domaine.

Cragg et Hammerslag¹⁾ ont publié, en 1946, un important mémoire qui constitue une bibliographie très complète de cette question. Nous nous sommes donc contentés de faire une discussion critique des différentes méthodes de fractionnement et de signaler les tendances actuelles.

I. Théorie de fractionnement.

La solubilité d'un polymère homogène du point de vue chimique mais hétérogène quant à ses dimensions moléculaires, n'est fonction que de son poids moléculaire. C'est sur cette propriété que reposent les

principales méthodes de fractionnement des polymères.

Par diminution du pouvoir solvant d'un mélange binaire composé d'un solvant et d'un précipitant dans lequel un polymère est dissous, on atteindra graduelle-

ment la limite de solubilité des différentes espèces moléculaires et on obtient ainsi pour une certaine composition du mélange binaire un équilibre de phase; la couche supérieure est une solution diluée de polymère, la couche inférieure est une solution concentrée contenant principalement les poids moléculaires élevés.

Théorie de Brønsted-Schulz.

La première interprétation théorique du fractionnement basée sur la solubilité a été introduite par Brønsted²⁾. Il suggère que dans une série homologue, l'énergie potentielle des molécules de polymère est proportionnelle au degré de polymérisation P et que la distribution entre deux phases est déterminée par la différence d'énergie potentielle ε entre celles-ci. Les molécules les moins mobiles se rassemblent dans la phase ayant l'énergie potentielle la plus basse (phase précipitée; gel). Il obtient alors l'équation suivante pour le partage entre deux phases.

$$\frac{c'}{c} = e^{\frac{\varepsilon P}{RT}} \quad (1)$$

c' = concentration du polymère P dans la phase précipitée,

c = concentration du polymère P dans la phase solution.

Schulz³⁾ a étudié l'influence des différents facteurs sur la répartition du degré de polymérisation dans les deux phases.

Si $m(P)'$ est la masse en gramme de polymère de degré de polymérisation P dans la phase gel de volume Φ' et $m(P)$ la masse de polymère dans la phase solution de volume Φ nous avons:

$$\frac{m(P)'}{m(P)} = \frac{\Phi' c'}{\Phi c} = \frac{1}{\varphi} e^{\frac{\varepsilon P}{RT}} \quad (2)$$

avec $\Phi/\Phi' = \varphi$

La distribution du polymère P entre les deux phases est donc fonction de P , ε et du rapport du volume des phases φ .

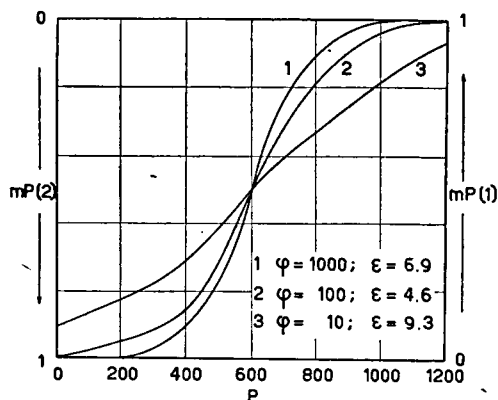


Fig. 1. Influence des volumes et des différences d'énergie sur la distribution des P dans les deux phases, le P 600 étant arbitrairement réparti dans les deux phases en proportions égales.

La figure 1 représente l'influence de φ sur l'efficacité du fractionnement en posant arbitrairement $m(P)' = m(P)$ pour $P = 600$. On en tire la conclusion importante que le fractionnement devient d'autant plus efficace que le rapport des phases est grand.

Schulz a été le premier à montrer qu'il y a théori-

quement intérêt à travailler avec des solutions diluées et à séparer des fractions aussi petites que possible.

Théorie statistique de Flory-Huggins^{4) 5)}.

Les résultats du calcul statistique de l'entropie du mélange polymère-solvant fournissent les expressions suivantes pour les énergies libres molaires partielles:

du solvant:

$$\Delta \overline{F}_1 = RT [\ln(1 - v_2) + (1 - \frac{1}{P})v_2 + \mu v_2^2] \quad (3)$$

du polymère dissous:

homogène:

$$\Delta \overline{F}_2 = RT [\ln v_2 - (P-1)(1 - v_2) + \mu P(1 - v_2)^2] \quad (4)$$

hétérogène:

$$\Delta \overline{F}_P = RT [\ln v_P - (P-1) + v_2 P(1 - \frac{1}{P_n}) + \mu P(1 - v_2)^2] \quad (5)$$

avec v_1 = fraction de volume du solvant

v_2 = fraction de volume du polymère (homogène ou hétérogène)

v_P = fraction de volume de l'espèce P dans la solution

P_n = degré de polymérisation moyen en nombre

$\mu = \frac{B \overline{V}_1}{RT}$ avec B = constante qui mesure les énergies de densités cohésives

$\overline{V}_1$ = volume molaire du solvant.

D'après l'équation (5) on voit que la quantité μ détermine la valeur de $\Delta \overline{F}_1$; μ indique si oui ou non un liquide donné est solvant et à quel degré.

μ était originellement une quantité destinée à tenir compte des facteurs: chaleur de mélange, flexibilité des chaînes et forme des molécules. La tendance actuelle est de le considérer comme un facteur de correction empirique contenant un terme énergétique et un terme entropique de sorte que l'on peut écrire:

$$\mu = \beta + \frac{z}{RT}$$

Si $\Delta \overline{F}_1$ est une fonction continue décroissante de la concentration, le polymère sera miscible au solvant en toutes proportions.

Par contre, s'il y a un minimum dans la courbe: énergie libre-concentration, il existera un système de

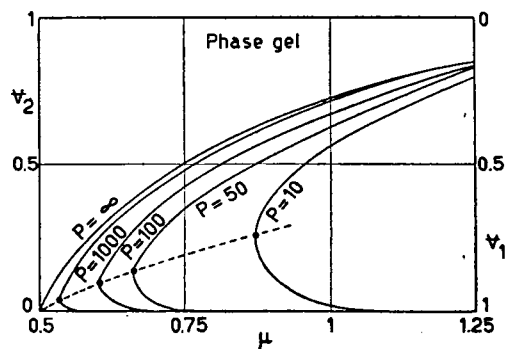


Fig. 2. Diagramme des phases en fonction de μ .

deux phases en équilibre. Si on calcule l'équilibre des phases on trouve que la composition des phases précipitées (gel) et solutions sont très différentes.

La figure 2 représente la composition de ces phases

en fonction de μ pour différents degrés de polymérisation. La valeur de μ pour laquelle les deux phases se ramènent à une seule et μ_{critique} et on peut démontrer qu'elle n'est fonction que de P , ou:

$$\mu_{\text{critique}} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{P^{1/2}} \right]^2 \quad (6)$$

Dans le cas de polymères hétérogènes, Scott⁶) et Flory⁷) ont calculé que μ_{critique} était déterminé par le poids moléculaire moyen en nombre.

Récemment Stockmayer⁸) a montré que ceci était inexact et que μ_{critique} est une fonction de la moyenne en poids et de la moyenne z des degrés de polymérisation:

$$\mu_{\text{critique}} = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{\bar{P}_w^{1/2}} \right)^2 + \frac{\bar{P}_z^{1/2} - \bar{P}_w^{1/2}}{\bar{P}_w \bar{P}_z^{1/2}} \right] \quad . . (7)$$

Le deuxième terme entre crochet étant généralement négligeable, on a:

$$\mu_{\text{critique}} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{\bar{P}_w^{1/2}} \right]^2 \quad (8)$$

La valeur de μ_{critique} correspond à la limite de solubilité du polymère dans un solvant (simple ou composé).

Pour la valeur de μ_{critique} il y a apparition de deux phases et fractionnement.

D'après l'équation (8) on voit que pour un polymère hétérogène, la solubilité dépend de la moyenne en poids et non des poids moléculaires les plus élevés du mélange.

Les petites molécules ont donc un certain effet solubilisant sur les grandes, ce qui augmente encore les difficultés de séparation.

Voyons d'une manière plus détaillée l'équilibre des phases au cours du fractionnement et la distribution des P . D'après l'équation (5) on a pour l'équilibre;

$$\Delta \bar{F}_P = \Delta \bar{F}_P'$$

(les ' se rapportent toujours à la phase gel)

$$\ln \frac{V_P'}{V_P} = \alpha P \quad (9)$$

$$\text{avec } \alpha = V_2 \left(1 - \frac{1}{P_n} \right) - V_2' \left(1 - \frac{1}{P_n'} \right) + \mu [(1 - V_2)^2 - (1 - V_2')^2]$$

L'équation (9) est identique à celle de Brønsted-Schulz et, en considérant les masses de polymères dans les deux phases de volumes Φ' et Φ on obtient également:

$$\frac{m(P)}{m(P')} = \frac{\Phi}{\Phi'} \frac{V_P'}{V_P} = \frac{1}{\varphi} e^{\alpha P} \quad (10)$$

$$\text{avec } \varphi = \frac{\Phi}{\Phi'}, \text{ et } m(P)' + m(P) = M(P) \quad . . (11)$$

D'où, en calculant $m(P)$ et $m(P)'$ avec (10) et (11) on a:

$$m(P) = \frac{M(P)}{1 + \frac{1}{\varphi} e^{\alpha P}} \quad m(P)' = \frac{M(P)}{1 + \varphi e^{-\alpha P}} \quad . . (12)$$

Ces deux relations nous montrent que si P est grand, la quantité de P en solution est négligeable et toute la masse se trouve pratiquement dans le gel.

Pour $P \rightarrow \infty$

$$\limite_{P \rightarrow \infty} \frac{1}{1 + \frac{1}{\varphi} e^{\alpha P}} = 0 \text{ et } m(P) = 0$$

$$\limite_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{1 + \varphi e^{-\alpha P}} \right) = 1 \text{ et } m(P)' = M(P)$$

D'autre part quelle que soit la valeur de P , il y aura toujours au moins $1/\varphi$ de poids moléculaires faibles dans la phase précipitée car pour $P \rightarrow 0$, on a:

$$\limite_{P \rightarrow 0} \left(\frac{1}{1 + \varphi e^{-\alpha P}} \right) = \frac{1}{1 + \varphi} \approx \frac{1}{\varphi}$$

Ceci est très important car les premières fractions obtenues par la méthode de précipitation fractionnée sont toujours très gonflées et $1/\varphi$ peut être de l'ordre de 10 % ou même plus. La présence de quantités appréciables de poids moléculaires faibles dans les premières fractions est bien connue expérimentalement et est très préjudiciable, car il suffit d'une faible quantité de poids moléculaires faibles pour changer considérablement le poids moléculaire moyen en nombre de la fraction. Cette „queue” de poids moléculaires faibles est un effet purement thermodynamique et n'est pas simplement causée par une coprécipitation comme on l'avait longtemps suggéré.

En continuant le fractionnement on obtient progressivement une série de fractions dont les courbes de distribution sont le produit de facteurs tels que ceux des équations (12).

Pour une distribution initiale $F(P)$, la précipitation fractionnée conduit à la distribution pour la $n^{\text{ième}}$ fraction:

$$f_n'(P) = \frac{F(P)}{\left(1 + \frac{1}{\varphi_1} e^{\alpha_1 P} \right) \left(1 + \frac{1}{\varphi_2} e^{\alpha_2 P} \right) \dots \left(1 + \frac{1}{\varphi_{n-1}} e^{\alpha_{n-1} P} \right) \left(1 + \varphi_n e^{-\alpha_n P} \right)} \quad (13)$$

et cette distribution peut être représentée avec une très bonne approximation en négligeant tous les facteurs sauf les deux derniers:

$$f_n'(P) \approx \frac{F(P)}{\left(1 + \frac{1}{\varphi_{n-1}} e^{\alpha_{n-1} P} \right) \left(1 + \varphi_n e^{-\alpha_n P} \right)} \quad . . (14)$$

De la même manière l'extraction fractionnée conduit à la distribution suivante pour la $m^{\text{ième}}$ fraction:

$$f_m(P) = \frac{F(P)}{\left(1 + \varphi_2 e^{-\alpha_2 P} \right) \left(1 + \varphi_y e^{-\alpha_y P} \right) \dots \left(1 + \varphi_n e^{-\alpha_n P} \right) \left(1 + \frac{1}{\varphi_m} e^{\alpha_m P} \right)} \quad (15)$$

qui se réduit à

$$f_m(P) = \frac{F(P)}{\left(1 + \varphi_n e^{-\alpha_n P} \right) \left(1 + \frac{1}{\varphi_m} e^{\alpha_m P} \right)} \quad . . (16)$$

Les équations (14) et (16) semblent identiques à première vue ($m = n - 1$) mais en réalité α et φ sont croissants dans (13) et décroissants dans (15)

α_n extraction $\neq$ α_n précipitation

φ_n extraction $\neq$ φ_n précipitation

Cette différence entre les courbes de distribution des fractions est secondaire comparativement au

facteur „queue” de poids moléculaires faibles mentionné plus haut. En effet, pour la précipitation de $n^{\text{ième}}$ fractions nous avons:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (\text{équation 13}) = \frac{1/\varphi_n}{(1 + 1/\varphi_1)(1 + 1/\varphi_2) \dots (1 + 1/\varphi_n)}$$

et pour l'extraction de la $n^{\text{ième}}$ fraction, on a:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (\text{équation 15}) = \frac{(1/\varphi_z) \dots (1/\varphi_y) \dots (1/\varphi_n)}{(1 + 1/\varphi_z)(1 + 1/\varphi_y) \dots (1 + 1/\varphi_n)}$$

et comme $\frac{1}{\varphi} = \frac{\Phi'}{\Phi} = \frac{\text{volume phase gel}}{\text{volume phase solution}}$ on voit

que la méthode d'extraction laisse beaucoup moins de poids moléculaires faibles dans cette $n^{\text{ième}}$ fraction que la méthode de précipitation.

Remarquons cependant que si $(1/\varphi_n)$ est à peu près constant quel que soit n pour la précipitation fractionnée $(1/\varphi_z)$ dans l'extraction fractionnée est plus grand que $(1/\varphi_1)$ de précipitation mais décroît avec l'ordre de la fraction.

La figure 3 illustre l'importance de la concentration sur le fractionnement. Les courbes, pourcentage des différents P en fonction de P sont calculées à partir de l'équation (14) pour une fraction $n = 10$, les μ étant pris de telle sorte que le maximum de la courbe de distribution reste dans le même domaine de P .

Cependant un fractionnement en solution diluée, quoique ayant un avantage théorique, n'est pas pratique au delà des conditions correspondant à la courbe $c/n = 10^{-3}$ parce que le gain en homogénéité ne justifie pas l'accroissement énorme des difficultés expérimentales (grands volumes de solution).

Pratiquement on utilise des concentrations de

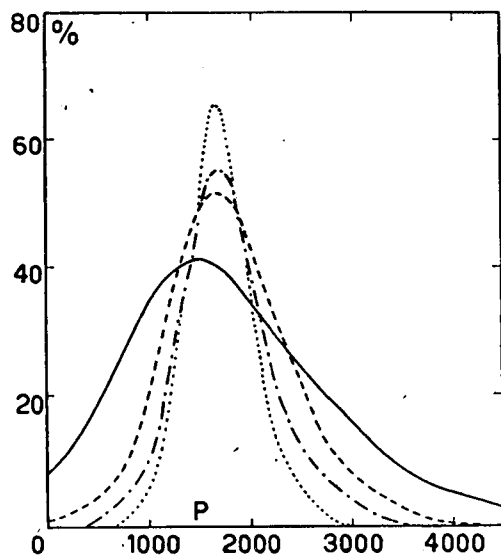


Fig. 3. Pourcentage des P dans la 10 $^{\text{ème}}$ fraction.

$\frac{c}{n}$	μ début de précipitation	μ fin de précipitation
10 $^{-2}$	0.53	0.54
10 $^{-3}$	0.54	0.55
10 $^{-4}$	0.55	0.56
10 $^{-5}$	0.56	0.57

l'ordre de 1 % et on refractionne chaque fraction ou bien on les dialyse de manière à obtenir une homogénéité raisonnable.

Munster⁹⁾ a récemment repris le traitement statistique de la solubilité des polymères et l'équilibre de distribution entre deux solvants pour des solutions monodispersées et polydispersées. D'après les équations auxquelles il arrive, la courbe de séparation serait pratiquement indépendante de la distribution initiale des degrés de polymérisation. De plus il montre que le cas de „Reverse order precipitation” mentionné par Morey et Tamblin¹⁰⁾ est théoriquement possible et fournirait des fractions fort hétérogènes.

II. Précipitation fractionnée.

Nous avons vu que μ est fonction de 3 quantités: α , β et T . Les deux premières peuvent être changées en modifiant la composition du milieu; la température, ainsi que la solubilité varient dans le même sens.

Une exception à cette règle est cependant connue: la solubilité de la méthylcellulose dans l'eau, diminue lorsque la température augmente.

Trois méthodes expérimentales sont généralement utilisées pour effectuer une précipitation fractionnée.

- 1) L'addition graduelle d'un précipitant à température constante.
- 2) L'abaissement des températures, le rapport solvant-précipitant étant maintenu constant.
- 3) L'élimination graduelle du solvant à température constante.

Nous ne nous attarderons pas à décrire longuement ces méthodes bien connues et nous renvoyons à la revue de Cragg et Hammerschlag pour plus de détails.

1) Addition graduelle d'un précipitant.

C'est la méthode qui a été la plus utilisée, par raison de simplicité et de rapidité. On part généralement d'une solution à 1 ou 2 % et on ajoute le précipitant jusqu'à formation d'un trouble léger qui sédimente et forme une phase gel contenant environ 10 % de polymère dissous. On sépare les deux phases par simple décantation. On ajoute une nouvelle quantité de précipitant et on répète les mêmes opérations ce qui donne une deuxième fraction et ainsi de suite. L'inconvénient de la méthode est l'augmentation de volume pendant le fractionnement. Tandis que les premières fractions sont précipitées à une concentration d'environ 1 %, les dernières sont précipitées à des dilutions bien plus grandes. Le pouvoir de résolution varie au cours des précipitations successives.

Pour éliminer les „queues” de petits poids moléculaires, il est nécessaire de soumettre les fractions de poids moléculaires élevés à un nouveau fractionnement ou bien de les laver avec un mélange solvant-précipitant de pouvoir solubilisant légèrement plus élevé que celui correspondant à la composition du mélange atteinte à la fin de la précipitation de la fraction considérée.

2) Abaissement de température en maintenant le rapport solvant-précipitant constant.

On part également d'une solution à 1 ou 2 % et on ajoute du précipitant jusqu'à apparition d'un léger trouble que l'on fait disparaître en élevant légèrement la température. Ensuite, en abaissant lentement la température on obtient un précipité qui fournit la

première fraction. Après décantation on continue à refroidir et on obtient la fraction suivante et ainsi de suite.

La méthode est avantageuse parce que l'on évite toute sursaturation, l'équilibre thermodynamique étant constamment maintenu. A nouveau, du fait de la diminution de concentration au fur et à mesure que le fractionnement progresse, le pouvoir de résolution ne reste pas constant.

3) Elimination graduelle du solvant à température constante.

On utilise un système solvant-précipitant dans lequel le solvant est moins volatil que le précipitant. On part toujours d'une solution à 1 ou 2 % et on y ajoute du précipitant jusqu'à ce qu'un premier trouble se produise dans le mélange; on fait ensuite passer dans la solution un courant d'azote sous pression réduite et on élimine ainsi une partie du liquide plus riche en solvant; la composition de la solution restante évolue donc vers de plus fortes concentrations en précipitant. On obtient de cette manière plusieurs fractions jusqu'à élimination complète du polymère de la solution.

Cette méthode présente l'avantage de travailler à concentration à peu près constante puisqu'à une élimination de liquide correspond une précipitation de polymère. Le degré d'homogénéité relatif des fractions serait donc approximativement constant.

D'une manière générale signalons que les études systématiques sur le choix des systèmes solvant-précipitant à utiliser dans chaque cas particulier ne sont guère nombreuses.

Morey et Tamblin¹¹⁾ ont étudié systématiquement le fractionnement de l'acétate de cellulose et montrent que, en passant de la concentration de 2 % à 0.05 % le fractionnement est pratiquement identique.

Cependant comme Kinell et Ranby¹²⁾ le font remarquer à juste titre, la conclusion de Morey et Tamblin est basée sur la courbe de distribution du produit brut obtenue à partir du fractionnement et non à partir de mesures de la polydispersité des fractions mêmes.

Morey et Tamblin montrent que le choix du système solvant-précipitant est beaucoup plus important et est en pratique le facteur déterminant de la sélectivité. Ils obtiennent, en précipitant deux fractions, d'acéto-butyrates de cellulose des différences relatives de solubilité très variables.

Dans certains systèmes solvant-précipitant les solubilités sont pratiquement indépendantes du poids moléculaire et dans certains cas on obtient même une inversion dans l'ordre des précipitations (voir l'article de Munster: loc. cit.).

Dans le système solvant-précipitant: acétone-iso-propyléthér, c'est le poids moléculaire le plus petit qui précipite le premier.

Magat¹³⁾ montre que les solvants des polymères peuvent se classer d'après la densité de leur énergie cohésive et les solvants mixtes peuvent être traités, en première approximation, comme des solvants simples possédant des propriétés intermédiaires entre celles des composants. Quelques résultats expérimentaux sur le seuil de précipitation, la solubilité et la distribution du polymère entre deux phases, sont comparés avec les prévisions théoriques; l'accord est assez satisfaisant, et il serait possible de prévoir ainsi la sélectivité d'un système solvant-précipitant pour le fractionnement d'un polymère.

III. Extraction fractionnée.

Nous avons vu que l'étude thermodynamique des méthodes de fractionnement par précipitation ou par extraction est la même.

Nous avons vu d'autre part que, théoriquement, la présence en solution de molécules de faibles poids moléculaires exerce une légère action solubilisante sur les grosses molécules homologues. C'est effet semble être très faible si l'on travaille avec des solutions très diluées (concentrations inférieures à 0.1 %). C'est ainsi que, par titration turbidimétrique, on n'observe qu'un faible déplacement du seuil de précipitation si l'on ajoute à une solution d'acétate de cellulose ou de nitrocellulose de poids moléculaire assez élevé, une fraction de poids moléculaire plus bas^{14) 15) 16)}.

Il n'en est pas de même si l'on travaille avec des solutions plus concentrées pour lesquelles les effets mutuels de solubilisation semblent, dans de nombreux cas, être beaucoup plus marqués. Ce fait est bien connu pour les substances macromoléculaires biologiques.

Nous en avons récemment trouvé un exemple frappant lors du fractionnement de l'acide pentose-nucléique de levure, substance fortement polydispersée¹⁷⁾. Cette substance se dissout à raison de 50 % dans un milieu composé de tampon acétate et d'alcool méthylique:

Un volume de tampon acétate de pH 3 et de force ionique de 0.10 additionné d'un volume d'un mélange contenant 40 % d'alcool méthylique et le même tampon dont la force ionique a été élevée à 0.15 par addition de NaCl.

Si nous éliminons graduellement par extraction les fractions de faibles masses moléculaires jusqu'à élimination totale des fractions solubles dans le milieu précédent, nous constatons que le résidu qui représente 88 % de la quantité de matière mise en oeuvre est insoluble dans ce milieu.

Nous avons fait des constatations analogues lors du fractionnement de la nitrocellulose et de l'acétate de cellulose par extraction.

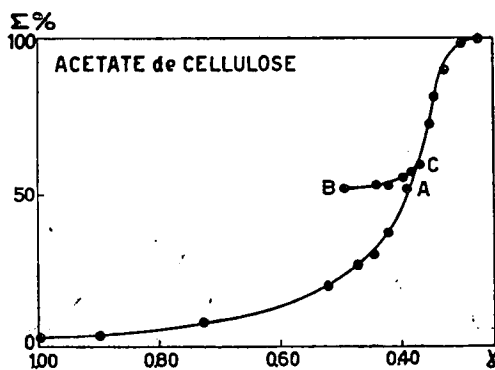


Fig. 4.

La figure 4 représente un tel cas de solubilisation. Le point A est atteint à un γ de 0.41 après extraction continue et graduelle des fractions de faibles poids moléculaires. Si l'extraction est faite directement à un γ de 0.50 (B) on extrait environ 50 % de matière et la courbe obtenue rejoint la première en C. Cet effet de solubilisation ainsi que les nombreuses anomalies de solubilité révèlent l'intensité d'actions intermoléculaires. C'est ainsi que des fractions d'acétate de cellulose insolubles dans l'acétone sont solu-

bilisées par addition de très faibles quantités d'eau ou d'alcool.

La présence de traces d'eau dans l'acétone utilisé si fréquemment comme solvant lors du fractionnement de l'acétate de cellulose, peut modifier considérablement l'allure du fractionnement dans le domaine des poids moléculaires élevés.

Nous n'avons trouvé dans la littérature qu'une étude systématique sur la solubilisation d'une substance dissoute dans un solvant organique par addition d'une autre substance homologue.

Waentig et Pescheck¹⁸⁾ ont montré que l'addition d'acide laurique augmente considérablement la solubilité d'acide palmitique en solution dans le tétrachlorure de carbone (100 % d'augmentation par addition de 1,2 g d'acide laurique par 100 g de solution). Aucune solubilisation n'est observée si l'acide palmitique est dissous dans un solvant désassociant tel que l'alcool éthylique ou l'éther; le tétrachlorure de carbone, le benzène etc., tendent au contraire à provoquer la formation de molécules doubles d'acide gras. Cet effet de solubilisation serait dû, d'après ces auteurs, à la formation de molécules complexes (doubles): acide palmitique-acide laurique plus solubles. L'eau exerce également une forte action solubilisante si l'acide palmitique est dissous dans un solvant associant comme CCl_4 .

Nous croyons qu'il serait très intéressant d'étudier ces phénomènes de plus près et l'emploi des indicateurs radioactifs faciliterait considérablement une telle étude dans le domaine des polymères.

Si nous tenons compte de ce que nous venons de voir, il semblerait que l'extraction fractionnée soit préférable à la précipitation fractionnée dans tous les cas où des effets mutuels de solubilisation se manifestent.

C'est ainsi que nous ne sommes parvenus à isoler des fractions d'acide pentose-nucléique de poids moléculaires très différents que par extraction systématique.

Par extractions nous éliminons en effet dès le début du fractionnement les fractions de faibles poids moléculaires qui jouent un rôle perturbateur alors que dans la précipitation fractionnée nous maintenons ces molécules en solution jusqu'à la fin de l'opération. Les fractions de poids moléculaires moyens ou élevés obtenues par extraction seraient donc débarrassées des „queues” de faibles poids moléculaires.

D'autre part l'extraction fractionnée peut être conduite d'une manière systématique et automatiquement comme nous l'avons montré¹⁹⁾. Le polymère est déposé sur un support inerte et l'ensemble est introduit dans une colonne en verre maintenue à température constante si l'extraction est faite à l'aide de milieu de pouvoir solvant de plus en plus grand. La variation continue de ce pouvoir solvant peut également être obtenue systématiquement et automatiquement. Dans d'autres expériences nous élevons graduellement la température en effectuant l'extraction à l'aide d'un solvant pur. La concentration de la solution d'extraction en présence de gel est toujours très faible. Les solutions sont recueillies dans un collecteur automatique qui permet l'obtention d'un grand nombre de fractions.

Les inconvénients majeurs de l'extraction fractionnée sont cependant multiples; il est difficile de traiter une grande quantité de matière; l'opération est longue et la quantité de solvant à utiliser est importante si l'on désire travailler dans des conditions

qui ne sont pas trop éloignées de l'équilibre et extraire à chaque γ la presque totalité de substance soluble à ce γ .

Si l'on travaille loin de l'équilibre, la diffusion doit jouer un rôle important dans l'efficacité du fractionnement.

Nous nous contenterons, pour illustrer cette technique, de décrire quelques résultats typiques obtenus dans deux recherches.

Le fractionnement du polythène par précipitation est difficile à réaliser car le polythène est insoluble presque totalement à des températures inférieures à 50—60° et forme par refroidissement ou par addition de précipitant à ses solutions un gel très difficile à filtrer.

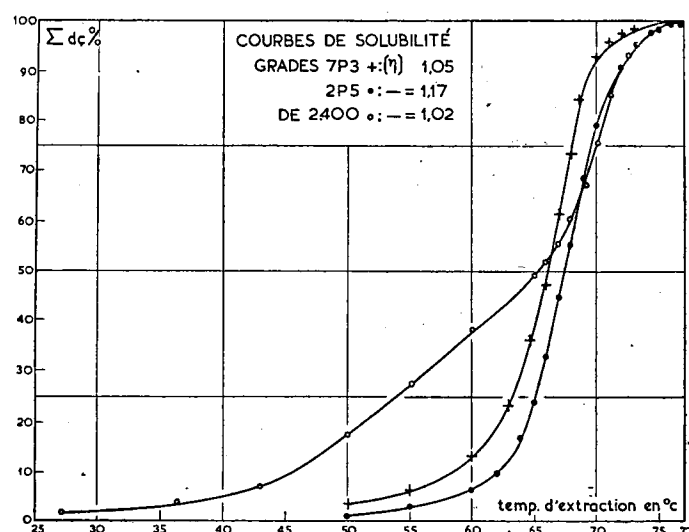


Fig. 5.

Il est d'autre part nécessaire dans cette technique de maintenir à température élevée et strictement constante de grands volumes de solution et de filtrer les suspensions obtenues à la même température, ce qui n'est pas aisé.

Le fractionnement a donc été tenté par extraction suivant la technique qui vient d'être décrite, utilisant le toluène comme solvant²⁰⁾.

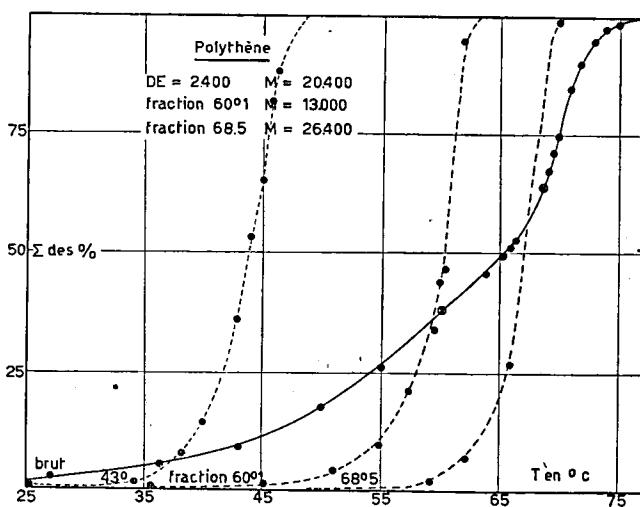


Fig. 6.

Les graphiques 5 et 6 résument l'ensemble des résultats obtenus à partir de trois fractions caractérisées par des viscosités intrinsèques très proches. La somme des pourcentages extraits est portée dans ce

graphique en fonction de la température d'extraction. On voit que la courbe de solubilité d'un des échantillons est très différente de celles des deux autres. Les fractions obtenues ont été soumises à une deuxième extraction et se caractérisent par une courbe de solubilité beaucoup plus raide, ce qui démontre apparemment l'efficacité du fractionnement. Les courbes intégrales de distribution calculées à partir des données de viscosité dans la tétraline présentent des anomalies ainsi que le révèle le graphique 7. Un

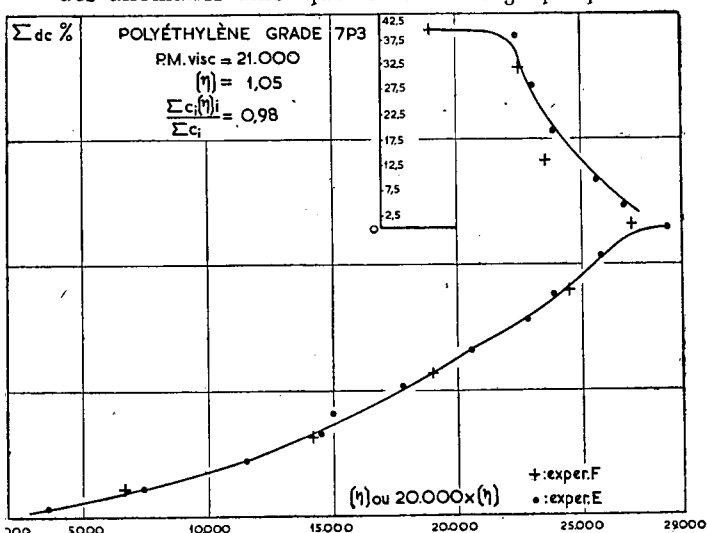


Fig. 7.

ensemble de fractions dites normales se caractérisent par une viscosité d'autant plus grande que la température d'extraction correspondante est plus élevée, c'est-à-dire que la solubilité est plus faible. Nous avons ensuite un certain nombre de fractions dont la viscosité diminue alors que la solubilité devient de plus en plus réduite. D'autre part la valeur de la constante k de la relation de *Huggins* est plus élevée pour les fractions anormales que pour les fractions normales, et les points de trouble de toutes les fractions, normales et anormales, ne présentent aucune irrégularité. Ces résultats font donc supposer que le polyéthylène n'est pas homogène chimiquement. Nous nous sommes efforcés de déterminer les pressions osmotiques des fractions obtenues mais sans succès, car la courbe (π/c) en fonction de c n'est pas une droite mais une courbe fortement incurvée ce qui laisse supposer que ces solutions sont associées ou que les anomalies de solution sont extrêmement élevées.

Remarquons enfin qu'un lavage du polyéthylène brut à l'acide chlorhydrique (0.1 N, 1 N, 2 N) entraîne une modification importante des caractéristiques osmotiques et viscosimétriques des solutions de ce polymère dans le xylène (graphique 8, résultats non publiés).

Nous étudions actuellement l'influence d'un tel lavage sur la solubilité du polyéthylène et ses répercussions sur l'allure des courbes de distribution.

Le graphique (9) représente la courbe d'extraction d'un acétate de cellulose. La somme des pourcentages extraits est portée en fonction de la composition du liquide extracteur (γ).

On observe, vers un γ de 0,27 une discontinuité très nette de la courbe qui ferait supposer l'existence d'une deuxième maximum. En réalité, si l'on répète l'expérience d'extraction, on constate que ce maxi-

mum se déplace et dans certains cas, il ne se retrouve que vers la fin de l'extraction. D'autre part les solutions obtenues dans cette zone sont troubles et il est manifeste qu'une partie de l'acétate est dispersée

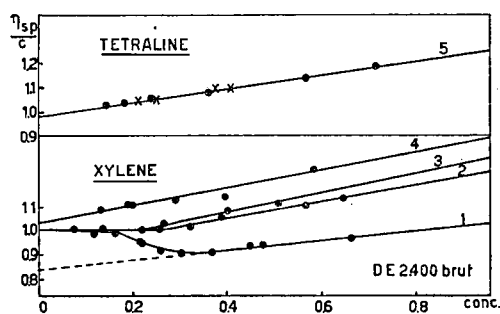


Fig. 8.

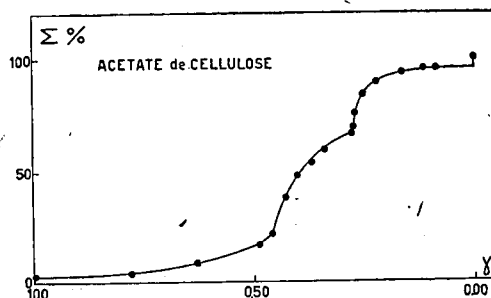


Fig. 9.

sous forme de suspension colloïdale. Cette fraction est insoluble dans l'acétone pur, mais l'addition d'eau ou d'alcool méthylique entraîne la dissolution, obtenue également très aisément par emploi de solvants connus comme formant des ponts hydrogène ou fixant des ions lourds: orthochlorophénol, chlorhydrate éthylique, par exemple.

Ce deuxième maximum est donc un artefact mais cette anomalie dans la courbe d'extraction nous a amené à supposer l'existence d'une fraction particulière présente dans l'acétate de cellulose brut utilisé. Cette fraction est actuellement à l'étude et se révèle très intéressante.

De notre expérience actuelle sur la technique de l'extraction fractionnée systématique, nous croyons pouvoir tirer les conclusions suivantes:

Si l'on désire obtenir des fractions d'un polymère en vue d'études physico-chimiques, et si l'on n'attache pas grande importance à la polydispersité de l'échantillon étudié, la méthode de précipitation reste la technique la plus rapide et la plus aisée.

S'il est nécessaire de disposer de fractions aussi peu polydispersées que possible, nous suggérons d'effectuer un fractionnement par précipitation fractionnée et de traiter les fractions obtenues par extraction fractionnée systématique. Une fraction d'acétate de cellulose obtenue par précipitations fractionnées répétées a été soumise à une extraction systématique. La constante de sédimentation moyenne de cette fraction était à peu près la même avant et après extraction. Par contre le coefficient d'hétérogénéité de *Gralen*: $B = \frac{A}{H}$ était tombé à la moitié de sa valeur primitive.

A est la surface délimitée par la courbe et H la hauteur du pic.

La technique que nous avons adoptée pour augmenter l'homogénéité d'une fraction consiste donc à

extraire la partie la plus soluble et à arrêter l'extraction dès que l'on atteint la valeur de γ correspondant au début de solubilisation du coeur de cette fraction.

Enfin si l'on désire obtenir une courbe de distribution ou toute autre courbe exprimant la variation d'une caractéristique du polymère étudié, et que pour l'établissement de ces courbes il est nécessaire de disposer d'un grand nombre de fractions, nous croyons que l'extraction fractionnée systématique est préférable à la précipitation.

Un avis formel ne pourra cependant être donné qu'après accomplissement d'essais en cours.

IV. Techniques diverses de fractionnement.

Cragg et Hammerschlag ont exposé les nombreux essais de fractionnement tentés par des techniques diverses.

L'impression générale que l'on recueille à la lecture de ces pages est assez décevante car aucune méthode proposée ne semble d'application, générale et ne conduit le plus souvent, même dans des cas très particuliers qu'à des fractionnements très grossiers.

Depuis quelques années plusieurs auteurs se sont efforcés de développer certaines de ces techniques de séparation mais malheureusement les expériences n'ont jamais été conduites systématiquement et les résultats obtenus sont le plus souvent assez pauvres.

Nous croyons cependant que dans quelques cas il serait intéressant de refaire de façon plus rigoureuse et d'étendre les expériences que nous allons décrire.

a) Partage entre deux phases.

Le premier essai de fractionnement d'un polymère par partage entre deux phases liquides partiellement miscibles a été tenté par Schulz et Nord²¹⁾.

Un polyéthylèneoxyde de P.M. 5 000 se partage également entre une solution chloroformique de benzène (51 %) et l'eau, la concentration du polymère dans la phase chloroformique augmentant avec abaissement du pourcentage de benzène.

Le partage des différentes fractions du polymère se fait donc en une série d'équilibres à l'aide d'une solution chloroformique contenant de moins en moins de benzène à mesure que le poids moléculaire moyen du résidu diminue.

Pour les raisons invoquées dans la partie théorique de cet exposé, on choisit un volume de phase organique (énergie potentielle faible) considérablement plus réduit que celui de la phase eau (2.5/100) ($\varphi = 40$). Les auteurs ne donnent dans leur publication qu'une analyse d'un échantillon de poids moléculaire de 5 000.

Après six partages ils obtiennent des fractions dont les poids moléculaires varient de 6 500 à 3 500.

Ces résultats sont à notre avis assez prometteurs car il est certain qu'un partage systématique discontinu analogue à celui adopté par Stene²²⁾ et Craig²³⁾ etc. conduirait à l'isolement de fractions beaucoup plus différenciées et permettrait assez aisément d'obtenir les données numériques quantitatives nécessaires au tracé d'une courbe de distribution détaillée.

Signalons que Lovell et Hilbert²⁴⁾ se sont efforcés d'obtenir un fractionnement de la lignine par partage entre deux phases liquides composées respectivement de tétrachlorure de carbone et de méthanol-eau. Avec ce système le partage se fait exclusivement en faveur de la phase eau-alcool mais l'addition de chloroforme permet d'augmenter la solubilité du polymère dans la

phase tétrachlorure jusqu'à dissolution exclusive du polymère dans cette phase.

Aucune étude systématique du coefficient de partage de ce polymère n'a cependant été faite par les auteurs et il est donc impossible d'apprécier l'efficacité de cette technique dans le cas choisi.

Le partage de substances macromoléculaires biologiques entre deux solvants non miscibles a été tenté récemment d'une manière systématique par Craig et Harfenist²⁵⁾. Ces auteurs sont parvenus à effectuer le partage de l'insuline entre la 2-butanol et une solution aqueuse à 1 % d'acide dichloracétique, l'opération étant conduite dans l'appareil automatique de Craig. Après 909 transferts la courbe de partage révélait l'existence de deux composants physiologiquement actifs de l'insuline.

Lundgren et ses collaborateurs²⁶⁾ avaient déjà montré en 1948 que la serum albumine se partage entre l'eau et la dichlorhydrine dérivée de la glycérine. Il est curieux de constater que la concentration de la protéine en phase organique est supérieure à celle en phase aqueuse.

Ces essais montrent que, contrairement à ce que l'on supposait, on peut, dans certains cas particuliers, trouver un système de deux phases partiellement ou non miscible entre lesquelles on peut partager une protéine. Il est probable qu'il est beaucoup plus difficile de trouver de tels systèmes dans le cas de polymère soluble uniquement dans les solvants organiques. Quelques tentatives faites dans cette direction semblent avoir été peu fructueuses.

Brooks et Badger ont résolu le problème en effectuant le partage de la nitrocellulose gonflée et un mélange d'acétate de méthyle d'une part, et d'eau, d'alcool éthylique ou d'acétate de butyle d'autre part. Ces auteurs espéraient trouver ainsi les conditions expérimentales qui permettraient de réaliser une chromatographie de partage. Les résultats obtenus sans être absolument concluants sont cependant suffisamment intéressants pour militer en faveur de nouvelles recherches en ce domaine.

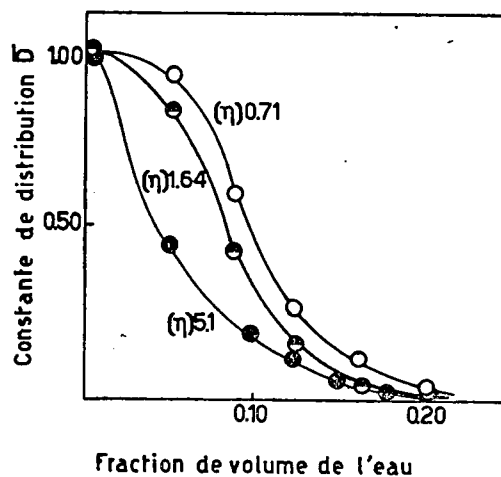


Fig. 10. Fraction de volume de l'eau.

Le graphique 10 donne les valeurs du coefficient de distribution (rapport de la concentration dans la phase liquide à la concentration dans la phase gel) pour trois nitrocelluloses de poids moléculaires différents mais de taux de nitration identiques. On constate, qu'en absence d'eau, les trois échantillons se trouvent entièrement dans la phase liquide et sont pratiquement complètement „dissous” dans la phase

gel dès que le pourcentage d'eau atteint 20 %. On voit donc qu'en principe on peut en effectuant une série de partages successifs utilisant des phases liquides de moins en moins riches en eau, obtenir un fractionnement en fonction de la grandeur moléculaire.

Remarquons que les valeurs des coefficients de distribution sont des moyennes, les échantillons étudiés n'ayant pas été fractionnés.

Ce fait ne limite évidemment pas la portée des résultats car il est certain que la différenciation d'échantillons plus homogènes par la valeur de leur coefficient de partage eut encore été meilleure.

