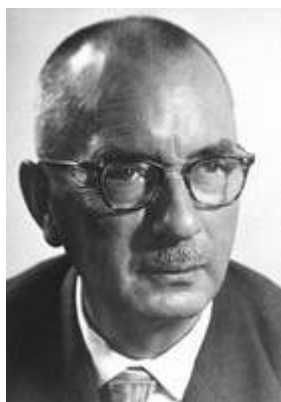

ZIEGLER EN NATTA

In het belangrijke domein van de “reuzenmoleculen” vormen de “synthetische macromoleculen” ook wel genoemd “hoogpolymeren” een belangrijk hoofdstuk. In de jaren zestig sprak men inderdaad van de “plastiekperiode”, omdat zoveel gebruiksvoorwerpen voor het dagelijkse leven vervaardigd werden uit stoffen die week of plastisch waren. Thans wordt de voorkeur gegeven aan de term kunststoffen, omdat de thermoharders, zoals bakeliet bij verwarming niet week worden, maar hard blijven.

De twintigste eeuw kan beter als de eeuw van de “plastiek” omschreven worden dan wel de eeuw van de zoektocht naar nieuwe materialen, die in de laboratoria op punt gesteld werden, maar zo snel mogelijk door de chemische industrie geproduceerd werden.

In deze context spelen Karl Ziegler (1898-1973), Duitser en Giulio Natta (1903-1979), Italiaan, een belangrijke rol, die bekroond werd door de toekenning van de gedeelde Nobelprijs in 1963. Omdat Natta voortbouwde op het werk van Ziegler lijkt het aangewezen eerst het aandeel van Ziegler te bespreken en vervolgens dat van Natta.

Karl Ziegler



Karl Ziegler werd in Duitsland in de buurt van Kassel geboren in een domineesgezin. Hij studeerde scheikunde aan de befaamde universiteit van Marburg, waar

hij in 1920 doceerde. Zijn academische loopbaan verliep langs Frankfurt (1925), Heidelberg (1926-1936), Halle/Saale totdat hij in 1943 directeur werd van het Keizer Wilhelm Instituut voor Kolenonderzoek in Muelheim in 1943 (thans beter bekend als het Max Planck Instituut). Vermits het in deze bijdrage voornamelijk gaat over zijn bijdrage tot de hoogpolymerenchemie, kan er geen aandacht besteed worden aan zijn talrijke andere onderzoeksdomeinen. Voortwerkend aan het onderwerp van zijn doctoraatsthesis had hij te Heidelberg vastgesteld dat organoalkalinstoffen een belangrijke rol speelden in reacties met olefines (thans alkenen genoemd). Hiermee bouwde hij bruggen van de anorganische scheikunde, waar zich een echte Renais-

sance had voorgedaan in de coördinatiechemie, naar de organische chemie. Vermits hij aan het Koleninstituut als grondstof voldoende ethyleen (nu etheen genoemd) bezat ging hij zich toeleggen op de synthese van polyethyleen. Hij stelde vast dat ethyleen op dezelfde wijze reageerde als butadieen (1,3-butadieen) wanneer ethyllithium (of butyllithium) toegevoegd werd. Butadieen was de belangrijkste monomeer voor de bereiding van de buna-type rubbers, waaraan natrium als katalysator toegevoegd werd. In eerste instantie slaagde Ziegler er niet in om ketens te vormen met meer dan 10 tot 12 koolstofatomen. Een grote doorbraak ontstond toen gebruik kon gemaakt worden van het lithiaaluminiumhydride LiAlH_4 . Zijn onderzoeksgroep stelde in 1938 vast dat deze stof zeer goede resultaten gaf (hij noemde deze reactie de Aufbaureaktion).