L'influence du taux de nitration semble être très

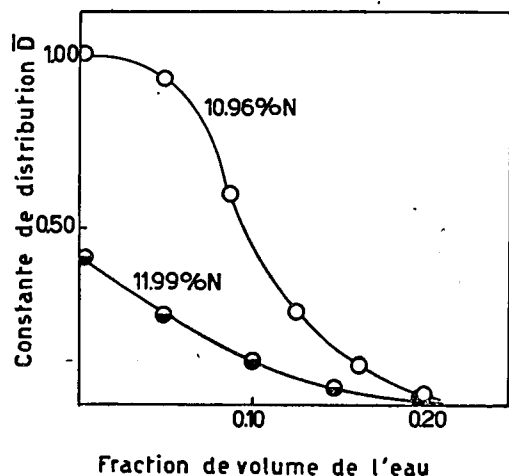


Fig. 11. Fraction de volume de l'eau.

importante; plus ce taux est élevé, plus le partage se fait en faveur de la phase gel. C'est ainsi qu'un échantillon de même poids moléculaire moyen ne contenant que 11.99 % d'azote est partagé également entre les deux phases (voir graphique 10).

Si l'on se rapporte au graphique 10, il semble donc que le partage entre le gel et l'acétate de méthyle pur permet de mettre en évidence une éventuelle hétérogénéité chimique de la nitrocellulose, l'influence du poids moléculaire devenant négligeable.

Un facteur limitatif de cette technique est le suivant: la valeur des coefficients de distribution n'est indépendante de la concentration en nitrocellulose que lorsque la quantité de ce polymère par gramme de triacétate ne dépasse pas 10 mg. D'autre part le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre est dans certains cas très long (un jour ou plus). *Brooks* et *Badger* seraient cependant parvenus à préparer des gels de triacétate suffisamment dispersés pour permettre l'obtention d'un équilibre en deux heures environ.

b) Adsorption.

Mark et *Saito* ²⁸⁾ ont, pour la première fois, essayé de fractionner l'acétate de cellulose par adsorption sur du charbon de sang. L'adsorption était lente, seulement partiellement réversible et ne permettait qu'un fractionnement grossier. Les fractions les plus aisément adsorbables seraient également celles de poids moléculaires élevés.

D'autres essais semi-quantitatifs signalés par *Cragg* et *Hammerschlag* ne furent pas plus concluants.

I. et *S. Claesson* ²⁹⁾ entreprirent une série de travaux systématiques sur l'adsorption de substances macromoléculaires, suite à la mise au point d'une technique chromatographique très sensible par

A. Tiselius et *S. Claesson*. D'après *I.* et *S. Claesson*, l'adsorption d'un polymère par le charbon actif, type „Carbo” est faible en général et elle diminue en fonction du poids moléculaire à partir d'une certaine grandeur moléculaire (5 000 à 10 000). Cette constatation est donc en contradiction avec les observations semi-quantitatives d'autres auteurs. D'autre part, la vitesse d'adsorption serait faible.

Des courbes d'adsorption en fonction du poids moléculaire ont été déterminées pour la nitrocellulose, des caoutchoucs synthétiques, l'acétate de polyvinyle etc. . . ; toutes ces courbes ont la même allure. Elles tendent à devenir tangentes à l'axe des poids moléculaires. La méthode serait donc spécialement intéressante, en principe avec les adsorbants utilisés, dans le domaine des faibles poids moléculaires. La faible vitesse d'adsorption ainsi que le pourcentage peu élevé de produit adsorbé sont deux facteurs qui limitent l'emploi de la technique chromatographique au fractionnement préparatif des hauts polymères.

Aussi *I.* et *S. Claesson* se sont efforcés de mettre au point une méthode analytique de détermination de la polydispersité, en utilisant la technique réfractométrique et en travaillant donc avec des solutions très diluées. Les résultats obtenus, s'ils sont confirmés, présentent beaucoup d'intérêt car ils indiquent que la méthode est très sélective. Nous ne discuterons pas ici ces résultats puisque nous limitons notre exposé aux méthodes de fractionnement préparatives et à ce point de vue nous n'avons pu trouver que quelques renseignements dans les publications de l'école d'Uppsala.

Une détermination de constante de sédimentation a été faite sur la première fraction recueillie, par élution. C'est-à-dire sur la fraction supposée être de poids moléculaire le plus élevé. Comme on peut en juger par les chiffres du tableau suivant, il y a indubitablement dans le cas du néoprène et de l'acétate de polyvinyle un fractionnement par rapport à la grandeur moléculaire.

	S ₂₀ : Conc. 0.2 %	
	1ère fraction	Solution primitive
Nitrocellulose	2.6	2.4
Néoprène	5.7	3.5
Acétate de polyvinyle	8.0	6.3

Il est cependant quelque peu étonnant de constater que *I.* et *S. Claesson* trouvent des courbes de distribution très complexes pour différents polymères (plusieurs maxima) ce qui ferait supposer une très haute sélectivité de la méthode alors que, d'autre part, l'augmentation de la constante de sédimentation révélée par la première fraction isolée ne soit pas anormalement grande.

Rappelons cependant que la vitesse de sédimentation n'est pas très sensible à la variation du P.M. surtout pour la nitrocellulose.

En réalité et la discussion suivante le montrera, la quantité de polymère adsorbée doit dépendre non seulement du poids moléculaire de l'échantillon mais, surtout dans certain cas, de la structure chimique. Si le degré de substitution d'un dérivé de la cellulose par exemple n'est pas uniforme, la sélectivité du fractionnement par adsorption peut être faible si l'on prend comme caractéristique le poids moléculaire mais élevée si l'on exprime cette sélectivité en fonction d'une caractéristique chimique.

Il nous semble donc que tous ces essais devraient

être faits avec un matériel bien défini chimiquement dans chaque cas, faute de quoi nous risquons de tirer des conclusions trop hâtives, le nombre d'inconnues étant élevé.

Brooks et Badger ont récemment publié une étude sur le fractionnement préparatif de la nitrocellulose par adsorption sur l'amidon³⁰). Cette recherche, bien qu'incomplète à bien des points de vue, est cependant intéressante car c'est le premier essai systématique dans ce domaine.

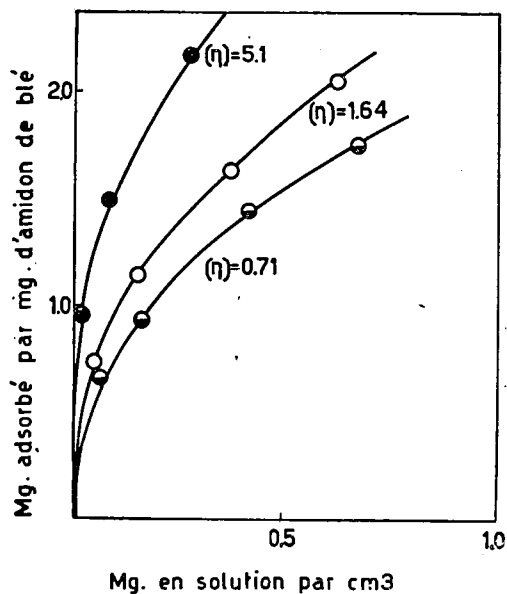


Fig. 12. Mg en solution par cm³.

L'adsorption serait réversible et rapide; il suffirait en effet d'une dizaine de minutes pour atteindre l'équilibre.

Le graphique 12 résume quelques résultats obtenus: la quantité de substance adsorbée croît avec le poids moléculaire de l'échantillon; ce résultat est donc conforme avec celui obtenu par Mark et en contradiction avec ceux de Claesson.

La désadsorption est basée sur la constatation que l'addition de substances non polaires telles que le cyclohexane à la solution acétonique de polymère exalte l'adsorption alors que les substances connues pour former des ponts hydrogène diminuent la quantité de substance adsorbée.

Le graphique 13 montre cette influence. Le développement du chromatogramme peut donc être obtenu par emploi d'un mélange acétone-cyclohexane de plus en plus riche en acétone et l'élution est terminée par passage au travers de la colonne d'un mélange d'acétone et d'alcool méthylique. Il est intéressant de faire remarquer que des traces d'eau empêchent l'adsorption de la nitrocellulose par l'amidon.

Un fractionnement a été effectué sur une quantité totale de 160 mg de nitrocellulose et les fractions ont été caractérisées par leurs constantes de diffusion. Tout ce que l'on peut dire est qu'une séparation en fractions de différents poids moléculaires a été obtenue mais l'essai est encore trop partiel pour permettre d'en tirer des conclusions définitives.

Il semble enfin mais les résultats obtenus ne sont à nouveau pas suffisamment certains, qu'à un taux de nitration plus élevé correspond une adsorption plus faible. Les auteurs en concluent qu'un fractionnement de la nitrocellulose en fonction du poids moléculaire

ne peut réussir que si les différentes fractions se caractérisent par le même pourcentage de groupements NO₂.

Nous croyons au contraire qu'il serait utile de poursuivre des recherches en vue de trouver des

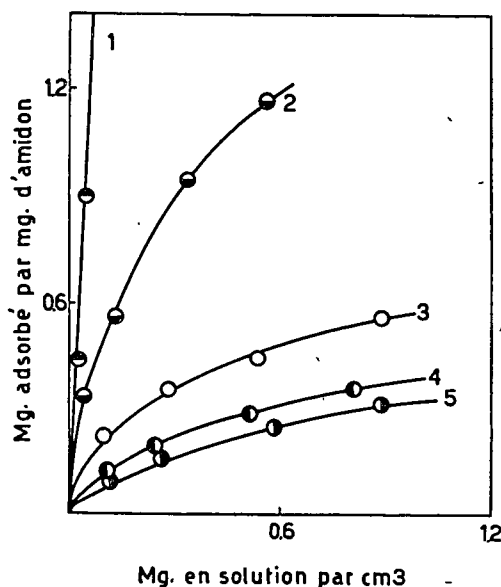


Fig. 13. Mg en solution par cm³.

adsorbants dont l'activité serait surtout fonction de l'hétérogénéité chimique afin de permettre d'avoir éventuellement une image plus complète de l'hétérogénéité totale du polymère.

c) Ultra-centrifugation.

Le fractionnement systématique d'un polymère par ultra-centrifugation n'a jusqu'à ce jour pas encore été tenté par suite de très grosses difficultés techniques. Nous nous contenterons de signaler que la firme Spinco de Californie essaye actuellement de mettre au point une toupie qui permettrait la centrifugation à grande vitesse en continu. Il est probable cependant que, même si les difficultés techniques peuvent être résolues, la méthode ne sera cependant utile que dans quelques cas spéciaux.

Rappelons en effet que dans le domaine des poids moléculaires élevés, les vitesses de sédimentation tendent à devenir indépendantes du poids moléculaire dès que la concentration atteint une certaine valeur.

a) Diffusion.

Rosenberg et Beckmann³¹) ont recherché si le fractionnement d'un polymère pouvait être réalisé en se basant sur la variation de la constante de diffusion en fonction du poids moléculaire, variation exprimée par la relation:

$$D = \frac{b}{M^a}$$

La valeur de l'exposant (a) varierait suivant le polymère de 0.5 à 1; expérimentalement on a trouvé pour certains dérivés de la cellulose une valeur de a entre 0.55 et 0.80, cette valeur diminuant légèrement avec augmentation du poids moléculaire du polymère.

La cellule à diffusion utilisée est en principe analogue à celle bien connue de Northrop et Kunitz mais les membranes en acier inoxydable de faible épaisseur (jusqu'à 0.5 mm) et de porosité assez

constante (environ 3 à 10 μ) se sont révélées être plus rapides que les membranes similaires en verre.

Ces auteurs partant de données expérimentales de Scott relatives à un échantillon de GR-S ont comparé l'efficacité d'un fractionnement hypothétique obtenu par diffusion et du fractionnement réalisé par précipitation fractionnée. Ils assument que les constantes de diffusion des différentes espèces moléculaires sont indépendantes de l'hétérogénéité du polymère.

Les premières fractions obtenues par la technique de précipitation c'est-à-dire les fractions de poids moléculaires élevés, ainsi que les premières fractions obtenues par diffusion c'est-à-dire les fractions de faibles poids moléculaires seraient toutes deux très polydispersées. Le fractionnement par diffusion serait donc plus efficace dans les cas où le fractionnement par précipitation le serait moins, et inversement. La diminution de la valeur de l'exposant (α) en fonction du poids moléculaire entraînerait une sélectivité moindre dans le domaine des hauts poids moléculaires. Dans ce domaine d'ailleurs le temps requis pour effectuer un fractionnement complet serait évidemment très long.

Les quelques résultats expérimentaux exposés dans ce travail ne permettent malheureusement pas de vérifier les conclusions hypothétiques avancées par ces auteurs. Ils ont essayé de fractionner un mélange de deux échantillons homologues d'amylopectine de constantes de diffusion très différentes, 17.9 et 3.1 respectivement. Si on analyse les résultats on constate que dans une expérience, la meilleure, ils sont parvenus à recueillir environ 32 % de la quantité de matière mise en oeuvre d'une pureté relative moyenne de 80 %. Ce résultat est assurément intéressant mais perd quelque peu sa signification si l'on considère la différence énorme des constantes de diffusion caractérisant les deux échantillons utilisées.

La seule conclusion que nous puissions tirer actuellement de ce travail est la possibilité éventuelle d'augmenter par diffusion l'homogénéité d'une fraction de poids moléculaire élevé, contaminée avec des espèces moléculaires de faible poids moléculaire, résultat qui peut être atteint plus aisément par une simple dialyse.

e) Thermodiffusion.

Fritzmayer et Hermans³²⁾ ont montré que par cette technique appliquée au polyméthylméthacrylate, le fractionnement était pratiquement nul.

Si D' est le coefficient thermique et D le coefficient de diffusion de translation, on trouve que D'/D augmente avec le poids moléculaire tandis que D' est à peu près indépendant du poids moléculaire.

Or D' détermine la conduction dans les réservoirs chaud et froid à l'état stationnaire. Donc, si un certain fractionnement est obtenu au début de l'opération, il est annulé en continuant le processus.

Les auteurs concluent donc qu'un fractionnement thermogravitationnel ne sera jamais d'intérêt pratique.

V. Conclusions.

Si nous considérons dans leur ensemble tous les résultats acquis dans le domaine du fractionnement des polymères, nous sommes obligés de constater que nous ne disposons pas encore de technique suffisamment sélectives permettant d'obtenir des fractions relativement homogènes, à moins de répéter plusieurs fois le processus de fractionnement.

Ranby et Kinell³³⁾ ont déterminé le coefficient d'hétérogénéité de Gralen $B = A/H$ pour une série

de fractions de nitrocellulose obtenues par précipitation fractionnée répétée.

Il semble, d'après leurs expériences, qu'il serait difficile d'obtenir une fraction caractérisée par une valeur de ce coefficient d'hétérogénéité inférieure à 0.20 et ce résultat n'est atteint qu'après trois fractionnements ce qui entraîne pour la fraction refractionnée une perte de valeur de 70 %.

D'autre part I. et S. Claesson³⁴⁾ et les auteurs précédents ont publié des courbes de distribution à plusieurs maxima, courbes obtenues soit par précipitation répétée, soit par ultra-centrifugation ou par adsorption.

L'obtention d'une telle courbe à partir des données de précipitation fractionnée est toujours sujette à caution, sauf dans quelques cas bien particuliers. Souvent ces maxima sont des artefacts qui disparaissent lorsqu'on modifie les conditions opératoires. Il semble cependant de plus en plus certain que de nombreux polymères ne sont pas chimiquement homogènes et qu'à la polydispersité des poids moléculaires se superpose une hétérogénéité chimique qui peut influencer considérablement la solubilité. C'est ainsi que nous avons étudié des acétates de cellulose d'origines diverses dont les différentes fractions avaient même taux d'acétyle mais dont les solubilités respectives en fonction des poids moléculaires étaient différentes³⁵⁾ (graphique 14).

Mark³⁶⁾ a discuté différents cas d'isomérisme et d'hétérogénéité chimique et a montré combien il était difficile de parler de la „pureté” d'un polymère, abstraction faite de la polydispersité moléculaire.

Ajoutons encore que l'influence de la présence

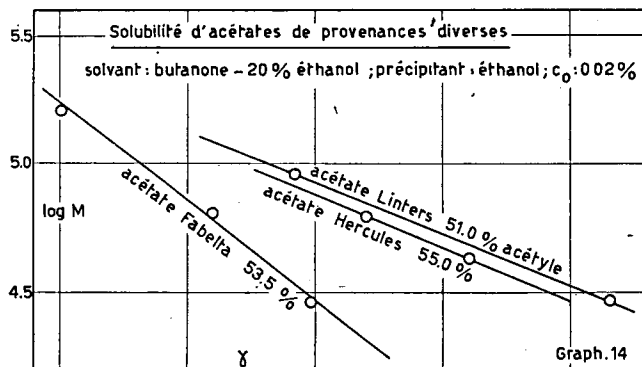


Fig. 14.

d'ions lourds sur la solubilité et autres caractéristiques de certaines solutions de polymère semble être très grande (Ethyl cellulose: Evans et Spurlin³⁷⁾; acétate de cellulose: Malm, Tang et Smith³⁸⁾; observations personnelles sur le polythène et l'acétate de cellulose).

Enfin des associations importantes semblent se manifester dans le cas des solutions de chlorure de polyvinyle, d'éthylcellulose, etc. ... et limiter considérablement l'efficacité du fractionnement.

Nous ne pouvons donc que souscrire à l'opinion émise par Doty et Mark³⁹⁾: „It must in general be recognized that a molecular weight distribution curve as obtained by various fractionation procedures really represents a separation of the various species of molecules in the sample in regard to their solubility characteristics rather than to their molecular weight alone”. Cette remarque générale est très probablement particulièrement pertinente dans le cas de fractionnement par adsorption.

Les conclusions de cet exposé sont donc évidentes:

1) Il est urgent d'imaginer de nouvelles méthodes de fractionnement ou d'augmenter considérablement l'efficacité des méthodes actuelles. La technique d'absorption semble être du point de vue de la sélectivité chimique une des plus intéressantes.

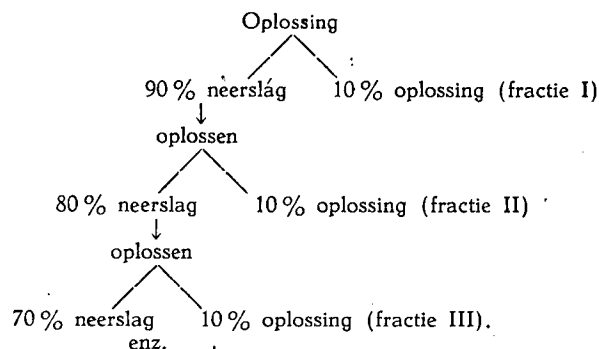
2) Si l'on désire fixer dans chaque cas particulier les conditions optima d'un fractionnement, il est nécessaire de suivre ce fractionnement en caractérisant les diverses fractions obtenues par un grand nombre de mesures physiques et d'analyses chimiques. Ce n'est également que dans ces conditions que l'on saura par rapport à quelle caractéristique moléculaire essentielle on opère le fractionnement.

Discussie:

Dr. A. J. Staverman merkt op, mede namens Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek:

(a) Een mogelijk nadeel van de gefractioneerde extractie schijnt een te langzaam instellen van het evenwicht te zijn. Men zou aan dit bezwaar tegemoet kunnen komen en de thermodynamische voordelen van de extractie kunnen behouden, door telkens zoveel niet-oplosmiddel toe te voegen, dat een zeer grote fractie neergeslagen wordt. Het opgelost geblevene is dan de 1e fractie. Het neerslag wordt weer geheel opgelost en door toevoegen van niet-oplosmiddel weer voor het grootste deel neergeslagen. Het dan in oplossing blijvende deel vormt dan de 2e fractie.

Schematisch dus:



Bij deze werkwijze kan men ook de concentratie gemakkelijk in de hand houden.

(b) Is het geen groot bezwaar bij de gefractioneerde adsorptie, dat in evenwicht waarschijnlijk de grootste moleculen het sterkst geadsorbeerd worden, terwijl de adsorptiesnelheid juist voor deze grootste moleculen het kleinst is? Zouden in dit verband de tegenstrijdige resultaten van verschillende onderzoekers niet uit een verschillende snelheid van werken te verklaren zijn?

Prof. Dr. V. Desreux antwoordt op (a):

La suggestion du Professeur Overbeek nous semble intéressante et nous croyons qu'il serait souhaitable d'effectuer des expériences en ce sens. Il est certain que l'équilibre thermodynamique entre les deux phases en présence est plus rapidement obtenu que dans la technique classique de l'extraction. Mad. Dobry a d'ailleurs réalisé de très intéressantes expériences en ce sens (J. Chim. Phys. 42, III (1945)).

Drs. S. Kuiper merkt op:

De tweede methode, vermeldt onder gefractioneerde praecipitatie, was die, waarbij gefractioneerd wordt neergeslagen door de temperatuur geleidelijk te verlagen. Dit geldt natuurlijk voor het normale geval, waarbij de oplosbaarheid toeneemt bij verhogen van de temperatuur. Het lijkt mij interessant te vermelden, dat ook het omgekeerde mogelijk is. Ik heb gevonden, dat men polycaprolactaam (Perlon), opgelost in een mengsel van benzeen en phenol, kan fractionneren door de temperatuur geleidelijk te verhogen.

Prof. Desreux voegt hieraan toe:

En plus du cas du Perlon dont la solubilité diminue avec augmentation de la température dans un mélange de benzène et de phénol, nous avons signalé celui de la méthylcellulose.

Rappelons que E. Steurer (Z. physik. Chem. A 190, 1 (1941)) a montré que si le poids moléculaire de ce polymère dans le chloroforme est indépendant de la température (49 000) entre 20 et 30° C, il n'en est plus ainsi lorsque le polymère est dissous dans un solvant associant comme le benzène (183 000 à 20° C—159 000 à 30° C).

Les mêmes auteurs ont montré que les groupes OH résiduels de la cellulose jouaient un rôle important dans ce phénomène d'association.

Il serait intéressant de rechercher le degré d'association et de solvation de la méthylcellulose dans l'eau à différentes températures ainsi que la variation de la solubilité correspondante.

Prof. Dr. J. J. Hermans vraagt:

(a) in vergelijking (9) is α een functie van de volumefracties in de beide coëxistente fasen, en deze zijn op hun beurt weer een functie van de polymerisatiegraad van het polymeer, dat wordt geprecipiteerd. Mag men nu toch α min of meer als een constante beschouwen? In het bijzonder geldt de vraag: wat gebeurt met α als P zeer groot of zeer klein wordt? Blijven de getrokken conclusies onveranderd geldig?

(b) Schulz heeft gelijk, dat de verdeling van één polymeer over de twee fasen des te ongelijker is, naarmate de volumeverhouding φ groter is (zie vergelijking (2)). Maar het is niet zonder meer in te zien, wat deze „efficiëntie van de verdeling” te maken heeft met de „efficiëntie van het fractionneren”. Voor dit laatste zou men moeten vergelijken, wat er met twee polymeren van verschillende polymerisatiegraad gebeurt, d.w.z. men zou bijv. de verhouding $m(P')/m(P)$ moeten vergelijken met de verhouding $m(P+1)/m(P+1)$. Deze verhoudingen zijn beiden afhankelijk van φ , maar hun onderlinge verhouding is onafhankelijk van φ .

Prof. Desreux antwoordt hierop:

(a) La valeur de α (équation 9)) est constante pour un système solvant-précipitant donné (μ constant). Lorsque l'on calcule la distribution d'un polymère de degré P infiniment grand ou infiniment petit, on se place donc des conditions telles que la valeur de α est finie.

En conséquence les valeurs des limites sont toujours valables.

(b) L'équation (2) montre que la distribution d'un P donné entre les deux phases est d'autant plus unilatérale que φ est grand. Pour déterminer l'efficacité du fractionnement, il faut en plus que le pouvoir séparateur entre les différents P soit déterminé. Nous pouvons, reprendre le raisonnement de Schulz³⁾.

Posons $\theta = \frac{m(P')}{m(P)}$ et calculons $\frac{d\theta}{dP}$

$$\theta = \frac{1}{\varphi} \exp(P\varepsilon/RT), \quad \frac{d\theta}{dP} = \frac{\varepsilon}{\varphi RT} \exp(P\varepsilon/RT) \quad (1)$$

Considérons un P moyen $\bar{P}$ pour lequel $\theta = 1$; nous avons

$$\left(\frac{d\theta}{dP}\right)_{\bar{P}} = \frac{\varepsilon}{RT} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{RT}{\bar{P}} \ln \theta \quad (2)$$

D'ou

$$\left(\frac{d\theta}{dP}\right)_{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}} \ln \varphi \quad (3)$$

Donc le pouvoir séparateur diminue quand P augmente et est proportionnel au φ .

Mais le pouvoir séparateur relatif

$$\left(\frac{d\theta}{d \ln \bar{P}}\right)_{\bar{P}} = \ln \varphi$$

est indépendant de P et ne dépend que de $\ln \varphi$.

Dr. J. de Jonge merkt op:

Uit recente metingen van Jenckel zou volgen, dat van eenzelfde polymeer grote moleculen langzamer geadsorbeerd worden dan kleinere. Doch uiteindelijk, in de evenwichtstoestand, wordt meer hoogmoleculair product geadsorbeerd.

Prof. Desreux antwoordt hierop, tevens vraag (b) van Dr. Staverman beantwoordend.

Les expériences signalées par le Dr. de Jonge pourraient évidemment expliquer les résultats contradictoires signalés dans la littérature. Il faudrait cependant s'assurer qu'avec les adsorbants utilisés par les chercheurs d'Uppsala, la vitesse d'adsorption des molécules de poids moléculaires élevés soit suffisante pour observer l'équilibre réel.

- 1) Cragg, L. H. et Hammerschlag, H., Chem. Revs. 39, 79 (1946).
- 2) Brønstedt, J. N., Z. physik. Chem. Bodenstein Festband 379 (1931).
- 3) Schulz, G. V. et Nord, E., J. prakt. Chem. 155, 115 (1940).
- 4) Flory, P., J. Chem. Phys. 10, 51 (1942).
- 5) Huggins, M., J. Phys. Chem. 46, 151 (1942).
- 6) Scott, R. L., J. Chem. Phys. 13, 178 (1945).
- 7) Flory, P., J. Chem. Phys. 12, 425 (1944).
- 8) Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys. 17, 588 (1949).
- 9) Munster, J. Polymer Sci. 5, 333 (1950).
- 10) Morey, D. R. et Tamblin, J. W., J. Phys. Chem. 51, 721 (1947).
- 11) Morey, D. R. et Tamblin, J. W., J. Phys. & Colloid Chem. 50, 12 (1946).
- 12) Kinell, P. O. et Ranby, B. C., Advances in Colloid Sci. 3, 198 (1950).
- 13) Magat, M., J. chim. phys. 46, 344 (1949).
- 14) Oth, A., Bull. soc. chim. Belg. 58, 285 (1949).
- 15) Bischoff, J. et Desreux, V., idem 60, 139 (1951).
- 16) Morey, D. R. et Tamblin, J. Applied Phys. 26, 439 (1945).
- 17) Desreux, V. et Guysen, J. M., Bull. soc. chim. Belg. A paraître 1951.
- 18) Waentig, P. et Pescheck, G., Z. physik. Chem. 93, 529 (1919).
- 19) Desreux, V., Rec. trav. chim. 68, 789 (1949).
- 20) Desreux, V. et Spiegels, M. C., Bull. soc. chim. Belg. 59, 476 (1950).
- 21) Schulz, G. V. et Nord, E., J. prakt. Chem. 155, 115 (1940).
- 22) Stene, S., Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 18 A, No. 18 (1944).
- 23) Craig, L. C., J. Biol. Chem. 155, 519 (1944) et publications suiv.
- 24) Lovell, E. L. et Hilbert, H., J. Am. Chem. Soc. 63, 2070 (1941).
- 25) Craig, L. C. et Harfenist, E. J., J. Am. Chem. Soc. 73, 877 (1951).
- 26) Lundgren et coll., J. Phys. Colloid Chem. 52, No. 1 (1948).
- 27) Brooks, M. C. et Badger, R. M., J. Am. Chem. Soc. 72, 1705 (1950).
- 28) Mark, H. et G. Saito, Monatsh. 68, 237 (1936).
- 29) Claesson, I. et S., Arkiv Kemi Mineral. Geol. à partir de 1944.
- 30) Brooks, M. C. et Badger, R. M., J. Am. Chem. Soc. 72, 4384 (1950).
- 31) Rosenberg, J. L. et Beckmann, C. O., J. Colloid Sci. 3, 483 (1948).
- 32) Fritzmeier, H. et Hermans, J. J., Bull. soc. chim. Belg. 57, 136, 141 (1948).
- 33) Ranby, P. O. et Kinell, B. G., Advances in Colloid Sci. 3, Ultracentrifugal sedimentation, p. 161.
- 34) Claesson, I. et S., Arkiv Mineral. Geol. A 26, No. 24 (1949); Claesson, S., Discussion of the Faraday Soc. No. 7, 321 (1949).
- 35) Bischoff, J. et Desreux, V., Bull. soc. chim. Belg. 60, 137 (1951).
- 36) Mark, H., Trans. N. Y. Acad. Sci. Ser. II, 11, No. 2. Dec. (1948); Analytical chemistry Vol. 20, 104, Febr. (1948).
- 37) Evans, E. P. et Spurlin, H. M., J. Am. Chem. Soc. 72, 4750 (1950).
- 38) Malm, C. J., Ind. Eng. Chem. 42, 730 (1950).
- 39) Doty, P. M. et Mark, H., Ind. Eng. Chem. 38, 682 (1949).

Thermodynamische eigenschappen en structuur

door A. J. Staverman
Kunststoffeninstituut T.N.O., Delft.

541.64 : 536.7

In thermodynamical relations relating to polymers a quantity appears which accounts for molecular interactions.

There is a severe lag both in theoretical insight and experimental knowledge of these interactions and there is no reason to expect quick substantial improvement of this situation. This, however, blocks progress in the entire field of thermodynamics of high polymer systems. The obstacles encountered in the study of molecular interactions generally are expounded in sec. 2. In sec. 3 the difficulties involved in the interpretation of measurements on high polymer systems are explained, whereas in sec. 4 a number of experimental data from the literature is discussed.

1. Inleiding.

Het is de bedoeling van deze voordracht de thermodynamische eigenschappen van polymeren en hun oplossingen in verband te brengen met specifieke eigenschappen der moleculen, in het bijzonder met de *wisselwerking* tussen polymeer-moleculen met elkaar en met de moleculen van het oplos- of zwelmedium. In de voordracht van Prof. Hermans is een grootheid μ opgetreden als een belangrijke parameter voor de beschrijving van thermodynamische eigenschappen van macromoleculaire systemen. Deze grootheid werd daar als door de natuur gegeven geïntroduceerd. Mij is verzocht duidelijk te maken hoe het staat met ons inzicht in het verband tussen deze grootheid μ en de moleculaire structuur van het beschouwde systeem.

In vergelijking met de vorderingen van ons inzicht in de chemische structuur van polymeren, hun molecuul-gewichtsverdeling en de vorm hunner moleculen, is de vooruitgang in het gebied, dat mij ter behandeling is toegewezen, zeer gering en zeer onbevredigend. Niet alleen is er geen sprake van, dat wij grootheden, die de wisselwerking tussen moleculen van polymeren en andere stoffen beschrijven, zouden kunnen voorspellen nu of in een nabije toekomst, maar ook zijn er nog maar zeer weinig fundamentele groot-

heden gemeten en het ziet er ook niet naar uit dat dit spoedig veranderen zal.

Het onbevredigende van deze situatie is vooral, dat de voortgang van onze kennis omtrent de invloed van de vorm en bewegelijkheid der moleculen op de thermodynamische eigenschappen in het algemeen, praktisch geblokkeerd wordt door onze onwetendheid op dit gebied.

Bij thermodynamische eigenschappen denk ik aan oplosbaarheid en zwelbaarheid van polymeren in verschillende vloeistoffen, aan osmotische druk en turbiditeit van oplossingen en ook aan de rekbaarheid van polymeren zowel in gezwollen als ongezwollen toestand. Al deze eigenschappen worden bepaald door verschillen in vrije energie tussen verschillende toestanden.

Bij de beschrijving van de oplosbaarheid en ook van de zwelbaarheid is de ene toestand de verzadigde oplossing, de andere het droge polymeer en het zuivere oplosmiddel, bij de beschrijving van de invloed van rekrachten zijn de twee toestanden de gerekte en de ongerekte toestand en bij de beschrijving van de concentratie-afhankelijkheid van osmotische druk en turbiditeit zijn het twee toestanden met verschillende verdunning.

Om nu het verschil in vrije energie tussen twee toestanden te beschrijven, moet men het verschil in energie en in entropie van deze beide toestanden beschouwen. Voor de entropie-verschillen bestaan er nu fraaie theorieën, bijv. voor de oplos-entropie die van *Flory-Huggins-Guggenheim* (zie voordracht Prof. *Hermans*) en voor de rek-entropie, die van *Kuhn-Mark-Guth* en anderen. Men heeft echter weinig aan deze theorieën, men kan ze niet eens toetsen, als men niet ook de energie weet. Deze energie-bijdragen bevatten nu echter als essentieel element de wisselwerking tussen de moleculen van het polymeer onderling en tussen die van het polymeer en het oplos- of zwel-middel.

Nu is onze kennis omtrent de wisselwerking tussen moleculen reeds in het geval van gewone moleculen kwalitatief heel bevredigend maar in quantitatief opzicht volkomen onvoldoende. Bij macromoleculen, waar nog een paar extra voetangels het onderzoek bemoeilijken is de situatie zeker niet beter.

In § 2 zal een overzicht gegeven worden van de theorie van moleculaire krachten, waarbij zal blijken, waar de vordering van onze kennis hieromtrent op vast zit. In § 3 zullen de experimentele methodes genoemd worden, waarmee men in macromoleculaire systemen gegevens over de moleculaire wisselwerking verkrijgt en in § 4 zal een aantal resultaten van dergelijke experimenten uit de literatuur worden besproken.

2. Theorie der moleculaire krachten.

Aan ons inzicht in het wezen der moleculaire krachten is weinig toegevoegd sinds het symposium over oplosbaarheid voor de Nederlandse Chemische Vereniging in 1938 ¹⁾. De grondslagen worden tegenwoordig behandeld in alle leerboeken ²⁾ terwijl ook de toepassing op polymeren in leerboeken zijn plaats heeft ³⁾. Een recent overzicht geeft ⁴⁾. Ik acht mij daarom gerechtigd deze theorie in sneltreinvaart te laten passeren.

Wij beschrijven dan de moleculaire wisselwerking door middel van moleculaire krachten, die onderverdeeld worden in *polaire krachten* en *niet-polaire krachten*.

De laatste, de niet-polaire, komen voor bij alle moleculen en geven bijna steeds quantitatief de grootste bijdrage. Zij komen tot stand doordat alle moleculen zijn opgebouwd uit positieve kernen, waar omheen negatief geladen electronen „rondlopen”. Daardoor is ieder molecuul omgeven door snel wisselende elektrische velden en wanneer nu moleculen elkaar naderen beïnvloedt het veld van het ene molecuul de electronen-beweging van het andere zodanig, dat er een „kracht” tussen de moleculen resulteert (*dispersiekrachten*).

Veel moleculen zijn bovendien zodanig opgebouwd, dat de verdeling der elektrische lading ook over lange tijd gemiddeld niet symmetrisch is; op sommige atomen is een overschot van negatieve, op andere een overschot van positieve lading aanwezig. Wanneer dergelijke moleculen elkaar naderen oriënteren ze elkaar zodanig, dat de atomen met tegengestelde lading zoveel mogelijk bij elkaar in de buurt komen. De hieruit resulterende moleculaire krachten noemen wij *oriëntatiekrachten*; zij onderscheiden zich van de andere doordat zij van de temperatuur afhangen. Tenslotte zal een molecuul met asymmetrische ladingsverdeling naast oriëntatie-krachten ook *inductie-*

krachten uitoefenen op buur-moleculen en dit ook, wanneer deze buur-moleculen zelf geen asymmetrische ladings-verdeling hebben. Wij merken op, dat in deze typen van „dispersie-krachten”, „oriëntatie-krachten” en „inductie-krachten”, het begrip „dipool-moment” niet voor komt. Inderdaad is het dipool-moment een zeer nuttige grootheid voor het beschrijven van het electrisch veld op grote afstanden van een molecuul met asymmetrische ladings-verdeling, maar op de zeer kleine afstanden die tussen de moleculen in vloeistoffen en vaste stoffen plegen te bestaan is de distributie van de electrische lading over de aan het oppervlak gelegen atomen in het bijzonder van belang. Een molecuul kan een groot dipool-moment hebben, zonder dat er een sterk electrisch veld dicht bij het oppervlak bestaat, terwijl een ander molecuul met een klein dipool-moment wel een dergelijk sterk electrisch veld kan hebben. Dit laatste molecuul zal dan veel sterkere oriëntatie- en inductie-krachten uitoefenen dan het eerste.

Uit ruwe berekeningen volgt, dat de inductie-krachten altijd aanzienlijk kleiner zijn dan de andere bijdragen tot de moleculaire krachten, terwijl de oriëntatie-krachten alleen bij zeer polaire moleculen zoals: H_2O , NH_3 en dergelijke de dispersie-krachten benaderen. Men kan dus de niet-polaire krachten identificeren met de dispersie-krachten en de polaire-krachten met de oriëntatie-krachten. Wij merken nog op, dat de attractie-krachten, die onder de naam „waterstof-bruggen” bekend staan, in dit systeem logisch passen onder het hoofd „oriëntatie-krachten”. Immers er zijn geen aanwijzingen, dat deze krachten meer zijn dan exceptioneel sterke electrostatische krachten.

Zodoende krijgen wij de volgende typen moleculen: moleculen met sterke polaire groepen, zoals OH -groepen en NH_2 -groepen, die sterke oriëntatie-krachten uitoefenen, zwak polaire moleculen met aether-groepen, keton-groepen, ester-groepen en halogeen-atomen en onpolaire of zeer zwak polaire moleculen zoals koolwaterstoffen, tetrachloorkoolstof en dergelijke.

Kwalitatief weten wij nu sinds onheugelijke tijd, dat gelijksoortige moleculen sterke „interactie-krachten” op elkaar uitoefenen, wat dus betekent, dat polaire stoffen onderling en ook onpolaire stoffen onderling, goed met elkaar mengen, doch dat polaire en onpolaire met elkaar slecht mengbaar zijn.

Zeer grote moeilijkheden doen zich voor, wanneer wij proberen deze kwalitatieve uitspraken in een quantitatieve theorie om te zetten. Dit echter, is beslist nodig, wanneer wij in bepaalde gevallen de grootheid μ , waarvan boven sprake was, willen kunnen berekenen.

De meest gebruikelijke poging tot een dergelijke berekening is gegeven in de theorie van *Hildebrand* ⁵⁾, welke opereert met het begrip „cohaesie-energie-dichtheid”. Hieronder verstaan wij de latente verdampingswarmte per cm^3 van een stof. Door toepassing van de theorie van *Hildebrand* op oplossingen van polymeren vindt men dan ³⁾ voor

$$\mu = \frac{1}{z} + \frac{v_0}{RT} (\sqrt{\alpha_0} - \sqrt{\alpha_p})^2 \quad (1)$$

waarin z is het „coördinatie-getal” van het denkbeeldige rooster (zie voordracht Prof. *Hermans*).

v_0 is het molecuulair volume van het oplosmiddel en

α_o en α_p zijn de cohaesie-energie-dichtheden van resp. oplosmiddel en polymeer.

Wanneer (1) quantitatief geheel correct was, zou μ en daarmee dus de vrije energie van het oplossen en zwellen van polymeren berekend kunnen worden bij gegeven α -waarden van polymeren en oplosmiddelen.

Nu worden van dergelijke α -waarden tabellen gegeven door Mark en Tobolsky³⁾ p. 261 en 263, die we ter oriëntatie hier overnemen.

Waarden van E_o/v_o voor verschillende oplosmiddelen a)b).

Solvent	$\sqrt{E_o/v_o}$ (cal/cm ³) ^{1/2}
Linear dimethyl siloxanes (2 to 11 Si aroms)	5.90—4.97
Aliphatic fluorocarbons	5.5—6.2
Aromatic fluorocarbons	7.5—8.2
Neopentane	6.3
n-Pentane	7.00
n-Hexane	7.40
1-Hexane	7.4
Diethyl ether	7.5
1,3 Butadiene	7.6
n-Octane	7.6
Diisobutylene	7.7
Cyclohexane	8.2
p-Cymene	8.1
Furan	8.2
Cyclopentane	8.7
p-Xylene	8.78
Decalin(cis)	8.8
Toluene	8.93
Ethyl bromide	8.95
Benzene	9.15
Styrene	9.20
Ethyl mercaptan	9.25
Chloroform	9.3
Dimethyl sulfide	9.4
Methyl bromide	9.65
1,4 Dioxane	9.95
Acetone	10.0
Methyl formate	10.1
Methylamine	11.2
n-Butanol	11.4
Isopropyl alcohol	11.5
n-Propyl alcohol	11.9
Acetonitrile	12.1
Ethyl alcohol	12.7
Methyl alcohol	14.3
Water	23.4

a) Scott, R. L., Thesis, Princeton University, 1945.

b) Gee, G., Trans. Inst. Rubber Ind. 18, 266 (1943).

Naar elders is uiteengezet⁶⁾ ontbeert (1) in feite iedere theoretische ondergrond. De theorie van Hildebrand is alleen correct voor mengsels van niet-polaire stoffen, terwijl juist de verschillen in polariteit de voornaamste bron van verschillen in oplosbaarheid en zwelbaarheid vormen. Het is echter te begrijpen⁶⁾ dat er een zekere paralleliteit bestaat tussen cohaesie-energie-dichtheid en polariteit en al gaat dus, naar Gee¹⁾ ook aangaf, (1) niet quantitatief op, deze vergelijking geeft toch een maximum in de krommen van zwelbaarheid en oplosbaarheid tegen α , zoals ook experimenteel wordt gevonden. Dit maximum geeft echter geen steun aan (1) of aan de theorie waar (1) op is gebaseerd, maar toont slechts, dat stoffen van ongeveer gelijke polariteit zich beter met elkaar mengen dan stoffen met zeer verschillende polariteit.

Een poging om een theoretisch meer bevredigende uitdrukking op te stellen, juist voor de polaire krach-

Wortel uit cohaesie-energie-dichtheid van polymeren.

Polymer	$\sqrt{E_p/v_p}$
Polyisobutylene	8.05 a
Polyisoprene (natural rubber)	8.35 a
Polybutadiene (emulsion)	8.40 a
Polybutadiene (sodium)	8.60 a
Butadiene-styrene copolymers	
85 % butadiene, 15 % styrene	8.50 a
75 % butadiene, 25 % styrene	8.55 a
60 % butadiene, 40 % styrene	8.67 a
Polystyrene	9.1 a
Neoprene G.N.	9.2 a
Butadiene-vinylpyridine 75—25	9.35 a
Butadiene-acrylonitrile 75—25	9.5 a
Butadiene-acrylonitrile	9.6 a
Natural rubber	7.92 b
Butadiene-styrene 75—25	8.09 b
Neoprene G.N.	8.18 b
Thiokol F.A.	9.38 b
Butadiene-acrylonitrile 75—25	9.38 b
Polyethylene	7.87 c
Styrene-divinylbenzene	8.50 d
Polyvinyl chloride	9.48 e

a) Scott, R. L., Thesis, Princeton University, 1945.

b) Gee, G., Trans. Inst. Rubber Ind. 18, 266 (1943).

c) Richards, R. B., Trans. Faraday Soc. 42, 20 (1946).

d) Boyer, R. F. and Spencer, R. S., in High Polymer Physics, Paper 5, Part III, Remsen Press, New York, 1948.

e) Doty, P. and Zable, H. S., J. Polymer Sci. 1, 90 (1946).

ten⁸⁾, kan nog niet quantitatief worden getoetst, wegens het ontbreken van voldoende gegevens. Volgens deze beschouwing moet de polariteit van een molecuul door minstens twee grootheden worden gekarakteriseerd, de activiteit van de positieve lading en de activiteit van de negatieve lading. Van een polair molecuul kan of alleen de negatieve lading actief zijn, d.w.z. geconcentreerd aan het oppervlak (esters, ketonen, aethers, pyridine) of alleen de positieve lading (chloroform, BF_3) of beide (alcoholen, aminen).

Qualitatief kan men met deze opvattingen veel verschijnselen verklaren, o.a. het optreden van warmte-ontwikkeling bij het mengen, dat in de theorie van Hildebrand helemaal niet voorkomt doch het verkrijgen van voldoende quantitatieve gegevens wordt bemoeilijkt doordat er meer getallen nodig zijn per molecuulsoort dan alleen de cohaesie-energie-dichtheid.

3. Interpretatie van experimentele gegevens.

Een nauwlettende beschouwing van de experimentele gegevens, die de basis moeten leveren voor de berekening der moleculaire interactie-constanten leert, waarom onze kennis hieromtrent zo langzaam vordert.

Voor gewone moleculen komen als experimentele gegevens in aanmerking: oplosbaarheid, mengbaarheid of wat op hetzelfde neerkomt: dampspanning, osmotische druk, vriespunt of kookpunt van mengsels. Deze methodes komen voor macromoleculen ook in aanmerking, waarbij doordat de moleculen zo groot zijn de osmotische druk sterke voorkeur krijgt boven kook- en vriespunten, terwijl hierbij ook nog zwelbaarheid en ook zwelbaarheid onder rek genoemd kunnen worden.

Nu geven al deze methodes informatie over de vrije energie van het mengen. Wil men hierin de energie en de entropie scheiden, dan kan men of de metingen van de vrije energie bij verschillende tempera-

tuur uitvoeren en dan de entropie berekenen volgens

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

of naast de vrije energie de totale energie direct langs calorimetrische weg bepalen.

Beide methodes hebben bezwaren. Het meten van de temperatuur-afhankelijkheid van grootheden vereist een grote nauwkeurigheid doordat het gaat om de kleine verschillen tussen de veelal weinig uiteenlopende temperaturen, die in aanmerking komen. Calorimetrie is nooit bijzonder eenvoudig en bij polymeren doen zich nog extra moeilijkheden voor door de geringe diffusiesnelheid van de moleculen.

Veel ernstiger is echter het probleem van de interpretatie van de gevonden waarden voor energie en entropie, ook al waren ze nog zo nauwkeurig meetbaar.

Een voorbeeld uit de praktijk van mengsels van gewone moleculen maakt dit duidelijk: de beperkte mengbaarheid van water en chlooralkanen is uiteraard het gevolg van de geringe wisselwerkingsenergie tussen de moleculen van deze stoffen. Meet men echter de temperatuurafhankelijkheid van de oplosbaarheid van chloroform of verschillende chlooraethanen in water⁹⁾ dan vindt men een vermindering van de oplosbaarheid met toenemende temperatuur, eventueel een minimum, wat betekent, dat de energie van het mengen positief is (warmte-ontwikkeling) of ten hoogste nul. Kennelijk ontwijkt het mengsel de toestand van hoge inwendige energie die zou ontstaan wanneer alle moleculen naar willekeur door elkaar heen zouden bewegen en zoekt het een bijzondere configuratie op met lagere energie maar ook met lagere entropie, hydraatvorming zou men dit kunnen noemen. Men mag nu toch nog wel zeggen, dat de geringe wisselwerkingsenergie tussen de moleculen van verschillende soort de oorzaak is van de beperkte mengbaarheid, want tenslotte veroorzaakt deze het verschijnsel van de „hydraatvorming”. Maar de gemeten meng-energie is nu helemaal geen maat meer voor deze wisselwerkingsenergie en tenslotte willen wij die laatste weten.

Dit verschijnsel nu van het ontwijken van een toestand met hoge inwendige energie en vrije verdeling (random distributie) der moleculen en het in plaats daarvan vluchten naar een onwaarschijnlijke toestand met lage energie, is heel algemeen. Bij polymeer-oplossingen is het nog erger dan bij gewone oplossingen, doordat de eerste nog meer uitwijk-mogelijkheden hebben: de polymeer moleculen kronkelen in een slecht oplosmiddel in elkaar, wat ten koste van de entropie gaat maar waarmee ze energie winnen.

Schematisch ziet de situatie er als volgt uit

Toestand I	$\frac{\Delta U_{I II}}{\Delta S_{I II}}$	Toestand II	$\frac{\Delta U_{II III}}{\Delta S_{II III}}$	Toestand III
Gescheiden componenten elk met vrije verdeling		Mengsel van componenten met vrije verdeling		Mengsel met „bijzondere” verdeling

Toestand II is een hypothetische toestand, het systeem gaat direct naar III. Gemeten kan worden $\Delta U_{I III}$ en $\Delta S_{I III}$.

De theorie over de entropie betreft $\Delta S_{I II}$ en kan dus in feite niet getoetst worden. De theorie over de energie betreft eveneens de onmeetbare grootheid

$\Delta U_{I II}$. Een theorie over de energie-verschillen tussen mengsels van systematisch gevarieerde chemische samenstelling kan echter nog enigszins getoetst worden door gebruik te maken van de niet al te onredelijke veronderstellingen:

- dat $\Delta S_{I II}$ voor verschillende mengsels wel gelijk zal zijn, dus niet gevoelig voor de structuur der moleculen.
- dat $\Delta U_{II III}$ en $\Delta S_{II III}$ elkaar ongeveer compenseren, d.w.z. dat de verschillen in vrije energie tussen II en III veel kleiner zijn dan die in U en TS. Uiteraard moet de vrije energie van III kleiner zijn dan die van II, anders zou het systeem niet in III overgaan, maar het is toch wel in te zien¹⁰⁾, dat een compensatie als hier bedoeld moet bestaan.

Verrassenderwijs komt dit er dus op neer, dat een theorie van meng-energieën beter getoetst kan worden door metingen van de vrije energie dan door metingen van de mengwarmte. Dit is tenminste zo voor gewone moleculen, waarbij we voor $\Delta S_{I II}$ de ideale meng-entropie veronderstellen en waarbij we van $\Delta S_{I III}$, de entropie van het „hydraat” niets weten. Bij oplossingen van macromoleculen is echter enerzijds $\Delta S_{I II}$ de nog ter toetsing staande meng-entropie van Flory-Huggins, terwijl daar $\Delta S_{II III}$, de entropie van de kluwen-vorming, mogelijk te berekenen zou kunnen zijn op een wijze soortgelijk als de berekening van Flory en Huggins. Hier ligt een fraaie opgave voor de theoretici. Wanneer deze oplosbaar zou blijken, zou de theorie getoetst kunnen worden door meting van verdunnings-warmten en vrije energieën aan dezelfde polymeer-oplossingen. Wat hier gezegd is over het oplossen geldt in gelijke mate voor het zwellen, behalve dat de theorie van het zwellen enigszins ingewikkelder is dan die van het oplossen.

4. Discussie van experimentele gegevens.

In het licht van het bovenstaande zal het duidelijk zijn, dat kwantitatieve gegevens over de interactie van macromoleculen en moleculen van het oplosmiddel schaars zijn. Qualitatieve, vergelijkende gegevens zijn er echter tamelijk veel. Voor overzichten verwijzen wij behalve naar Mark en Tobolsky³⁾ in het bijzonder ook naar Gee¹¹⁾ (zie ook⁴⁾).

De grootste moeilijkheden blijkt wel het calorimetrische meten van oplos-warmten van polymeren op te leveren, zozeer dat Gee, nadat hij met Treloar¹²⁾ van het systeem benzeen-rubber zowel de vrije als de totale energie gemeten heeft, later¹³⁾ de voorkeur geeft aan het gebruik van modelstoffen bij de calorimetrische bepalingen, vanwege de moeilijkheden met polymeren.

Het meten van zwellings is experimenteel wel de gemakkelijkste en praktisch de belangrijkste methode om de wisselwerking tussen polymeren en vloeistoffen te karakteriseren. Er zijn dan ook vrij veel metingen van zwelgraden gedaan, waarbij als de belangrijkste onderzoekers genoemd moeten worden Gee¹⁴⁾ ¹⁵⁾, Salomon¹⁶⁾ ¹⁷⁾ en Doty¹⁸⁾.

In het algemeen moet gezegd worden, dat reeds de kwalitatieve verschillen niet te verklaren zijn met een één dimensionale schaal van cohesie-energie-dichtheden (zie speciaal¹³⁾ ¹⁶⁾ ¹⁷⁾), al kan men er een heel ruw overzicht mede krijgen¹⁹⁾. Speciaal de extra wisselwerking tussen halogeniden en esters, die in voorkomende gevallen tot positieve oplos-warmten kan voeren en die volgens de meer-dimensionele

karakterisering van § 2 verwacht moet worden, blijkt onmiskenbaar.

Ter illustratie van het experimentele materiaal geven wij een tabel, die *Mark en Tobolsky*³⁾ uit de literatuur bijeen gebracht hebben.

μ -waarden voor combinaties polymeer-oplosmiddel.

Component	μ	Temp. °C
Cellulose acetate-trichloroethane	-1.8	24.4 a
Cellulose nitrate-acetone	0.19	20 a
Cellulose nitrate-acetone	0.26	22 a
Cellulose nitrate-acetone	0.30	27 a
Cellulose nitrate-cyclohexanone	0.15	25 a
Guttapercha-benzene	0.52	25 a
Guttapercha-carbon tetrachloride	0.28	27 a
Polydichlorostyrene-butanone	0.50	27 a
Polyisobutylene-benzene	0.50	27 b
Polyisobutylene-cyclohexane	0.44	27 b
Polyvinylchloride-butyl acetate	0.40	53 c
Polyvinylchloride-butyl acetate	0.41	76 c
Polyvinylchloride-acetone	0.63	27
Polyvinylchloride-acetone	0.60	53 c
Polyvinylchloride-benzene	0.77	76 c
Polyvinylchloride-diethyl ether	2.6	53 c
Polyvinylchloride-diethyl ether	2.8	76 c
Rubber-benzene	0.44	25 a
Rubber-benzene-10 % methanol	0.26	25 a
Rubber-benzene 15 % methanol	0.50	25 a
Rubber-carbon disulfide	0.49	25 a
Polystyrene-benzene	0.20	24 a
Polystyrene-butanone	0.48	5 a
Polystyrene-ethyl laurate	0.47	25 a
Polystyrene-isoamyl laurate	0.91	25 a
Polystyrene-toluene	0.44	27 a
Polyvinyl acetate-acetone	0.44	27 c
Polyvinyl chloride-triethyl phosphate	-0.76	53 c
Polyvinyl chloride-triethyl phosphate	-0.65	76 c
Polyvinyl chloride-dibutyl phthalate	-0.04	53 c
Polyvinyl chloride-dibutyl phthalate	-0.01	76 c
Rubber-carbon tetrachloride	0.28	15-20 a
Rubber-chloroform	0.37	15-20 a
Rubber-cumene	0.38	15-20 a
Rubber-cyclohexane	0.33	6 a
Rubber-ether	0.51	15-20 a
Rubber-light petroleum	0.43	25 a
Rubber-tetra-chloro-ethane	0.36	15-20 a
Rubber toluene	0.43	27 a

a) *Huggins, M. L.*, Ann. N.Y. Acad. Sci. 44, 431 (1943).

b) *Flory, P. J.*, J. Am. Chem. Soc. 65, 3772 (1943).

c) *Doty, P. M.* and *Zable, H. S.*, J. Polymer Sci. 1, 90 (1946).

Ik wil tot slot de aandacht vestigen op een probleem uit het hier behandelde gebied, dat zeer groot technisch belang heeft: dat is het probleem van de oplosbaarheid van poly-acrylonitril. Zoals Dr. *Bredée* ook nog wel in zijn voordracht zal vermelden, staat en valt de verwerking van poly-acrylonitril met de beschikbaarheid van een goed oplosmiddel. Lange tijd leek het alsof er geen enkel geschikt oplosmiddel bestond totdat er in 1946 hele reeksen geëtrooierd werden door *Dupont*²⁰⁾, waarbij overigens van Duitse zijde²¹⁾ op prioriteit van de uitvinding aanspraak wordt gemaakt.

Op het eerste gezicht lijkt er nu van de theoretische kant gezien aan deze lijst oplosmiddelen geen touw vast te knopen. Technisch het belangrijkste schijnt nog steeds te zijn dimethylformamide, maar verder worden genoemd: dimethyl-sulfon, cyclische sulfonen, sulfoxy-verbindingen en sulfonzure esters, vooral 5-ringen, waaronder ook met aether- en imine-bruggen in de ring, cyclische ketonen en cyclische anhydriden indien het molecuul klein is, dicyaan-diamide,

$\text{CH}_2(\text{CN})_2$, $\text{CH}_2(\text{SCN})_2$ en in het algemeen di-cyaan-verbindingen.

Mede op grond van de reeds eerder genoemde resultaten van *Salomon*¹⁷⁾ meen ik, dat het polyacrylonitril beschouwd moet worden als een stof met sterk positieve oppervlakte lading in de moleculen. De nitril-groep is, veel sterker nog dan de halogeen-atomen, een groep die, zeer sterk electronen aantrekt doch zelf ook vrij grote afmetingen heeft. Daardoor wordt de negatieve lading betrekkelijk weinig geëxposeerd maar de kleine CH-groep, waaraan de nitril-groep gebonden is, wordt sterk positief geladen. De stof zal dus goed oplossen in een stof met actieve negatieve lading. In het algemeen dragen zuurstof en stikstof-atomen een negatieve lading en deze zal des te „actiever” zijn naarmate hij groter is (door ophoping van electronen-afstotende groepen) en naarmate hij gemakkelijker bereikbaar is²²⁾. De gemakkelijke bereikbaarheid wordt nu blijkbaar in het bijzonder gerealiseerd in ringvormige moleculen en in kleine moleculen. Verder mag het molecuul geen OH-, NH- of NH_2 -groepen bevatten, want dan kan de positieve lading in het acrylonitril niet meer concurreren tegen het positieve, waterstof-brugvormende, waterstof-atoom. Zo begrijpen wij, waarom het formamide gemethyleerd (en niet bijv. geäthyleerd) moet zijn en waarom juist het kleine formamide-molecuul zo goed voldoet.

Zeker behoeft dit interessante probleem nog veel onderzoek vóór wij van een volledig begrip mogen spreken. Het bovenstaande moet beschouwd worden als een speelse koorddans boven de afgrond van onze onwetendheid.

Discussie:

Prof. *Ketelaar* opent de discussie met de volgende opmerkingen:

1. Het is noodzakelijk wel te bedenken, dat lang niet algemeen de mengwarmte of de cohesie-energie van een mengsel geschreven mag worden als de som van termen, die betrekking hebben op de wisselwerking tussen de paren deeltjes. In het bijzonder is dit niet toegestaan bij vloeistoffen, zoals water en alcoholen, waar blijkens de pseudo-kristallijne structuur, long-range ordening is. De wisselwerking van de deeltjes i en j is dan niet langer alleen een functie van de afstand r_{ij} , maar ook van de posities van de andere moleculen. Deze kwestie staat nog naast de vraag of er een „random”-distributie is. Meestentijds wordt in de theorie van de vloeistof gemakshalve wel de afhankelijkheid van r_{ij} alleen aangenomen en voor weinig polaire vloeistoffen zal dit ook wel juist zijn.
2. Een oorzaak van positieve mengwarmte bij mengsels met water e.d. is ook de contractie. Bij grote inwendige drukken vertegenwoordigt deze een belangrijke energie. Het lijkt mogelijk, dat dit een rol speelt bij de chlooralkanen e.d. juist bij kleine concentraties.
3. Is de plaats van de positieve ladingsplek in de chlooralkanen het koolstofatoom of het waterstofatoom?
4. Bij het oplossen van een zeer kleine hoeveelheid B in A is er geen belangrijke verandering in de entropie afhankelijk van het feit of B al dan niet met A een complex AB vormt. De molenbreuk van het complex AB is namelijk gelijk aan dat van B zonder reactie. Dit is anders bij hogere concentraties, zoals bij een onderste kritisch mengpunt; dan immers wordt de wijziging in het aantal deeltjes A van belang.

Dr. G. *Salomon* vraagt:

Is het wel doelmatig, zoveel waarde te hechten aan de μ -waarde? Technologisch interessant zijn juist gevallen, waar de μ -waarde inconstant wordt.

Duitse onderzoekers hebben bijvoorbeeld kunnen aantonen, dat gunstige werking van een weekmaker bij lage temperaturen verband houdt met het ontstaan van complexen tussen weekmaker en polymeer, terwijl Amerikaanse onderzoekers tevergeefs

gezocht hebben naar een verklaring van deze „koude-stabiliteit” m.b.v. μ -waarden.

Een ander voorbeeld is het „uitzweten” van weekmakers, dit zou men experimenteel kunnen bestuderen m.b.v. het verband tussen druk en zwelling. Is daar uit de μ -waarde iets over te voorspellen?

Prof. Dr. J. J. Hermans vraagt:

In aansluiting aan de opmerking van Dr. Salomon wil ik er op wijzen, dat de mengwarmte soms negatief is (warmte ontwikkeld bij het mengen) wanneer de polymeer-concentratie zeer hoog is, maar dat ze bij verder verdunnen positief wordt. Zou het niet mogelijk zijn om de Flory-Huggins beschrijving toe te passen op dit tweede gedeelte van het mengproces, waar de specifieke wisselwerking reeds is verzadigd?

Dr. A. J. Staverman maakt in antwoord op de gestelde vragen allereerst de opmerking, dat de wijze van benaderen door pogingen om de waarde van μ van een mengsel te beschrijven met behulp van grootheden karakteristiek voor elk der afzonderlijke componenten, al terstond een vrij grote beperking oplegt aan de bereikbare exactheid van het resultaat. Immers deze beschouwing gaat in principe uit van een volkomen wanorde, waarin de optredende orde — waaronder men alle specifieke interacties kan rekenen, ook zodanige, die tot lange afstand orde voeren — als storing wordt ingevoerd.

Nu is het welbekend, dat in gassen het uitgaan van volkomen wanorde met de orde als storing een in wezen correcte benaderingsmethode is, terwijl in kristallen de omgekeerde beschrijving correct kan zijn, doch in vloeistoffen en andere amorphe systemen, zoals polymeren, is het wel zeker, dat geen van beide ooit tot exacte resultaten kan voeren. De praktijk wil echter verder en daarom lijkt het me toch wel nuttig om de werking van verschillende factoren semi-quantitatief in een ruwe benadering te vatten en als zodanig geloof ik, dat de gegeven benaderingsmethode meer perspectief biedt dan enige andere. Het is echter heel goed, dat speciaal Prof. Ketelaar eraan herinnerd heeft, dat deze manier van doen heel gevaarlijk is en niet te vergelijken met bijv. de benadering van de beschrijving van het gedrag van een gas door opeenvolgende viriaal-

coëfficiënten, die in principe tot exacte uitkomsten kan voeren.

Het is dus juist, dat er bij water en alcoholen principieel meer komt kijken, maar ik zie niet hoe dat in onze benadering ingepast zou kunnen worden en ik zie ook geen andere methode, waarbij dit wel zou kunnen. Juist het water is nu echter een vloeistof, die we om praktische redenen wel moeten beschouwen en kwalitatief geeft mijn beschouwing dan toch enig begrip voor zijn werking.

Met Prof. Ketelaar's opmerking over de invloed van de contractie ben ik het geheel eens. Slechts merk ik op dat contractie zowel veroorzaakt kan worden door extra sterke wisselwerking — die mijn beschouwingswijze dus bevat — als ook door bijzonder goed passen van de moleculen, hetgeen als een specifieke interactie buiten mijn benadering valt.

Als plaats van de positieve lading moet men beschouwen het zwaartepunt van alle positieve ladingen in de omgeving en hierin zit nogal wat willekeur, omdat men die omgeving nog vrij willekeurig kan begrenzen. Ik ben het echter wel met Prof. Ketelaar eens, al zou ik mijn mening niet met een bewijs kunnen steunen, dat de krachtlijnen op omstreeks 1 Å van het molecuul — en daar gaat het om — in de buurt van de desbetreffende C—H-binding wel zullen convergeren in een punt, dat dichter bij het centrum van het H-atoom dan van het C-atoom ligt.

Wat betreft de entropie van het mengen, is inderdaad de „mengterm” bij zeer hoge verdunning onafhankelijk van eventuele specifieke interacties.

De vraag van Dr. Salomon is hierboven al grotendeels beantwoord. Formeel is de grootheid μ een bijdrage tot de vrije energie en kan men dus iedere wisselwerking, specifiek of niet, in deze grootheid verantwoorden. Wanneer μ dan sterk blijkt af te hangen van de temperatuur respectievelijk de druk betekent dat, dat de interactie met een grote entropie-vermindering resp. volume-vermindering gepaard gaat. De verantwoording van deze effecten bij een poging μ te voorspellen, zou mij verder voeren dan ik ik mijn voordracht ben gegaan.

Ik zou de enigszins retorische vraag van Prof. Hermans bevestigend willen beantwoorden; inderdaad zijn kwalitatieve beschouwingen over de waarde van μ vermoedelijk nuttiger voor de beschrijving van verdunningswarmten dan van oploswarmten.

- 1) Symposium: „Oplossingen en Oplosbaarheid”, Chem. Weekblad 1938.
- 2) Glasstone, S., Textbook of Physical Chemistry N.Y. 1946, p. 298 e.v.
- 3) Mark, H. en Tobolsky, A. V., Physical Chemistry of High Polymeric Systems, N.Y. 1950, chap. IV, ook chap. VIII C en D (ook 1e ed. Mark '40).
- 4) Staverman, A. J., Chap. 2 in Adhesion and Adhesives, N.Y. 1951.
- 5) Hildebrand, J. H., Solubility of Non-electrolytes, N.Y. 1936.
- 6) Staverman, A. J., Bull. soc. chim. Belge 57, 177 (1948).
- 7) Gee, G., J. Chem. Soc. 1947, 280; Quart. Revs. 1, 265 (1947).
- 8) Staverman, A. J., Physica 4, 1141 (1937).
- 9) Arkel, A. E. van en Vles, S. E., Rec. trav. chim. 55, 407 (1936); Staverman, A. J., Diss. Leiden 1938.
- 10) Guggenheim, E. A., Proc. Roy. Soc. A 183, 213 (1944).

- 11) Gee, G., Advances in Colloid Science, Vol. II, N.Y. 1946, p. 145—176.
- 12) Gee, G. en Treloar, L. R. G., Trans. Faraday Soc. 38, 147 (1942).
- 13) Ferry, Miss J., Gee, G. en Treloar, L. R. G., Trans. Faraday Soc. 41, 340 (1945).
- 14) Gee, G., Trans. Faraday Soc. 38, 418 (1942).
- 15) Gee, G., Trans. Faraday Soc. 42 B, 33 (1946) (zie ook discussie aldaar, p. 44—50).
- 16) Salomon, G. en Amerongen, G. J. van, J. Polymer Sci. 2, 355 (1946).
- 17) Salomon, G., J. Polymer Sci. 3, 173 (1948).
- 18) Doty, P. M. en Zable, Helen S., J. Polymer Sci. 1, 97 (1946).
- 19) Magat, M., J. chim. phys. 46, 344 (1949).
- 20) U.S.P. 2.404.715 tot 2.404.728 (1946).
- 21) Rein, H., Angew. Chem. 60, 159 (1948); 61, 241 (1949).
- 22) Staverman, A. J., Rec. trav. chim. 60, 827 (1941).

Mechanische eigenschappen en chemische structuur

door J. Heyboer

541.68

Kunststoffeninstituut T.N.O., Delft.

Some aspects of the relation between mechanical properties and chemical structure for linear macromolecules are discussed. Firstly some methods of mechanical characterisation of materials are mentioned. The chemical properties are described in terms of intermolecular cohesion, internal chain flexibility, bulky side groups, orientation and crystallisation. The effect on mechanical properties of each of these chemical features is illustrated.

Inhoud.

1. Inleiding.
2. Mechanische karakterisering.
 - 2.1 Kleine vervormingen.
 - 2.2 Grote vervormingen.
 - 2.3 Breukverschijnselen.
3. Chemische karakterisering.
4. Effecten van structuurvariëaties op mechanische eigenschappen.
 - 4.1 Cohesie-energie.
 - 4.2 Inwendige ketenbeweeglijkheid.
 - 4.3 Grote zijgroepen.

4.4 Orientatie.

4.5 Kristallisatie.

5. Slotbeschouwing.

1. Inleiding.

De macromoleculaire stoffen danken hun praktische toepassing in de meeste gevallen aan hun bijzondere mechanische eigenschappen; het is dus duidelijk van welk een grote betekenis een inzicht in het verband tussen chemische structuur en mechanische eigenschappen geacht moet worden. Het aantal gegevens, dat de literatuur van de laatste twee decennia hierover verschaft, is overweldigend. Bij nadere beschouwing is het echter opvallend hoe weinig fundamentele metingen er aan wel-omschreven materialen verricht zijn. De moeilijkheden liggen op twee gebieden, bij de meting en bij het proefstuk.

De meetresultaten zijn bij macromoleculaire stoffen in bijzonder sterke mate afhankelijk van de proefomstandigheden; vooral de snelheid, waarmee een proef uitgevoerd wordt, is van essentiële betekenis. Verder is het geenszins eenvoudig om een polymeer reproduceerbaar te bereiden, bijv. kan de temperatuur bij de vormgeving belangrijker zijn voor de mechanische eigenschappen van het eindproduct dan subtiele chemische variaties in het uitgangsmateriaal. Verwijdering van laag-moleculaire verontreinigingen is uiterst moeilijk. De grote variatie in meetmethodes voor analoge eigenschappen is een sterke belemmering voor de onderlinge vergelijking van meetresultaten van verschillende onderzoekers.

In deze voordracht zullen eerst enige gebruikelijke methodes om mechanische eigenschappen te beschrijven vermeld worden. Omdat we ons voornamelijk bezig zullen houden met hardere materialen, blijft zuivere vloeï hierbij buiten beschouwing. Vervolgens zal enige aandacht gewijd worden aan de wijze waarop men chemische structuren het beste kan beschrijven, indien men verband zoekt met mechanische eigenschappen. Tenslotte wordt het effect van moleculaire cohesie, ketenbeweeglijkheid, grote zijgroepen, oriëntatie en kristallisatie aan enige voorbeelden toegelicht. Het zwaartepunt zal hierbij vallen op de plastieken; voor rubbers geeft Salomon¹⁾ een recent overzicht.

Naar volledigheid wordt allerm minst gestreefd. Een uitvoerig overzicht, waarin het probleem fundamenteel wordt benaderd, geeft Alfrey²⁾. Voor kortere samenvattingen zij verwezen naar van Amerongen³⁾, Schmidt en Marlies⁴⁾ (geven veel experimentele cijfers) Haward⁵⁾ en Boyer en Spencer⁶⁾ (speciaal tweede-orde overgang).

2. Mechanische karakterisering⁷⁾.

We kunnen hier onderscheiden tussen

1. Kleine vervormingen.
2. Grote vervormingen (zonder breuk).
3. Breukverschijnselen.

Deze drie stadia der deformatie hebben elk hun eigen fysisch-mechanische constanten, waardoor zij beschreven worden.

2.1 Kleine vervormingen.

Vervormingen zijn klein, indien de spanning evenredig is met de vervorming; men spreekt ook wel van lineair gedrag (Leaderman). De laatste tijd is de

dynamische keuring, waarbij het materiaal aan een periodieke deformatie onderworpen wordt, zeer in zwang gekomen (zie bijv. ⁸⁾, ⁹⁾, ¹⁰⁾); deze is speciaal geschikt voor kleine deformaties. Ze levert inlichtingen over de mechanische eigenschappen in tijdsgebieden van de grootte-orde van de toegepaste trillingstijd. Men kan echter naar langere tijd extrapoleren door bij hogere temperaturen te meten. Als meetresultaat verkrijgt men de elasticiteitsmodulus E en de damping als functie van de frequentie ν . De damping is maximaal, waar de elasticiteitsmodulus het sterkst varieert; we zullen ons hier verder tot de elasticiteitsmodulus beperken.

Een materiaal is, afgezien van zuivere vloeï, voor kleine vervormingen volledig omschreven indien men E kent als functie van ν en de temperatuur T .

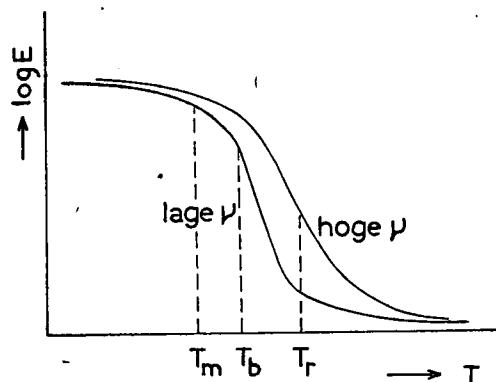


Fig. 1. Schematisch verband tussen de elasticiteitsmodulus E en de temperatuur T voor amorphe macromoleculaire stoffen. T_m = verstarringstemperatuur. T_b = broosheidstemperatuur. T_r = temperatuur, waarbij de stootelasticiteit minimaal is.

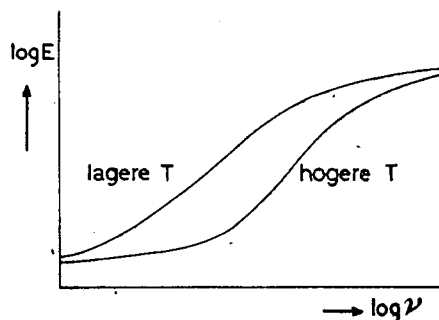


Fig. 2. Schematisch verband tussen de elasticiteitsmodulus E en de frequentie ν .

In het algemeen verloopt voor lineaire amorphe macromoleculen de elasticiteitsmodulus met de temperatuur volgens fig. 1, met de frequentie van de deformatie volgens fig. 2. Men kan ook het verband tussen E , ν en T weergeven in een driedimensionale figuur. Van een butadien-acrylonitril copolymeer waren zoveel gegevens bekend, dat dit door Nolle⁸⁾ met een redelijke benadering kon geschieden: zie fig. 3. (In de figuur is aangegeven de elasticiteitsmodulus gemeten bij sinusvormige deformatie; ze is berekend uit het deel der kracht, dat in phase is met de vervorming).

Nog fraaier kan men een materiaal omschrijven met zijn relaxatiespectrum (zie voor een eenvoudige toelichting Ter Haar¹¹⁾ en Kühn¹²⁾); het zou te ver voeren, om dit hier te bespreken. Echter dient opgemerkt, dat de nauwkeurigheid waarmee men een relaxatiespectrum uit de experimentele gegevens bepalen kan, zo gering is, dat voorsnog aan relaxatie-

spectra als karakteriseringsmiddel van een stof slechts voornamelijk theoretische waarde toegekend moet worden.

Het belangrijkste gegeven uit het verband tussen E , T en ν is het temperatuurgebied, waarin E sterk daalt bij lage frequenties (van de orde van bijv. 0,1

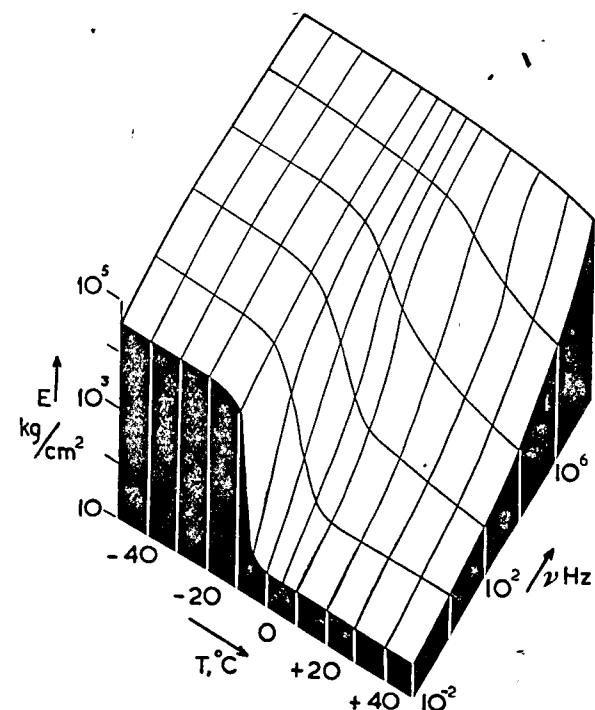


Fig. 3. Verband tussen elasticiteitsmodulus E , temperatuur T en frequentie ν voor een butadieen-acrylonitril copolymeer volgens Nolle⁸⁾.

Hertz). Dit is het *verwekings-* of *verstarringsgebied*. Hierboven gedraagt zich een amorf macromoleculaire stof, opgebouwd uit lineaire ketens, als een zachte rubber, beneden dit gebied als een harde plastic.

Tal van technologische metingen zijn in gebruik, die de ligging van dit gebied ongeveer vaststellen; deze bepalen elk slechts één punt uit het E , T , ν -verband.

- De „heat-distortion”-temperatuur (A.S.T.M.-test); dit is de temperatuur, waarbij een staaf, aan de uiteinden ondersteund en in het midden belast tot een bepaalde spanning, over een zekere afstand doorgebogen is.
- De „Martens”-temperatuur; het Duitse equivalent voor de „heat-distortion” temperatuur; hierbij is de staaf aan één eind ingeklemd en wordt aan het andere eind belast.
- De „Vicat”-temperatuur; dit is de temperatuur waarbij een naald onder belasting een zekere afstand in het materiaal gedrongen is.
- De *brosheidstemperatuur* („brittle-point”) T_b (A.S.T.M.-test); dit is de hoogste temperatuur, waarbij een dunne strip van het materiaal, snel gebogen, juist breekt.

Een fundamentele grootheid is de *verstarringstemperatuur* T_m (second order transition temperature⁶⁾, Einfriertemperatur¹³⁾). Deze wordt meestal bepaald uit de variatie van het volume met de temperatuur (zie fig. 4); de knik in de kromme geeft de ligging van T_m aan. Bij T_m wordt de micro-Brownse be-

weging van ketendelen mogelijk. Ook deze temperatuur is afhankelijk van de snelheid, waarmee de proef verricht wordt¹⁴⁾; volgens Spencer en Boyer¹⁵⁾,¹⁶⁾ zou voor polystyreen de knik in de kromme bij zeer langzame verwarming zelfs verdwijnen. Bij opwarm-

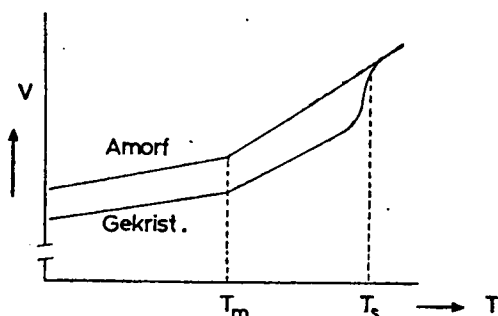


Fig. 4. Schematisch verband tussen het volume V en de temperatuur T voor amorf en gekristalliseerde macromoleculaire stoffen.
 T_m = verstarringstemperatuur, T_s = smeltpunt.

snelheden van de gebruikelijke orde van grootte (1°C per minuut) zijn deze variaties echter zo gering, dat T_m een behoorlijk gedefinieerde waarde heeft.

De verstarringstemperatuur T_m ligt lager dan de brosheidstemperatuur T_b ; zie fig. 1.

Voor kristalliserende stoffen vallen T_m en T_b niet in het gebied van de snelle daling van E . In dit geval neemt E geleidelijk af om daarna in het gebied van het smeltpunt T_s der kristallieten sterk te dalen.

Behalve het volume, kan men ook andere grootheden tegen de temperatuur uitzetten, bijv. de brekingsindex¹⁷⁾, de soortelijke warmte⁶⁾, de diëlectriciteitsconstante (zie bijv. ¹⁸⁾), de kernmagnetische resonantie¹⁹⁾. Deze leveren alle overgangstemperaturen. We zullen ons hier beperken tot de vermelding van een tweetal mechanische metingen, n.l. de spanningsvariatie bij constante lengte en de stootelasticiteit.

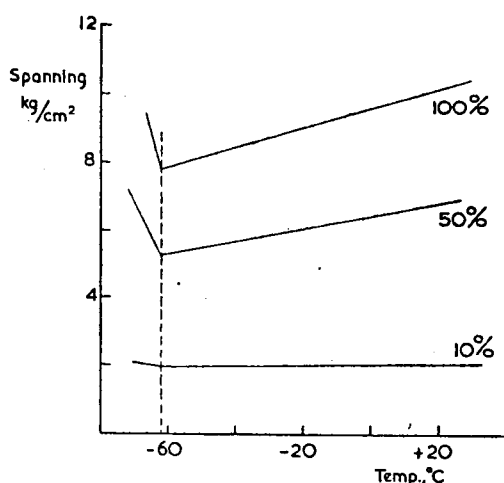


Fig. 5. Verloop van de spanning bij temperatuursdaling voor natuurrubber volgens Witte en Anthony²⁰⁾ (constante lengte; de rek is aangegeven).

Van de *spanningsvariatie* bij constante lengte levert het onderzoek van Witte en Anthony²⁰⁾ aan verschillende rubbers een recent voorbeeld. Zij vonden voor natuurlijke rubbers volgens de spanningsmethode en volgens de dilatometrische methode hetzelfde overgangspunt. Grote spanningen veranderen

het overgangspunt: Müller²¹⁾ vond, dat een spanning van 200 kg/cm² T_m voor polyvinylchloride 27° deed dalen.

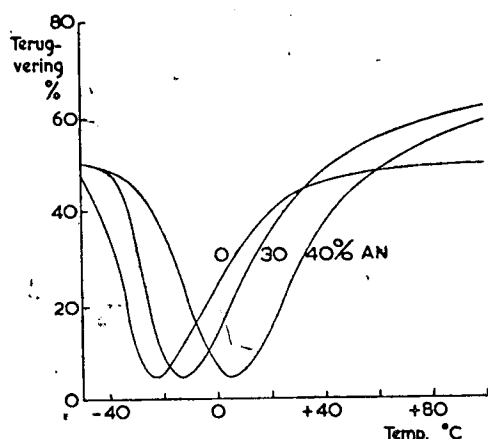


Fig. 6. Stootelasticiteit voor butadieen-acrylonitril copolymeren volgens Mullins²²⁾.

De stootelasticiteit²²⁾²³⁾²⁴⁾ gaat door een minimum; de bijbehorende temperatuur T_r ligt aanmerkelijk hoger dan T_m . Dit is begrijpelijk, daar dit minimum samenhangt met het gebied van snelle daling van E (grote demping), maar nu bij hogere frequentie. Zie fig. 1 en 6.

2.2. Grote vervormingen.

Dit is het gebied, waar de spanning niet meer evenredig toeneemt met de vervorming; hier varieert de elasticiteitsmodulus dus met de grootte der deformatie. Men beschrijft in dit gebied de eigenschappen gewoonlijk door middel van een rek-spanningskromme. Carswell en Nason²⁵⁾ en Dietz c.s.²⁶⁾ geven verschillende voorbeelden van de afhankelijkheid van rek-spanningskrommen van de rek-snelheid en de temperatuur.

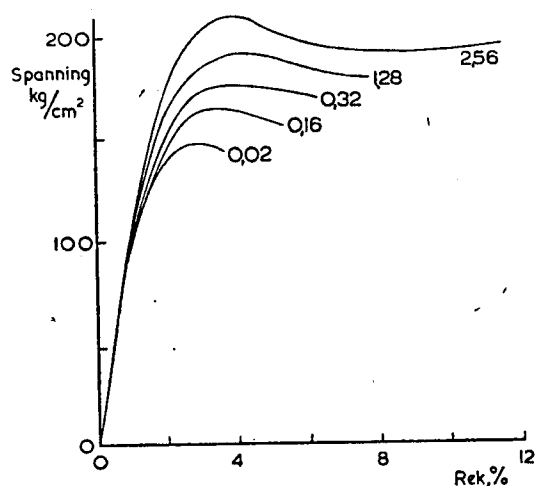


Fig. 7. Rek-spannings-krommen bij verschillende rek-snelheid voor celluloseacetaat-butyraat met weekmaker volgens Dietz c.s.²⁶⁾. De bijschriften geven de rek-snelheid aan in inch per minuut.

Dietz c.s. heeft voor handels-polymethylmethacrylaat een rek-spannings-tijd-vlak geconstrueerd.

Kruipmetingen, d.w.z. metingen van lengteverandering onder constante spanning, zijn theoretisch eenvoudiger te interpreteren. Voorbeelden hiervan vindt men o.m. bij Haward²⁷⁾ voor geplastificeerd poly-

methylmethacrylaat; korte tijden, en bij Sauer, Marin en Hsiao²⁸⁾ voor polystyreen, langere tijden.

2.3. Breukverschijnselen²⁹⁾.

Bij de breukverschijnselen is men nog ver van de beschrijving met rheologische constanten. Men volstaat met het aangeven van technologische waarden als treksterkte en buigsterkte. Behalve de gebruikelijke afhankelijkheid van temperatuur en deformatiesnelheid heeft hier bovendien de vorm van het proefstuk een sterke invloed op het keuringsresultaat. Een belangrijk technologisch gegeven is de slagwaarde („impact strength”); dit is een maat voor de energie om een proefstuk van bepaalde afmetingen snel te breken. Ze wordt tenslotte door andere factoren bepaald dan de buigsterkte; een hoge demping verbetert de slagwaarde.

De bestudering van het verband met de chemische structuur is bij breukverschijnselen bijzonder moeilijk, omdat de meetresultaten in hoge mate beïnvloed worden door plaatselijke onvolkomenheden in de structuur. Hierdoor krijgt men een grote spreiding en de waargenomen sterkten blijven ver beneden de theoretische.

Bij polystyreen neemt men waar, dat aan de breuk de vorming van kleine barstjes vooraf gaat³⁰⁾³¹⁾; de heldere plastic wordt dof („crazing”). Dit geschiedt reeds bij spanningen ver onder de breukspanning. Door bestudering van dit verschijnsel hoopt men inlichting te verkrijgen over het mechanisme van de breuk.

3. Chemische karakterisering.

Beperken we ons tot lineaire macromoleculen. Het probleem is het vinden van geschikte kenmerken ter beschrijving van een systeem willekeurig door elkaar gekronkelde macromoleculen. De kenmerken dienen rechtstreeks verband te houden met de mechanische eigenschappen.

In de eerste plaats lijkt de ketendichtheid (het aantal ketens per volume-eenheid) van betekenis. Het is merkwaardig, dat deze grootte zelden in de beschouwingen betrokken wordt. Ze is eenvoudig quantitatief te bepalen, doch moeilijk onafhankelijk te variëren.

Bezien we één keten afzonderlijk, dan is de beweeglijkheid wel van het grootste belang. Dit is in wezen een entropie-grootte. Quantitatieve gegevens³²⁾ zijn hierover zeer schaars; aan de hand van moleculemodellen kan men kwalitatieve uitspraken doen³³⁾.

Waar deformatie behalve met vervorming van ketens ook met verplaatsing van ketendelen van verschillende moleculen t.o.v. elkaar gepaard gaat, zijn de intermoleculaire krachten van fundamentele betekenis. In een voordracht⁶¹⁾ heeft Staverman de onbevredigende toestand van onze kennis op dit gebied geschetst. Waarschijnlijk is de cohesie-energie-dichtheid nog de beste maat voor de aantrekkingskrachten tussen de ketens; deze is slechts voor weinig polymeren bekend.

Verder hebben we de reeds meer dan 20 jaar oude groepscohesie-energieën van Dunkel. Zie tabel I, ontleend aan van Amerongen³⁴⁾.

Deze zijn berekend uit kookpuntkrommen van homologe reeksen; uit de mol. cohesie-energieën van de termen der reeks komt Dunkel tot groepscohesie-energieën. Deze omvatten dus de cohesie-energie ten-

Tabel I.

Moleculaire cohesie-energieën in kcal per mol.
voor organische groepen.