Voor een goed begrip van het verdere vernieuwende onderzoek is het nodig te vermelden dat polyethyleen (door de Britten polytheen genoemd) toevallig ontdekt werd in 1933 door Britse chemici van de Imperial Chemical Industries (I.C.I.) (opgericht in 1926). Het polyethyleen werd echter onder zeer hoge druk (1500-2000 atmosfeer) en bij hoge temperatuur, in aanwezigheid van initiatoren ontwikkeld. Deze hoge-druk-polyethyleen vertoonde vertakkingen, waardoor het minder dicht was (lage-dichtheid-PE). Het was een flexibele stof die geschikt was als folie, voor de filmproductie en o.a. gebruikt werd om elektrische kabels te beschermen.

Door een toevallige contaminatie in 1952 stelde Ziegler vast dat de polymerisatie niet verliep zoals verwacht, omdat er in de autoclaaf colloïdaal nikkel aanwezig was (afkomstig van een voorafgaande hydrogenatie). Ziegler realiseerde zich dat het mogelijk was dat verschillende

transitiemetalen verschillende katalytische effecten konden hebben. Zo stelde hij stelde vast dat kobalt en platinum de reactie inhieerden. Door in 1953 gebruik te maken van tris(acetylacetaat)zirconium III als co-katalysator naast triëthylaluminium ontstond er een hoogmoleculair polyethyleen ontstond ($M.G. > 30\ 000$) en dit vooral bij lage druk. Naderhand bleek dat titaanchloride een nog krachtiger katalysator was. De lage-druk-polyethyleen bestond uit onvertakte lineaire moleculen met een hoog soortelijk gewicht, waarvan de eigenschappen stugger waren dan van de hoge-druk-variant en kon verwerkt worden tot bv. steriliseerbare, stijve flessen en dozen. Het bleek dat dit lage-drukproces beter te beheersen was dan het moeilijker te beheersen hoge-drukprocédé van ICI.

Giulio Natta



Giulio Natta werd geboren in Ligurië, Italië, en kwam uit een familie van magistraten. Hij startte zijn universitaire studies in de wiskunde aan de Universiteit van Genua,

maar verhuisde naar het Milanese Polytechnische Instituut, waar hij op 21-jarige leeftijd de graad van "dottore" behaalde. Zijn academische loopbaan verliep via Pavia (1933), Rome (1935), Turijn (1937) en hij werd uiteindelijk in 1938 professor en directeur van het Instituut voor Industriële Scheikunde te Milaan.

Natta startte zijn onderzoek door structuuranalyse van vaste stoffen, inbegre-

pen katalysators en polymeren, door middel van X-stralen en elektronendiffractie.

Na een eerste contact in 1932 met Hermann Staudinger (1881-1965), Nobelprijswinnaar 1953, die beschouwd wordt als de vader van de polymeerchemie, legde Natta zich toe op de bereiding van synthetisch rubber. Natta was consulent bij de Italiaanse chemische industrie Montecatini, die ook zijn onderzoek sponsorde. Onmiddellijk na het bekend worden van de "Aufbau"-reactie van Ziegler in 1938 overtuigde Natta Montecatini om een licentie te vragen omtrent Ziegler's resultaten. Er werd een uitwisselingsakkoord gesloten dat toeliet dat Natta geruime tijd kon doorbrengen in Ziegler's laboratorium te Meulheim.

Terug thuis voerde hij de reactie met de "Zieglerkatalysatoren" uit met propyleen. Waar de vroegere polymerisaties van propyleen met radicalaire of kationische initiatoren een week en onbruikbaar polymeer opleverden, werd nu een hard hoogkristallijn polymeer gevormd. Dankzij zijn goede kennis van X-stralendiffractie stelde hij vast dat het propyleenpolymeer een stereoregulaire structuur had (zie addendum). Het stereoselectief verloop van de polymerisatie bleek afhankelijk van de soort katalysator. Natta realiseerde zich dat deze ontdekking ook kon toegepast worden op andere monomeren (zie voorbeeld in het addendum). Hij begon een systematische studie en introduceerde de begrippen isotactisch, syndiotactisch en atactisch (zie addendum).