—CH ₃	1.78	—O—	1.63	—NH ₂	3.53
=CH ₂	1.78	—OH	7.25	—CONH ₂	13.20
—CH ₂ —	0.99	>CO	4.27	—CONH—	16.20
=CH—	0.99	—COOH	8.97	—F	2.06
—CH—	—0.38	—COOCH ₃	5.60	—Cl	3.40
		—COOC ₂ H ₅	6.23		

gevolge van de dispersie-, de orientatie- en de inductie-krachten tezamen.

Uit tabel I blijkt de grote betekenis van de z.g. waterstofbrug. Verder ziet men, dat de waarden voor groepen niet additief zijn. De gegevens van Dunkel vereisen dringend een kritische herziening en uitbreiding.

Van bijzonder sterke invloed op de samenhang is de mate waarin ketenmoleculen elkaar kunnen naderen; de bindingsenergieën zijn immers omgekeerd evenredig met de zesde resp. derde macht van de afstand. Voor het geval, dat de moleculen in een kristalrooster passen, neemt de samenhang zo sterk toe, dat het *percentage kristallijn* het belangrijkste structuurgegeven wordt. De Röntgenografie verschaft hier kwantitatieve gegevens ³⁵⁾.

Het tegendeel van passen bewerken grote *zijgroepen* aan de hoofdketen. In dit geval levert de cohesie-energie geen uitsluitel over het effect van zo'n zijgroep, maar is de *bewegelijkheid van de zijgroep* de bepalende factor. Een grote starre zijgroep belemmert ook de bewegelijkheid van de hoofdketen.

Tenslotte is bij anisotrope structuren de *orientatiegraad* der ketenmoleculen een onmisbaar gegeven. De dubbele breking geeft hier een kwantitatieve maat.

4. Effecten van structuurvariaties op mechanische eigenschappen.

In de inleiding zijn reeds literatuurplaatsen vermeld (1) t/m ⁶⁾), die dit onderwerp behandelen.

Enige belangrijke overzichtsartikelen geven Jenckel ³³⁾ ³⁶⁾, Mark ³²⁾ ^{36a)}, Müller ⁹⁾ ³⁷⁾, Simril ³⁸⁾ en Würstlin ¹⁸⁾.

Ons beperkende tot lineaire macromoleculen, zullen we de chemische structuren omschrijven met de volgende begrippen:

1. cohesie-energie;
2. inwendige bewegelijkheid van de hoofdketen;
3. bewegelijkheid van grote zijgroepen;
4. orientatie;
5. kristallisatie.

Indien men het verband tussen mechanische eigenschappen en chemische structuur wenst te bestuderen, moet het moleculengewicht zo hoog zijn, dat de desbetreffende eigenschap niet meer verandert. In het algemeen zal men bij metingen boven het verwekingsgebied de eisen aan het moleculengewicht hoger moeten stellen dan hieronder. Bij gekristalliseerde polymeren worden de eigenschappen reeds bij betrekkelijk laag moleculengewicht onafhankelijk van de moleculengrootte.

Terwille van het overzicht zijn in tabel 2 de chemische formules en de verstarringstemperaturen van de behandelde polyvinyl- en polyvinylideen-derivaten verzameld.

Tabel II*).

Verstarringstemperaturen van polymeren $[-CH_2-CXY-]_n$.

Naam	X	Y	T _m (°C)
polytheen	H	H	—68
polyisobuteen	CH ₃	CH ₃	—74
polyvinylmethylaether	H	OCH ₃	ong. —30
polyvinylchloride	H	Cl	75
polyvinylideenchloride	Cl	Cl	—17
polyacrylonitril	H	CN	ong. 150
polymethacrylonitril	CH ₃	CN	103 **)
polyvinylalcohol	H	OH	85
polyacrylzuur	H	COOH	80—95
polyvinylacetaat	H	OCOCH ₃	28
polyvinylchloracetaat	H	OCOCH ₂ Cl	30
polymethylacrylaat	H	COOCH ₃	3
polymethylmethacrylaat	CH ₃	COOCH ₃	105 **)
polystyreen	H	C ₆ H ₅	80
poly-2.5-dichloorstyreen	H	C ₆ H ₃ Cl ₂	ong. 120
polyvinylcarbazoöl	H	C ₆ H ₄ NC ₆ H ₄	100

*) Gegevens ontleend aan Boyer en Spencer ⁶⁾ en Würstlin ¹⁸⁾.

**) Eigen waarneming.

4.1. Cohesie-energie.

Mark ³²⁾ heeft voor enige polymeren de cohesie-energie berekend per 5 Å ketenlengte, aannemend dat iedere keten door vier andere omgeven is.

In grote trekken bepaalt de spec. mol. cohesie-energie het uiterlijk van de stof bij kamertemperatuur: beneden de 2 kcal heeft men *rubbers*, boven de 2 kcal *plastiëken*. Rubbers hebben een lage elasticiteitsmodulus, ongeveer 1 à 10 kg/cm², en een hoge breukrek, bijv. 1000 %. Plastiëken hebben een elasticiteitsmodulus van ongeveer 100 à 1000 kg/cm². Of een materiaal in vezelvorm gebracht kan worden, hangt af van het passen van moleculketens in een kristalrooster. Een hoge cohesie-energie bevordert echter kristallisatie, zodat men in het algemeen kan zeggen, dat *georiënteerde* materialen met een spec. mol. cohesie-energie groter dan 5 kcal, *vezels* vormen. De elasticiteitsmodulus in de vezelrichting is dan 10 000 à 100 000 kg/cm².

Tabel III.

Specifieke moleculaire cohesie-energie in kcal per
5 Å ketenlengte volgens Mark ³²⁾.

polytheen	1.0	polystyreen	4.0
polyisobuteen	1.2	polyvinylalcohol	4.2
polyisopreen	1.3	celluloseacetaat	4.8
polychloropreen	1.6	cellulose	6.2
polyvinylchloride	2.6	nylon	5.8
polyvinylacetaat	3.2	zijde fibroïne	9.8

Van de in tabel III genoemde stoffen, wijkt alleen polytheen van deze indeling af; door het zeer goed passen der paraffine-ketens kunnen de intermoleculaire krachten zich bijzonder laten gelden en heeft deze stof het uiterlijk van een plastiek, eventueel vezel. De verstarringstemperatuur van de niet gekristalliseerde ketendelen ligt voor polytheen echter in het gebied van de verstarringstemperaturen der rubbers, nl. bij —68 °C.

Zeer talrijk zijn de voorbeelden, die de verhoging van T_m met de cohesie-energie kunnen toelichten. Tabel IV geeft een indruk van de invloed van polaire substituenten in de polytheen-keten.

Inderdaad blijkt, dat de cohesie-energie een betere maat is dan de dipool. Er zijn echter weer onregelmatigheden. Het verschil tussen polyvinylacetaat en polymethylacrylaat is terug te voeren op sterische factoren. Zeer markant is de bijzonder hoge T_m voor

Tabel IV.
Intermoleculaire krachten en verstarringstemperaturen
voor polyvinylderivaten.

Stof	substi- tuent	dipool v.d. sub- stituent *) (Debye)	coh.energ. v. d. sub- stituent (kcal/mol)	T _m (°C)
polytheen	—	—	—	—68
polyvinylmethylaether	OCH ₃	1.2	1.63	ong. -30
polyvinylchloride	Cl	2.1	3.40	75
polyvinylacetaat	OCOCH ₃	1.8	5.60	28
polymethylacrylaat	COOCH ₃	1.8	5.60	3
polyvinylalcohol	OH	1.7	7.25	85
polyacrylzuur	COOH	1.7	8.97	80-95
polyacrylonitril	CN	4.0	?	ong. 150

*) van Amerongen ³⁹⁾.

polyvinylchloride, temeer waar T_m voor polyvinylideenchloride -17 °C is. Bij polyvinylideenchloride zal de cohesie-energie wel is waar iets lager liggen (niet additief, geringer dipoolmoment), doch dit verklaart niet het verschil van ongeveer 90 °C. Waarschijnlijk gaat het chlooratoom een bijzondere binding aan met een α-standig waterstofatoom. Iets soortgelijks treft men aan bij polyacrylonitril (T_m ong. 150 °C) tegenover methacrylonitril (T_m 103 °C).

De nitrilgroep is een der sterkst polaire groepen (zie tabel IV); nog enige voorbeelden van de werking van deze groep vindt men in fig. 8. Het duidelijkst is de invloed van de twee nitrilgroepen naast

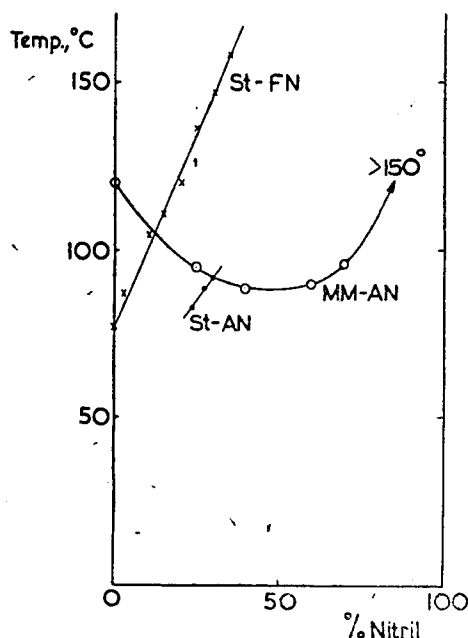


Fig. 8.

St-FN: „Heat-distortion”-temperaturen van styreen-fumaarzuurdinitril copolymeren volgens *Fordyce* en *Ham* ⁴⁰⁾.

St-AN: „Heat-distortion”-temperaturen van styreen-acrylonitril copolymeren volgens *Br.P.* 590.247 ⁴¹⁾ en *U.S.P.* 2.439.227 ⁴²⁾.

MM-AN: „Vicat”-temperaturen van methylmethacrylaat-acrylonitril copolymeren volgens *D.R.P.* 700.176 ⁴³⁾.

elkaar (fumaarzuurdinitril ⁴⁰⁾); de enkele nitrilgroep heeft lang niet zo'n krachtige invloed op de „heat-distortion”-temperatuur. Door copolymerisatie met acrylonitril stijgen de treksterkte, de buigsterkte en de slagwaarde van polystyreen veel sterker dan de „heat-distortion”-temperatuur ⁴¹⁾. Interessant is het effect van acrylonitril in polymethylmethacrylaat;

waarschijnlijk tengevolge van de vergroting der ketenbeweeglijkheid daalt de „Vicat”-temperatuur aanvankelijk; ook hier stijgen echter de buigsterkte en de slagwaarde van meet af aan ⁴⁴⁾.

In de rubbers met hun kleine cohesie-energie is het effect van de nitrilgroep nog sprekender, zoals uit de onderzoeken van *Salomon* ⁴⁵⁾ bleek. *Mullins* ²²⁾ (fig. 7) laat zien, dat de demping door de nitrilgroep naar hogere temperatuur verplaatst wordt.

4.2 Inwendige ketenbeweeglijkheid.

Het klassieke voorbeeld van de invloed der ketenbeweeglijkheid is het verschil tussen polyacrylaten en polymethacrylaten, geïllustreerd met fig. 9. De brosheidstemperaturen van polymethacrylaten liggen 80 à 50 °C hoger dan die van polyacrylaten. De combinatie van de CH₃- en de COOCH₃-groep veroorzaakt de verminderde draaibaarheid; twee CH₃-groepen alleen hebben weinig effect (T_m polyisobuteen - 74 °C).

De stijging van de brosheidstemperaturen bij groter aantal koolstofatomen wordt veroorzaakt door

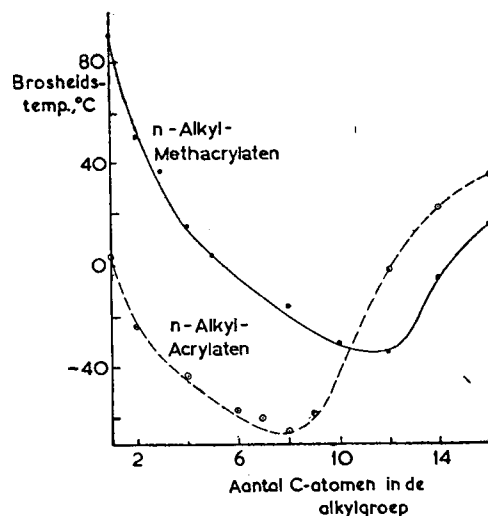


Fig. 9. Brosheidstemperaturen van poly-n-alkyl-acrylaten en -methacrylaten volgens *Rehberg* en *Fisher* ⁴⁶⁾.

kristallisatie van de paraffine-zijketens ⁴⁷⁾; de ligging van de brosheidstemperaturen wisselt waarschijnlijk, omdat de zijketens van de acrylaten door grotere beweeglijkheid van de hoofdketen beter kunnen kristalliseren.

Men veronderstelt meestal ³²⁾, dat buigzaamheid van de ketens naast een verlaging van de elasticiteitsmodulus een verhoging van de slagwaarde tengevolge heeft. Bij copolymeren van methylmethacrylaat met methylacrylaat werd wel een verlaging van de elasticiteitsmodulus geconstateerd; tegen de verwachting in daalde ook de slagwaarde ⁴⁴⁾.

Indirecte invloed op de ketenbeweeglijkheid door starre zijgroepen zal in de volgende paragraaf ter sprake komen.

4.3 Grote zijgroepen.

Bezien we eerst de invloed van beweeglijke zijgroepen. Uit fig. 9 blijkt, dat naarmate de n-alkylketens in de polyalkyl-acrylaten en -methacrylaten langer worden, de materialen zachter worden (althans zolang de zijketens niet kristalliseren). Dit gaat gepaard met een vermindering van de treksterkte ⁴⁸⁾.

Hetzelfde is ook geconstateerd door Sheppard en Newsome⁴⁹⁾ voor cellulose esters met toenemende lengte van de vetzuurketen der estergroep.

Starre zijgroepen. De onderzoeken van Rehberg en Fisher c.s.^{50) 51) 52) 53)} aan acrylaten en van Crawford⁵⁴⁾ aan methacrylaten verschaffen uitvoerige gegevens over de gevolgen van vertakking van zijketens op de brosheidstemperatuur, resp. de „Vicat”-temperatuur. Enige resultaten van Rehberg en Fisher zijn samengevat in fig. 10. Vertakking van een n-alkylketen heeft, bij gelijk blijvend aantal koolstof atomen, altijd stijging van de brosheidstemperatuur tengevolge, hoewel de ketens verder uit elkaar komen⁵⁴⁾. Substitutie van een α -standig waterstofatoom door een methylgroep doet de bros-

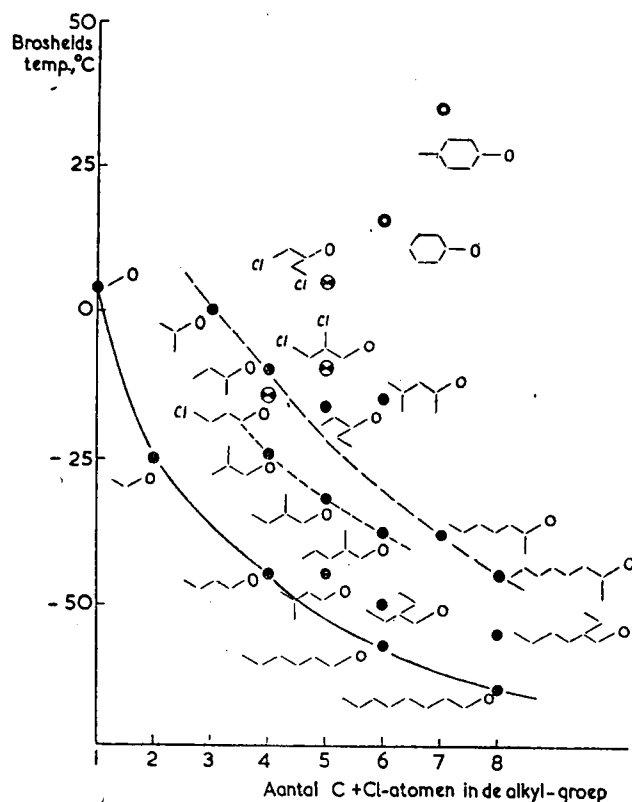


Fig. 10. Brosheidstemperaturen van poly-alkyl-acrylaten en poly-chlooralkyl-acrylaten. De structuur van de alkylgroep is aangegeven. Gegevens ontleend aan^{50) 51) 52) 53)}.

heidstemperatuur eveneens stijgen. Het effect van vervanging van een β -standig waterstofatoom door een methylgroep is analoog, doch minder sterk. Vervangt men een β -standig waterstofatoom door een aethylgroep, dan is het effect twijfelachtig.

Bijzonder krachtig is de werking van de starre cyclohexylgroep. Door verlenging van zo'n cyclohexylgroep met een weinig beweeglijke methylgroep stijgt de brosheidstemperatuur nog verder!

Würstlin¹⁸⁾ meent, dat een chlooratoom aan het eind van een alifatische keten geen invloed heeft op de verstarringstemperatuur en wijst daartoe op de gelijke T_m 's van polyvinylchloroacetaat (30 °C) en polyvinylacetaat (28 °C). Het was juist geweest te vergelijken met polyvinylpropionaat. Uit fig. 10 blijkt, dat vervanging van de methylgroep door een ongeveer even groot chlooratoom een duidelijke stijging van de brosheidstemperatuur tengevolge heeft. Het effect van een polaire groep in een beweeglijke zijketen is ongetwijfeld veel geringer dan van dezelfde groep direct aan de hoofdketen gebonden, maar blijft toch merkbaar. In een starrer structuur als polystyreen doet de invoering van twee chlooratomen T_m ongeveer 40 °C stijgen: voor poly-2,5 dichloorstyreen bedraagt T_m ongeveer 120°.

Starre zijketens zijn ongunstig voor de slagwaarde, zoals uit een onderzoek van copolymeren van methylmethacrylaat met cyclohexylmethacrylaat bleek⁴⁴⁾.

Meer bekende voorbeelden voor de werking van een starre zijgroep zijn polystyreen en polyvinylcarbazool; met name de laatste stof heeft een geringe slagwaarde.

4.4. Oriëntatie.

Door oriëntatie van ketenmoleculen worden brosse materialen buigzaam en taai. Bailey⁵⁸⁾ constateerde voor warm gerekte polystyreen een vermeerdering van de treksterkte in de rekriching van ongeveer 400 kg/cm² (niet georiënteerd) tot ongeveer 800 kg/cm²; loodrecht op de rekriching daalde de treksterkte tot ongeveer 100 kg/cm² (beide waarden voor 400 % rek). Rek boven 400 % heeft weinig effect meer. Bij verbrijzeling van dit georiënteerde polystyreen ontstaan vezelachtige brokstukken. Uit Röntgenografisch onderzoek blijkt, dat de oriëntatie niet gepaard gaat met kristallisatie.

Men kan ook in twee onderling loodrechte richtingen rekken en krijgt zo buigzame foelies („Styreflex”).

4.5. Kristallisatie.

Indien de ketenmoleculen van een stof in een kristalrooster passen, ontstaan er bij geschikte temperatuur z.g. *kristallieten* in het materiaal. Dit zijn kleine kristallijne gebiedjes, niet scherp begrensde, waar de ketens uitsteken. Hiertussen bevinden zich de amorfe gebieden, die verantwoordelijk zijn voor de overgangstemperatuur. Het verloop van het volume met de temperatuur voor een kristallijn polymeer is in fig. 4 aangegeven; soms smelten de kristallieten scherp, soms over tientallen graden.

Eén keten kan zich uitstrekken over meer dan één kristalliet. Op deze wijze fungeren de kristallijne gebieden als effectieve spanningsvrije bruggen, die zeer bijdragen tot de mechanische eigenschappen.

Tabel V.
Invloed van koud rekken op mechanische eigenschappen.

Stof	Voor de rek		Na de rek	
	Breuksp. kg/cm ²	Verlenging bij breuk %	Breuksp. kg/cm ²	Verlenging bij breuk %
polytheen	130—200	ong. 500	900—2500	ong. 30
polycaprolactaam	500—600	300	3500	25—30
nylon	600—700	400—500	5000	40—50
polyvinylideenchloride	150—180	350—400	1200—1400	40

Niet georiënteerde kristallijne materialen kan men *koud rekken*: bij een trekproef begint onder een bepaalde spanning het proefstuk plotseling in te snoeren; bij vrijwel constante spanning plant zich deze insnoering langs het gehele proefstuk voort; pas daarna stijgt de spanning weer snel. De kristallieten hebben zich georiënteerd en zijn tevens gegroeid. In dit geval is de oriëntatie bijzonder gunstig voor de mechanische eigenschappen. Tabel 5, ontleend aan Gåth⁵⁶⁾, toont de toeneming van de treksterkte en de afnemende van de breukrek tengevolge van de koude rek.

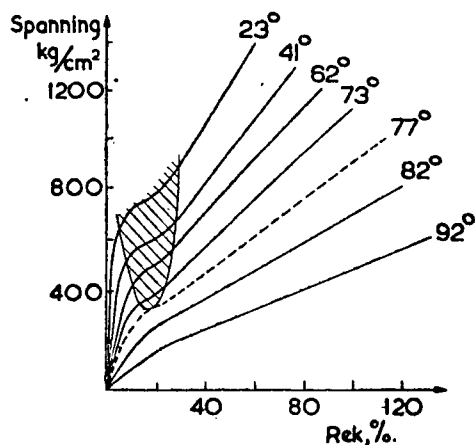


Fig. 11. Rek-spannings-krommen van polyvinylchloride bij verschillende temperatuur met coëxistentiegebied volgens Müller⁵⁷⁾.

Müller⁵⁷⁾ beschrijft het gebied in het rekspannings-diagram, waar koude rek mogelijk is, op formeel analoge wijze als het coëxistentiegebied in het p-V-diagram voor dampen. Zie fig. 11. In het coëxistentiegebied bestaan naast elkaar de georiënteerde en de niet-georiënteerde fase. De correctieconstanten in de rekspanningsvergelijking worden, evenals de constanten in de Van der Waals vergelijking, met moleculaire grootheden in verband gebracht.

Polyamiden kristalliseren bijzonder goed bij rekken tengevolge van de interketen-aantrekking tussen de CO-NH-groepen, actieve punten temidden van de indifferente paraffine-ketens. Verstoort men de

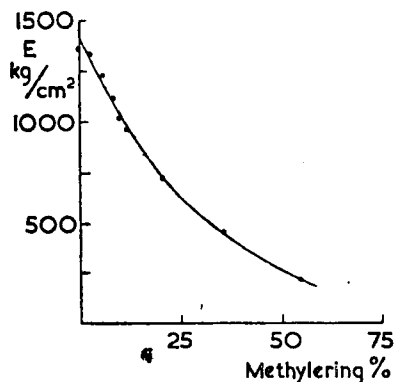


Fig. 12. Verandering van de elasticiteitsmodulus van polydecamethyleen-sebacinezuurdiamide $[-CO(CH_2)_8CONH(CH_2)_{10}NH-]_n$ door methylering volgens Baker en Fuller⁵⁸⁾.

aantrekking door methyleren van het stikstofatoom, dan is het met de kristallisatie gedaan: gemethyleerde nylon is een rubber in plaats van een vezel. Fraai

bleek de afhankelijkheid der krachten van de CO-NH-groep uit het onderzoek van Baker en Fuller⁵⁸⁾; naarmate meer NH's door NCH₃ vervangen worden, daalt de elasticiteitsmodulus (fig. 12). Dat de oorzaak hiervan in wezen belemmering der kristallisatie is, wordt bevestigd door een onderzoek van Brewster⁵⁹⁾, die vond, dat ook door methyleren van de paraffineketen de materialen veel zwakker worden.

Hill en Walker⁶⁰⁾ publiceerden een uitvoerig artikel over het verband tussen structuur en eigenschappen van synthetische vezels; hiernaar moge verder verwezen worden. Beperken we ons hier tot de aan hen ontleende fig. 13. Enerzijds ziet men dat de COO-groep, ondanks een grotere cohesie-energie dan de CH₂-CH₂-groepering, toch het smeltpunt verlaagt: blijkbaar wordt de nadering van de ketens belemmerd. Bij de andere groepen wint de polariteit het van een eventueel sterische factor. Inderdaad hebben de sterkst polaire verbindingen het hoogste smeltpunt. Verdunning met methyleengroepen doet

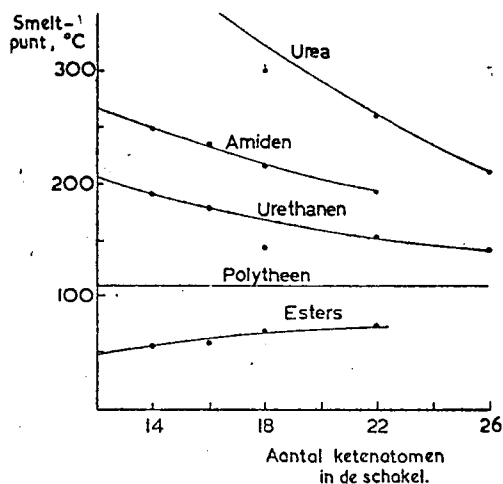
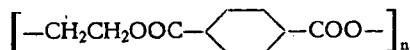


Fig. 13. Verloop van de smeltpunten van vezels met toenemend methyleengehalte volgens Hill en Walker⁶⁰⁾.

	schakel
polyurea	$-NH.(CH_2)_n.NH.CO.NH.(CH_2)_{n'}.NH.CO-$
polyamiden	$-NH.(CH_2)_n.NH.CO.CH_2.(CH_2)_{n'}.CH_2.CO-$
polyurethanen	$-NH.(CH_2)_n.NH.CO.O.(CH_2)_{n'}.O.CO-$
polyesters	$-O.(CH_2)_n.O.CO.CH_2.(CH_2)_{n'}.CH_2.CO-$

het smeltpunt veranderen in de richting van dat van polytheen.

Verstarring van ketens leidt ook tot verhoging van het smeltpunt: polyaehterephthalaat,



(„Terylene”) smelt bij 256 °C;

polytetrafluoraetheen, $[-CF_2-CF_2-]_n$ („Teflon”) bij 327 °C!

5. Slotbeschouwing.

Slechts hier en daar werd een greep gedaan uit een overstelpende hoeveelheid feitenmateriaal. Belangrijke punten als weekmaking en dwarsbruggen kwamen niet ter sprake; zelfs werd aan de fundamenteel inzicht verschaffende relatie tussen mechanische en elektrische eigenschappen (zie bijv. 10) en 18)) zwijsend voorbijgaan. Het was slechts de bedoeling enige aspecten te belichten.

Ondanks het enorme aantal cijfers zijn fundamentele waarnemingen vrij schaars. In de meeste gevallen komt de theorie nog achter de praktijk aan.

Langzamerhand worden algemene wetmatigheden duidelijk, doch indien ergens, dan geldt het hier: geen regel zonder uitzondering.

Discussie:

Prof. Dr. Ketelaar merkt op:

Bij een kritische herziening van de tabel van Dunkel zal er niet veel van overblijven. Waar het al moeilijk is de cohaesie-energie van een mengsel te splitsen naar de bijdragen van de componenten, zo is het nog moeilijker dit te doen naar de groepen. In het bijzonder is dit feitelijk niet goed mogelijk voor de bijdragen van de meer polaire groepen, zoals van de hydroxyl-groep, e.d. o-Nitrophenol en p-nitrophenol verschillen bijv. sterk in cohaesie door inwendige brugvorming.

Antwoord: Inderdaad biedt de tabel van Dunkel slechts ruw benaderde kwalitatieve gegevens. Met name de additiviteit van de cohaesie-energieën van groepen laat alles te wensen over. De idee om uit cohaesie-energieën van kleine moleculen gegevens te verkrijgen over cohaesie-energieën van macromoleculen zou spreker echter niet los willen laten. Indien in het macromolecule bijzondere interacties bestaan tussen speciale groepen, dan dient men een modelstof met kleine moleculen te kiezen, waarin diezelfde interacties aanwezig zijn.

Dr. Ir. Gonsalves merkt op:

Voor de karakterisering van de mechanische eigenschappen van visco-elastische materialen bij grote vervorming zijn wij in hoofdzaak aangewezen op de spanning-rek kromme.

Zoals bekend is de gedaante van de spanning-rek kromme afhankelijk van de snelheid waarmee het deformatie-proces geschiedt; maar niet alleen de snelheid, ook de wijze waarop het deformatie-proces geschiedt, bepaalt de gedaante van de spanning-rek kromme. Wat dit laatste punt betreft, zou men principieel kunnen onderscheiden:

1. spanning-rek krommen, verkregen door constante toeneming van de spanning met de tijd.
2. spanning-rek krommen, verkregen door constante toeneming van de rek met de tijd.

Ik zou gaarne van de heer Heyboer vernemen of hij aan een van deze twee methodes de voorkeur zou willen geven en zo ja, waarom?

Antwoord: Spanning-rek krommen zijn niet gemakkelijk rheologisch te interpreteren. Eenvoudiger zijn in dit opzicht kruipmetingen en spanningsrelaxatiemetingen. Bij een kruipmeting houdt men de spanning constant en gaat het verloop van de rek met de tijd na; bij een spanningsrelaxatiemeting houdt men de rek constant en gaat men het verloop van de spanning met de tijd na. Beide zijn wat betreft rheologische interpretatie equivalent.

De spanning-rek kromme met constante toeneming van de

spanning is vergelijkbaar met de kruipmeting; de spanning-rek kromme met constante toeneming van de rek is vergelijkbaar met de spanningsrelaxatiemeting. Van fundamenteel standpunt verdient m.i. dus geen van beide de voorkeur. Indien men echter koude rek verwacht, is het beter om bij constante rek-toeneming te deformeren, aangezien men bij een constante spanningstoename geen constant blijven van de spanning, zoals die bij koude rek optreedt, kan waarnemen.

Prof. Overbeek wijst er op, dat het niet bespreken van vloeiverschijnselen bij kleine deformaties nog niet betekent, dat men ook bij hoge deformaties de vloeï kan verwaarlozen. De koude rek is bijvoorbeeld een typisch irreversibel vloeiverschijnsel en moet dus in beginsel niet door een kracht-rek-diagram, maar door een kracht-rek-tijd-diagram beschreven worden.

Antwoord: Spreker heeft bij de mechanische karakterisering de vloeï buiten beschouwing gelaten terwille van tijdsbesparing, doch hoopt daarmee niet de indruk te hebben gewekt, dat ze niet belangrijk kan zijn. Zoals ook uit de opmerking van Dr. Boasson blijkt, is inderdaad bij koude rek de reksnelheid van bijzonder grote betekenis. Indien men bij een dergelijk vloeiverschijnsel de deformatie door een kracht-rek-tijd-vlak wil beschrijven, dient men echter wel te beseffen, dat dit ene vlak slechts geldt voor één bepaald deformatie-systeem, bijvoorbeeld constante toeneming van de rek.

Het is duidelijk om de verschillende kracht-rek krommen voor de verschillende reksnelheden in éénzelfde kracht-rek figuur aan te geven.

Dr. Boasson merkt op, dat naast het werk van Müller over koud rekken van polyvinylchloride zeker het werk van Miklowitz (J. Colloid Sci. 2, 193 (1947)) vermelding verdient. Daaruit blijkt duidelijk de grote invloed van de reksnelheid, die door Müller geheel is verwaarloosd. De toeneming van de mate van de koude rek bij hogere snelheid voor nylon zou men wellicht in verband kunnen brengen met de toeneming bij lagere temperatuur voor polyvinylchloride. Het pijnlijke is echter, dat Müller schrijft, dat hij het effect alleen bij lagere reksnelheden vindt. Misschien is dus het verschijnsel bij polyvinylchloride toch iets anders dan bij nylon.

Antwoord: Nylon vertoont ongetwijfeld het verschijnsel van koude rek veel fraaier dan polyvinylchloride. Doch spreker heeft dit voorbeeld genomen, omdat het hem opviel, dat men een stof als polyvinylchloride, ondanks zijn geringe mate van kristallisatie, koud kan rekken. Zelfs polymethylmethacrylaat, dat in het geheel niet kristalliseert, kan men koud rekken. Waarschijnlijk wordt de mogelijkheid van koude rek bepaald door de vorm van de spanning-rek kromme en niet door de kristallisatie.

Bij polymethylmethacrylaat treedt evenals bij polyvinylchloride de koude rek pas op bij lage reksnelheden in tegenstelling met nylon, waar de koude rek het grootst is bij hoge reksnelheden. Bij een nadere bestudering zal men dus inderdaad met verschillende types van koude rek rekening dienen te houden.

- 1) Salomon, G., Schweiz. Arch. angew. Wiss. u. Tech. 16, 161 (1950).
- 2) Alfrey, T., Mechanical behavior of high polymers, Interscience, New York 1950.
- 3) Amerongen, G. J. van, in Houwink, R., Elastomers and Plastomers I, Elsevier, Amsterdam 1950.
- 4) Schmidt, A. X. en Marlies, C. H., Principles of high polymer theory and practice, Mc Graw Hill, New York 1948.
- 5) Haward, R. N., The strength of plastics and glass, Cleaver Hume Press, London 1949.
- 6) Boyer, R. F. en Spencer, R. S. in Advances in Colloid Science II, Interscience, New York 1946.
- 7) Zie ook Schwarzl, F., Plastica 4, 252 (1951).
- 8) Nolle, A. W., J. Polymer Sci. 5, 1 (1950).
- 9) Müller, F. H., Kunststoffe 39, 215 (1949); Kolloid-Z. 114, 1 (1949).
- 10) Wolf, K., Kunststoffe 41, 89 (1951).
- 11) Haar, D. ter, Plastica 3, 356, 390 (1950).
- 12) Kuhn, W., Makromol. Chem. 6, 224 (1951).
- 13) Jenckel, E., Kolloid-Z. 120, 160 (1951).
- 14) Alfrey, T., Goldfinger, G. en Mark, H., J. Applied Phys. 14, 700 (1943).
- 15) Spencer, R. S. en Boyer, R. F., J. Applied Phys. 17, 398 (1946).
- 16) Boyer, R. F., J. Colloid Sci. 4, 229 (1949).
- 17) Zie bijv. Wiley, R. H. en Brauer, G. M., J. Polymer Sci. 3, 455, 647, 704 (1948).
- 18) Würstlin, F., Kolloid-Z. 120, 84 (1951).
- 19) Holroyd, R. V., Codrington, R. S., Mrowca, B. A. en Guth, E., J. Applied Phys. 22, 696 (1951).
- 20) Witte, R. S. en Anthony, R. L., J. Applied Phys. 22, 689 (1951).
- 21) Müller, F. H., Kolloid-Z. 95, 138 (1941).
- 22) Mullins, L., Trans. Inst. Rubber Ind. 22, 235 (1947).
- 23) Boonstra, B. B. S. T., Rev. gén. caoutchouc 27, 409 (1950).
- 24) Friedlander, G., Anal. Chem. 22, 1545 (1950).
- 25) Carswell, T. S. en Nason, H. K., Am. Soc. Testing Materials, Symposium on Plastics 1944, 22.
- 26) Dietz, A. G. H., Gailus, W. J. en Yurenka, S., Am. Soc. Testing Materials, Proc. 48, 1160 (1948).
- 27) Haward, R. N., Trans. Faraday Soc. 39, 267 (1943).
- 28) Sauer, J. A., Marin, J. en Hsiao, C. C., J. Applied Phys. 20, 507 (1949).
- 29) Alfrey, T., loc. cit. 2), chapter F.
- 30) Maxwell, B. en Rahm, L. F., Ind. Eng. Chem. 41, 1988 (1949).
- 31) Hsiao, C. C. en Sauer, J. A., J. Applied Phys. 21, 1071 (1950).
- 32) Mark, H., Ind. Eng. Chem. 34, 1343 (1942).
- 33) Jenckel, E., Kolloid-Z. 100, 163 (1942).
- 34) Amerongen, G. J. van, loc. cit. 3), blz. 204.
- 35) Zie bijv. Hermans, P. H., Kolloid-Z. 120, 3 (1951).
- 36) Jenckel, E., Kunststoffe 40, 98 (1950).
- 37a) Mark, H., Trans. Faraday Soc. 43, 447 (1947).
- 37b) Müller, F. H., Kunststoffe 41, 41 (1951).
- 38) Simril, V. L., J. Polymer Sci. 2, 142 (1947).
- 39) Amerongen, G. J. van, loc. cit. 3), blz. 200.

- 40) Fordyce, R. G. en Ham, G. E., J. Am. Chem. Soc. 73, 1186 (1951).
- 41) Br. P. 590.247, Bakelite (1947).
- 42) U.S.P. 2.439.227, Monsanto Chem. Corp. (1948).
- 43) D.R.P. 700.176, Röhm en Haas (1940).
- 44) Heyboer, J., Plastica 4, 288 (1951).
- 45) Salomon, G., J. Polymer Sci. 3, 32 (1948).
- 46) Rehberg, C. E. en Fisher, C. H., Ind. Eng. Chem. 40, 1429 (1948).
- 47) Kaufman, H. S., Sacher, A., Alfrey, T. en Fankuchen, I., J. Am. Chem. Soc. 70, 3147 (1948).
- 48) Dittmar, H. R. en Strain, D. E., Trans. Am. Electrochem. Soc. 74, 181. (1938).
- 49) Sheppard, S. E. en Newsome, P. T., J. Phys. Chem. 39, 143 (1935).
- 50) Rehberg, C. E. en Fisher, C. H., J. Am. Chem. Soc. 66, 1203 (1944).
- 51) Rehberg, C. E., Faucette, W. A. en Fisher, C. H., J. Am. Chem. Soc. 66, 1723 (1944).
- 52) Rehberg, C. E. en Faucette, W. A., J. Am. Chem. Soc. 72, 4307 (1950).
- 53) Rehberg, C. E., Dixon, M. B. en Faucette, W. A., J. Am. Chem. Soc. 72, 5199 (1950).
- 54) Crawford, J. W. C., J. Soc. Chem. Ind. (London) 68, 201 (1949).
- 55) Bailey, J., India Rubber World 118, 225 (1948).
- 56) Gäh, R., Kunststoffe 41, 1 (1951).
- 57) Müller, F. H., Kolloid-Z. 115, 118 (1949).
- 58) Baker, W. O. en Fuller, C. S., J. Am. Chem. Soc. 65, 1120 (1943).
- 59) Brewster, J. H., J. Am. Chem. Soc. 73, 366 (1951).
- 60) Hill, R. en Walker, E. E., J. Polymer Sci. 3, 609 (1948).
- 61) Staverman, A. J., Chem. Weekblad, Symposium Macromoleculen 1951.

Ontwikkelingen en perspectieven op het gebied van elastomeren

door A. van Rossem.

541.64

Rubberinstituut T.N.O., Delft.

In the introductory remarks a survey is given of the development of the synthetic rubber industry in Russia, Germany and U.S.A.

Attention is given to the general purpose rubbers G.R.—S and the new developed cold rubber. Their processability, mechanical properties and suitability for the manufacturing of tires are reviewed. Cold rubber may have a somewhat higher resistance against abrasion, but it comes behind natural rubber in respect to mechanical properties at high temperature, heat build up and crack growth. The influence of the new surface blacks H.A.F. and V.F.F. is discussed and also the addition of petroleum oils as an emulsion to the latex. The scientific background of the lower qualities of G.R.—S and cold rubber is explained.

The special purpose rubbers are shortly reviewed, Neoprenes, G.R.—A rubber, Thioplast, Butyl, Silicon rubbers (Silastics), Polyacryl rubbers, Polycondensation rubbers (Paraflex, Vulcaprene and Vulkollan). Some remarks are given about the future development. The qualities of natural rubber warrant its future, but this future is seriously threatened by political and economical developments.

§ 1. Inleiding.

Het begrip „elastomeren” is nog jong; deze naam werd in 1939 door Fisher¹⁾ voorgesteld voor stoffen met rubber-elastische eigenschappen, en heeft vrij algemeen ingang gevonden.

In de 19e eeuw bestond niet veel behoefte aan een naam, want de enige stof met rubberelastische eigenschappen was rubber zelf, eerst in hoofdzaak afkomstig uit Brazilië, later uit Oost Azië, in de vorm van plantagerubber en inlandse rubber.

Daarnaast heeft zich in de eerste helft van de 20ste eeuw de industrie der synthetische elastomeren ontwikkeld. Reeds in 1875 had Bouchardat^{2a)} aangetoond, dat de vloeistof, welke door droge destillatie van natuurrubber wordt verkregen, door Williams isopreen gedoopt, onder bepaalde omstandigheden polymeriseert tot een rubberachtige substantie. Tilden²⁾ deelde in 1892 mede, dat isopreen, verkregen door droge destillatie van terpentijn, spontaan polymeriseerde tot een „rubber”. Feitelijk heeft dus Tilden voor het eerst synthetische „rubber” vervaardigd.

Aanleiding tot de uitgebreide onderzoeken om te geraken tot synthetische rubber was in de eerste plaats de zeer hoge rubberprijs van meer dan f 10.— per kg omstreeks 1910 en voorts het vertrouwen, dat na de grote triomfen der organische chemie in de 19de eeuw ook de synthese van rubber zou gelukken.

Het was in 1909 dat Carl Duisburg, Directeur van de Bayer Fabriken opdracht gaf aan Fritz Hofman om zijn plannen voor de synthese van rubber tot uitvoering te brengen met de volgende woorden:

„Das wird freilich eine teure Geschichte, und

schnell geht es bestimmt auch nicht, aber die Möglichkeit eines Gelingens Ihrer Pläne besteht. So wollen wir es also riskieren. Im Maximum darf die Sache 100 000 Mrk im Jahre kosten — in zehn Jahre müssen Sie es aber haben, sonst soll sie...”³⁾

Deze onderzoeken leidden tot de zg. methylrubber, verkregen door polymerisatie van methylisopreen, waarvan Duitsland in de eerste wereldoorlog 2300 ton produceerde. Het product was echter na vulcanisatie van slechte kwaliteit en bleek slechts bruikbaar voor de fabricage van eboniet en isolatiemateriaal. Na de eerste wereldoorlog bleef deze aangelegenheid voorlopig rusten, doch werd vervolgens weer opgevat in Rusland en later in Duitsland, in beide landen met de bedoeling zich in de productie van bruikbare rubber geheel onafhankelijk te maken.

In Rusland werd uit alcohol met een katalysator bij hoge temperatuur butadien geproduceerd en dit door polymerisatie met natrium in zg. S.K.B. rubber omgezet. In 1936 werd de hoeveelheid geschat op 40 000 ton, en deze is waarschijnlijk opgevoerd tot 100 000 ton gedurende de wereldoorlog. Het is niet bekend welke hoeveelheden synthetische rubber Rusland thans fabriceert. In de statistieken komt Rusland niet voor.

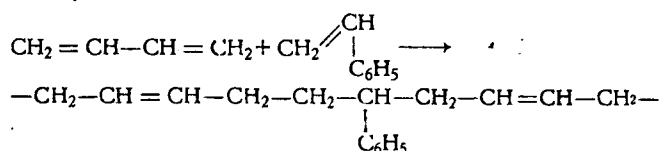
In Duitsland werd vooral sinds 1933 het vraagstuk van de synthetische rubber met grote voortvarendheid aangepakt. Ook in Duitsland ging men uit van butadien, doch de Duitse industrie deed twee zeer belangrijke ontdekkingen, t.w.

a) dat de polymerisatie in emulsie veel beter verloopt dan in bulk;

b) dat het mogelijk is co-polymeren te maken, door gelijktijdige polymerisatie van twee polymeriseerbare stoffen.

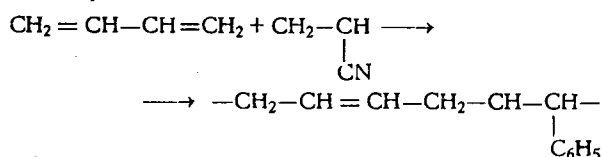
Op die wijze verkreeg de I. G. Farbenindustrie:

a) Buna S door co-polymerisatie van butadiëen en styreen.



bestaande uit ongeveer 70 % butadiëen en 30 % styreen.