De stereospecifieke polymerisatie, gebaseerd op de Ziegler-katalysatoren, heeft tot de verdere ontwikkeling van de polymerewetenschappen in dezelfde mate bijgedragen als in de dertiger jaren het geval was met de radicale polymerisatie

en de polycondensatie. De industriële toepassingen werden in hoge mate verbeterd en vergroot.

Ziegler en Natta

Als gevolg van hun talrijke contacten werden Ziegler en Natta goede vrienden, maar als gevolg van discussies omtrent prioriteiten en licenties ontstond er toch onenigheid. Tenslotte werd een overeenkomst opgesteld waarbij Natta en Montecatini de licentie bekwamen voor polypropyleen en Ziegler voor polyethyleen.

Natta bleef verder zijn oude liefde beoefenen, de studie van elastomeren (rubbers). Hij vormde ethyleen-propyleen-copolymeren die zeer resistent bleken. De vulkanisatie of crosslinking werd eerst uitgevoerd door peroxiden, maar kleine hoeveelheden niet geconjugeerde diënen gaven uiteindelijk betere resultaten. Voor hun gezamenlijk werk ontvingen zij in 1963 de Nobelprijs. Ziegler's aandeel was de ontwikkeling van nieuwe katalysatoren... Natta's aandeel betrof de opheldering van de structuren en zijn uitleg van de stereoregulariteit in de macromoleculaire chemie.

Beiden, hoe verschillend van afkomst en karakter, hebben voor de chemie een onschatbare betekenis. Op een congres dat gehouden werd kort na de dood van Ziegler in 1973 zei G. Wilke, zijn opvolger: "Karl Ziegler's leidend principe was dat het niet mogelijk was om op iets te anticiperen dat werkelijk nieuw is; dat kan alleen ontdekt worden door experimenteren. Daarbij was het een van Ziegler's principes om alle onverwachte gebeurtenissen nauwlettend te volgen en niet te verwaarlozen als irrelevant voor een nieuw project". Voor Natta kan gesteld worden dat hij snel onderzoeksresultaten kon weten om te zetten in commerciële

toepassingen. Hij had een sterke intuïtie waarin hij een volledig vertrouwen stelde,

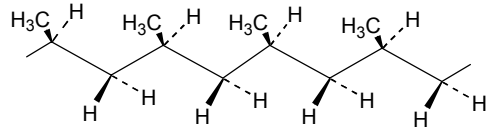
zodat hij met enorm veel energie elke dag elk nieuw probleem aanpakte.

ADDENDUM

Naamgeving voor de regelmaat in de structuren van lineair polypropyleen

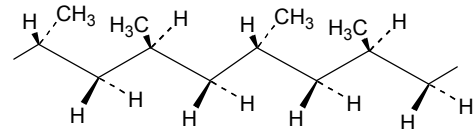
ISOTACTISCH

Elke methylgroep heeft in onderstaande tekening dezelfde oriëntatie, namelijk uit het vlak van de tekening allemaal naar voren gericht (of allemaal naar achter gericht).



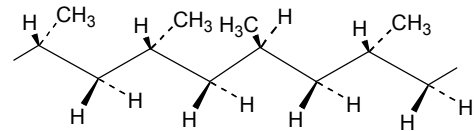
SYNDIOTACTISCH

Elke methylgroep in de ruimtelijke voorstelling is gelegen afwisselend vóór en achter het vlak van de tekening.



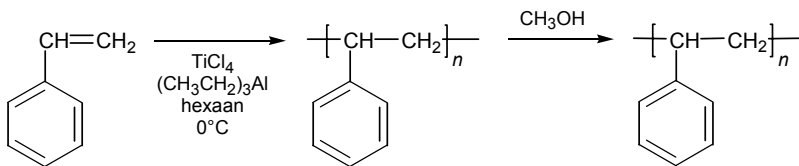
ATACTISCH

De methylgroepen zijn willekeurig vóór of achter het tekenvlak gericht.



De bereiding van polystyreen met hoog gehalte aan kristallijne structuur:

De reactievergelijking



Een model voor het vermoedelijk verloop van de reactie:

(Figuren uit het handboek "ORGANIC Chemistry" van EGE)