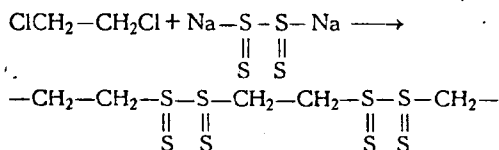
b) Perbunan door co-polymerisatie van butadiëen en acrylonitril.



bestaande uit ongeveer 70 % butadiëen en 30 % acrylonitril.

Buna S werd voor zeer uiteenlopende technische doeleinden gebruikt, bijv. autobanden, terwijl Perbunan na vulcanisatie een oliebestendige rubber leverde, dus een „special purpose rubber”. Het zij direct opgemerkt dat men in Duitsland voor en gedurende de oorlog 1940—1945 reeds verschillende soorten van Buna S en Perbunan vervaardigde.

In Amerika had men in de dertiger jaren een tweetal synthetische producten vervaardigd, die men wenste toe te passen in geval die tegen olie bestand zouden moeten zijn. In 1929 werd door Patrick het zg. Thiokol ontwikkeld, dat wordt verkregen door condensatie van dichlooraetheen en natriumtetrasulfide volgens onderstaande formule:



Thiokol A.

Er werden ook varianten vervaardigd, Thiokol B, uitgaande van dichlooraethylaether, en Thiokol F, FA enz.

In 1932 werd in Amerika door Du Pont de Nemours het Neopreen, aanvankelijk Dupreen genaamd, op de markt gebracht, een polymerisatieproduct van chloropreen $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CCl} = \text{CH}_2$ verkregen uit acetyleen via vinylacetyleen. Dit Neopreen leverde na vulcanisatie zonder zwavel doch met behulp van harsen en magnesiumoxyde een oliebestendige rubber. Deze ontwikkeling was het werk van Nieuwland, Carothers en Bridgewater, de beide laatste van Du Pont de Nemours. Het lag in die tijd zeer beslist niet in de bedoeling in Amerika over te gaan tot de fabricage van synthetische rubber voor banden en andere algemene doeleinden, doch wereldoorlog II heeft deze inzichten geheel gewijzigd.

Ten gevolge van de snelle bezetting door Japan van de rubberproducerende gebieden, behalve Ceylon en Zuid-Amerika enige maanden na Pearl Harbour, was Amerika gedwongen op advies van de commissie Baruch in 1942 zeer snel een synthetische

rubberindustrie te ontwikkelen. Het gelukte Amerika in 2 à 3 jaar tijds 51 fabrieken te bouwen, welke in staat waren een totale productie van synthetische rubber te geven van 1 200 000 ton per jaar, zijnde ongeveer evenveel als de natuurrubberproductie in 1939.

In hoofdzaak bestond dit product uit G.R.—S., het equivalent van de Duitse Buna S. Daarnaast werd geproduceerd G.R.—M (Neopreen), G.R.—A (Perbunan) en G.R.—I (butylrubber), zoals uit Tabel I blijkt. Op deze bijzondere synthetische rubbers zal nog nader worden teruggekomen.

Zo kwam dus Amerika in 1945 uit de wereldoorlog II met een geweldige synthetische rubberindustrie en de vraag rees natuurlijk na de oorlog, welke politiek men hiermede zou voeren. Nu dient men ter beoordeling van dit vraagstuk in de eerste plaats een scherpe scheiding te maken tussen de synthetische rubbers voor speciale doeleinden, zoals neopreen, G.R.—A, butylrubber en G.R.—S, de general purpose rubber. In de eerste plaats zij aandacht besteed aan de ontwikkeling van de G.R.—S industrie, als zijnde van verreweg de grootste betekenis.

§ 2. G.R.—S.

Men kan zeggen, dat de toekomst van de synthetische rubberindustrie afhankelijk was en is van 3 factoren, t.w.

- Politieke en strategische factoren.
- Technische eigenschappen van het product.
- Prijs.

Politieke en strategische factoren.

Reeds in 1946 werd in de First and Second Reports of the Interagency Policy Committee (de zg. Batt-reports) aan de regering van de Verenigde Staten advies uitgebracht hoe te handelen met de synthetische rubberfabrieken. Geadviseerd werd, dat Amerika tenminste 250 000 ton G.R.—S zou blijven produceren naast een aan te leggen stock van natuurrubber, beide uit strategische overwegingen. Daarnaast werd aanbevolen zeer krachtig door te gaan met een research-programma voor de verbetering van de eigenschappen van de synthetische rubber en wel in de eerste plaats G.R.—S, zulks onder de co-ördinerende leiding van het Office of Rubber Reserve. Dit laatste is dan ook geschied. Men rekent dat tot 1948 ten minste 20 miljoen dollar voor speurwerk ter ontwikkeling van de synthetische rubber is uitgegeven. Uit Tabel I blijkt nu duidelijk de gang van zaken tussen 1945 en 1951⁴⁾. De productie van G.R.—S nam geleidelijk af, mede doordat de natuurrubberindustrie weer op gang kwam en de prijzen tot 1950 laag waren. Het laagste punt in de G.R.—S productie werd bereikt in het eerste kwartaal van 1950 met ongeveer 20 000 ton per maand. Daarna vond een sterke stijging plaats als gevolg van de oorlog in Korea, de onzekere toestand van Oost Azië in het algemeen, maar bovendien ten gevolge van de onzinnige prijsstijging van natuurrubber in de tweede helft van 1950. Deze prijs bereikt in November 1950 de top van 73 dollarscents per lb., dat is ruim driemaal de prijs van G.R.—S.

Momenteel bedraagt de productie van G.R.—S meer dan 64 000 ton per maand. Alle fabrieken zijn weer op gang gebracht, ook die welke butadiëen uit alcohol produceren en men heeft plannen in uitvoering om de productie capaciteit tot 920 000 ton per jaar te verhogen.

Tabel I.

Productie van synthetische rubber in U.S.A.,
Canada en Duitsland in long tons (1016 kg).

Jaar	U.S.A.								Canada Totaal	Duitsland Totaal	Totaal
	GR—S				Neopreen G.R.M.	Butyl G.R.I.	N-type G.R.A.	Totaal			
	Normaal	„cold”	Diversen	Totaal							
1942	2 276	—	1 445	3 721	8 998	23	9 734	22 476	—	98 135	120 161
1943	181 470	—	789	182 259	33 648	1 373	14 487	231 767	2 552	115 754	350 043
1944	668 831	—	1 437	670 268	58 102	18 890	16 812	764 072	34 829	101 624	900 525
1945	717 693	—	1 711	719 404	45 651	47 426	7 871	820 352	45 717	...	866 069
1946	612 687	—	721	613 408	47 766	73 114	5 738	740 026	50 981	15 557	806 564
1947	405 496	—	2 273	407 769	31 495	62 820	6 618	508 702	42 393	8 229	559 324
1948	...	...	3 640	393 880	34 848	52 603	7 012	488 343	40 455	3 388	532 186
1949	221 369	67 512	6 284	295 165	35 215	52 237	11 072	393 689	46 642	—	440 331
1950	215 838	134 963	7 447	358 248	50 067	55 832	12 037	476 184	58 440	—	534 624
1951 (eerste halfjaar)	206 958	114 447	2 119	323 524	28 310	34 395	7 567	393 796	28 205	—	422 001

*Technische eigenschappen.**Verwerking.*

De verwerking van natuurrubbermengsels ging vrijwel steeds zonder grote moeilijkheden, doch dit kan van G.R.—S niet gezegd worden. G.R.—S plasteert veel langzamer, het vertoont een grotere oppervlakteruwheid, na het kalenderen meer krimp en minder mooie spuuteigenschappen. Men heeft echter door keuze van vulstoffen en softeners voor een belangrijk deel deze bezwaren overwonnen. Voorts vertoont G.R.—S bij de opbouw van artikelen minder kleefkracht (tack). Ook daaraan tracht men tegemoet te komen door het toevoegen van harsen, zoals Koresin, door het mengen met natuurrubber en ook door de vellen voor het plakken met een natuurrubbersolutie te bevochtigen.

De Amerikanen zijn ongetwijfeld zeer vindingrijk geweest, deze bezwaren te ondervangen. Men wijst er niet ten onrechte op, dat de receptuur van natuurrubber een eeuw onderweg is, die van G.R.—S nog slechts enkele jaren.

Eigenschappen van vulcanisaten.

Het mag van bekendheid worden geacht, dat de mechanische eigenschappen van G.R.—S vulcanisaten zonder roet bepaald slecht zijn vergeleken met die van natuurrubber. Men dient echter te bedenken, dat voor de belangrijkste toepassingen, t.w. loopvlakken van autobanden, uitsluitend mengsels met roet worden gebruikt. In tabel IV is een samenvatting gegeven van een aantal cijfers betreffende G.R.—S en natuurrubber, gepubliceerd door *Dinsmore* en *Fielding*⁵⁾, later aangevuld door *Fielding*⁶⁾ voor „cold rubber” waarop later zal worden ingegaan. Daaruit blijkt dus zeer duidelijk, dat de eigenschappen van G.R.—S bij die van natuurrubber vulcanisaten ten achter staan.

De belangrijkste bezwaren van G.R.—S vulcanisaten van banden kunnen als volgt worden samengevat:

1. De mechanische eigenschappen bij hoge temperatuur zijn belangrijk minder dan die van overeenkomstige natuurrubber vulcanisaten. Dit is uit de aard van de zaak zeer belangrijk, daar de banden zich in het gebruik sterk verwarmen en dus feitelijk de

eigenschappen bij hoge temperatuur bepalend zijn. Door *Boonstra*⁷⁾ is nog een uitvoerig onderzoek verricht en ook hij vond een groot verschil ten gunste van natuurrubber.

2. De warmteontwikkeling, de zg. „heat build up” bij herhaalde vormverandering is groter voor G.R.—S dan voor natuurrubber vulcanisaten. Dit resulteert dus in de praktijk in het zeer belangrijke en tevens bezwaarlijke feit, dat de G.R.—S band een veel hogere temperatuur verkrijgt dan de N.R. band. Dit is voor personenwagens geen bezwaar, maar wel voor de vrachtautobanden. Door *Braendle* en *Wiegand*⁸⁾ is een zeer belangrijke beschouwing geleverd, waaruit blijkt, hoe dit hogere warmteeffect wordt veroorzaakt. Nauwkeurige hysteresisproeven na 10 cycles leveren namelijk het resultaat, dat in tabel II is gereproduceerd.

Tabel II.

Verband van hysteresis en rek voor loopvlakrubbers
van G.R.—S en N.R.

Rek in %	50	100	150	200	300	400
Hysteresis als percentage van dat van N.R. 100 %	135	100	98	95	89	82

Daaruit blijkt, dat beneden 100 % rek de hysteresis van natuurrubber, aanzienlijk kleiner is dan van G.R.—S loopvlakrubber, doch dat boven 100 % rek geleidelijk het omgekeerde het geval wordt. Dit resulteert alles samen in een grotere warmteontwikkeling van de G.R.—S band.

3. G.R.—S loopvlakken vertonen een aanzienlijk sterkere groei van barsten, „crack growth”, dan natuurrubber loopvlakken. Het eerste optreden van barsten ligt bij G.R.—S veelal wat gunstiger dan bij natuurrubber, doch de groei der barsten is bij G.R.—S veel sneller.

Ook van dit verschijnsel is door *Braendle* en *Wiegand*⁸⁾ een belangwekkende verklaring gegeven, welke echter niet behandeld kan worden.

§ 3. „Cold Rubber”.

Eén der uitkomsten van het intensieve speurwerk is de ontwikkeling van „cold rubber”. Dit is een G.R.—S rubber, m.a.w. een copolymerisaat van butadien en styreen, dat niet zoals G.R.—S bij een

temperatuur van 50° C wordt gepolymeriseerd, doch bij 9° C. Men had reeds in Duitsland en ook gedurende de oorlog in Amerika opgemerkt, dat wanneer men bij lagere temperatuur co-polymeriseerde de desbetreffende rubber betere eigenschappen had. Om echter bij een temperatuur van 9° C of zelfs lager te kunnen polymeriseren was het nodig de reactie enorm te versnellen, daar anders de productie veel te langzaam zou zijn en hierin is men na ontzaggelijk veel onderzoek geslaagd⁹⁾. Men maakt daarvoor in plaats van de initiator $K_2S_2O_8$ gebruik van een redox-systeem, bestaande uit cumeen-hydroperoxyd (α_1 - α -dimethylbenzylhydroperoxyd), fructose en ijzerpyrophosfaat als activator. Zeer belangrijk is ook het gebruik van de juiste harszeep (Na-zeep van „disproportionated” kolofonium). Tabel III geeft een voorbeeld van een receptuur voor de co-polymerisatie bij een temperatuur van 9° C.

Tabel III.
Receptuur voor polymerisatie van G.R.—S en Cold Rubber.

G.R.—S.		Cold Rubber	
Butadien	71 dln	Butadien	81 d l
Styreen	29 „	Styreen	29 „
Water	180 „	Water	180 „
Vetzure zeep	4.3 „	Dresinate 731(harszeep)	4.7 „
$K_2S_2O_8$	0.23 „	Natriumhydroxyde	0.06 „
Mercaptaan	0.7 „	Tertiaire mercaptanen	0.5 „
		(3 stuks)	
		Cumeenhydroperoxyd	0.17 „
		Fructose	0.5 „
		Ferrosulfaat { activa-	0.017 „
		$Na_4P_2O_7$ 10 aq. { tor	1.5 „
Reactietemperatuur	50° C.		9° C.
Reactietijd	13—15 uur		20 uur
Polymerisatiegraad	72 0/0		60 0/0

Men is echter al weer verder gegaan. Het redox systeem met fructose is vervangen door een nog moderner systeem met gebruikmaking van ferrosilicaat, dan wel van polyethyleenpolyaminen¹⁰⁾.

Voorts maakt men gebruik van zg. „shortstopping agents”, bijv. dimethylammoniumdimethyldithiocarbamaat, om de co-polymerisatie op het gewenste moment plotseling af te kunnen breken¹¹⁾. Het behoeft nauwelijks betoogd, dat de gehele polymerisatiechemie van een ongekende ingewikkeldheid is geworden.

In verschillende laboratoria zijn de cold rubbers zeer intensief vergeleken met G.R.—S en natuurrubber; de resultaten hiervan zijn gepubliceerd op het Low Temperature Rubber Symposium van de Division of Rubber Chemistry te Boston, Mei 1949, door White¹²⁾ en Fielding¹³⁾ alsmede anderen. Van deze publicaties moge in tabel IV een samenvatting worden gegeven van de door Fielding gevonden mechanische eigenschappen.

Uit deze cijfers blijkt zeer overtuigend, dat zowel G.R.—S als cold rubber hun technische mogelijkheid danken aan de combinatie met roet en voorts dat cold rubber een verbetering betekent in vergelijking tot G.R.—S, maar in sommige opzichten, crack growth en heat build up, nog steeds bij natuurrubber ten achter staat. Natuurlijk is men niet bij de laboratoriumproeven stil blijven staan, maar heeft van deze cold rubbers uitvoerige loopproeven gedaan met een z.g. test fleet van auto's. Volgens een publicatie van Shothun en Cole¹⁴⁾, getiteld: „Tire Service Characteristics of Cold Rubber” geeft cold rubber 10—20 %

Tabel IV.

Vergelijkende mechanische eigenschappen van G.R.—S, cold rubber en natuurrubbert Vulcanisaten.

	Natuur-rubber	G.R.—S,	cold rubber
<i>Mengsel zonder vulstof</i>			
Trekvastheid p.s.i. 25° C	2100	200	250
Rek bij breuk in % 25° C	800	310	400
Scheursterkte 93° C	180	4	5
Veerkracht in % 25° C	88	68	74
„ 93° C	90	77	81
<i>Mengsel met roet</i>			
Trekvastheid 25° C	4100	2900	3800
„ 93° C	3100	1100	1500
Rek bij breuk 25° C	600	600	650
„ 93° C	680	480	550
Scheursterkte 25° C	250?	400	500
„ 93° C	300	250	300
Flex cracking (min.)	175	50	60
Crack growth (min.)	1200	200	400
Slijtageweerstand	6.5	5.8	7.8
Veerkracht 25° C	71	55	57
„ 93° C	81	64	66
Heat build up			
Goodrich Flexometer	28	71	66
Goodyear „	71	147	155

verbetering in slijtage van loopvlak ten opzicht van G.R.—S rubber en draagt de vervanging van „channel blacks” door furnace blacks en wel very fine furnace blacks (V.F.F.) nog eens 10—25 % bij tot de verbetering. In een publicatie van Shothun en Dum¹⁵⁾ wordt uitvoerig op het gehele bandenvraagstuk ingegaan. Als resultaat wordt gegeven, dat cold rubber ten minste 5 % verbetering in slijtage van loopvlakken geeft in vergelijking tot natuurrubber, maar dat de andere fysische eigenschappen van cold rubber tussen G.R.—S en natuurrubber vallen, o.m. wordt er op gewezen, dat ook de heat build up van een band voor cold rubber beter is dan voor G.R.—S maar minder dan van een natuurrubber loopvlak.

Ten onrechte heeft een deel van de Amerikaanse niet-vakpers zich direct van de cold rubber als propagandastunt meester gemaakt en het voorgesteld als ware cold rubber beter dan natuurrubber. De hierboven gegeven wetenschappelijke gegevens brengen dit tot de juiste proporties terug. Het zijn nog steeds de heat build up en ook de crack growth, die natuurrubber superieur doen zijn boven de cold rubbers. Dat echter belangrijke vorderingen zijn gemaakt blijkt uit het feit, dat de synthetische rubber-industrie voor ongeveer de helft op cold rubber heeft omgeschakeld, en dat reeds in 1951 230 000 long tons cold rubber zullen worden geproduceerd. Er is weinig twijfel over, dat geleidelijk steeds meer fabrieken op de fabricage van cold rubber in plaats van G.R.—S zullen omschakelen.

§ 4. Invloed van verschillende roetsoorten en andere bijmengsels.

Reeds werd vermeld, dat G.R.—S zijn technische toepassingen feitelijk te danken heeft aan de combinatie met roet en het is dus zeer begrijpelijk, dat de aard van het roet geenszins onverschillig is. Men heeft nu al spoedig gevonden, dat de furnace blacks beter geschikt waren voor G.R.—S mengsels dan de channel blacks. Feitelijk is de ontwikkeling van de synthetische rubber oorzaak geworden van de steeds

stijgende productie der furnace blacks. Men heeft nu gevonden¹⁶⁾, dat zowel de verwerkingseigenschappen van het mengsel als ook de eigenschappen van het vulcanisaat belangrijk verbeterden door de toepassing van de Very Fine Furnace Blacks (V.F.F. blacks). Dit geldt evenzeer voor cold rubber en vandaar de uitspraak, dat door toepassing van V.F.F. roet in plaats van channel black de verbetering in slijtage van een cold rubber loopvlak 10—25 % verbetert. Nu zou men kunnen menen, dat dit alleen geldt voor cold rubber, doch dit is evenzeer het geval voor natuurrubber. Wel dient opgemerkt, dat door toepassing van V.F.F. roet enige bezwaren optreden zoals een snellere vulcanisatie, gepaard gaande met een grotere kans op voorvulcanisatie (scorch), maar dit is een nadeel, dat weer kan worden overwonnen door een andere combinatie van versnellers. Van veel belang voor een juist inzicht in de vergelijkende betekenis is een recente publicatie van Stiehler¹⁷⁾ van het National Bureau of Standards over de statistische bewerking van de loopgroeven met de „Tire Test Fleet” van het Office of Rubber Reserve, waarvan een der conclusies luidt: „It may, therefore, be concluded that the rubber and black are mutually independent in their effect on tread wear”. M.a.w. een V.F.F. roet, dat gunstig werkt in cold rubber, vertoont ook gunstig resultaat in een natuurrubber loopvlak. Dit resultaat draagt niet weinig bij tot een verheldering van de invloed van roet op het probleem van de „cold rubber”. Het is dus ook waarschijnlijk, dat nieuwe roetsoorten, welke een nog hogere weerstand tegen slijtage geven in het cold rubber loopvlak, hetzelfde effect ten opzichte van natuurrubber sorteren.

Het zij hier opgemerkt, dat er een nieuwe methode in de verwerking van roeten in synthetische rubbers is ingevoerd. Men kan namelijk deze roeten toevoegen in de latex-phase in plaats van op de mengwals en ook daardoor treedt nog een kleine verbetering in eigenschappen op.

Van recente datum is nog een andere ontwikkeling in de compounding van G.R.—S en cold rubber. Men heeft gevonden dat de verwerkbaarheid van synthetische rubbers met hoge Mooney waarde zeer kan worden verbeterd door toevoeging van een vrij grote hoeveelheid gewone oliën (machineolie, circosol oils e.d.) als emulsie aan de latexphase, zonder dat de mechanische eigenschappen van het vulcanisaat achteruit gaan¹⁸⁾. Dit betekent dus, dat dezelfde resultaten na vulcanisatie bereikt worden met een veel goedkoper mengsel, en dat verschillende soorten van G.R.—S bruikbaar worden voor toepassingen, waarvoor ze voorheen niet bruikbaar waren uit hoofde van hun hoge Mooney-waarde. Men combineert nu de toevoeging van roet, en olie als emulsie aan de cold rubber latex. Dit procédé is zeker een stap vooruit, zij het ook, dat hier een nieuwe „compounding” methode wordt toegepast en geen sprake is van de ontwikkeling van een nieuw elastomeer.

§ 5. Wetenschappelijke achtergrond. Nieuwe ontwikkelingen.

Waarom staan de eigenschappen van G.R.—S en ook van „Cold Rubber” bij die van natuurrubber ten achter? Hierover heeft men een redelijk wetenschappelijk inzicht.

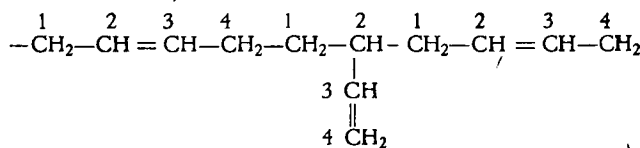
Natuurrubber is als polyisopreen een uiterst regelmatig molecuul op grond van de volgende chemisch geconstateerde feiten:

1. Het molecuul is niet vertakt, polymerisatie vindt in de Hevea-plant blijkbaar steeds volgens 1—4 plaats en niet volgens 1—2, waardoor vertakking zou plaats vinden.
2. De plaats van de CH₃ groep is steeds dezelfde.
3. Natuurrubber heeft een uitsluitende cis-configuratie (de trans-configuratie komt ook in de natuur voor, t.w. gutta-percha).

Deze regelmatigheid nu heeft een beslissende invloed op de mechanische eigenschappen na vulcanisatie. Tengevolge hiervan vindt een gemakkelijke orientatie plaats, welke leidt tot kristallisatie. Deze kristallisatie is van zeer grote invloed op de mechanische eigenschappen.

De wetenschappelijke achtergrond van de mindere mechanische eigenschappen van G.R.—S en cold rubber is de mindere regelmaat van deze moleculen, als gevolg waarvan dan ook bij rek geen kristallisatie optreedt, zoals uit röntgenografische onderzoeken duidelijk blijkt. Deze onregelmatigheid vindt zijn oorsprong in het feit, dat hoe knap men ook in de emulsie co-polymerisatie is, men toch het proces onvoldoende in de hand heeft. De onregelmatigheden van het G.R.—S molecuul laten zich in de volgende punten opsommen:

1. Er vindt een co-polymerisatie plaats van 2 totaal verschillende monomeren, waaronder styreen met een grote C₆H₅ groep.
2. De styreen monomeren zijn niet volkomen gelijk over de polymeermoleculen verdeeld, zoals Meehan¹⁹⁾ aantoonde.
3. Er vindt naast 1—4 polymerisatie van het butadien ook 1—2 polymerisatie plaats, hetgeen leidt tot korte zijketens:



4. Naast de cis-configuratie treedt ook de trans-configuratie op, en wel in hetzelfde molecuul.

Verschillende onderzoekers hebben deze feiten vastgesteld met verschillende methodes, t.w.

- a) door de reeds door Harries toegepaste ozonolyse, en de identificering der daardoor verkregen zuren.
- b) door behandeling met perbenzoëzuur volgens Kolthoff²⁰⁾, waarbij de dubbele binding van de korte zijketen sneller reageert dan die in de keten.
- c) met behulp van infrarood-spectografie.

Met deze methodes heeft men dan kunnen vaststellen, dat in G.R.—S 76 % van het butadien in 1—4 positie is gepolymeriseerd en 24 % in 1—2 positie. Niet ten onrechte heeft Wall gesproken van „bottle brush molecules”, dus molecules als reageerbuisborstels. Deze onregelmatigheden van het G.R.—S molecuul leiden nu tot mindere mechanische eigenschappen na vulcanisatie. Bij polymerisatie bij lage temperatuur blijkt nu dat de hoeveelheid 1—2 polymerisaat geringer is, t.w. 3 à 4 %, m.a.w. cold rubber vertoont ongeveer 20 % butadien in 1—2 positie, terwijl volgens onderzoeken van Meyer²¹⁾ de hoeveelheid trans- is toegenomen. Het styreengehalte van het co-polymeer heeft weinig invloed, noch op de 1—2 positie, noch op de verhouding cis-trans. De algemene regelmatigheid van het molecuul wordt door

de lage polymerisatietemperatuur bevordert en dit is zonder twijfel de reden van de betere mechanische eigenschappen van cold rubber.

Men heeft in latere jaren onder invloed van de noodzakelijkheid van meer regelmaat en eenvoud in het molecuul, weer meer aandacht besteed aan de polydiënen, en wel in het bijzonder *polybutadiëen*. Men heeft dan geen rekening te houden met het volumineuze styreen en zal dus bij uitsluitende polymerisatie van butadiëen een regelmatigere synthetische rubber krijgen. Ook bij deze polymerisatie heeft men lagere temperaturen toegepast, hetgeen weer grotere regelmaat met zich brengt, doch niettegenstaande deze omstandigheden blijft ongeveer 20 % butadiëen in 1—2 positie gepolymeriseerd, terwijl evenals bij cold rubber de hoeveelheid 1—4 in transconfiguratie toeneemt. Bij uitrekken kristalliseren deze polybutadiëen-rubbers op grond van röntgenografische onderzoeken, hetgeen dus wijst op grotere regelmaat. Deze door Meyer²¹⁾ uitgevoerde onderzoeken zijn in hoofdzaak bevestigd door gelijktijdig onderzoek van Johnson en Bebb²²⁾ en met behulp van infraroodspectografie door Hampton²³⁾. Alle onderzoeken wijzen er dus op, dat bij lagere temperatuur verkregen polybutadiëenrubber regelmatigere van structuur wordt. Dit neemt echter niet weg, dat „low temperature polybutadiëne rubber” (P.B. rubber) alleen technisch bruikbaar kan zijn in roetmengsels evenals cold rubber. P.B. rubber wordt op grotere schaal gefabriceerd door Phillips Petroleum Co. Deze rubber is ook reeds onderzocht in vulcanisaten van loopvlakmengsels en ook reeds experimenteel aangewend voor bandenfabricage. Uit de spaarzame gepubliceerde resultaten²⁴⁾ wordt de indruk verkregen, dat ook bij deze rubber heat build up en vooral crack growth nog veel te wensen overlaten. Weerstand tegen slijtage is goed.

Aandacht is ook besteed aan de emulsie polymerisatie van fluoropreen (2-fluorobutadiëen). Deze monomeer neemt een tussenpositie in tussen butadiëen en chloropreen, terwijl het polymerisaat dichter staat bij butadiëen. Ook dit heeft alleen redelijke mechanische eigenschappen in roetmengsels. Na vulcanisatie van een loopvlakmengsel van polyfluoropreen vertoont dit redelijke mechanische eigenschappen, weerstand tegen ozon en licht, maar niet zo gunstig als neopreen. Daarentegen bezit het een betere weerstand tegen verharding bij lage temperatuur²⁵⁾. Voorlopig kan dit product, dat nog niet op commerciële schaal verkrijgbaar is, ten hoogste als een special purpose rubber worden geclassificeerd. De polymerisatie van 2-3 difluorobutadiëen geeft een slecht te verwerken, lederachtig product, dat na vulcanisatie zeer middelmatige eigenschappen vertoont, terwijl het polymeer van 2-Cl, 3-F butadiëen zeer dicht bij neopreen staat²⁶⁾.

Voorlopig laat het zich niet aanzien, dat fluordiolefinen een oplossing zullen brengen voor een ideale, „all purpose” rubber.

§ 6. Elastomeren voor speciale doeleinden.

Uit tabel I bleek reeds, dat verscheidene van deze elastomeren zich een blijvende plaats hebben verzekerd. In verband met de beschikbare ruimte zal het wenselijk zijn uiterste beknoptheid te betrachten:

Neoprenen.

Het neopreen werd oorspronkelijk gefabriceerd en gelanceerd als een rubber, welk tegen olie bestand is.

Hierbij heeft men te bedenken, dat de zwelling in alifatische koolwaterstoffen gering is, maar dat het in aromaten evenzeer opzwelt als natuurrubber. Daarbij heeft het een zeer goede weerstand tegen licht en ook tegen ozon, en uitstekende duurzaamheidseigenschappen. Du Pont de Nemours heeft geleidelijk een groot aantal verschillende soorten neopreen op de markt gebracht. Men onderscheidt thans: Neopreen G.N., G.N.A., F.R., K.N.R., S. en A.C., die alle voor speciale doeleinden worden aanbevolen, en onderling wat in eigenschappen uiteenlopen²⁷⁾.

G.R.A.-rubbers.

Deze behoren dus tot de butadiëen-acrylonitril copolymeren, waarvan het Duitse perbunan het prototype is geweest. In Amerika behoren Hycar O.R. 15 e.d., Chemigum, e.d. tot deze soort. De productie is betrekkelijk beperkt, want de rubbers hebben uitsluitend de speciale eigenschap, dat ze oliebestendig zijn, d.w.z. ze zwellen niet in alifatische, maar wel in aromatische koolwaterstoffen.

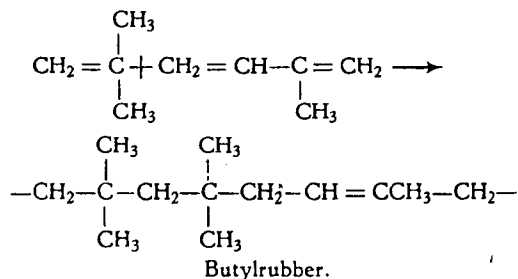
Thioplasten.

Ook van het Thiokol zijn geleidelijk verschillende soorten op de markt verschenen als rubbers, welke speciaal tegen olie bestand zijn. Inderdaad is het Thiokol als het elastomeer, dat het meest tegen olie bestand is te beschouwen; het zwelt in alifatische en ook aromatische koolwaterstoffen slechts een weinig op. De mechanische eigenschappen van deze elastomeer zijn echter slecht, zodat het alleen kan worden gebruikt, waar de mechanische eigenschappen minder zwaar wegen.

Butylrubber (G.R.—I).

Butylrubber is een copolymerisaat van isobuteen met enkele procenten isopreen.

Dank zij de onverzadigdheid van het isopreen kan



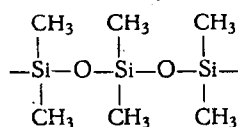
de butylrubber worden ge vulcaniseerd, zij het ook op bijzondere wijze. Butylrubber heeft een doorlaatbaarheid voor gas, welke ongeveer 1/10 van die van natuurrubber bedraagt en om die reden wordt het voor autobinnenbanden gebruikt en heeft voor die toepassing natuurrubber geheel verdrongen, in Amerika en Canada. Deze geringe doorlaatbaarheid voor gas kan verklaard worden uit de veel geringere beweeglijkheid van het molecuul in vergelijking tot natuurrubber, maar anderzijds is de beweeglijkheid nog groot genoeg om elastomere eigenschappen te bezitten.

Aanvankelijk werden bezwaren ondervonden, in het bijzonder het z.g. buckling van butylbanden bij zeer lage temperaturen, doch dit kon worden voorkomen door speciale mengsels en de juiste vulcanisatie zoals door Buckley, Marshall en Vickers²⁸⁾ werd aangetoond. Men kan dan ook wel zeggen, dat de

butylband algemeen ingang heeft gevonden, uitzonderd daar, waar dollarschaarste dit verhindert.

Silicon-rubbers.

Siliconrubbers, ook wel *Silastics*²⁹⁾ genoemd, kwamen in 1944 op de markt. Zij zijn als volgt opgebouwd:



Ofschoon ze verzadigd zijn, kunnen ze door een speciaal procédé worden ge vulcaniseerd en daardoor tot brugbinding worden gebracht. De speciale verdienste van deze uiterst kostbare rubbers bestaat daarin, dat zij hun rubberachtige eigenschappen bewaren tussen -65°C en $+260^\circ\text{C}$. Zij vertonen een overgangspunt van de tweede orde bij -123°C ³⁰⁾, het laagste overgangspunt bij enig polymeer geconstateerd. Hun voornaamste verdienste is dus, dat zij zelfs tegen zeer hoge temperaturen bestand zijn en een grote resistentie bezitten tegen ozon. De mechanische eigenschappen zijn laag. Vanwege de hoge kosten — ongeveer f 50.— per kg — worden zij slechts voor bijzondere doeleinden gebruikt.

Polyacrylrubbers.

Tot deze door de B.F. Goodrich Chemical Co. en Eastern Regional Research Laboratory ontwikkelde rubbers behoren de volgende:

Hycar P.A., een polymeer van acrylzure aethylester.

Lactoprene E.V. resp. Hycar P.A. 21³¹⁾ is een copolymeer van aethylacrylaat en 2Cl-aethylvinyl-aether.

Lactoprene B.N. is een copolymeer van n-butylacrylaat en acrylonitril³²⁾.

Men heeft speciale vulcanisatiemiddelen gevonden om deze verzadigde copolymeren te vulcaniseren. Deze rubbers ontleen hun betekenis aan een uitstekende duurzaamheid, grote bestandheid tegen hitte en olie ook bij hoge temperatuur en resistentie tegen chemische agentia, zoals zuurstof, ozon en ook licht.

Polycondensatierubbers.

Men heeft ook getracht langs geheel andere weg dan polymerisatie en copolymerisatie tot rubberachtige producten te komen en wel door middel van polycondensatie. Deze condensatie vindt plaats tussen dibasisch zuur zoals adipinezuur en een glycol of een dihydroxyamine. Door middel van een di-isocynaat kan nu in een tweede stadium van een nieuwe lineaire ketenverlenging plaats vinden, en leiden tot een molecuulgewicht als rubber.

In het derde stadium kan men brugbindingen tussen de ketenmoleculen aanbrengen op verschillende manieren.

Onafhankelijk heeft men gedurende de oorlog in Amerika, Engeland en Duitsland deze polycondensatie bestudeerd en tot fabriekmatige processen gebracht, waarbij echter het accent in ieder land anders is gevallen.

In Amerika heeft men op deze wijze de klasse van stoffen gemaakt, welke als *Paraplex*³⁴⁾ bekend staan, welke met benzyoylperoxyde of met zwavel worden ge vulcaniseerd. Deze Paraplex wordt aanbevolen als een olie- en hitteresistente rubber.

In Engeland heeft deze polycondensatie aanleiding gegeven tot de klasse van de *Vulcaprenen*, ontwikkeld door de Imperial Chemical Industries³⁴⁾.

In eerste instantie wordt uit polycondensatie van adipinezuur, ethyleen glycol en aethanolamine een wasachtig product verkregen, molecuulgewicht van 5000—7000. Door hexamethyleendiisocynaat vindt de ketenverlenging plaats, en nu kunnen deze lineaire ketens met formaldehyde worden „gecrosslinked“, hetgeen men bewerkt door een combinatie van Vulcafor V.H.N. en V.D.C. Vulcapreen A is een rubber, die toepassing vindt als lak voor rubberartikelen, voor kunstleer en wasdoek en ook als rubber, welke tegen olie bestand is.

In Duitsland werd dit procédé uitgewerkt tijdens de oorlog door de I.G. Farben-Industrie en kwam men tot de klasse van *Vulkollan*, doch na de oorlog zijn er nog aanmerkelijke vorderingen gemaakt³⁵⁾. Het gelukte een Vulkollan N te fabriceren, welke uitnemende mechanische eigenschappen vertoont, waarbij cijfers worden verkregen van: trekvastheid 350 kg/cm², rek bij breuk 600 à 700 %, veerkracht 65—70, slijtage 40 % van die van natuurrubber, voorts uitnemende weerstand tegen veroudering.

Men moet echter bij de fabricage van rubberartikelen uit Vulkollan gebruik maken van zeer speciale werkmethodes, het z.g. Giesz-Pressverfahren en het Schleuderverfahren, die zich op het ogenblik nog alerminst lenen voor het normale gebruik in een rubberfabriek. Men heeft op deze wijze hakken, zolen en rijwielbanden (zonder weefsel) gemaakt, die alle uitstekend voldeden in de praktijk. Toch heeft de schrijver dezes gemeend het Vulkollan onder de speciale purpose rubbers te moeten opnemen, omdat de verwerking te zeer afwijkt van de normale. Het Vulkollan in de handen van *Bayer* vertoont een uiterst interessante ontwikkeling, waarvan waarschijnlijk nog veel verwacht mag worden.

§ 7. Perspectieven.

Het is ongetwijfeld zeer lastig, ja vrijwel onmogelijk, om met zekerheid perspectieven te geven. Men denke aan *Rutherford*, die placht te zeggen „that no one could see more than an eighth of an inch beyond his nose and that only a great man could do even that“.

Wat de special purpose rubber betreft, is schrijver van oordeel, dat de toekomst wel enigermate te voorspellen valt. Men beschikt thans over tal van goede synthetische rubbers voor speciale doeleinden en men zal in deze richting voortgaan. Wat dit betreft zijn er in iedere klasse nog tal van mogelijkheden, en men zal er op uit zijn 'deze eigenschappen steeds weer te verbeteren, en daar ook zonder twijfel ten dele in slagen.

Voor de „all purpose rubbers“ is veel moeilijker iets te voorspellen.

Zal men door voortgezet onderzoek bij de copolymerisatie van butadiëen-styreen en ook bij het butadiëen er in slagen een polymerisatieproces te vinden, dat uitsluitend 1—4 polymerisatie geeft en uitsluitend cis-positie en dus een volkomen regelmatige rubber geeft? Wie zal het zeggen? Schrijver dezes is enigszins sceptisch. Men zal vermoedelijk een andere weg moeten inslaan.

Men zal moeten nagaan hoe de *Hevea brasiliensis* zijn rubber produceert; vermoedelijk is dit geen polymerisatie, maar een polycondensatieproces en men zal dan moeten trachten dit proces te realiseren.

Anderzijds zij de vraag opgeworpen: wat kan de natuurrubber aan toekomstmogelijkheden hier tegenover stellen? En dan moet het antwoord luiden: tot nu toe betrekkelijk weinig. Het natuurrubbermolecuul is zo'n bewegelijk molecuul, het is van een zodanige eenvoud, dat het in zijn genre als rubbermolecuul voor algemene doeleinden waarschijnlijk niet te verbeteren valt. Dit is geen chauvinisme, maar een bekentenis van onmacht, die door een voorbeeld moge worden toegelicht. Het lag natuurlijk voor de hand, om te trachten door serieus researchwerk van de natuurrubber een product te maken, dat ook tegen olie bestand zou zijn. Daartoe zou het nodig zijn per mol. isopreen één chlooratoom in te bouwen of hier en daar een CN groep te bevestigen. Welnu, dit is, niettegenstaande de meest serieuze research nimmer gelukt: men slaagt er bij deze pogingen alleen in het molecuul te vernielen. Wanneer de CN groep er in zit zijn de rubbereigenschappen verdwenen.

Het is dus alleen mogelijk de natuurrubber indirect te verbeteren door hare zwakheden te bestrijden door een verbeterde compounding. Men denke hierbij aan de fameuze invloed van roet, aan de invloed van versnellers, aan anti-oxydanten, die de ontijdige oxydatie kunnen tegengaan, aan verbetering der technologische methodes. Daarbij zij ook gedacht aan verbeterde bereidingsmethodes in centrale fabrieken, aan grotere uniformiteit en aan technische classificatie van de natuurrubber³⁰). Dit is geen spectaculair werk, maar toch kan het van de grootste betekenis zijn om de natuurrubber haar plaats te doen handhaven. Naar het inzicht van schrijver dezes zijn de eigenschappen van natuurrubber nog altijd zodanig, dat deze zijn plaats te midden der synthetische producten volop waard is. Ging het alleen daarom, de toekomst van de natuurrubber zou nog voor lange tijd verzekerd zijn. Er zijn echter andere omstandigheden welke aan die toekomst veel grotere gevaren in de weg stellen.

De opkomst van de plantage- en inlandse rubbercultuur vond plaats onder omstandigheden van rust en volmaakte veiligheid. Thans wordt de veiligheid in de rubberproducerende landen bij voortdurend bedreigd door oorlog, bendewezen en roof. Of de veiligheid zal moeten weerkeren, of de rubbercultuur zal geleidelijk aan terugvallen op een laag niveau met alle gevolgen van dien.

Er is meer. De waanzinnige prijsstijging van 1950 is voor Amerika een prikkel geweest om veel minder dan voorheen plantagerubber te gebruiken en weer terug te schakelen op synthetische rubber. Niets is dus schadelijker dan deze ongewenste prijsstijgingen. Daar zijn verder de lonen. Wanneer de lonen door stakingen tot in het oneindige worden opgedreven, zal het product plantagerubber te duur worden en dit het einde betekenen van deze eens bloeiende cultuur, die — het zij nog eens zeer uitdrukkelijk gezegd — één der kurken is, waarop Indonesië drijft. Zo gevoelt men, dat de toekomst van het product natuurrubber geenszins uitsluitend afhangt van zijn nog altijd goede technische eigenschappen, maar meer nog van politieke en economische factoren.

Discussie:

Ir. D. J. van Wijk vraagt:

- (a) Waaraan wordt het toegeschreven, dat bij G.R.—S de toevoeging van roet een veel grotere verbetering van de mechanische eigenschappen geeft dan bij natuurrubber?

- (b) Kunt U iets mededelen over de door Braendle en Wiegand gegeven verklaring van het feit, dat de groei van barsten bij G.R.—S sterker is dan bij natuurrubber?
- (c) In tabel II is aangegeven, dat de polymerisatiegraad van G.R.—S 72 % en die van cold rubber 60 % bedraagt. Is met polymerisatiegraad omzettingsgraad bedoeld? Welke invloed heeft dit op de mechanische eigenschappen?

Antwoord:

- (a) In een kort bestek is dit moeilijk te beantwoorden.
- (b) Plaatselijke spanningen zijn bij natuurrubber veel kleiner dan bij G.R.—S, omdat de relaxatie bij natuurrubber sneller is.
- (c) Met polymerisatiegraad is inderdaad omzettingsgraad bedoeld, dus percentage monomeer, dat gepolymeriseerd is. Bij de fabricage van Buna S polymeriseerden de Duitsers ver door. Het product Buna S was dan ook hard en moest eerst voor het gebruik thermisch worden afgebroken. De Amerikanen polymeriseren bij de fabricage van G.R.—S minder ver door (tot 72 %) en krijgen dan een product, dat belangrijk minder hard is en dus niet thermisch behoeft te worden afgebroken. Waarom bij cold rubber reeds bij 60 % omzetting wordt gestopt in tegenstelling tot 72 % bij G.R.—S is mij niet bekend.

Drs. J. Bakker vraagt:

- (a) Enige jaren geleden demonstreerde Hohenstein een „elastiekje” vervaardigd van gemethyleerde Nylon. Is sindsdien de ontwikkeling van dergelijke elastomeren voortgezet?
- (b) Men vraagt zich af, waarom tot nu toe zo weinig moeite is gedaan om van isopreen een kunstrubber te maken, en schrijft dit toe aan het feit, dat deze grondstof moeilijk verkrijgbaar is. Nu blijkt echter uit de mededeling van Prof. van Rossem, dat isopreen gebruikt wordt bij de bereiding van butylrubber.

Antwoord:

- (a) Inderdaad is in Amerika een elastische Nylon vervaardigd, doch de rek van dit product was betrekkelijk gering. Men kan dit beschouwen als een voorloper van de Vulkollan, want dit hoort tenslotte thuis in dezelfde groep van producten.
- (b) Weliswaar wordt bij de fabricage van butylrubber isopreen gebruikt, doch dit percentage is gering, nl. 2 %. Bij een butylrubberproductie van 60 000 ton wordt dus slechts 1200 ton isopreen gebruikt, een betrekkelijk kleine hoeveelheid vergeleken bij de enorme hoeveelheid isopreen, welke men nodig zou hebben voor een G.R.—S product, waarin 70 % butadien door isopreen is vervangen. Inderdaad meen ik, dat men polybutadienrubber maakt, omdat butadien betrekkelijk gemakkelijk verkrijgbaar is in grote hoeveelheden, isopreen daarentegen niet. Ook is het mogelijk, dat isopreenrubber minder goede eigenschappen heeft gegeven.

Dr. Ir. A. P. Oele vraagt:

Is men in de keuze van vulstof gebonden aan „carbon black”? Kan men ook een goede werking verwachten van organische stoffen, welke naast koolstof ook belangrijke hoeveelheden zuurstof en waterstof bevatten? Men schijnt nl. met lignine goede resultaten te kunnen bereiken.

Antwoord:

Lignine heeft alleen betekenis bij toevoeging in de latex. Als vulstof in droge rubber geeft het zeer slechte, mechanische eigenschappen, zowel in natuurrubber als in G.R.—S. In Amerika wordt echter wel lignine toegevoegd aan de G.R.—S latex en dan geeft lignine tamelijk goede eigenschappen, die niet veel bij carbon black ten achter staan. Dit procédé heeft echter voor ons weinig betekenis. Van zeer veel belang zou zijn de lignine in zodanige vorm te brengen, dat zij een goede vulstof zou worden voor de droge rubberfabricage.

Behalve lignine worden als vulstof voor de droge rubberindustrie ook wel gebruikt de zgn. witte roeten. Daartoe behoort bijv. kolloidaal kiezelzuur e.d. Dit geeft zeer goede versterkende eigenschappen. Deze „roeten” zijn echter tamelijk duur en staan toch nog bij gaszwart ten achter.

Dr. Ir. R. Houwink merkt op:

Meer bij wijze van aanvulling zij er op gewezen, dat vermoedelijk het grote hysteresisverlies bij deformatie bij G.R.—S in de concurrentiestrijd met natuurrubber een der zwakste punten zal blijken. Deze grotere hysteresis uit zich in een verhoogd energieverlies in de banden bij het rijden, wat dus goedgemaakt moet worden door een groter benzineverbruik. Daardoor komen dus synthetische banden in het rijden duurder uit. Een berekening

toont, dat men bij de huidige benzineprijzen bijv. in Frankrijk goedkoper met banden van natuurrubber uitkomt, zelfs indien men de synthetische banden cadeau zou krijgen.

Prof. van Rossem voegt hieraan toe:

Inderdaad heeft Dr. Houwink gelijk, dat de energie, welke in warmte wordt omgezet, verloren is en zich dus ook zal uiten in meer brandstofverbruik. Toch is dit vraagstuk waarschijnlijk veel ingewikkelder, omdat men met tal van factoren heeft rekening te houden. Zo speelt ten opzichte van het brandstofgebruik ook waarschijnlijk de hardheid van de band een rol.

Indien de mededeling van Dr. Houwink juist is, zal het toch moeilijk zijn het grote publiek hiervan te overtuigen.

Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek merkt op:

- (a) De grotere invloed van carbon black op synthetische rubber dan op natuurrubber zou kunnen samenhangen met
 - (1) Een bijzonder goede hechting van de aromatische ringen op het grafietrooster.
 - (2) Het bestaan van knooppunten door oriëntatie en kristallisatie in de regelmatig gebouwde natuurrubber, terwijl die in de synthetische rubber ontbreken en tot op zekere hoogte vervangen kunnen worden door contacten met de roetpartikelletjes.
- (b) Bij hoge omzettingsgraad in synthetische rubber wordt de kans steeds groter, dat de tweede dubbele binding van het butadiëen (of ook de styreenrest) weer gaat reageren en tot vertakkingen aanleiding geeft en ten slotte tot gel-

vorming. Dit is een heel mooi voorbeeld van een poly-functioneel monomeer met ongelijke reactiesnelheden. In beginsel zou men bij kennis der relatieve reactiesnelheden volgens de in de eerste twee voordrachten gegeven principes het gelpunt kunnen berekenen.

Prof. van Rossem antwoordt hierop:

De verklaring onder (1) kan niet juist zijn, aangezien de zoveel grotere invloed van roet ook blijft bestaan bij de polybutadiëenrubbers.

De onder (2) genoemde verklaring acht ik zeer juist en zou als antwoord kunnen dienen op de eerste vraag van Ir. van Wijk. Bij de natuurrubber wordt de grote trekvastheid zonder twijfel verkregen door het feit, dat bij grotere rek kristallisatie plaats vindt. Toevoeging van roet geeft meer „Haftpunkte“, maar vergroot de sterkte niet veel. Bij G.R.—S, cold rubber en polybutadiëen ontbreekt deze kristallisatie vrijwel geheel en als gevolg daarvan is de trekvastheid laag. Door de toevoeging van roet worden nu tal van „Haftpunkte“ gevormd, die de trekvastheid sterk verhogen.

Dr. E. J. Arlman merkt op:

Een van de redenen waarom men bij de G.R.—S polymerisatie niet verder gaat dan 70—80 % omzetting kan zijn, dat tot deze conversie het copolymeer een praktisch constante butadiëen-styreenverhouding bezit, doch dat voorbij dit punt de samenstelling van het zich dan vormende copolymeer aanzienlijk gaat afwijken.

- ¹⁾ Fisher, H. L., Ind. Eng. Chem. 31, 941 (1939).
- ^{1a)} Bouchardat, G., Compt. rend. 80, 1446 (1875); Bull. soc. chim. 24, 108 (1875).
- ²⁾ Tilden, W. A., Chem. News 65, 265 (1892).
- ³⁾ Pummerer, R., Beiträge zur Geschichte der Technik und Industrie Bd. 27 (1938) 134.
- ⁴⁾ Rubber Statistical Bulletin 5, No. 12, Sept. 1951, p. 23.
- ⁵⁾ Dinsmore, R. P. and Fielding, J. H., Proceed. Second Rubber Tech. Conference (London, 1948) p. 4.
- ⁶⁾ Fielding, J. H., Ind. Eng. Chem. 41, 1560 (1949).
- ⁷⁾ Boonstra, B. B., India Rubber World 121, 299 (1949).
- ⁸⁾ Braendle, H. A. and Wiegand, W. B., India Rubber World 110, 178 (1944); J. Applied Phys. 15, 304 (1944).
- ⁹⁾ Vandenberg, E. J. and Hulse, G. E., Ind. Eng. Chem. 40, 932 (1948).
- ¹⁰⁾ Vgl. Neklutin, V. C., Westerhoff, C. B. and Howland, L. H., Ind. Eng. Chem. 43, 1246 (1951).
- ¹¹⁾ Vgl. ook Wakefield, L. B. and Bebb, R. L., Ind. Eng. Chem. 42, 838 (1950).
- ¹²⁾ Vgl. White, L. M., Ind. Eng. Chem. 41, 1554 (1949).
- ¹³⁾ Fielding, J. H., Ind. Eng. Chem. 41, 1560 (1949).
- ¹⁴⁾ Shothun, L. J. and Cole, O. D., Ind. Eng. Chem. 41, 1564 (1949).
- ¹⁵⁾ Shothun, I. J. and Dum, J. L., Chemistry in Canada, Februari 1951.
- ¹⁶⁾ Vgl. bijv. Drogin, I., Bishop, H. R. and Wiseman, P., Rubber Age (N.Y.) 64, 309 (1948); Dannenberg, E. and Collyer, H. J., Ind. Eng. Chem. 41, 1607 (1949); Sperberg, L. R., Svetlik, J. F. and Bliss, L. A., Ind. Eng. Chem. 41, 1641 (1949).
- ¹⁷⁾ Stiehler, R. D., Steel, M. N. and Mandel, J., Some factors influencing the road wear of tyres. Symposium on Modern Methods of Studying Rubber Properties, Trans. Inst. Rubber Ind. 27, (6), 297.
- ¹⁸⁾ Swart, G. H., Pfau, E. S. and Weinstock, K. V., India Rubber World 124, 309 (1951); Harrington, H. D., Weinstock, K. V., Legge, N. R. and Storey, E. B., India Rubber World 124, 435, 571 (1951); Rostler, F., Rubber Age (N.Y.) 69, 559 (1951); D'Ianni, J. D., Hoesly, J. J. and Green, P. S., Rubber Age (N.Y.) 69, 317 (1951); Natural Rubber News July 1951, S 6.
- ¹⁹⁾ Meehan, E. J., J. Polymer Sci. 1, 321 (1946).
- ²⁰⁾ Kolthoff, I. M., Lee, T. S. and Mairs, M. A., J. Polymer Sci. 2, 220 (1947).
- ²¹⁾ Meyer, A. W., Ind. Eng. Chem. 40, 1570 (1949).
- ²²⁾ Johnson, P. H. and Bebb, R. L., Ind. Eng. Chem. 40, 1577 (1949).
- ²³⁾ Hampton, R. A., Anal. Chem. 21, 923 (1950).
- ²⁴⁾ Leslie, L. W. and Reynolds, W. B., Proceed. Third World Petroleum Congress Section V Preprint 9.
- ²⁵⁾ Mochel, W. E., Salisbury, L. F., Barney, A. L., Coffman, D. D. and Mighton, C. J., Ind. Eng. Chem. 40, 2285 (1948).
- ²⁶⁾ Wakefield, L. B., Abstract Rubber Age (N.Y.) 68, 570 (1951).
- ²⁷⁾ Vgl. publicaties van Du Pont de Nemours, te raadplegen in: Index to Technical Reports published by the Rubber Chemical Division of Du Pont de Nemours, Report no. 50-8, December 1950.
- ²⁸⁾ Buckley, D. J., Marshall, E. T. and Vickers, H. H., Ind. Eng. Chem. 42, 2407 (1950). Vgl. ook Adams, R. J., Buckley, E. J. and Wanless, G. G., Proc. Second Rubber Tech. Conference (London, 1948), p. 34.
- ²⁹⁾ Bass, Sh. L., Proc. Sec. Rubber Tech. Conference (London, 1948), p. 17.
- ³⁰⁾ Weir, C. E., Leser, W. H. and Wood, L. A., J. Research Nat. Bur. Standards 44, 367 (1950).
- ³¹⁾ Owen, H. P., Rubber Age (N.Y.) 66, 544 (1950).
- ³²⁾ Dietz, T. J. and Hansen, J. E., publicatie A.I.C. 302 van Eastern Regional Research Lab. Philadelphia, 1951.
- ³³⁾ Biggs, B. S., Erickson, R. H. and Fuller, C. S., Ind. Eng. Chem. 39, 1090 (1947).
- ³⁴⁾ Harper, D. A., Smith, W. F. and White, H. G., Proc. Second Rubber Tech. Conference (London, 1948), p. 61. Ook Harper, D. A., Trans. Inst. Rubber Ind. 24, 181 (1948).
- ³⁵⁾ Bayer, O., Mueller, E., Petersen, S., Piepenbrink, H. F. und Windemuth, E., Angew. Chem. 62, 57 (1950); Rubber Chem. Tech. 23, 812 (1950). Vgl. ook Weinbrenner, E., Neue elastische Werkstoffe; voordracht op Deutsche Kautschuk Gesellschaft 12/13 Oktober '51.
- ³⁶⁾ Rossem, A. van, Trans. Inst. Rubber Ind. 24, 119 (1950).

Ontwikkelingen en perspectieven op het gebied van synthetische vezels

door H. L. Bredée

677.48

N.V. Research. (A.K.U. N.V. en daarmee verbonden ondernemingen).

1. *Synthetic fibres based on modified natural polymers.* The developments in viscose-rayon production (continuous spinning) and application (tyre cords, staple fibre, high tenacity yarn) as well as those in acetate-rayon and proteinfibre production are briefly mentioned.

2. *Completely synthetic fibres.* A general survey is given of types and trade names of these fibres. The main principles underlying their manufacture (polymerization and condensation, meltspinning and dry spinning, cold and warm drawing, preboarding) are discussed. Quantitative data on important properties are summarized in tableform and the typical applications of the most prominent representatives are sketched.

3. *Economical-statistical figures* concerning both types of synthetic fibres, in comparison with cotton and wool, are given.

1. Inleiding.

De industrie der kunstmatige vezelstoffen heeft in het laatste decennium een stormachtige ontwikkeling doorgemaakt, niet alleen in kwantitatief opzicht, maar ook speciaal wat betreft de introductie van moderne productiemethodes en het ontsluiten van grote nieuwe gebieden van toepassing voor de reeds bekende kunstvezels en, last but not least, het verschijnen van geheel nieuwe synthetische vezels op de markt. Sinds omstreeks 1938 het toverwoord „Nylon” in Wilmington U.S.A. weerklonken had, is een nieuwe episode in de textielindustrie aangebroken. Het voortgezette researchwerk ter verdere ontsluiting van het gebied der geheel-synthetische vezels heeft zijn neerslag reeds gevonden in machtige industriële vestigingen. Maar ook de „oudjes”, de rayon (nieuwe naam voor kunstzijde) op basis van cellulose, speciaal viscose- en acetaat-rayon, hebben een verjongingskuur ondergaan en hun positie verstevigd.

Wij bespreken afzonderlijk de half-synthetische vezels op basis van gemodificeerde natuurproducten (cellulose en eiwitten) en de geheel-synthetische vezels. Op grond van het technologische karakter van deze bijdrage behandelen wij de bereiding, eigenschappen en toepassingen, alsmede de productiehoeveelheden, zonder op theoretische beschouwingen dieper in te gaan.

2. Half-synthetische vezels.

a. Viscose-rayon.

Bij de bereiding van dit garen heeft een revolutionaire ontwikkeling plaats gevonden door de introductie van de z.g. continu-spinmethodes. Hierbij worden de uit het spinbad tredende vers gecoaguleerde en nog slechts gedeeltelijk ontlede cellulose-xanthogenaatdraden ogenblikkelijk aansluitend met baden behandeld, waarin zij voortlopend geheel tot hydraatcellulose geregenereerd, ontzwaveld, gebleekt, gewassen en geappreteerd worden. Vervolgens vindt aansluitend droging plaats en tot slot een opwikkelen op spoelen. Bij een spinsnelheid van 100 m/min is het tijdsverloop tussen uitspuiten van de viscose en opwikkelen als gereed garen op de spoel van de grootteorde van 1 minuut, hetgeen bij de klassieke systemen vele dagen kostte. Het behoeft geen betoog, dat deze sterk geforceerde vorming, behandeling en droging van de zeer jonge gelen de nodige fysisch-chemische

apparatieve en textieltechnische problemen opgeleverd heeft.

Van de nieuwe toepassingen van viscose-rayon zij als belangrijkste die als koord voor het versterkingsweefsel van autobanden genoemd. In 1950 had de rayon als autobandenweefsel in de U.S.A. (waar de productie ca. 75 % van de wereldproductie bedraagt) de katoen voor 57 % verdrongen. Het koord van bandenrayon wordt vervaardigd uit zeer hoog georiënteerde viscose-rayon, meestal gesponnen volgens een 2-bad-systeem.

De specificaties waaraan het koord moet voldoen zijn vaak enigszins tegenstrijdig. Behalve de in absolute maat zeer hoge treksterkte en lage rek wordt speciaal een hoge vermoeidheidsweerstand bij hoge temperatuur en zeer laag vochtgehalte geëist, teneinde een garantie te bezitten, dat het koordweefsel, aan de beproevingen in de autoband onder de daar heersende extreme omstandigheden het hoofd kan bieden. Deze z.g. fatiguewaarde hangt van een groot aantal factoren op nog niet geheel doorzichtige wijze af, zoals: uitgangscellulose (katoenlinters of houtcellulose met hoog α -gehalte), spinprocédé, appretmiddel, twijnformule, enz. Daarnaast speelt de hechting van het koord aan de rubber (dip-middel) een gewichtige rol. Dit zijn vraagstukken, waarin aan de samenwerking tussen cellulose-fabrikant, rayon-productent en rubbertechnoloog hoge eisen worden gesteld.

Speciale vermelding verdient nog de grote vlucht van de gesneden rayonvezel, zowel van het kortstapelige katoen — als het langstapelige woltype. Grote vorderingen zijn gemaakt in de studie van de rheologie dezer vezels, d.w.z. het glijden langs elkaar en het hechten aan elkaar, die bij de technologische bewerkingen die tot het gesponnen vezelgaren voeren, zulk een overheersende rol speelt. Geometrische vorm, kroezing, wrijvings-coëfficiënt en dergelijke factoren zijn hier van bepalende invloed.

Tenslotte wijzen wij er op, dat men er in geslaagd is met vezels uit geregenereerde cellulose uitermate hoge sterkten te bereiken (5—6 g/den.). Voorbeelden hiervan zijn de Lilienfeld-rayon en Fortisan (verzepte hoog-verstreckte acetaatrayon). Zie ook tabel II.

b. Acetaat-rayon.

Door enorme opvoering van de spinsnelheid bij het droogspinnen tot waarden van ca. 1000 m/min en

door andere rationalisaties in de kostprijs heeft deze kunstvezel, die bij de verwerking en toepassing bepaalde aantrekkelijke voordelen heeft, in de laatste jaren een hoge vlucht genomen, speciaal in U.S.A. Dit geldt niet alleen voor het garen, doch ook voor de gesneden vezel, die als mengvezel grote toepassing vindt.

c. Proteïne-vezels.

Deze hebben een periode van neergang meegeemaakt, grotendeels als gevolg van gebrek aan en de prijs van caseïne vlak na de oorlog. Men heeft zich toen tot plantaardige eiwitten gewend. Op basis hiervan zijn thans twee proteïnevezels in de handel, nl. de Ardil van I.C.I. (uit grondnoteneiwit) en de Vicara (U.S.A., uit zeïne, het eiwit van de maïs).

Hoeveel belangrijk werk op dit gebied, ook in Nederland is verricht, toch kan men zich niet aan de indruk onttrekken, dat de heersende ongunstige wolsituatie de afzetmogelijkheden van deze vezels in de hand werken, daar zij niet door zeer bijzondere eigenschappen gekenmerkt zijn en door vele geheel-synthetische vezels in verschillende opzichten verre overtroffen worden.

3. Geheel-synthetische vezels.

Met de waarlijk voorbeeldeloze ontwikkeling van deze nieuwe vezels hebben polymerisaties en copolymerisaties, polycondensaties en nieuwe spintechnieken, in het bijzonder het z.g. smeltspinnen, hun intrede gedaan in de laboratoria en fabrieken der kunstvezel-producenten en heeft de textielindustrie de beschikking gekregen over een aantal zeer aantrekkelijke grondstoffen, waarvan zij gedeeltelijk de meest geëigende gebieden van toepassing nog moet vaststellen.

Wij kunnen deze vezels in drie groepen indelen:

a. Polyamiden.

Voorbeelden hiervan zijn:

Nylon 6,6 (kortweg: Nylon. Du Pont de Nemours). Polycondensaat van adipinezuur en hexamethyleendiamine.

Nylon 6 (Duits: Perlon L; A.K.U.-Staatsmijnen: Enkalon). Polycondensaat van ω -caprolactam.

Perlon U. (oud I. G. Farben). Polycondensaten van urethanen.

b. Poly-aetheen-derivaten.

PeCe (I.G.). Nagechloreerd polyvinylchloride.

Rhovyl (Franse Rhodiaceta). Polyvinylchloride.

Vinyon (Carbide and Carbon Chem. Corp.). Copolymerisaat van 88—90 % vinylchloride en 12—10 % vinylacetaat.

Vinyon N (Du Pont en Carbide and Carbon). Copolymerisaat van vinylchloride en acrylnitril. De gesneden vezel heet Dynel.

Chemstrand of acrilan (American Viscose Corp. en Monsanto Chem. Corp.). Copolymerisaat van acrylnitril en vinylacetaat, met kleine hoeveelheden van een derde vinylverbinding.

Orlon (Du Pont). Polyacrylnitril (100 %).

Cremona (Japans; vroeger Vinyon). Polyvinylacetaat, verzeept tot polyvinylalcohol en onoplosbaar gemaakt door formaline-behandeling.

Polythene. Polyaetheen.

Saran. (Dow Chem. Corp.). Polyvinylideenchloride (meestal copolymeer van vinylideenchloride en vinylchloride).

c. Poly-esters.

Terylene (Engeland: I.C.I.; U.S.A.: Du Pont, Amerikaanse naam vroeger Fibre V, thans Dacron). Polycondensaat van terephtaalzuur en glycol.

Bovenstaande opsomming maakt, speciaal wat de producenten en handelsnamen in de verschillende landen betreft, geen aanspraak op volledigheid.

Van polystyreen, dat als kunststof zo aantrekkelijk is, zijn tot dusverre geen vezels van blijvende betekenis vervaardigd.

4. Algemene principes bij de bereiding der geheel-synthetische vezels.

a. Vorming van de macromoleculen uit de monomeren.

De polymerisatie- en -condensatiereacties worden op zeer verschillende wijzen uitgevoerd. Voor Nylon, Enkalon en Terylene bijv. worden de gesmolten monomeren in autoclaven boven de smelttemperaturen van het polymeer verhit, onder toevoeging van katalysatoren en stabilisatoren (regulateurs voor de gemiddelde ketenlengte door afscherming van eindgroepen). Behalve in autoclaven kan dit soms ook continu in lange kolommen uitgevoerd worden. Orlon-polymeer kan verkregen worden door polymerisatie van acrylnitril in waterige oplossing. Verschillende andere vinyl-polymeren worden bereid door emulsiepolymerisatie, met katalysatoren.

b. Verspinnen van de polymeren.

Dit geschiedt in principe op twee methodes: het „droog“-verspinnen door uitspuiten van een oplossing in een vluchtig oplosmiddel in een verwarmde spinkoker (zoals bekend van acetaatrayon) en het smeltspinnen van het gesmolten polymeer, zonder oplosmiddel.

Van het droogspinnen zijn bijv. Orlon (oplossing in dimethylformamide) en Vinyon (oplossing in aceton) voorbeelden. Acrilon (Chemstrand) wordt „nat“ versponnen (uitgespoten in een spinbad).

De klassieke voorbeelden voor het smeltspinnen zijn de polyamiden en de poly-esters. Van de verschillende uitvoeringsvormen van dit smeltspinnen beschouwen wij het z.g. roosterspinnen (grid-spinning) nader.

Zie de principe-schets in Fig. 1.

Uit de autoclaven of kolommen wordt het gesmolten polymeer in de vorm van dunne cilindertjes of bandjes gespoten en verhard. Deze worden tot korreltjes (chips) gehakt, die boven in de bunkers A van het roosterspinapparaat gevuld worden. Zij vallen op het door kokende dowthermdamp (een mengsel van diphenyl en diphenyloxyde) doorstroomde smeltrooster B en het gesmolten polymeer druipt in de daaronder liggende ruimte, die eveneens door dowthermdamp boven het smeltpunt (Nylon 255°, Enkalon 215°, Terylene 260° C) verwarmd wordt. Door middel van een of meer spinpompjes C wordt de vloeibare massa, na een zandfilter gepasseerd te zijn, uit de dop D gespoten (een roestvrij-stalen plaat, waar-

in de uiterst fijne gaatjes geboord zijn) en valt door een luchttraject, waarin de draadjes stollen. Onder het roosterspinapparaat staat een opwikkelmachine voor het garen. Indien men beseft, hoe uiterst gevoelig de smelt voor zuurstof is (zeer zuivere stikstof-atmosfeer noodzakelijk), dat de smeltviscositeiten vele duizenden Poises kunnen bereiken (drukken van honderden atmosferen) en dat uiterste gelijkmatigheid van de uitgespoten elementair-draadjes vereist is, begrijpt men welke eisen aan materiaal, verwarming en mechanische precisie gesteld worden. De spinsnelheden bedragen vaak omstreeks 1000-m/min.

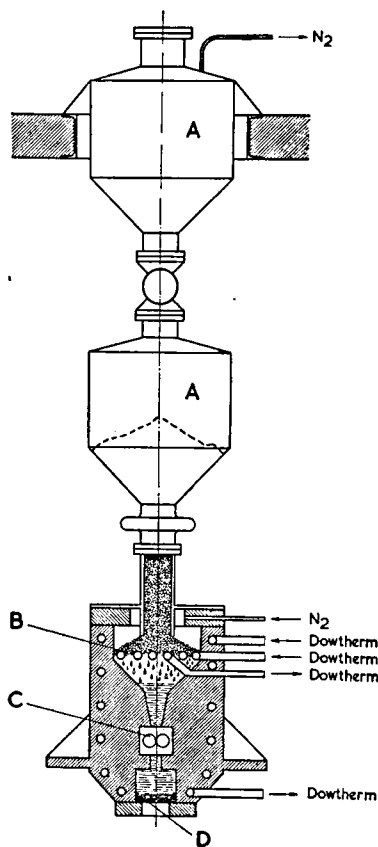


Fig. 1. Schema rooster-smeltspinnen van polyamiden.

c. Het koud of warm verstrekken.

In tegenstelling met de oude rayonsoorten wordt de oriëntatie van de macromoleculen in de nieuwe vezels meestal eerst verkregen door een veelvoudige koude (soms warme) verstrekking van het reeds gesponnen product. Bij dit verstrekken, dat bij Nylon (koud) ongeveer in de verhouding 1 : 4 en bij Orlon (warm) zelfs in de verhouding 1 : 10 plaats vindt, verkrijgt de draad haar hoge sterkte, waarbij zeer waarschijnlijk (wederom in tegenstelling met de cellulosevezels) een krachtige toeneming van de kristaliniteit plaats vindt. Dit strekken is een zeer gewichtig punt, waarbij talrijke verschijnselen, o.a. de z.g. „neck”-vorming, tot theoretische en experimentele onderzoekingen uitnodigen. De draden worden hierbij niet gelijkmatig over hun gehele lengte dunner, doch er treedt een gelocaliseerde flessenhals-vormige insnoering (de „neck”) op, die zich langs de draad verplaatst.

d. Preboarden (vorm-fixering).

Belangrijk is, dat de artikelen uit de geheel-synthetische vezels een speciale behandeling kunnen (en

moeten) ondergaan, waardoor hun vorm en lengte gefixeerd wordt. Dit z.g. preboarden wordt meestal in opgespannen toestand met stoom onder druk boven 100° C of met hete lucht uitgevoerd. Daardoor worden bijv. de mazen in Nylonkousen of de afmetingen en vouwen in weefsels gestabiliseerd.

Blijft de gebruiker later bij de wasbehandeling beneden de temperatuur van het preboarden, dan zijn de goederen vormvast. Was de fixatietemperatuur niet hoog genoeg en komt men er later boven, dan krimpen de producten. Voor de textielindustrie is dit fixeren een nieuwe gewichtige opgave.

5. Gedetailleerde beschouwing der geheel-synthetische vezels.

Wij bespreken thans de geheel-synthetische vezels in detail, waarvoor in de eerste plaats verwezen zij naar Tabel I, waarin een overzicht gegeven wordt over de gebruikte monomeren, het polymerisatie- of -condensatie-proces en het toegepaste spinproces. Daarna verwijzen wij naar Tabel II, waarin de voornaamste in kwantitatieve maat uitdrukbare eigenschappen vermeld zijn, in vergelijking met enkele half-synthetische cellulosevezels en natuurlijke vezels.

Alle geheel-synthetische vezels hebben gemeen, dat zij een veel geringere waterabsorptie vertonen dan de cellulose-rayonsoorten; de polyamiden nemen nog een tussenplaats in, maar bij vele aetheenderivaten en terylene is de hydrophobie sterk uitgesproken. Bij de textielverwerking treden hierdoor sterke electrostatische verschijnselen op, waardoor toepassing van antistatische apprets of lucht-ionisering noodzakelijk is.

Voorts valt te vermelden, dat de zuiver elastische rek (percentage terugvering bij korte belastingen) bij de geheel-synthetische polymeren veel groter is dan bij de cellulosevezels.

Aangaande de toepassingen kan in het algemeen gewezen worden op de veelvuldig gerealiseerde mogelijkheid van menging van gesneden vezels, zoals Nylon met wol of katoen, enz. De vezels kunnen permanent gekroesd worden. Onderstaand behandelen wij voor de als textielvezels op de voorgrond tredende vertegenwoordigers de meest karakteristieke eigenschappen en de daaruit volgende indicaties voor hun toepassingen.

a. Polyamiden.

Munten uit door hoge sterkte (speciaal per denier) en zeer hoge slijtageweerstand (de hoogste van alle vezels). Laag s.g. en hoog smeltpunt zijn gunstig.

Grote „dimensional stability” door preboarden. Laten zich gemakkelijk aanverven. Toepassing zowel als garen, gesneden vezel en monofil (incl. borstelhaar). Kousen, ondergoed, netten, kabels, filterdoek, enz.

b. Poly-aetheenderivaten.

Vinyon N, Dynel. Zeer resistent tegen zuren, basen en belichting. Verven met acetaatkleurstoffen. Toepassing als vezelgaren voor technisch doek, bedrijfskleding, sokken, dekens, badpakken.

Chemstrand. Verkeert nog in proefstadium. Waarschijnlijk tussen Vinyon N en Orlon, althans minder moeilijke aanverving door Orlon. Alleen als gesneden vezel.

Tabel I. — Bereiding en Verspinning der geheel-synthetische vezels.

Naam	Monomeren	Polymerisatie- of condensatieproces	Karakteristieke repeterende groep	Spinproces
Nylon 6,6 (DuPont)	Adipnezuur Hexamethyleen-diamine	Nylonzout (hexa-methyleendiammonium-diadipaat) verhitten in autoclaaf. Discontinuu uitgevoerd.	$[-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-]_n$	Smeltspinnen. Daarna koud-verstrekken.
Nylon 6. (DuPont) Enkalon (AKU—S.M.) Perlon L (I.G.—VGF)	ω -Caprolactam	Verhitten met een katalysator (water, of waterafplitsende stoffen). Continue en discontinuu.	$[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$	Smeltspinnen. Daarna koud-verstrekken.
Perlon U (I.G.)	Urethanen (esters van carbaminezuur). a) chloorkoolzure esters en diaminen b) diisocyanaten en diolen.	Vindt plaats bij de reactie der componenten (in stoechiometr. verhouding).	Bereiding b: $[-(CH_2)_6-NH-COO-(CH_2)_4-COO-NH-]_n$	Smeltspinnen. Daarna koud-verstrekken.
Rhovyl (Rhodiaceta)	Vinylchloride.	Emulsie-polymerisatie, met b.v. H_2O_2 als katalysator.	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ Cl \end{array} \right]_n$	Droogspinnen uit oplossing in aceton en benzeen. PeCe smeltspinnen.
PeCe-vezel (I.G.)		PeCe is nagechloreerd.		
Vinyon (Carbide and Carbon Chem. Corp.)	Vinylchloride. Vinylacetaat.	Copolymerisatie van 88—90% vinylchloride en 12—10% vinylacetaat. Emulsie-polymerisatie.	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CH- \\ \qquad \qquad \\ Cl \qquad \qquad COO \cdot CH_3 \end{array} \right]_n$	Droogspinnen uit oplossing in aceton.
Vinyon N (DuPont en Carbide and Carbon Chem. Corp.) Dynel (gesneden vezel)	Vinylchloride. Acrylnitril.	Copolymerisatie van vinylchloride en acrylnitril.	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CH- \\ \qquad \qquad \\ Cl \qquad \qquad CN \end{array} \right]_n$	Droogspinnen uit oplossing in aceton.
Chemstrand of acrilan (Am. Viscose Corp. and Monsanto Chem. Corp.)	Acrylnitril. Vinylacetaat en kleine hoeveelheden van een derde vinylverbinding (X).	Copolymeer	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CH- \\ \qquad \qquad \\ CN \qquad \qquad X \end{array} \right]_n$	Natspinnen uit oplossing in een spinbad
Orlon (DuPont)	Acrylnitril.	Polymerisatie in waterige oplossing of als emulsie.	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ CN \end{array} \right]_n$	Droogspinnen uit oplossing in dimethylformamide. Daarna warm-verstrekken.
Cremona of Vinyon (Japan)	Vinylacetaat	Het gevormde polyvinyl-acetaat wordt verzeep tot polyvinyl-alcohol.	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ OH \end{array} \right]_n$ met methyleenbruggen	Verspinnen uit een waterige oplossing in een zoutbad en nabehandelen in formalinebad met zout.
Polythene	Aetheen	Polymerisatie van vloeibaar aetheen met peroxyde als katalysator bij hoge temperatuur en druk.	$[-CH_2-CH_2-]_n$	Smeltspinnen.
Saran (Dow-Chem. Corp.)	Vinylideenchloride. Vinylchloride	Als vinylchloride. Meestal copolymeer van vinylideenchloride en vinylchloride.	$\left[\begin{array}{c} Cl \\ \\ -CH_2-C-CH_2-CH- \\ \qquad \qquad \\ Cl \qquad \qquad Cl \end{array} \right]_n$ copolymeer	Smeltspinnen.
Terylene (I.C.I. met Calico Printers) Dacron (DuPont)	Glycol. Terephtaalzuur.	Omestering van glycol en dimethylester van terephtaalzuur; polycondensatie tot terylene, Katalysatoren o.a. Mg, Zn.	$[-O-CH_2-CH_2-O-CO- \text{cyclohexane} -CO-]_n$	Smeltspinnen. Daarna warm-verstrekken.

Tabel II — Eigenschappen der vezels

Naam	Sterkte-droog		Sterkte-nat % vandroog	Rek-droog %	Rek-nat %	Spec. gewicht	Zwelling in water %	Moisture regain % (65 % R.V)	Verwekings- of smeltpunt (ongeveer)
	g/den.	kg/mm ²							
Nylon 6,6 (norm.)	4.5—5.7	46—58	84—90	20—27	20—27	1.14	10.0	4.0	{ verw.pt. 235 smpt. 255 verw.pt. 180—190; smpt. 21
Nylon 6,6 (high tenac.)	6.0—7.5	62—77	84—90	14—20	17—27				
Nylon 6 (Enkalon, Perlon L)	5.0—6.0	51—62	84—90	20—27	20—27	1.14	12.0	4.5	
Rhovyl	2.8—3.2	36—41	100	12—15	12—15	1.44	0.1	0.1	{ verw.pt. 75 verw.pt. 80 verw.pt. 80
PeCe	1.8—2.2	23—29	100	24—40	24—40	1.44	0.1	0.1	
Vinyon (norm.)	2.0—2.8	24—34	100	20—35	20—35	1.35	0.1	0	
Vinyon (high tenac.)	3.5—4.0	42—49	100	18—20	18—20	1.35	0.1	0	{ verw.pt. 130; smpt. 20 verw.pt. 240 verw.pt. 104;
Vinyon N (gestabilis.)	3.5—4.5	39—51	100	9—11	9—10	1.25	0.5	0	
Orlon	4.0—4.8	42—51	95—100	16—21	15—20	1.18	2.5	1.0	
Polythene	2.5	21	100	20	20	0.92	0	0	{ smpt. 110—12 verw.pt. 65—120; smpt. 110—15
Saran	1.8—2.5	28—38	100	20—30	20—30	1.72	0.1	0	
Terylene (norm.)	4.5—6.0	57—76	ca. 100	15—20	15—20	1.41	1.5	<1.0	{ verw.pt. 230—240 smpt. 255—260
Terylene (high tenac.)	6.0—7.0	76—89	100	10—15	10—15	1.41	1.5	<1.0	
Cellulose-acetaat	1.1—1.5	13—18	60—70	20—27	28—35	1.33	18	6.4	verw.pt. 180 geen
Fortisan (verzepte acetaat)	5.6—7.0	76—95	86	6.0—6.5	6.0—6.5	1.50	—	9.8	
Viscose-rayon	1.5—2.2	21—30	45—65	10—30	15—35	1.52	ca 100 (min.ca.60)	13.0	geen
normale sterkte	2.2—3.0	30—41							
middel-hoge sterkte	3.0—4.0	41—55							
hoge	>4.0	>55							
Katoen	4.2—6.3	58—87	110—130	3—7	—	1.54	—	7.0	geen
Wol	1.2—1.7	14—20	80—90	30—50	30—60	1.32	—	15.0	

Orlon. Uiterst resistent tegen belichting en atmosferische invloeden. Lijkt het meest van alle vezels op natuurszijde. Laag s.g. en hoog verwekingspunt. Grote „dimensional stability”. Slijtageweerstand veel geringer dan van Nylon, doch beter dan van viscose-rayon. Toepassing voor „outdoor equipment” (tenten, zeilen, markiezen), regenkleding, gordijnen, enz. Bezwaar was tot voor kort de zeer moeilijke aanverfbaarheid van het 100 %-ige acrylnitril (thans geschikte verf-methode gevonden).

Saran. Zeer resistent tegen zuren, basen en belichting. Hoog s.g. en laag smeltpunt nadelen. Toepassing voor bekleding, stoffering, filterdoeken, enz. (Alleen monofilis).

c. Poly-esters.

Terylene (Dacron). Hoge sterkte, hoog smeltpunt. Zeer kreukbestendig en veerkrachtig: the most wool-like fibre (overtreft hierin wol nog). Grote „dimensional stability” door preboarden. Toepassing voor weefsels (overhemden, blouses), „outdoor fabrics” voor de tropen, filterdoeken, enz. Aanverving vrij moeilijk (lichte tinten en spinverven met pigmenten).

d. Onderlinge vergelijking.

In het algemeen valt te constateren, dat een ideale vezel met universele toepassingsmogelijkheden nog niet gevonden is en ook wel niet bereikt zal worden. Veeleer vullen de verschillende moderne vezels elkan- der aan. Welke typen op de lange duur een blijvend succes zullen blijken te zijn, hangt van vele omstan- digheden af. Vezels met vrij „ordinaire” eigenschap- pen en lage kostprijs kunnen als productie-object even aantrekkelijk blijken als vezels met zeer mar- kante eigenschappen doch hoge kostprijs, welke meer tot bepaalde sectoren der textielindustrie beperkt blij-

ven. De vaak zeer gecompliceerde octrooi-situatie spreekt hier ook een belangrijk woord mee, daar deze in wezen de territoriale afzetmarkt bepaalt.

6. Economisch-statistische beschouwingen.

In Tabel III is een overzicht gegeven van de wereld- productie in de jaren 1949 en 1950 van katoen, wol, rayon (op basis van cellulose; zowel garen als ge- sneden vezel), natuurszijde en de overige synthetische vezels.

Tabel III.
Wereldproductie der belangrijkste vezelstoffen.

Jaar	1949		1950	
	10 ⁶ kg	%	10 ⁶ kg	%
Katoen	6.498	73.5	5.575	66.9
Wol	1.051	11.9	1.089	13.1
Rayon	1.225	13.9	1.585	19.0
Natuurszijde	20	0.2	19	0.2
Overige synth. vezels (excl. Oost-Europa)	43	0.5	64	0.8
Totaal	8 837	100.0	8.332	100.0

Uit deze tabel valt af te lezen, dat de cellulose- rayon de wol van haar oorspronkelijke tweede plaats verdrongen heeft. De rayon overtreft de natuurszijde thans bijna honderdvoudig. De overige synthetische vezels (in hoofdzaak polyamiden) nemen kwantitatief nog slechts een bescheiden plaats in.

Van de rayonproductie was in 1949 60 % garen en 40 % gesneden vezel, terwijl voor 1950 deze ver- deling 55 % resp. 45 % bedroeg.

De verdeling van de rayonproductie over de 3 procédé's (viscose, acetaat en koperoxydammoniak) is voor deze jaren in Tabel IV vermeld.

Tabel IV.

Verdeling der rayon-wereldproductie in %.

Jaar	1949	1950
Viscose	81.4	81.1
Acetaat	16.4	16.9
Koperoxydammoniak	2.2	2.0

Van de wereldproductie der „overige synthetische vezels” uit Tabel III namen de polyamiden 90 % (1949) resp. 75 % (1950) voor hun rekening. De andere zijn dus nog zeer in hun ontwikkelingsstadium. Intussen kan geconstateerd worden, dat niet alleen voor Nylon, doch ook voor Orlon, Terylene (Dacron), Vinyon N (Dynel-vezel) en Chemstrand grote nieuwe productiebedrijven in aanbouw zijn. De productieschattingen voor 1951 en 1953 voor deze rubriek geheel-synthetische vezels bedragen dan ook 94 resp. 250×10^6 kg, hetgeen aanzienlijk meer is dan het kwantum 64×10^6 kg voor 1950.

In Nederland bouwt de Algemene Kunstzijde Unie N.V. een fabriek voor de vervaardiging van Enkalon (Nylon 6) in Emmen, waarvoor de grondstof, het caprolactam, door de Staatsmijnen in Limburg geproduceerd zal worden.

Inleiding discussie:

Dr. Platzek merkt op: Men kan de genoemde totale jaarproductie aan vezels van 8—9.10⁹ kg vergelijken met de 2.10⁹ mensen, die ze moeten verbruiken en stelt de volgende vragen:

Vraag 1: Welk percentage van het totale verbruik aan vezels komt gemiddeld over de gehele wereldbevolking op rekening van de kleding?

Vraag 2: Mag men veronderstellen, dat de synthetische vezels, zoals wij ze thans kennen, op grotere schaal cellulose en wol in onze kleding kunnen verdringen, zodra hun prijs gunstiger komt te liggen? Hoe zijn op 't ogenblik de prijsverhoudingen?

Vraag 3: In welk opzicht zou men nylon, orlon en dacron willen verbeteren om ze voor kledingdoeleinden beter geschikt te maken en in welke richting zoekt men daarbij chemisch en technisch naar verbetering?

Antwoord op vraag 1.

De consumptie aan textielvezels per hoofd der bevolking bedraagt gemiddeld voor de gehele wereld 4 kg/jaar. Per werelddeel en land varieert dit sterk, zoals het volgende staatje aantoont (voor 1948):

Noord Amerika	18.3 kg/jaar
Europa (excl. Rusland)	5.8 „
Azië	1.6 „
Afrika	1.3 „
Nederland	8.7 „

Welk percentage hiervan als kleding verbruikt wordt is zeer moeilijk te bepalen. De grote verbruiksgebieden zijn:

- kleding (onder- en bovenkleding);
- huishouding (huishoud- en beddegoed, woningtextiel);
- industrie.

In 1938 (een „normaal” jaar) werd in Nederland 10.5 kg per hoofd aan textiel verbruikt voor a en b samen, waarvan 75 % voor kleding en huishoudgoed en 25 % voor woningtextiel. In geld uitgedrukt bedroegen de textieluitgaven voor kleding toen 70 % en voor de huishouding 30 % van de totale textieluitgaven.

In 1939 bedroeg in U.S.A. het verbruik van katoen voor kleding 38 %, voor de huishouding 25 % en in de industrie 37 % van het totale katoenverbruik (gewicht). Samenvattende statistische gegevens over alle textielvezels zijn uiterst moeilijk te verzamelen.

Antwoord op vraag 2.

Inderdaad zijn de prijsverhoudingen van de verschillende

textielvezels van zeer grote invloed op hun relatief verbruik. Momenteel ligt de gesneden rayonvezel iets gunstiger dan katoen, terwijl de prijzen van de geheel-synthetische vezels ongeveer op het huidige niveau van de wolkprijzen liggen (van een hogere grootte-orde dan de katoenprijzen). De prijzen van katoen en wol, speciaal de laatste, zijn echter aan enorme schommelingen onderhevig. De wolkprijzen in de eerste maanden van 1951 lagen circa $20 \times$ zo hoog als in 1934/38, terwijl zij in de tweede helft van 1951 weer ongeveer op de helft van aanvang 1951 daalden. Het is een zeer groot voordeel van de synthetische textielvezels, dat hun prijsniveau veel stabielier ligt dan dat van de natuurlijke vezels.

Antwoord op vraag 3.

Er is reeds opgemerkt, dat een ideale textielvezel, die alle goede eigenschappen in zich verenigt, wel een utopie zal blijven. Als men nylon, orlon of dacron gaat veranderen, zijn het geen nylon, orlon of dacron meer. De moeilijke aanverfbaarheid van orlon bijv. heeft men trachten te verbeteren door copolymerisatie met een bepaald vinyl derivaat, waardoor het product volgens de normale verfmethode met speciale wol- en acetaatkleurstoffen geverfd kan worden. Men heeft dan echter de Acrilan van Chemstrand gekregen. Evenzo zou men aan dacron en orlon de grote slijtageweerstand van nylon en aan nylon de hoge licht- en atmosferische bestendigheid van orlon willen verlenen. Hoe, is echter de grote vraag.

Dr. Salomon vraagt:

1. Bestaat er geen verband tussen de verwantschap van orlon en wol en de slechte slijtageweerstand van orlon?

Toont orlon niet evenals wol een grote neiging tot fibrillatie en zou het niet verband kunnen houden met de hoge graad van oriëntering die orlon tijdens de bereiding ondergaat?

Is het juist dat er plannen bestaan de Orlon-fabricage ten gunste van die van copolymeren stop te zetten?

2. Kan men het verschil tussen terylene en nylon niet als volgt formuleren? Terylene heeft bij vlugge deformatie een hogere modulus dan nylon en is dan minder rekbaar, vandaar dat terylene voor kousen niet geschikt is.

3. Acht U in de toekomst niet ook de ontwikkeling van „bonded fibres” van groot belang? Deze zouden m.i. minder kostbare werkwijze dan textiel nodig maken en een plaats tussen papier en textiel kunnen innemen.

4. Acht U het ontstaan van barstjes niet één van de belangrijke oorzaken van „fatigue” in rayon? Is deze factor niet dikwijls over het hoofd gezien en is daardoor niet de verwarring in de interpretatie van meetresultaten ontstaan?

Kan men de gunstige werking van datex (+ resorcine) als hechtmiddel niet met een „conditioneren” van de vezel, dat het ontstaan van barstjes vertraagt, in verband brengen.

Antwoord op vraag 1:

Het is nog niet duidelijk, waarom orlon en wol een zoveel slechtere slijtageweerstand dan nylon bezitten. Orlon heeft CN-groepen en wol CONH-groepen, maar nylon ook.

De fibrillatie van orlon (en wol) als mogelijk gevolg van de hoge oriënteringsgraad bij de bereiding kan ook niet specifiek zijn, daar nylon en ook autobanden-rayon zeer hoog georiënteerd zijn en tot fibrillatie kunnen neigen.

Inderdaad zijn er aanwijzingen, dat de productie van een vezel uit 100 % acrylnitril verlaten zal worden ten gunste van copolymeervezels, die vóór alles makkelijker aan te verven moeten zijn. De Acrilan is hiervan een voorbeeld en ook Dupont werkt reeds lang in deze richting.

Antwoord op vraag 2:

De rek van kousen hangt niet in de eerste plaats af van de fysieke eigenschappen der vezels, doch van de wijze van breien en de elasticiteit van het maascomplex. Het is vaak zeer moeilijk definiëerbaar, waarom aan een bepaalde draad in de praktijk de voorkeur wordt gegeven boven een andere voor een speciale toepassing. Een complex van factoren speelt hier een rol.

Antwoord op vraag 3:

Gezien de enorme investeringen in de zeer gespecialiseerde textielverwerkingsmachines en de veelheid en schoonheid der normale textielproducten, lijkt mij een grote vlucht der „bonded fibres” als vervanging van textielproducten niet zeer waarschijnlijk, althans niet voor kleding. Voor bepaalde toepassingen is wellicht wel plaats.

Antwoord op vraag 4:

De interpretatie van „fatigue”-metingen aan rayonkoord is inderdaad een penibele kwestie, omdat talrijke factoren hierbij

een rol spelen en de methodes van bepaling der fatigue buitengemeen talrijk zijn en telkens wat anders meten. De rol van de barstjes (fibrillatie) is daarbij niet over het hoofd gezien, doch of zij primair is blijft een open vraag. De gunstige werking van het dipmiddel (resorcine latex) is ook voor tweërlei uitleg vatbaar: de hechting van de rayon aan de rubber wordt bevorderd (en als de hechting niet goed is treden onherroepelijk fouten in de band op) en mogelijk wordt de fibrillatie tegengewerkt. Het lijkt van belang deze laatste suggestie nader te onderzoeken.

Dr. Schuringa vraagt:

In de nabije toekomst zal het gebruik van synthetische vezels in menggarens met natuurlijke vezels wel de belangrijkste toepassing zijn. Het schijnt belangrijk dat in deze garens de mechanische eigenschappen van de samenstellende vezels niet veel van elkaar verschillen. Dit is te bereiken door een geschikte keuze te doen. Is het ook mogelijk om de mechanische eigenschappen van synthetische vezels reeds bij de bereiding aan te passen aan die van de natuurvezels waarmee ze moeten worden gemengd?

Antwoord:

In principe is het juist, dat de mechanische eigenschappen, speciaal rek en elasticiteit, van de samenstellende vezelsoorten in een mengsel zoveel mogelijk op elkaar afgestemd moeten zijn. Het is mogelijk door variatie van de strekverhouding bij de bereiding van de synthetische vezels hun deformatie-eigenschappen aan te passen aan die van de wol.

Dr. Houwink vraagt:

Hoe staat het met de „aangenaamheidseigenschappen” van de tegenwoordige volsynthetische vezels? Naar persoonlijke ervaring is de vochttopneming van een overhemd uit nylon zo

gering dat zulk een hemd in het dragen zeer onaangenaam aan doet. Dit is begrijpelijk op grond van het gering aantal polaire groepen per mol.

Hoe staat dit bij het orlon en is de vochttopneming daarbij in kwantitatief verband te brengen met het gehalte aan CN-groepen.

Prof. Overbeek merkt op:

Het is mij opgevallen dat een dacron-overhemd dat zeer waterafstotend is toch aangenaam is in het dragen in tegenstelling tot het door Dr. Houwink vermelde nylon. Nu was dit dacron-weefsel zeer los, hetgeen vermoedelijk alleen mogelijk is door de grote vormvastheid van het dacron.

Men vraagt zich af, of „aangenaam in het dragen” in de eerste plaats een vezeleigenschap is (vochttopneming) of een weefseleigenschap (waterdamp doorlaten).

Antwoord aan Dr. Houwink en Prof. Overbeek:

Door het grote verschil in „moisture regain” tussen wol en de geregenereerde cellulose-rayon enerzijds en de geheel synthetische vezels anderzijds (13—15% vocht, resp. 0—4%) zullen deze beide types geheel verschillend op de vochtuitscheiding van onze huid reageren. De grote wateradsorptie van de eerste soort vezels is zeer gunstig voor het opnemen en doorgeven van transpiratievocht. De tweede groep vezels mist deze eigenschap in belangrijke mate. Dat desalniettemin onder goed en overhemden uit de geheel-synthetische vezels niet onaangenaam in het dragen behoeven te zijn wordt veroorzaakt door de aangepaste weefsel- en tricotconstructie, die een gereguleerd doorlaten (niet opnemen) van de waterdamp mogelijk maken. Het (onaangename) orlon-overhemd van Dr. Houwink zou nog iets meer vocht ($\pm 1.0\%$) moeten kunnen opnemen dan het dacron-overhemd van Prof. Overbeek ($< 1.0\%$), doch het tweede heeft blijkbaar een gunstiger weefselstructuur.

Ontwikkelingen en perspectieven op het gebied van de thermohardende en thermoplastische materialen

door M. Stel.

679.5.001.6

Kunststoffen-Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

This article deals with the development in the thermosetting and thermoplastic materials.

From the many materials which have been developed during the last ten years a choice was made. Guide in this choice was, to cover in such a small scope new types of macromoleculeforming reactions e.g. isocyanate-addition products, which lead to a wide range of new materials. On the other hand carbonfluor compounds were chosen because of their exceptional physical and chemical properties.

At the same time new methods for manufacturing were discussed.

Inleiding.

Wanneer we de laatste 10 jaren nagaan welke nieuwe materialen zich in het plasticgebied hebben aangediend, welke tot een productie op industriële schaal aanleiding hebben gegeven of waarvan de toepassing voor andere takken van techniek — soms in zeer kleine hoeveelheden — een belangrijke vooruitgang betekent, dan is dat een hele lijst. Een paar van de belangrijkste zijn: polyesterharsen, siliconen, isocyanaatadditieproducten, polyäthoxylieharsen, koolstoffluorpolymeren enz.

De behandeling van elk van deze producten zou meer ruimte vragen dan mij is toegemeten, zodat ik mij zal beperken tot de behandeling van enkele van de meest spectaculaire ontwikkelingen zonder op detailkwesities in te gaan.

Bovendien is het de moeite waard om nog even stil te staan bij de reeds langer bekende kunststoffen, zoals bijv. de phenol-formaldehyde persmassa's om te zien dat daar de ontwikkeling geenszins stil staat.

Ook is het goed om een paar ontwikkelingen te noemen die jaar in jaar uit zijn genoemd doch waar men in feite nimmer de resultaten van ziet, zoals bijv. soyabonoplastic, lignineplastic enz. De redenen

waarom deze producten nimmer een succes werden wil ik hier buiten beschouwing laten.

Een verder belangrijk aspect van de toepassing van nieuwe materialen is de ontwikkeling van nieuwe verwerkingsmethodes.

Fraaie voorbeelden daarover vinden we bij de verwerking van polyesterharsen en van polytetrafluoräthyleen.

Polyesterharsen.

Polyesterharsen worden verkregen door condensatie van meerwaardige alcoholen met meerbasische zuren.

Berzelius, in 1847, en van Bemmelen in 1856, bereidden reeds polyesterharsen respectievelijk door wijnsteenzuur en barnsteenzuur met glycerine te laten reageren. Het duurde evenwel tot 1915 voordat de technische en commerciële mogelijkheden van polyesterharsen werden erkend.

Thans vormen deze polyesterharsen de basis-materialen voor de lakindustrie. Hierbij moet worden vermeld dat het hier in hoofdzaak de polyesterharsen betreft die met vetzuren of olie gemodificeerd zijn. Er is evenwel de laatste jaren een opmerkelijke activi-

teit ontwikkeld om voor niet gemodificeerde polyesterharsen toepassingsgebieden te vinden. Deze activiteit heeft voor veel gebieden succes opgeleverd en we vinden de resultaten dan ook in het gebied van synthetische rubbers, harsen voor de bereiding van gelaagde materialen, synthetische vezels, gietharsen, weekmakers en persmassa's.

Van deze resultaten wil ik mij beperken tot de behandeling van de z.g.n. polymeriseerbare polyesterharsen.

Drie groepen van stoffen worden bij de bereiding van deze harsen gebruikt:

1. Meerbasische zuren bijv. maleïne zuur, fumaarzuur, itaconzuur en phtaalzuur.
2. Alcoholen en glycolen bijv. allylalcohol, aethyleenglycol en diaethyleen glycol.
3. Onverzadigde koolwaterstoffen bijv. monostyreën, cyclopentadiënen.

De polyester gevormd door condensatie van zuren en alcoholen van de groepen 1 en 2 moet ten minste één onverzadigde component bevatten en kan dan worden gepolymeriseerd, onder vorming van driedimensionale structuren. Om de eigenschappen te variëren en eveneens om als oplosmiddel te dienen voor de hars kunnen de onverzadigde verbindingen van groep 3 worden gemengd met de polyester. Deze oplossingen worden daarna gepolymeriseerd, veelal onder invloed van peroxyden. Als de polymerisatie is voltooid is er een ingewikkelde structuur ontstaan van een copolymeer van de onverzadigde koolwaterstof en de onverzadigde polyester.

Het proces verloopt dus in twee stappen. De eerste is de vorming van de lineaire onverzadigde polyesterharsen, de tweede is de polymerisatie van deze harsen of de copolymerisatie met toegevoegde onverzadigde koolwaterstoffen. Zeer belangrijk is dat tijdens de hardingsreactie geen water vrijkomt in tegenstelling tot de doorhardingsreactie bij phenol-formaldehyde- en ureum-formaldehyde harsen. Door de grote variaties die aangebracht kunnen worden in de uitgangskomponenten en door de variatie in het aantal dubbele bindingen in de polyester is een grote reeks van eigenschappen mogelijk.

Deze harsen worden voornamelijk toegepast voor de bereiding van perspoeders, gelaagde materialen en voor gietmassa's.

Sinds 1948 zijn perspoeders op basis van polyesterhars met anorganische vulstoffen op de Amerikaanse markt verkrijgbaar als een grof korrelige massa. Deze persmassa's hebben door hoge doorslagspanning, grote kruipstroombestandheid en hun voortreffelijke elektrische eigenschappen zich snel een plaats veroverd. Onderdelen uit deze massa's geperst, worden gebruikt voor televisie, radar en automobielonderdelen.

Deze massa's worden verperst bij 150° C, en krijgen tijdens het persen de consistentie van een zachte stopverf. Deze toestand blijft slechts gedurende 1 à 2 seconden en daarna hardt het materiaal binnen enkele seconden door, zodat de hele cyclus binnen 10 seconden verloopt. Opvallend bij deze persmassa's is de zeer gemakkelijke vloeïng van het materiaal. Daardoor is het dan ook mogelijk met zeer lage drukken van 40—80 kg/cm² te werken.

De persen die normaal worden gebruikt bij het verpersen van phenol-formaldehyde en ureum-formaldehyde persmassa hebben een te lange sluittijd,

zodat men in de V.S. speciale persen heeft gebouwd met zeer korte sluittijden.

Een nieuwe ontwikkeling in dit gebied heeft plaats gehad door de fijne organische vulmiddelen te vervangen door gemalen glasvezel (vezellengte ca. 1 cm).

Naast de reeds genoemde goede eigenschappen heeft men dan bovendien nog het voordeel van de zeer grote mechanische sterkte.

De grootste hoeveelheid polyester wordt echter tot nu toe gebruikt voor het gebied van de „laminates”. Als drager van de hars worden papier- en textielbanen en vooral glasweefsel gebruikt. Het plaatmateriaal kan worden gemaakt volgens een continue methode waarbij slechts lage drukken behoeven te worden gebruikt, en waarbij de cyclus veel korter is dan bij de fabricage van plaatmateriaal bij hoge druk geperst met phenol-formaldehyde hars. Ook bij deze fabricage ontwijken geen reactieproducten of oplosmiddelen.

Ook kunnen gecompliceerde vormen worden gemaakt waarbij de dragers van te voren kunnen worden geïmpregneerd of waarbij de hars naderhand in de matrijs wordt gegoten. Een variant van deze werkwijze is de volgende werkwijze. Hierbij maakt men voorvormen van het dragermateriaal met enkele procenten polyesterhars door bijv. glasvezels tegelijk met een suspensie van polyesterhars in water, te spuiten op een glazen vorm.

De polyesterhars dient alleen om, na doorgehard te zijn, de glasvezels bij elkaar te houden. Deze gemaakte voorvormen hebben nog voldoende absorptievermogen. Na in een matrijs te zijn geplaatst wordt de nodige hoeveelheid polyesterhars daarin gegoten en na sluiting van de matrijs wordt het hele product doordrenkt met hars die daarna doorhardt.

De hier aangeduide techniek sluit nauw aan bij het gietproces waarvoor de polyesterharsen zeer geschikt zijn. Doordat een aantal nieuwe organische peroxyden werden gesynthetiseerd, die als katalysator dienst doen bij de doorharding, was het mogelijk de giettechniek voor verschillende nieuwe toepassingen te gebruiken. Deze nieuwe peroxyden openden nl. de mogelijkheid om bij lagere temperaturen de polymerisatie uit te voeren, hetgeen vooral bij dikwandige artikelen van belang is.

Na deze ontwikkeling, die hoofdzakelijk in de V.S. is geschied en die gebaseerd is op een combinatie van een polycondensatie- en polymerisatie-reactie, wil ik nu een groep van materialen behandelen die hun ontstaan danken aan een andere molecuulvergroterende reactie, de polyadditie-reactie. De twee belangrijke voorbeelden van dit nieuwe type polymerisatie zijn de z.g.n. isocyanaatadditieproducten en de polyäthoxylineharsen.

Isocyanaat-additieproducten.

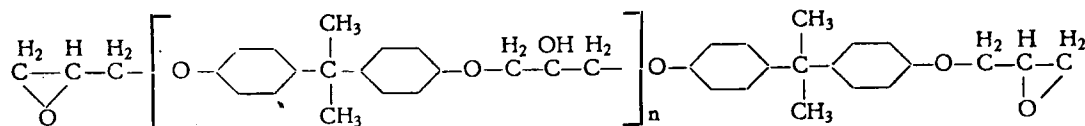
De research en ontwikkeling van deze producten is het werk geweest van O. Bayer bij I.G. Farben sinds 1938. De ontwikkeling is na de oorlog tijdelijk gestopt doch is nu weer ter hand genomen. De producten hebben reeds toepassing gevonden als synthetische vezels, thermoplastische materialen voor het spuitgietprocédé, schuimstoffen, lakken en lijmen.

Het gehele gebied van deze isocyanaat polyadditieproducten is gebaseerd op het feit dat de isocyanaatgroep uiterst reactief is ten opzichte van de additie van actieve waterstofatomen zoals die voorkomen in hydroxyl-, amino- en carboxylgroepen. Wanneer de

$$\begin{array}{c} \text{O=C=N-R-N=C=O + HO-R}_1\text{-OCH}\longrightarrow \\ \text{HO-R}_1\text{-O-C-NH-R-NH-C-OR}_1\text{-O-C-} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad -\text{NH-R-N=C=O} \end{array}$$

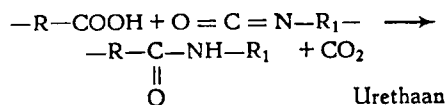
Samenvattende kunnen we dit product karakteriseren:

- Bij de toepassing van isocyanaten in het lak- en lijmggebied hebben we een voorbeeld van driedimensionale structuren die ontstaan door de reactie van di-isocyanaten met alkydharsen (de z.g.n. Desmophenen). De beide componenten worden in oplossing

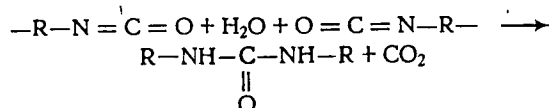


1. zeer goede hechting op lichte metalen, plastics en glas,
2. grote elasticiteit,
3. geringe porositeit,
4. goede electrische eigenschappen,
5. goede bestandheid tegen chemicaliën.

Bij deze reactie ontstaat uit de carboxylgroepen CO_2 , dat als schuimmiddel dienst doet.



Ook water dat eventueel bij de verdere verestering van de alkydhars kan ontstaan reageert met 2 isocyaatgroepen onder vorming van CO_2 .

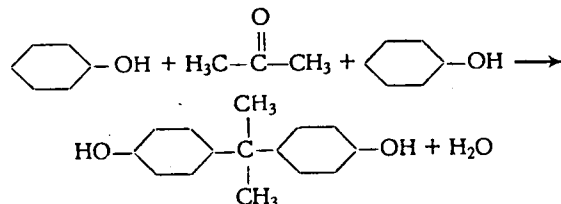


Déze schuimstoffen vertonen een goede hechting en zijn zeer sterk. Hiervan maakt men bijv. gebruik bij de fabricage van dubbelwandige aluminium bier-vaten. Hier hecht de schuimmassa zeer sterk aan de wanden en doordat het schuim zo sterk is kan de wanddikte van het aluminium kleiner worden ge-maakt.

S.G.	Drukbelasting
0.05	2.5 kg/cm ²
0.3	60 kg/cm ²

Het tweede voorbeeld van materialen die op een polyadditie-reactie berusten zijn de polyaethoxylineharsen, reactieproducten van bisphenolen en epichloorhydrine.

Het meest gebruikte bisphenol is een condensatieproduct van phenol en aceton.

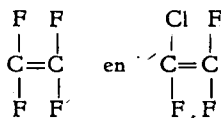


Met epichloorhydrine geeft dit bisphenol reactieproducten van de volgende structuur.

290 CHEMISCH WEEKBLAD 48 (1952)

bestrijkt, in Amerika is het Shell die met de Eponharsen in het lakgebied werkzaam is.

Na deze materialen die op een nieuw type reactie berusten wil ik nu nog de aandacht vragen voor twee nieuwe materialen die volgens de klassieke polymerisatiemethodes zijn bereid, nl. de polymeren van



Een van de grote bezwaren, die dikwijls technische toepassing in de weg staan, van de bekende thermoplastische materialen zoals polystyreen, polyaetheen enz. is de geringe bestandheid tegen hoge temperaturen.

Polytetrafluoraetheen (P.T.F.E.) heeft dit bezwaar grondig ondervangen. Het heeft een buitengewoon hoge bestandheid tegen warmte en chemicaliën. Het materiaal kan onbepaalde tijd worden gebruikt bij temperaturen tot 300° C, zonder dat vervorming optreedt.

Hier valt nu onmiddellijk een van de moeilijkheden van deze thermoplast op. De machines waarop de normale thermoplasten worden verwerkt kunnen de hoge verwerkingstemperaturen, die voor P.T.F.E. nodig zouden zijn niet bereiken en verder vertoont P.T.F.E. bij deze hoge temperaturen niet de vloeï zoals die optreedt bij de „oude” thermoplasten.

Wanneer we de temperatuur gaan verhogen gaat de vaste, kristallijne fase over in een amorf rubberachtig gel dat uiterst visceus is. Dit gebeurt bij 270° C. Wanneer we de temperatuur verder gaan verhogen is er weinig te bespeuren van een vermindering in viscositeit, zelfs wanneer we zover gaan dat ontleding begint (bij temp. van 400—450° C).

De vervanging van een van de 4 F-atomen door Cl in het monomeer heeft tot resultaat dat de warmtebestandheid van het polymeer geringer is dan bij P.T.F.E. doch hoger dan van de normale thermoplasten, het vertoont de normale vloeï van thermoplasten en kan dan ook verwerkt worden op de conventionele machines.

Voor P.T.F.E. zijn een aantal nieuwe verwerkingsmethodes ontwikkeld waarvan ik er één wil noemen. Hierbij wordt uitgegaan van een voorvorm die bestaat uit koud samengeperst polymeerpoeder. Deze voorvorm wordt gedurende 90 minuten op een temperatuur van 360° C gehouden. We zien dat de massa van opaak doorzichtig is geworden als het sinterproces is voltooid. Deze gesinterde voorvorm wordt dan in een matrijs zeer snel bij 327° C geperst en afgekoeld tot 250° C voor de verwijdering uit de matrijs.

Het beeld dat ik heb gegeven van deze nieuwe materialen is verre van volledig maar we hebben kennis gemaakt met enkele nieuwe vormingswijzen van macromoleculaire stoffen en tengevolge van andere eigenschappen van deze materialen hebben we nieuwe verwerkingsmethodes leren kennen.

Ik wilde dit overzicht echter niet beëindigen voordat ik nog de aandacht heb gevraagd voor een van de oudste kunststoffen, nl. de phenol-formaldehyde massa. Ondanks alle concurrentie die de materialen

op phenol-formaldehydebasis hebben gekregen is het verbruik daarvan toegenomen.

Een van de interessantste ontwikkelingen in het p.f.-gebied zijn de persmassa's waarin synthetische rubbers op basis van acrylnitril verwerkt zijn.

In deze massa's bestaande uit reactieve phenolharsen, synthetische rubber, houtmeel en andere ingrediënten werkt de phenolhars vulcaniserend op de acrylnitril rubber.

Afhankelijk van het percentage gebruikte rubber kunnen de mechanische eigenschappen sterk worden gevarieerd, van stugge tot rubberachtige materialen. Deze nieuwe massa's betekenen dan ook een belangrijke aanvulling van het assortiment p.f.-massa's.

Verder wil ik er nog op wijzen dat behalve ontwikkelingen en verbeteringen aan bestaande materialen ook verbeteringen in de verwerkingsmethodes van groot belang kunnen zijn voor het gebruik van het materiaal. Een wel zeer goed voorbeeld daarvan is de toepassing van hoogfrequente voorverwarming bij de verwerking van normale p.f.-massa's.

Perspectieven.

Het ligt voor de hand een vergelijking te maken van deze jonge tak van wetenschap en techniek met oudere ontwikkelingen in de chemie. Daarbij denk ik speciaal aan de kleurstoffen. Bij deze vergelijking valt onmiddellijk het grote verschil tussen beide op en daaruit kan men misschien een van de tendenzen van een toekomstige ontwikkeling onderscheiden. Wij zijn vandaag in staat alle mogelijke m.m. stoffen te synthetiseren met zeer uiteenlopende eigenschappen, welke dikwijls zelfs beter zijn dan die van de natuurproducten.

Bij de kleurstoffen zijn wetenschap en techniek er in geslaagd de belangrijkste natuurproducten te synthetiseren en zelfs te verdringen.

Van dit stadium zijn we bij de m.m. chemie nog heel ver verwijderd. Wij kennen de structuur van de natuurlijke m.m. stoffen nog niet eens, laat staan de wijze waarop deze worden gevormd in de natuur. Ook geldt dit zelfs nog voor een groot deel van de synthetische m.m. stoffen.

Het onderzoek van de vormingswijze en de structuur van de natuurlijke m.m. stoffen zou voor de techniek wel eens belangrijke consequenties kunnen hebben.

Een andere tendenz voor verdere ontwikkelingen kan men misschien halen uit grondstoffen- en economische overwegingen. Ik denk daarbij aan de „beperkte” hoeveelheden steenkool en olie terwijl daarnaast de natuur jaar in jaar uit een geweldige hoeveelheid stof produceert waarvan het grootste gedeelte niet wordt gebruikt.

Toekomstige ontwikkelingen zouden misschien gaan in de richting van veredeling van goedkope natuurstoffen zoals bijv. cellulose, caseïne, ricinusolie en vele andere agrarische producten en afvallen.

Dit alles is vermoedelijk ontwikkeling op lange termijn. In de hedendaagse ontwikkeling ligt al wel een tendenz tot het ontwikkelen van materialen die goedkopere verwerkingstechnieken toelaten. Daarbij denk ik aan de vervanging van het relatief dure en tijdrovende persen door een eenvoudig en goedkoop gietprocédé.

De Discussie is in het artikel verwerkt.

A survey is given of organic-chemical, macromolecular and technological aspects of the derivatives of natural and synthetic rubbers.

Polar addition and substitutional addition to the double bond are understood in terms of π -electron availability. The course of radical initiated addition reactions is more difficult to predict. Oxidation reactions are frequently polar in nature but become complicated by secondary radical-initiated chain reactions. The properties of hard rubber suggest the preponderance of cyclization reactions with sulphur.

Mechanical properties of amorphous rubber derivatives depend essentially on four structural factors: ring formation, polar groups, bulkiness of groups and double bonds.

Modulus and other mechanical properties are improved by a crystalline phase. This crystallinity of HCl and HBr adducts as well as that of silversalt complexes depends essentially on the straight chain structure of the olefinic polymer.

Derivatives can be prepared from solid rubber, from rubber solution or from latex. Each method has economic or technological merits depending on the type of derivative and on its application. This becomes evident from a brief discussion of the technology of hard rubber, chlorinated rubber, rubberhydrochloride and cyclized rubber.

The chemistry of rubber derivatives is now well understood. New technical possibilities are, under consideration in two related fields: reinforcement of rubbers by organic fillers and the addition of rubbers to brittle organic materials of construction.

§ 1. Inleiding.

Een recente monographie¹⁾ bevat meer dan duizend citaten, die alléén betrekking hebben op de derivaten van natuurrubber (verder afgekort als NR). Voegen wij hieraan nog soortgelijke studies uitgaande van synthetische rubbers (verder afgekort als SR) toe, dan beschikken wij over een omvangrijk materiaal voor dit overzicht. Niet al deze onderzoeken werden echter verricht met het primaire doel nieuwe technologische effecten te bereiken. Immers de bereiding van derivaten is de traditionele methode om macromoleculaire olefinen, dus natuurrubber, gutta-percha en een reeks synthetische rubbers nader te karakteriseren. Allereerst zullen wij dan ook trachten deze organisch-chemische aspecten der rubberderivaten samen te vatten.

Een tweede punt van algemene strekking is de vraag naar de invloed van chemische omzettingen op de mechanische eigenschappen van het rubbermolecuul. Tijdens de laatste jaren werd mede dank zij de talrijke Amerikaanse onderzoeken op verwant terrein, hierin enige vooruitgang bereikt²⁾.

Pas in de derde plaats zullen wij ons met de technologie van kunststoffen op rubberbasis bezig houden. De toepassing van eboniet, de oudste half-synthetische kunststof, was reeds in de 19e eeuw tot ontplooiing gekomen en de technologie van de overige rubberderivaten werd omstreeks de dertiger jaren vrij grondig bestudeerd. Toen neutrale emulgatoren en kationactieve zepen ter beschikking kwamen, deed zich de mogelijkheid voor reacties van rubber-latex in zuur milieu te bestuderen. Uit deze, door van Amerongen en later door van Veersen ter hand genomen onderzoeken zijn nieuwe bereidingsmethodes voor rubber-derivaten voortgekomen³⁾, waarop wij nader zullen ingaan.

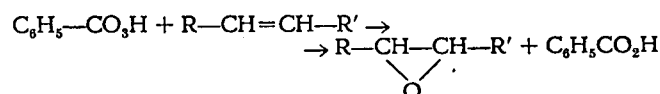
§ 2. Het verband tussen structuur en reactiviteit van rubbers.

Wij zullen eerst de theoretisch goed gedefinieerde polaire reacties en radicaalreacties bespreken en daarna de technologisch belangrijke, maar zeer in-

gewikkelde omzettingen met zuurstof en zwavel kort toelichten.

a. Polaire reacties.

Er bestaat een duidelijk verband tussen de additiesnelheid van acceptormoleculen aan de dubbele binding⁴⁾, en de ter beschikking staande π -electronen. In tabel I zijn de voornaamste olefinische groepen die in rubbers voorkomen in een reeks van toenemende reactiviteit gerangschikt. De bimoleculaire reactie met benzoëperzuur is een geschikte kwantitatieve maatstaf:



Neoprene (I) is in polaire reacties minder reactief dan alle overige rubbers, hetgeen een voor de verwerking en toepassing belangrijk feit is. De „inwendige” dubbele bindingen (III) van de rubbers op polybutadiëen basis zijn $20 \times$ zo reactief als de „uitwendige” vinylgroepen (II), echter nog $10 \times$ minder reactief dan de dubbele binding in de polyisoprenen (V).

Dezelfde volgorde vindt men voor andere polaire reacties. HCl en HBr adderen aan (I) in het geheel niet, aan de rubbers op butadiëenbasis (II + III) slechts onvolledig bij toepassing van druk en verwarmen⁶⁾, terwijl (V) en (VI) reeds bij -80°C spontaan en volledig HCl opnemen. Ook de reversibele additie van de „Lewis-zuren” AgNO_3 en AgClO_4 aan polymeren van het type (V) is gemakkelijker te realiseren dan de bereiding van adducten met (III) en (I)⁷⁾. Soortgelijke waarnemingen zijn bij de conventionele bepaling van de onverzadigdheid gedaan.

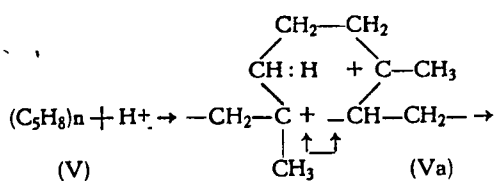
JCl, JBr, Br_2 en $(\text{CNS})_2$ adderen aan (V) en (VI) vrijwel spontaan, aan de polybutadiënen met meetbare snelheid⁸⁾ en aan de neoprenen langzaam en onvolledig⁹⁾. Alvorens tot het bespreken van de chloreringsreacties over te gaan moeten wij een ander reactie-type kort toelichten.

Rubberketens van het type (V, tabel I) of (VI) en in mindere mate (III) ondergaan met polaire

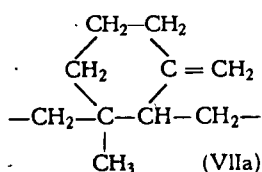
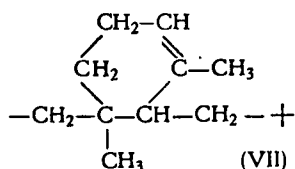
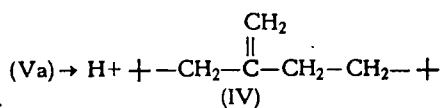
Tabel I. Relatieve reactie-snelheid van dubbele bindingen⁵⁾ met benzoëperzuur bij 0°C.

No.	onverzadigde groep	rel. reactiviteit C ₂ H ₄ = 1	naam rubber
I	—CH ₂ —CCl=CH—CH ₂ —	<< 1	Neoprene GN
II	—CH ₂ —CH=CH—CH ₂ —	25	20% 1,2-polybutadiëen
III	—CH ₂ —CH=CH—CH ₂ —	550	80% 1,4-polybutadiëen
IV	—CH ₂ —CH ₂ —C=CH ₂ —CH ₂ —	750	"Isorubber"
V	—CH ₂ —C(CH ₃)=CH—CH ₂ —	6000	{ polyisopreen natuurrubber(cis), guttapercha(trans)
V	—CH ₂ —C(CH ₃) ₂ =C—CH ₂ —	>> 10000	methylrubber

katalysatoren een „inwendige” polymerisatie. Deze „cyclisatie-reacties” van (V) en (VI) zijn identiek met de van oudsher bekende overgang van aliphatische in cyclische terpenen. Met BF₃, SnCl₄, TiCl₄ als katalysatoren treedt cyclisatie reeds bij lage temperatuur op, terwijl bij toepassing van organische sulfo-zuren of H₂SO₄ verhitting nodig is. De eerste phase van de ringsluiting is gemakkelijk te formuleren:



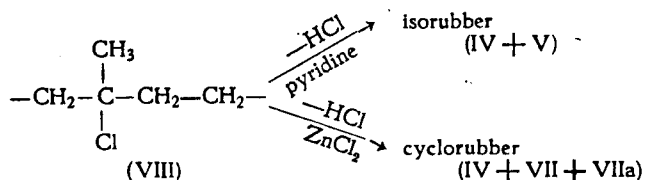
Bij de stabilisering van het carboniumion (Va) treden nu verschuivingen van dubbele bindingen op, die niet zonder meer te voorspellen zijn. Een goed gefundeerde theoretische studie van Gordon¹⁰⁾ maakt het ontstaan van (VII) waarschijnlijk. Wij¹¹⁾ hebben in het infrarood spectrum van cyclorubber de structuur (IV, tabel I) of (VIIa) kunnen aantonen, de isomerisatie kan dus tot een mengsel van groepen, analoog aan de α , β en γ -terpenen, leiden¹⁰⁾, bijv.:



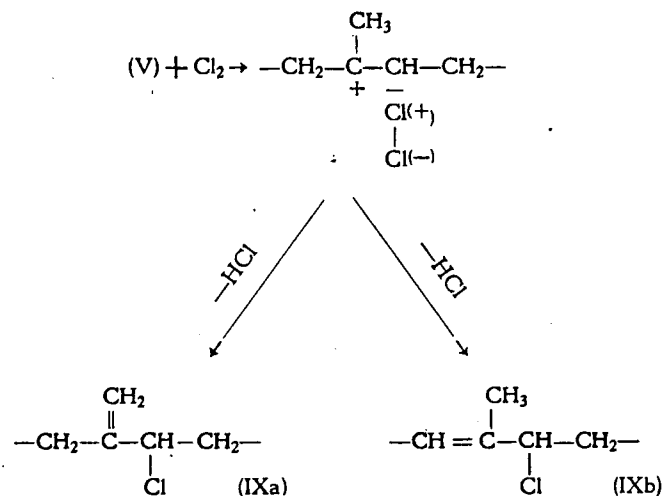
De neiging tot vorming van het tertiaire carboniumion (Va) is bij polyisoprenen veel groter dan de analoge reactie bij de polybutadiënen. Vandaar dat

cyclisatie dikwijls als nevenreactie bij de bereiding van NR derivaten optreedt. Het adduct van HF en NR valt zelf volledig uiteen in cyclorubber en HF boven 0° C¹²⁾. Verrassend is nu dat de analoge additie van HCl aan NR kwantitatief kan verlopen¹³⁾ onder vorming van (VIII).

Het tertiaire chloride (VIII) vormt bij de thermische ontleding (130° C) of bij aanwezigheid van donoren wel isorubber (IV), echter geen cyclorubber. In aanwezigheid van polaire katalysatoren (bijv. ZnCl₂) heeft echter HCl-afplitsing onder cyclisatie plaats:

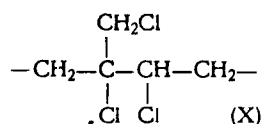


Intermediaire vorming van carboniumionen treedt nu ook tijdens de directe chlorering van NR op. Uitvoerige kinetische studies¹⁴⁻¹⁶⁾ hebben tot opstelling van het volgende reactieschema geleid:



Terwijl men de vorming van het allylchloride (IXa en IXb) kinetisch kan bewijzen, maakt het infrarood spectrum¹¹⁾ waarschijnlijk dat voornamelijk (IXa) ontstaat. Deze „substituerende additie” kan zich bij verdere inwerking van chloor herhalen, maar uiteindelijk wordt ook chloor aan de dubbele

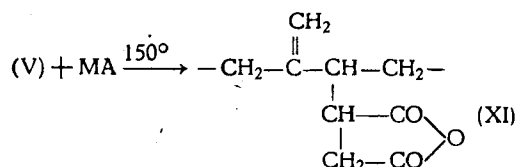
binding geaddeerd. Technische chloorrubber met 63—68 % Cl bestaat dus gedeeltelijk uit polychloriden van het type (X):



Tijdens de chlorering treedt nu ook nog cyclisatie op¹⁴⁾¹⁷⁾, waardoor chloorrubber dus in feite een zeer ingewikkeld mengsel is van cyclische en aliphatische polychloriden.

Terwijl de directe additie van Cl₂ aan (V) en (VI) in het geheel niet plaats heeft, is dit bij rubbers op butadieenbasis gedeeltelijk, en bij neoprenen (I) waarschijnlijk uitsluitend het geval.

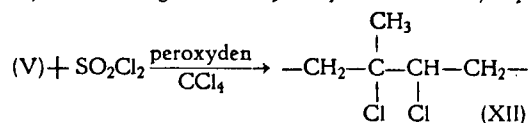
Nauw verwant met deze substituties zijn nu de thermische, bij $\pm 150^\circ \text{C}$ verlopende substituerende addities van maleïneanhydride (MA)¹⁸⁾, acroleïne, maleïneimide¹⁹⁾ en van andere dienophile verbindingen die volgens Price²⁰⁾ eveneens als polaire reacties geformuleerd kunnen worden:



b. Radicaal reacties.

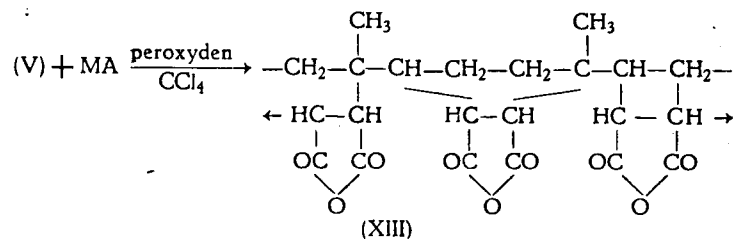
Alhoewel radicalen niet alleen met de dubbele binding, maar ook met de waterstofatomen van NR en SR kunnen reageren, zijn er een reeks additie-reacties bekend, welke met goede opbrengst, volgens een radicaal mechanisme verlopen.

Het lang gezochte dichloride (XII) van NR ontstaat bij inwerking van sulphurylchloride¹⁴⁾ op NR:



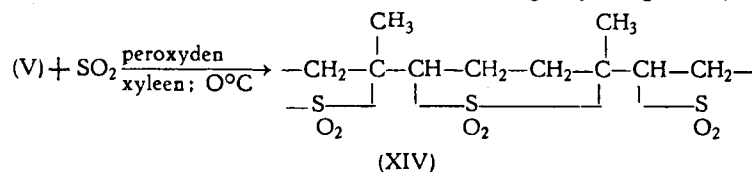
De storende werking van stikstofhoudende verontreinigingen van de NR kan door toepassing van krachtige katalysatoren bijv. tert. butylhydroperoxyde worden overwonnen²¹⁾.

De zojuist genoemde dienophile stoffen adderen reeds bij lage temperatuur in aanwezigheid van vrije radicalen aan NR. Farmer^{12)18a)}, formuleert deze merkwaardige reactie bijv. met MA als volgt:



Het adduct NR—MA (XIII) vormt dus een verzadigde zesring, terwijl bij het thermische adduct (XI) de onverzadigdheid en de ketenstructuur van de rubber behouden blijven.

Bijzonder interessant is de additie van SO₂:



Evenals de copolymerisatie²²⁾ van monoölefinen en SO₂ bezit deze additie-reactie een „plafond-temperatuur” waarboven de additie niet meer plaats heeft. Voor NR ligt²³⁾ deze bij $+40^\circ \text{C}$. Dainton²⁴⁾ neemt aan, dat bij de plafond-temperatuur een polymerisatie-depolymerisatie evenwicht van het polymeer in statu nascendi bestaat. Men kan echter ook veronderstellen^{7a)}, dat een labiel complex noodzakelijk als tussenproduct optreedt. Dit ontstaat tussen olefine en SO₂ bij lagere temperatuur exotherm en dissocieert boven een bepaalde temperatuurgrens volledig.

Een grote verrassing was nu de bereiding van een nieuwe vezel uitgaande van het NR—SO₂ adduct. De uitvinding van de Nie en medewerkers²⁵⁾ berust op het „nat-spin” principe: Een oplossing van NR in bijv. toluen met de juiste katalysatoren bijv. tert. butylhydroperoxyde, wordt door spindoppen in een coagulatiebad (bijv. alcohol-dioxaan) gespoten. In dit bad is SO₂ aanwezig bij -5°C dat spontaan met de nog gezwollen rubberdraden reageert, waarna deze door rekken georiënteerd kunnen worden.

Tenslotte moet hier nog een groep zwavelverbindingen R—SH, bijv.

CH₃COSH, CCl₃—COSH, CO₂H—CH₂—CH₂SH genoemd worden, die onder invloed van vrije radicalen aan olefinen en dus ook aan rubbers²⁶⁾²⁷⁾ adderen.

Het reactievermogen van dubbele bindingen voor vrije radicalen vertoont niet⁴⁾ de eenvoudige regelmaat van tabel 1. Vele van de hier voor NR geformuleerde reacties hebben dan ook evengoed of zelfs beter met SR plaats. Als katalysatoren verdienen de hydroperoxyden de voorkeur boven het klassieke benzoylperoxyde. Merkwaardig is de katalytische werking van triazenen en zuurstof²³⁾ op de SO₂-additie bij 0°C , omdat deze stoffen meestal pas bij $80-100^\circ \text{C}$ beginnen te ontleden en radicalen te leveren.

c. Reacties met zuurstof en zwavel.

De vorming van zuurstofhoudende rubberderivaten, alhoewel in wezen een polaire additiereactie, wordt door gesuperponeerde radicaal-reacties verstoord. De radicalen kunnen immers tot brugbinding of tot oxydatieve afbraak aanleiding geven en zodoende de structuur van het macromolecuul tijdens de bereiding van het derivaat grondig wijzigen.

De neiging tot „Vernetzung” is bij de groepen (I)

en (II) aanzienlijk groter dan bij (V) en (VI). Vandaar dat NR bij de oxydatieve veroudering eerst zacht wordt (afbreekt) terwijl SR meestal hard en en bros wordt. NR-derivaten bevatten¹¹⁾ echter de isorubber groepering (IV), die in haar reactiviteit

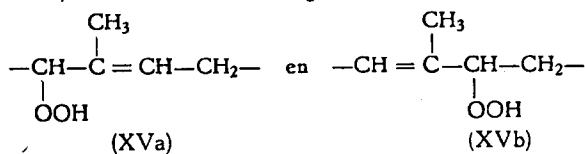
t.o.v. radicalen met (II) verwant is. Dit verklaart het verrassende feit, dat NR-derivaten in hun verouderingseigenschappen op SR gelijken.

De voor analytische doeleinden nuttige aethyleen-oxyde vorming (tabel I) kan men in laboratorium-proeven goed regelen⁹⁾, daarentegen gaat de additie³⁾ van H_2O_2 altijd gepaard met een sterke afbraak van het macromolecuul. De vorming van ozoniden is eveneens een polaire reactie, die tot depolymerisatie leidt. Toch is het juist de beginfase van deze reactie die ook heden de volle belangstelling van de rubber technologen heeft.

Sporen van ozon (10^{-6} mol/l) in de lucht veroorzaken het ontstaan van barstjes op het oppervlak van gerekte rubber. Waarschijnlijk is dit het gevolg van een door ozon gekatalyzeerde autoxydatie reactie. Deze „ozon-gevoeligheid” van rubber neemt nu in de reeks neoprene $\ll$ GRS $\ll$ NR toe, d.w.z. in de volgorde, die men voor een polaire reactie zou moeten verwachten.

Het vermoeden bestaat, dat bij de veroudering van rubbers de additie van reactieve autoxydatieproducten aan de dubbele binding eveneens als een polaire reactie kan verlopen.

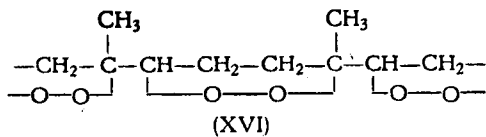
Bij de reactie van NR met zuurstof ontstaan primair hydroperoxyden (XV). Farmer en medewerkers¹²⁾18a) hebben aangenomen, dat de zuurstof direct de α -methyleengroep aantast (XVa). Een polaire „substituerende additie” van de zuurstof aan de dubbele binding is echter evengoed denkbaar (XVb), onder verschuiving van de dubbele binding.



De ontleding en verdere omzettingen van deze labiele groepen hebben het karakter van radicaalketenreacties²⁸). Hierbij kunnen ook vluchtige, organische zuurstofverbindingen ontstaan. Dit verklaart het feit, dat met behulp van organische katalysatoren en luchtzuurstof gedepolymeriseerde rubber minder dan 1 % zuurstof bevat. Een dergelijk product wordt onder de naam „Rubbene N” als grondstof voor moffellakken in de handel gebracht.

In de tijden van NR-overproductie heeft men getracht voor oxydatieproducten met 10—15 % zuurstof, die onder invloed van metaalkatalysatoren uit NR gevormd worden, eveneens als grondstoffen voor de verfindustrie emplooi te vinden ²⁹⁾. Films van deze min of meer hydrophiele stoffen bezitten echter geen aantrekkelijke eigenschappen.

Van fundamentele betekenis voor het gehele gebied is nu de ontdekking van cyclische NR-peroxyden (XVI) door *Bolland* en medewerkers²⁸⁾:



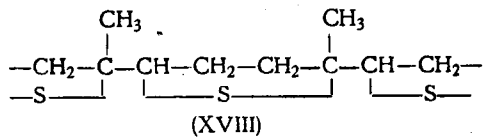
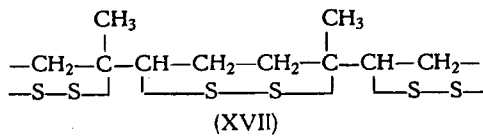
Het ontstaan van deze zesringen is met de vorming van ascaridol uit α -terpineen en zuurstof te vergelijken. Het zijn thermisch, vrij stabiele peroxyden die echter onder invloed van *zichtbaar* licht ontleden en daarmee tot de photochemische veroudering van NR bijdragen.

Terwijl moleculaire zuurstof dus gemakkelijk aan NR te adderen is, werken hydroperoxyden als katalysatoren voor „Vernetzung“. Met tert. butylhydroperoxyde ontstaan „vulcanisaten“ van NR, die waar

schijnlijk geen zuurstof bevatten³⁰). Het hydroperoxyde vervult hier klaarblijkelijk de functie van een „chain transfer agent”.

De reacties van zwavel met rubbers laten zich nog niet in een bepaald schema rangschikken. Polaire addities aan de dubbele binding, dehydrering (herkenbaar aan het ontstaan van H_2S), radicaal reacties en het ontstaan van brugbindingen verlopen naast elkaar. Trachten wij nu toch uit deze technologische heksenketel een structuurbeeld van het nog altijd belangrijkste rubberderivat te destilleren, dan moeten wij van de volgende indirecte argumenten gebruik maken:

1. Thermoplastische eigenschappen en zwelling (bijv. in CHCl_3) bewijzen dat het aantal brugbindingen in eboniet niet essentieel van dat van ge vulcaniseerde, zachte rubber verschilt.
2. Soortelijk gewicht, hardheid, verwekingstraject en mechanische eigenschappen wijzen op een structurele verwantschap tussen cyclorubber en eboniet.
3. Tijdens de sulphurering treden verschuivingen van dubbele bindingen op, (infraroodspectrum).
4. In analogie met het gedrag van zuurstof wordt de vorming van zesringen (XVII) of vijfingen (XVIII) chemisch waarschijnlijk ¹²⁾, hetwelk het mechanisch gedrag afdoende zou verklaren.



§ 3. Het verband tussen structuur en mechanische eigenschappen van rubberderivaten²⁾).

De tot nu toe bekende derivaten zijn amorphe polymeren, slechts enkele omzettingsproducten van (NR) zijn gedeeltelijk gekristalliseerd.

a. *Amorphe polymeren.*

Het voornaamste kengetal bij macromoleculen van vergelijkbare grootte is het temperatuurtraject van het bros worden. Het „brittle point” geeft immers een duidelijke kwalitatieve indruk van het te verwachten mechanisch gedrag van een polymeer. De volgende vier structuurfactoren zijn dan te onderscheiden:

1. *Ringsluiting*: Een groot gedeelte van de bewegelijke rubber keten wordt door cyclisatie in starre zesringen vastgelegd. Cyclorubber bestaat waarschijnlijk¹⁰⁾ gemiddeld uit 2 ringen + 1 isopreengroep. Het „brittle point” neemt met niet minder dan 140—160° toe (br.pt. NR = -57° C, cyclo-rubber = +80 tot +100° C). Het mechanisch gedrag komt vrijwel overeen³¹⁾ met dat van styreen (80 delen — butadiëen (20 delen) copolymeren.

Voor cyclorubber op butadieënbasis en voor de adducten van dienophile stoffen aan rubbers zijn soortgelijke overwegingen van toepassing.

2. *Polaire groepen*: De additie van Cl_2 , Br_2 of $(\text{CNS})_2$ verhoogt het „brittle point” eveneens met ruim 100° , terwijl de amorphe adducten van HCl en

HBr aan polyisopreen omstreeks 0° C bros worden. Ook de additie van de reeds genoemde polaire $R-CH_2-SH$ groepen heeft een soortgelijk effect tot gevolg. Natuurlijk kan men alle tussenfasen tussen „rubbers” en „plastics” laten ontstaan door de addities slechts gedeeltelijk te doen verlopen.

3. *Ruimte vullende groepen:* Substitutie van H-atomen door CH_3 -groepen heeft evenals polaire groepen verhoging van tussenmoleculaire krachten tot gevolg. Vandaar, dat het br. pt. in de reeks polybutadiëen ($\llcorner - 80^\circ$), polyisopreen ($- 57^\circ$), polydimethylbutadiëen ($- 31^\circ$) stijgt. Copolymeren van isopreen en acrylonitril staan dan ook dichter bij de plastics dan bij de rubbers³²⁾. Om dezelfde reden zijn vele NR-derivaten die polaire groepen aan 30—50 % van de dubbele bindingen geaddeerd hebben „rubbers”, die slechts traag terugveren.

4. *Dubbele bindingen:* Deze verhogen de vrije draaibaarheid van een naburige $-C-C-$ binding. Toch beschikken wij nog over onvoldoende gegevens om tot meer in het detail gaande conclusies te komen.

b. Kristallijne polymeren.

Terwijl naast de natuurproducten rubber en gutta-percha ook verschillende synthetische haloprenen, isobutylenen en zelfs het bij lage temperatuur in emulsie gepolymeriseerde butadiëen partieel kristalliseren, bezitten slechts drie groepen van NR-derivaten deze eigenschap.

De hydrochloriden en hydrobromiden van NR en gutta-percha kristalliseren spontaan zodra ± 50 % van de dubbele bindingen HCl of HBr geaddeerd hebben. Het Röntgenbeeld van deze verbindingen is buitengewoon scherp³³⁾ en de elementaircel is dan ook bij benadering bekend³⁴⁾. De kwantitatieve bepaling van de hoeveelheid kristallijne fase is nog in bewerking³⁵⁾. Dank zij deze kristallijne fase bezit het NR-HCl derivaat een hoge modulus en gunstige trekvastheid, essentiële eigenschappen voor de bereiding van films³³⁾ en vezels³⁶⁾, (zie verder § 4).

De kristallijne complexverbindingen van NR en gutta-percha met $AgNO_3$ en $AgClO_4$ munten eveneens uit door een hoge modulus, terwijl de amorphe complexen met polyisopreen zacht blijven. Bijzonder opvallend is het verschil tussen NR- $AgNO_3$ complexen en nitrilrubber- $AgNO_3$ complexen. Deze laatste bevatten niet minder dan 50 % $AgNO_3$ (reactie met CN-groep) zonder een opmerkelijke verandering in het rubberachtige gedrag⁷⁾ te vertonen.

Wij leren uit deze proeven dat een regelmatige bouw van het polyolefine noodzakelijk is voor het ontstaan van een kristalliserend rubberderivaat. Dit geldt ook voor de derde groep van partieel kristallijne derivaten, de georiënteerde rubber- SO_2 adducten²⁵⁾.

§ 4. Bereiding, eigenschappen, verwerking en toepassing van rubberderivaten.

Men kent drie werkwijzen om rubbers te modificeren:

1) Reacties met de droge rubber, 2) reacties met oplossingen van rubber (soluties) en 3) reacties met latex. Alle drie methodes hebben hun afzonderlijke technologische of economische voordelen, zoals uit de bespreking van de vier, voor de praktijk belangrijke, derivaten zal blijken.

a. Eboniet³⁷⁾.

Het reactieproduct van 70—65 delen rubber met 30—35 delen zwavel munt uit door zijn chemische inertie o.m. tegen verdund zoutzuur, vandaar de betekenis van eboniet als constructie-materiaal in de chemische apparatenbouw. De praktische bruikbaarheid wordt beperkt door toenemende brosheid bij lage temperatuur en vooral door het te lage verwekingspunt ($+ 65^\circ C$). Eboniet op basis van nitrilrubber heeft een aanzienlijk hoger verwekingstraject, doch over het algemeen zijn de ebonieten op basis van butadiëenrubbers brosser dan de klassieke eboniet.

Voor de zojuist besproken toepassing en ook als electrisch isolatiemateriaal worden rubbers langs de „droge” weg tot eboniet verwerkt. Hierbij komen kostbare productie-middelen en veel „know how” te pas. Deze economische nadelen van de „droge” weg kan men in bepaalde gevallen omzeilen³⁸⁾ door rechtstreeks latex in eboniet om te zetten³⁹⁾. Mede als gevolg van de hier aangestipte economische factoren tracht men eboniet, zijn goede mechanische eigenschappen ten spijt, op het gebied van de goedkope gebruiksartikelen door spuitbare kunstharsen te vervangen.

Semi-ebonieten met 15—20 % zwavel zijn leerachtige producten met weinig aantrekkelijke mechanische eigenschappen, bovendien zijn ze auto-oxydabel. Toch hechten deze polymeren goed aan andere materialen vooral ook aan metalen. Vandaar dat zij als tussenlaag voor de opbouw van rubberartikelen en van gelaagde constructies worden toegepast. Hierbij maakt men ook dikwijls met voordeel van een derde werkwijze, de bereiding van ebonieten in soluties, gebruik⁴⁰⁾.

b. Chloorrubber^{1) 41)}.

In tegenstelling tot de technologie van eboniet zijn de bereiding en de toepassing van chloorrubbers volkomen gescheiden.

De reactie van droge rubber met chloorgas verloopt zo hevig, dat geen van de talrijke pogingen rubberpoeder of dunne rubbervellen rechtstreeks in chloorrubber om te zetten praktische betekenis heeft verkregen. De standaard-bereidingswijze gaat dan ook van een geconcentreerde oplossing van NR in CCl_4 uit. De viscositeitsgraad van de chloorrubber wordt door milde oxydatie tijdens de chlorering geregeld. De gezuiverde chloorrubber bevat 63—66 % Cl.

De door van Amerongen³⁾ uitgevonden chlorering van gestabiliseerde latex in zuur milieu voert tot soortgelijke producten. Deze werkwijze heeft in de eerste plaats economische voordelen (geen regeneratie van oplosmiddelen, kleinere investeringen). Door Stork-Chemie te Hengelo wordt dit proces verder op technische schaal toegepast.

Chloorrubber wordt als droog, wit poeder in de handel gebracht en vindt voornamelijk toepassing in verf, welke tegen corrosie beschermt. De redenen hiervoor zijn de grote chemische resistentie, buitengewoon goede hechting op ijzer en vele andere metalen, mengbaar met vele, goedkope weekmakers en goedsluitende film. De chloorrubber zelf is (beneden $80-100^\circ C$) bros en moet dus altijd in combinatie met weekmakers tot verf worden verwerkt.

Chloorrubber soluties als zodanig of in combinatie met isocyanaten worden als hechtingsmiddel vooral voor de rubber-metaalbinding toegepast⁴⁰⁾.

Talrijke pogingen chloorrubber als grondstof voor spuitbare massa's te gebruiken, hebben gefaald. Boven zijn verwekings-temperatuur blijft de chloorrubber te taai en ontleedt al spoedig (+130°), terwijl weekmakers vormstabiliteit en sterkte te ongunstig beïnvloeden. Andere chloreringsproducten, bijv. gechlorde zoutzuurrubber met 50–55 % Cl zijn evenmin bruikbaar, omdat de overgang van bros naar zacht te plotseling en bij te lage temperaturen verloopt.

Chloorrubbers op basis van SR⁴²⁾ zijn meestal slechter oplosbaar, minder stabiel en bevatten minder chloor dan het NR-derivaat en worden waarschijnlijk niet meer geproduceerd.

c. Het natuurrubber-hydrochloride¹⁾.

Evenals bij chloorrubber hebben talrijke pogingen de droge NR met HCl-gas te doen reageren niet tot praktische successen geleid. Daarentegen slaagden de Goodyear-laboratoria erin oplossingen van het derivaat tot een uitstekend verpakkingsmateriaal „Pliofilm” te verwerken⁴³⁾.

Een film van volledig gehydrochlorde NR is bros, vandaar dat men ca. 10 % van de oorspronkelijk aanwezige dubbele bindingen onaangetast laat als „inwendige” weekmaker en bovendien nog kleine hoeveelheden „uitwendige” weekmaker toevoegt. Voor speciale doeleinden (Pliofilm FF = frozen food) verdient een sterk weekgemaakte film de voorkeur. De kristallijne fase heeft niet alleen een gunstige werking op de mechanische eigenschappen maar ook op de lage waterdamp- en gasdoorlaatbaarheid. De film wordt volgens een continu werkende methode door verdampen van het oplosmiddel gemaakt. Hiervoor zijn zeer kostbare machines nodig, zodat de groeiende toepassing vooral in de voedingsmiddelen industrie door onvoldoende productiecapaciteit wordt geremd.

De door van Veersen¹³⁾ uitgevonden hydrochlorering van gestabiliseerde NR-latex gaat van het volgende principe uit:

De waterige fase wordt met HCl-gas verzadigd, bij verder inleiden van HCl-gas diffundeert dit in de rubber-bolletjes en addeert kwantitatief aan de dubbele bindingen. Terwijl bij de solutiemethode de rubber eerst op walsen geplasticeerd wordt, blijft hier de oorspronkelijke molecuulgrootte behouden, een voor de trekvastheid van de verwerkte producten gunstiger factor. Het gedroogde derivaat is een poeder, waarvan de korreltjes de deeltjesgrootte van de rubber-bolletjes bezitten. Voor de verwerking en toepassing van dit poeder zijn door Schuur nieuwe methodes ontwikkeld⁴⁴⁾, die aan de technologie van „Saran” doen denken³⁾.

d. Cyclorubber¹⁾.

De cyclisatie van NR werd in de dertiger jaren op de „droge” weg en in solutie uitgevoerd. Voor de toepassing als plakmiddel⁴⁰⁾, als bindmiddel in bepaalde drukinkten en vooral als thermoplast voor persmassa's bestond kort voor de oorlog in de U.S. grote belangstelling (Pliolite). Het blijkt echter dat het reeds genoemde styreen-butadien-copolymeer (Pliolite S6) een volwaardig „Ersatz” is,^{31a)} 42c)

zodat cyclorubber om economische redenen in de U.S. volkomen op de achtergrond is geraakt.

In 1948 vonden, onafhankelijk van elkaar, van Veersen⁴⁵⁾ (Rubber-Stichting) en Gordon¹⁰⁾ (Dunlop) de cyclisatie van NR in gestabiliseerde latex. Ook dit derivaat laat zich als fijn, wit poeder isoleren en is zonder meer als thermoplast te verwerken. De toepassing van cyclorubber in schoenzolen wordt thans door de Engelse Zusterorganisatie van de Rubber-Stichting nader bestudeerd⁴⁶⁾.

§ 5. Perspectieven.

De chemie van de rubberderivaten is als zelfstandig chapter afgesloten, ze blijft echter als een onderdeel van de chemie der onverzadigde verbindingen bestaan. Verrassingen zijn dan ook slechts te verwachten als nieuwe en economisch aantrekkelijke aspecten in de olefine chemie zich zouden voordoen. De technologie vooral van zoutzure rubber, echter ook van chloorrubber en eboniet zal geleidelijk aan naar nieuwe toepassingen voeren. Kleine ontwikkelingsmogelijkheden bestaan voor thermisch afgebroken rubber⁴⁷⁾ en wellicht ook voor het NR—H₂O₂ adduct wegens zijn gunstige kleefstof eigenschappen.

Wel tracht men nog door combinaties van rubbers met andere polymeren nieuwe technische effecten te bereiken. Wildschut en van der Meer⁴⁸⁾ hebben destijds de aandacht op de vulcaniserende werking van harsen gevestigd. Deze vulcanisaten bezitten de normale, lage modulus van rubbers. Le Bras en Piccini⁴⁹⁾ laten nu resorcineharsen in latex ontstaan en vulcaniseren het mengsel met zwavel. Zulke producten bezitten een betere scheurvastheid en hogere modulus dan normale latex-vulcanisaten.

Tenslotte is een ontwikkeling gaande waarbij men tracht een elastische ruggegraat in brosse polymeren te verwerken. Tussen nitrilrubbers en phenolharsen⁵⁰⁾ ontstaan waarschijnlijk chemische bindingen, maar de invloed van rubbers op asphalt⁵¹⁾ moet alleen op fysische factoren berusten. Dergelijke combinaties van grondstoffen bieden nog nieuwe mogelijkheden voor de technologie van de organische constructiematerialen.

Discussie;

Drs. W. J. Taat vraagt:

Is er niet een oorzaak voor de achteruitgang van de toepassing van cyclorubber tegenover die van veel styreen bevattende copolymeren te zoeken in het prijsverschil?

Antwoord:

Ja, maar styreen-copolymeren zijn in Europa niet beschikbaar, vandaar dat bij een meer „normale” rubberprijs cyclorubber in Europa en in Indonesië nog een kans maakt.

Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar vraagt:

Hoe verhouden zich ozonisatie en zuurstofoxydatie in de reeks neopreen, G.R.—S en natuurrubber in verband met het eventuele verschil in de aard van het mechanisme?

Antwoord:

De snelheid van zuurstofopneming is voor neopreen veel kleiner dan voor G.R.—S en natuurrubber. Het verschil in gedrag tussen deze laatste hangt echter af van de proefomstandigheden.

¹⁾ Le Bras, J. en Dalalande, A., „Les Dérivés Chimiques du Caoutchouc Naturel”, Dunod, Paris 1950.

²⁾ Salomon, G., Schweiz. Arch. Angew. Wiss. u. Tech. 16, 161 (1950).

³⁾ Salomon, G., Amerongen, G. J. van, Veersen, G. J. van, Schuur, G. en Decker, H. C. J. de, Ind. Eng. Chem. 43, 315 (1951).

⁴⁾ Salomon, G., Chem. Weekblad 45, 621, 693 (1949).

⁵⁾ Relatieve waarden berekend uit de gegevens van Kolthoff en van Swern, voor litt. zie voetnoot 4.

⁶⁾ Salomon, G. en Koningsberger, C., Rec. trav. chim. 69, 711 (1950).

⁷⁾ Salomon, G., a) Disc. Faraday Soc. 2, 361 (1947); b) Proc. 21, Congr. Chim. Ind., Brussel, 1948; c) ongepubliceerde resultaten.

⁸⁾ Lee, T. S., Kolthoff, I. M. en Mairs, M. A., J. Polymer Sci. 3, 66 (1948).

⁹⁾ Salomon, G., ongepubliceerd.

¹⁰⁾ Gordon, M., Ind. Eng. Chem. 43, 386 (1951).

- 11) Salomon, G., Schee, A. Chr. van der, Ketelaar, J. A. A., Eyk, B. J. van, Disc. Faraday Soc. 9, 291 (1950).
- 12) Farmer, E. H., Adv. Coll. Sci. II 299 (1946) Interscience Publ., Inc., New York.
- 13) Veersen, G. J. van, Proc. 2nd Rubber Techn. Conf., London, 1948.
- 14) Bloomfield, G. F., J. Chem. Soc. 1943, 289; J. Chem. Soc. 1944, 114.
- 15) Salomon, G., Koningsberger, C. en Ultée Sr., A. J., Proc. 2nd Rubber Techn. Conf., London, 1948; Salomon, G. en Koningsberger, C., Rec. trav. chim. 69, 711 (1950); 70, 545 (1951).
- 16) a) Amerongen, G. J. van, Koningsberger, C. en Salomon, G., J. Polymer. Sci. 5, 639 (1950); b) Amerongen, G. J. van en Koningsberger, C., J. Polymer Sci. 5, 653 (1950).
- 17) Kraus, G. en Reynolds, W. B., J. Am. Chem. Soc. 72, 5621 (1950).
- 18) a) Farmer, E. H., Trans. Faraday Soc. 38, 356 (1942); 42, 228 (1946); J. Soc. Chem. Ind. (London) 66, 86 (1947); b) Melsen, J. A. van en Gaade, W., (ongepubliceerd) Rubber-Stichting, Frans Octrooi No. 501723; c) Le Bras, J. en De Merlier, J., Rev. gén. caoutchouc 27, 610 (1950); d) Kambara, S. en Mizushima, H., Chem. Abstr. 43, 1595 (1949).
- 19) Delalande, A., Rev. gén. caoutchouc 26, 426 (1949); XIth Intern. Congr. Pure Appl. Chem. London, 1947, Abstr. No. 322/11E.
- 20) Price, C. C., Mechanisms of Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds, Intersci. Publ. Inc., New York, 1946.
- 21) Amerongen, G. J. van en Koningsberger, C., voetnoot 16b.
- 22) Overzicht zie: Marvel, C. S. en Horning, E. C., in Org. Chem. Ed. by H. Gilman, Vol. I, 701 (1947).
- 23) Amerongen, G. J. van, J. Polymer Sci. 6, 633 (1951).
- 24) Dainton, F. S. en Ivin, K. J., Nature 162, 705 (1948).
- 25) a) Nie, W. L. J. de, U.S. Patent 2,265,722 (1941); b) Nie, W. L. J. de en Rumscheidt, G. E., Netherl. Patents 59,323 (1947), 59,325 (1947), 59,731 (1947); Rumscheidt, G. E. en Nie, W. L. J. de, U.S. Patent 2,469,847 (1949).
- 26) Holmberg, B., Ber. 65, 1349 (1932); Rubber Chem. and Technol. 20, 978 (1947).
- 27) Cunneen, J. I., J. Chem. Soc. 1947, 36, 134.
- 28) Bolland, J. L., Quart. Revs. Chem. Soc. 3, 1 (1949);
- 29) a) Stevens, H. P. en Stevens, W. H., Inst. Rubber Ind. Trans. 11, 182 (1935); b) Popham, F. J., Rev. gén. caoutchouc 26, 775 (1949).
- 30) Farmer, E. H. en Moore, C. G., J. Chem. Soc. 1951, 131
- 31) a) Thies, H. R. en Aiken, W. H., Rubber Age, N.Y., 61, 51 (1947); b) Veersen, G. J. van en Boonstra, B. B. S. T., Rev. gén. caoutchouc 28, 35 (1951).
- 32) Salomon, G., J. Polymer Sci. 3, 32 (1948).
- 33) Gehman, S. D., Field, J. E. en Dinsmore, R. P., Proc. Ist. Rubber Tech. Conf. London, 1938, 961.
- 34) Bunn, C. W., Adv. Coll. Sci. II, 95 (1946), Interscience Publ. Inc., New York.
- 35) Arlman, J. J., ongepubliceerd.
- 36) Minich, H. D., India Rubber World 102, 51 (1940).
- 37) Literatuur overzicht: Malm, F. S., Ind. Eng. Chem. 39, 1243 (1947); 40, 1809 (1948); Peters, H., Ind. Eng. Chem. 41, 2138 (1949); 42, 2007 (1950).
- 38) Rotgans, G. E. en Gerritsen, J. C., Med. No. 158 van de Rubber-Stichting (stencil).
- 39) Wout, J. W. F. van 't, in „Der Latex”, Med. No. 155 van de Rubber-Stichting (eigen uitgave).
- 40) Salomon, G. en Schönlaue, W. J. K., in „Adhesion and Adhesives”, edited by Bruyne, N. A. de en Houwink, R., Elsevier Publ. Comp., 1951.
- 41) a) Nielsen, A., Chlorkautschuk und die übrigen Halogenverbindungen des Kautschuks, S. Hirzel, Leipzig, 1937; b) Tinsley, J. S., Colloid Chem. 6, 1118 (1946).
- 42) a) B.I.O.S. Final Report, No. 1626, London; b) Endres, H. A., Rubber Age N.Y. 55, 361 (1944); c) D'Ianni, J. D., Naples, F. J., Marsh, J. W. en Zarney, J. L., Ind. Eng. Chem. Ind. Ed. 38, 1171 (1946).
- 43) Veersen, G. J. van, Plastica 3, 112 (1950); 4, 18 (1951).
- 44) Schuur, G. en Rubber-Stichting, Octrooi aanvragen.
- 45) Veersen, G. J. van, J. Polymer Sci. 6, 29 (1951).
- 46) Gee, G., Summary, Ann. Report Brit. Rubber Prod. Research Ass. (1950).
- 47) a) Ozuriel- en Drakaline, India Rubber World 120, 509 (1949); b) Hardman, K. V. en Lang, A. J., Rubber Age, N.Y. 66, 419 (1950).
- 48) Wildschut, A. J., Rec. trav. chim. 61, 898 (1942); Meer, S. van der, Rev. gén. caoutchouc 20, 230 (1943).
- 49) Le Bras, J. en Piccini, I., Ind. Eng. Chem. 43, 381 (1951).
- 50) Shepard, A. F. en Boiney, J. F., Mod. Plastics 24, 154 (1946); Shearer, J. C., Rubber Age N.Y. 62, 191 (1947).
- 51) Endres, H. A., Coleman, R. J., Pierson, R. M. en Sinclair, E. A., Ind. Eng. Chem. 43, 334 (1951); b) Decker, H. C. J. de en Nijveld, H. A. W., Proc. 3rd World Petroleum Congr. 1951.

Boekbesprekingen

541.64

L. Küchler, Polymerisations-Kinetik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1951 16 x 24 cm., VIII + 287 pp., 44 Abb., 31 Tabellen. Geb. DM 36.60.

Naar mijn weten bestaat er momenteel geen ander boek over polymerisatie-kinetica, dat een zo goed en kritisch overzicht van de huidige stand van zaken geeft. Küchler is er in geslaagd theorie en experiment op een gelukkige wijze met elkaar te combineren. Nochtans blijft de lezer zich voortdurend bewust van wat theorie en wat experimenteel resultaat is. Uiteraard moest — teneinde het boek niet te omvangrijk te maken — vaak een keuze worden gedaan tussen wat nog wel en wat net niet meer kon worden besproken. Over het algemeen lijkt me deze keuze goed getroffen; wie meer details wenst kan zich aan de hand van de uitgebreide lijst van publicaties bij ieder hoofdstuk verder oriënteren. Voor wie voor polymerisatie-kinetica en wat daarmee verband houdt belangstelling heeft, zal het boek dus belangrijke diensten kunnen bewijzen. Wat dat betreft is het zijn prijs wel waard, al blijft f 35.— een groot bedrag om voor één boek uit te geven.

Na een inleiding over macromoleculaire verbindingen en grondslagen van de reactiekinetica volgt een uiteenzetting van de experimentele methodes, die bij de bestudering van polymerisatiereacties worden gebruikt. Vervolgens wordt de kinetica ontwikkeld. Het grootste deel

van het boek wordt ingenomen door de behandeling van de polymerisaties, verlopend via radicalen; polymerisatie in homogeen milieu, chain transfer, inhibitie, redoxsystemen, copolymerisatie, polymerisatie in heterogeen milieu met een uitvoerig artikel over emulsiopolymerisatie. Na een korte behandeling van polymerisaties met ionenmechanisme volgt een hoofdstuk over polycondensatie.

Natuurlijk is er op enkele detailpunten wel critiek uit te oefenen, doch de overheersende indruk is, dat zowel de schrijver als de uitgever met dit werk een goede prestatie hebben geleverd.

E. J. Arlman.

* * *

674.24

Erich Plath, Die Holzverleimung. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart, 1951, 12,5 x 17 cm, 200 pag., 63 afb., prijs geb. DM 12.50.

In dit handige kleine boekje wordt een samenvatting gegeven over de fysische en chemische processen, die optreden bij het lijmen van hout.

Vervolgens wordt, eveneens in het kort samengevat, aangegeven hoe de kwaliteit van de lijm beoordeeld kan worden aan de hand van proeven, genomen met gelijmde plankjes.

Tenslotte vindt men een opsomming van de verschillende lijmsorten, die de gebruiker tegenwoordig ten dienste staan, als bijv. caseïne lijm, polyvinylacetaatlijm,

ureumformaldehyde-, phenolformaldehyde- en melamine-formaldehyde-kunstharslijmen.

Enkele literatuurverwijzingen zijn in de tekst opgenomen. Het boekje is slechts uiterst oriënterend.

Noch de fabrikant van houtlijmen noch de gebruiker hiervan zullen, indien zij moeilijkheden in hun bedrijf hebben, hier een oplossing kunnen vinden.

H. P. den Otter.

* * *

615.2/3

M. J. Schröder en P. van der Wielen, *Scheikunde*, Overzicht der chemische samenstelling der meest gebruikte geneesmiddelen, bewerkt door Dr. C. G. van Arkel, 13e druk, J. B. Wolters, Groningen—Djakarta, 1951, 13 × 20 cm, VI + 426 pp., 34 fig., geb. f 6.25.

Zoals in het voorwoord van de 12e druk reeds werd opgemerkt, voldoet dit boek aan een behoefte. Dit blijkt tevens hieruit, dat de 12e druk in het Chem. Weekblad (46 308 (1950)) nog slechts kort geleden is besproken. De nieuwe druk is bijna geheel gelijk aan de vorige; slechts enkele der nieuwere geneesmiddelen zijn ingelast. Dat hierbij een keuze moest worden gedaan uit de stroom van deze middelen is duidelijk; de omvang van het boek en de opzet maken het onmogelijk alles op te nemen. Over deze keuze een enkele opmerking: over „wekaminen” geen woord, hoewel enige er toe behorende wel zijn genoemd; ook miste ik Opium concentratum en Pantopon en enige der onder de opiumwet vallende nieuwere geneesmiddelen, al was het maar met naam alleen. Alleen al de plaats, waar zij behandeld worden, geeft enige aanwijzing over de soort. Een paar kleine foutjes mogen voor een volgende druk worden gezien; pag. 267: Burow-water bevat opgelost niet 0.6 %, doch 0.06 % loodsulfaat; pag. 365: hyoscine is niet isomeer, maar identiek met scopolamine; pag. 374: 1 micron is niet 0,0001, doch 0,001 mm; op blz.

346 wordt gesproken van „vochtige” oliën, dit moet natuurlijk „vluchtige” zijn; blz. 185: een opl. van ferrochloride wordt aan de lucht blootgesteld niet geoxydeerd tot ferrichloride, doch tot ferrizout of basisch ferrichloride. Een paar vreemde woorden bevatten een drukfout; een leerling, die het boek gebruikt, dient deze tevoren te verbeteren: transmutatie, p. 223; disacchariden, p. 361; permeabiliteitsfactor, p. 378; adrenocorticotroop, p. 379. De uitvoering en druk van het boek laten niets te wensen over, de prijs is zelfs iets verlaagd.

W. F. Woutman.

* * *

543/545

O. Tomicek, *Chemical indicators*. London, Butterworths Scientific Publications, 1951, 16 × 25 cm, X + 258 pp., geb. 21 s.

De inhoud geeft meer dan de titel suggereert.

Het is niet slechts een studie over deze hulpmiddelen der chemisch-fysische analyse, doch het geheel kan een uitvoerige encyclopaedische documentatie genoemd worden.

De tabellarische rangschikking der gegevens over de structuur en de fysisch-chemische eigenschappen dezer stoffen is een zeer welkom hulpmiddel voor ieder, die op dit gebied werkzaam is.

Indeling:

na de uitvoerige inleiding en uitgebreide theoretische beschouwingen worden de verschillende categorieën, t.w. de neutralisatie-, oxydatie-reductie-, adsorptie-, fluorescentie-indicatoren en andere, niet in deze rubrieken te rangschikken stoffen besproken.

De keurige uitvoering en systematische indeling van het boek maken het tot een aanwinst voor iedere laboratoriumbibliotheek.

J. A. Klaassen

Personalia

Drs. J. H. de Bruijn te Utrecht is sinds 1 October 1951 werkzaam als biochemicus op de bacteriologisch-serologische afdeling van het Rijksinstituut voor de Volksgezondheid aldaar.

* * *

De promotie van de heer W. van Loon, scheikundig ingenieur, waarvan melding werd gemaakt in het Chem. Weekblad pg. 225, geschiedde met lof.

* * *

Drs. R. Olivier te Sittard is sinds 1 December 1951 als adjunct-ingenieur in dienst bij het Centraal Laboratorium der Staatsmijnen in Limburg.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het kandidaats-examen wis- en natuurkunde, letter f, mejuffrouw P. Fernandes; idem, zijn geslaagd voor het kandidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter l, de dames Th. J. Bouman en J. G. Petit.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

(’s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in, het Chemisch Weekblad van 16 Februari 1952 onder 199 t/m 205 genoemde kandidaat-leden zijn thans aangenomen

als gewone of buitengewone leden van de Nederlandse Chemische Vereniging.

Candidaat-leden.

- 237: Quartel (H. Chr. de), chem. stud., Amsterdam-Oost, Swammerdamstraat 10 I; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. J. Coops te Amsterdam en Prof. Dr. E. van Dalen te Badhoevedorp.
- 238: Sieders (R.), tech. stud., -’s-Gravenhage, Uitenbroekestraat 27; voorgesteld door Ir. R. C. Schonebaum te Delft en Dr. C. J. van Hulssen te Rijswijk.
- 239: Staalen (Mej. C. P. van), chem. cand., Amsterdam-Z., Uiterwaardenstraat 29;
- 240: Vles (Mej. Ch.), chem. cand., Amsterdam-Z., J. Verhulststraat 179 bis; beiden voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Drs. H. H. K. Rossmark, beiden te Amsterdam.
- 241: Welbergen (V. O.), chem. cand., Bilthoven, Haydnlaan 58; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. J. Smittenberg te Bilthoven en Drs. H. J. Wigman te Lunteren.

Adreswijzigingen, aan te brengen in de ledenlijst 1951.

- Blz. 44: Deinema (Ir. J.), -’s-Gravenhage, Stuyvesantstraat 179.
- „ 52: Freeth (Major Dr. F. A.), London, S.W. 5, 185, Coleherne Court.
- „ 53: Gerritsen (Dr. D. J.), Boekelo, Oude Deldenerweg 217.
- „ 94: Peters (Ir. H.), Veendam, A. G. Swartstraat 6.
- „ 105: Sietsema (P. B.), chem. stud., Salisbury, Brisbane, Australië, Lillian Ave.
- „ 111: Taat (Drs. W. J.), Delft, Oostsingel 198.
- „ „ : Tan Tik Poen, pharm. stud., Bandoeng, Java, Djalan Tjipaganti 104.
- „ 119: Vos (Ir. A. S.), Wageningen, Parkstraat 11 II.
- „ 121: Wagendonk (Dr. H. M. van), Apeldoorn, Driehoek 7.
- „ 128: Zeeegers (Ir. R. N. G.), Maastricht, Hertogsingel 23 A.

Secities

Nederlandse Vereniging voor Endocrinologie in samenwerking met de Nederlandse Vereniging voor Klinische Chemie en de Nederlandse Internisten Vereniging.

Symposion

over de bepaling van hormonen en hun afbraakproducten in bloed en urine en de betekenis daarvan voor de kliniek

hetwelk zal worden gehouden op Zaterdag 19 April in de collegezaal van de afdeling Inwendige Geneeskunde van het Academisch Ziekenhuis te Leiden. Aanvang 10 uur.

Programma.

- 10.00 uur: Opening door de voorzitter.
10.10 uur: Dr. L. G. Huis in 't Veld, De bepaling van de neutrale 17 ketosteroiden in urine.
10.40 uur: Dr. A. Kassenaar namens de Leidse Werkgroep. Discussie over dit onderwerp.
10.50 uur: Dr. A. Kassenaar, Dr. L. G. Huis in 't Veld, De bepaling van corticoiden in urine.
11.20 uur: H. A. van Gilse, Kritische opmerkingen over de bepaling van gonadotrophinen in urine.
11.50 uur: Prof. Dr. M. F. Jayle, Paris, The determination of urinary estrogens.
Lunch.
14.15 uur: Dr. D. Ingle, Kalamazoo, U.S.A., Experimental diabetes.
15.05 uur: Dr. J. Groen, A. F. Willebrands, C. E. Kamminga, De bepaling van insuline in bloed.
15.35 uur: Prof. Dr. A. Querido, P. S. Blom, Dr. A. Kassenaar, Het verzamelen van directe en indirecte gegevens over de schildklieractiviteit door analyse van lichaamsvloeistoffen.
16.05 uur: Sluiting door de voorzitter.

Er bestaat gelegenheid in het Academisch Ziekenhuis een broodmaaltijd te gebruiken à f 1.50. Aan hen, die hiervan gebruik wensen te maken, wordt verzocht zich daarvoor omgaand op te geven aan Prof. Dr. A. Querido, Academisch Ziekenhuis, Leiden.

Chemische Kringen

Rotterdamse Chemische Kring. Vergadering op Maandag 28 April 1952, om 20 uur in het gebouw van de H.B.S. aan de 's-Gravendijkwal 58.

Dr. A. J. Klein (Utrecht) zal spreken over *De bereiding van virusvaccins*. (Introductie uitsluitend schriftelijk aan te vragen bij het secretariaat, Provenierssingel 28, Rotterdam).

* * *

Agenda van vergaderingen

- | | | | |
|----------|--|----------|---|
| 19 April | Ned. Vereniging voor Klinische Chemie, Ned. Endocrinologische Vereniging, Nederlandse Internisten Vereniging. De bepaling van hormonen en hun afbraakproducten in bloed en urine en de betekenis daarvan voor de kliniek (Leiden). Zie Chem. Weekblad pg. 191. | 25 April | Leidse Chemische Kring (Leiden): Ir. G. van Nerven, Iets over de chemie van papier en papierfabricage. Zie Chem. Weekblad pg. 226. |
| 21 April | Apeldoornse Chemische Kring (Apeldoorn): Ir. M. van Albada, Gebruik van stoffen met endocrine werking in de pluimveehouderij. Zie Chem. Weekblad pg. 300. | 26 April | Ned. Natuurk. Vereniging (Leiden): Wetenschappelijke vergadering. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 210. |
| 23 April | Society of public Analysts etc. (London, Bristol). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 191. | 28 April | Rotterdamse Chemische Kring (Rotterdam): Dr. A. J. Klein, De bereiding van virus-vaccins. Zie Chem. Weekblad pg. 300. |
| 23 April | Haarlemse Chemische Kring (Overveen): Dr. W. Berends, Aspecten van de chemie en biochemie van antibiotica. Zie Chem. Weekblad pg. 226. | 28 April | Union scientifique continentale du verre (Paris). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 210. |
| 24 April | Documentatiedag 1952 (Utrecht). Zie Chem. Weekblad pg. 227. | 29 April | 4e Internationaal symposium over Phytopharmacie (Gent). |
| | | 8 Mei | Sectie voor Chem. Tech. en Bedrijfschemie. Excursie naar de Albatrosfabrieken te Pernis. Zie voor opgavetermijn en bijzonderheden Chem. Weekblad pg. 225. |

Apeldoornse Chemische Kring. Bijeenkomst op Maandag 21 April, 's avonds 8 uur in de Kon. H.B.S., Molleruslaan 42. Ir. M. van Albada zal spreken over *Gebruik van stoffen met endocrine werking in de pluimveehouderij*.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Nederl. Chem. Vereniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

Meerburg en Massink, Methodiek voor chemisch en bacteriologisch drinkwateronderzoek.
Cl. Schaeffer und F. Matossi, Das ultrarote Spektrum.
G. Herzberg, Infrared und Raman Spectra of polyatomic molecules.

Ter overneming aangeboden:

E. Grimsehl, A textbook of physics Vol. I t/m V. eng. ed. 1945.
G. Friedlander en J. W. Kennedy, Introduction to radiochemistry, 1949.
B. V. J. Cuvelier, Kwantitatieve anal. chemie, 2e druk 1944.
Idem, Kwalitatieve anal. chemie, 2e druk 1944.
E. Fermi, Thermodynamics, 1937.
M. Planck, Treatise on thermodynamics, 3rd ed. 1945.
L. Pauling en S. Goudsmit, The structure of line spectra 1930.
Een complete lab. inventaris, ook in gedeelten, o.a. broedstoof, droogstoof, refractometer Abbe, rembalans met projectie, polarimeter, vacuumpomp met motor, glaswerk, statieven, branders, enz.
Binoculair microscoop Leitz 277352; oculair 8 X; 12.5 X; 18 X.
Objectieven 2 X; 4 X; 6 X; 7 X; 12 X. Glastafel, armleuningen.

De opgaaf van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wenst men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaf nodig. Men wordt dringend verzocht dadelijk kennis te geven, indien de plaatsing niet meer nodig is.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 15.

Bij het Centraal Instituut voor Fysisch-Chemische Constanten kan voor Researchwerkzaamheden te Utrecht geplaatst worden een chemisch doctorandus of ingenieur.

Groot pharmaceutisch bedrijf vraagt een apotheker of chemicus als algemeen leider van haar pharmaceutische productieafdeling.

N.V. Kortman & Schulte, Rotterdam vraagt een chemicus voor technisch researchwerk (Ir., Dr. of Drs.).