

Bylaag tot Koers, Augustus 1960.

MAKROMOLEKULE IN ORGANIESE CHEMIE.

(Inougurele rede gehou by die aanvaarding van die professoraat in Chemie aan die P.U. vir C.H.O., op 3 Junie 1960, deur prof. dr. J. Tiedt).

Dit het teen die middel van die negentiende eeu, as gevolg van die toenemende tempo waarteen ontdekkings van nuwe verbindings gemaak is, gaandeweg duideliker geword dat die produkte wat uit lewende organismes, hetsy dierlik of plantaardig van aard, verkry is, minder bestendig en meer reaktief was as meeste van die verbindings of stowwe van minerale-oorsprong waarvan die skeikundiges op daardie stadium kennis gedra het. Die mineraalstowwe was verder ook relatief eenvoudig van aard. Daarteenoor moet gestel word die besonder komplekse en ingewikkelde verbindings wat uit lewende organismes verkry word. Hierdie verbindings het uit die aard van die saak geen tekens van lewe vertoon nie, maar daar is desnieteenstaande tog besluit om sulke verbindings op grond van hulle kompleksheid en oorsprong as 'n aparte groep te beskou. Bergman onderskei in 1780 tussen organiese en anorganiese verbindings, terwyl Berzelius in 1806 vir die eerste keer van die benaming organiese chemie gebruik maak.

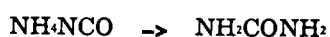
Die ontwikkeling van organiese chemie raak in sy beginstadium verstrik in die algemene ontwikkeling van Chemie as vakwetenskap. Die ontwikkeling van hierdie nuwe vertakking van Chemie is in sy vroeëre stadiums, selfs tot aan die eerste paar dekades van die negentiende eeu, gedwarsboom deur die volgehoue geloof dat stowwe, waarvan die oorsprong in lewende organismes setel, spesiale eienskappe besit en dat hulle daarom nie onderhewig was aan die wette wat van toepassing was op verbindings van nie-lewende oorsprong, d.w.s. anorganiese verbindings nie.

Hierdie gehegtheid en toewyding aan 'n doktrine van vitalisme was nog 'n oorblyfsel van 'n vroeëre mistisisme, religieus van oorsprong en was enersyds versterk deur die verbysterende gekompliseerdheid van baie van die toe reeds bekende organiese verbindings en andersyds deur die feit dat, voor die jaar 1800, alle bekende organiese verbindings deur óf plant óf dier voortgebring was en dus nie die produk was van die mens se eie vindingrykheid nie. Dit kan geredelik begryp word hoedat 'n oortuiging, wat in sigself nie rasioneel was nie, die ontwikkeling van 'n rasionele interpretasie van 'n wetenskap kon dwarsboom.

So 'n gedagterigting kon die vooruitgang van eksperimentele studies nie permanent strem nie. Dit het bv. gou tot Lavoisier deurgedring dat organiese verbindings verbrand kon word, en dat daar, deur die verskillende verbrandingsprodukte noukeurig te weeg, 'n insig verkry kon word in die samestelling van die betrokke organiese verbinding. Uit sy eksperimente het Lavoisier kon aflei dat organiese verbindings uit koolstof, waterstof en suurstof opgebou is.

In sommige verbindings was daar egter benewens hierdie drie elemente ook nog swael, stikstof en fosfor in die molekule teenwoordig. Verder is daar ook aangetoon dat geen onderskeid gemaak kon word op grond van hulle oorsprong uit plant of dier nie.

Die oorblyfsels van bygeloof soos vervat in die leer van die vitalisme sou gou verwyder word deur 'n belangrike ontdekking wat deur Wöhler in 1828 gedoen is. Hy het aangetoon dat 'n tipiese organiese verbinding, nl. ureum (CON_2H_2) wat uit urine geïsoleer kan word, berei kon word deur ammoniumsianaat, 'n tipiese anorganiese verbinding, te verhit.



Ammoniumsianaat Ureum

Die leer van die vitalisme het met hierdie ontdekking egter nog nie 'n doodsteek ontvang nie, maar dit was die begin van die einde, want die desintegrasië van die vitalisme is voortgesit deur die ontdekking van nog meer sulke sintesisse. Toe Berthelot in 1860 die moontlikheid van die totale sintese van alle klasse organiese verbindings uit die elemente koolstof, waterstof, stikstof en suurstof kon illustreer, is die leer van die vitalisme deur die meeste skeikundiges finaal oorboord gegooi. Hiermee is toe erken dat daar geen wesenlike verskil tussen organiese en anorganiese verbindings bestaan nie en dat hulle dus dieselfde chemiese wette moes gehoorsaam.

In die geval van die anorganiese chemie was die beskikbare gegewens verder ook nog oorweënd empiries van aard en was die metodes wat beskikbaar was vir die ontleding van die klas verbindings nog in die beginstadium van ontwikkeling. Die beskikbare metodes was verder ook nie geskik vir die analise van organiese verbindings nie. Alvorens daar dus enigszins vordering gemaak kon word met die bestudering van organiese verbindings, moes geskikte analitiese metodes eers ontwikkel word.

Na 'n eerste poging deur Lavoisier wat grootliks verbeter is deur Gay-Lussac en Thenard, beskryf Liebig in 1831 'n metode vir die bepaling van die persentasie koolstof, waterstof en suurstof in organiese verbindings. Hierdie metode is tot aan die begin van die twintigste eeu as standaardmetode aanvaar en is daarna alleen vervang deur die aanvaarding van semimikro en mikronalitiese metodes. Met die ontwikkeling deur Dumas in 1833 van sy metode vir die bepaling van die persentasie stikstof in 'n molekule was die basiese analitiese tegnieke, waarop die verdere bestudering van organiese chemie gebaseer kon word, voltooi.

Liebig was in 1823 besig met 'n studie van die soute van knalsuur, terwyl Wöhler hom besig gehou het met 'n ondersoek van die sianate. Met die publikasie van hulle resultate in die „Annales” word Gay-Lussac, die redakteur van die tydskrif, getref deur die interessante verskynsel dat die resultate vir die twee stelle verbindings identies was. Analitiese waardes vir butileen en

etileen wat in 1825 deur Faraday gepubliseer is, het ook met mekaar ooreengestem. Berzelius het in 1830 eers gehuiwer om die gegewens wat hy vir wynsteensuur en rasemiese suur verkry het te aanvaar, omdat die twee stelle waardes ook met mekaar ooreengestem het. Hy kon egter later nie anders nie as om te aanvaar dat dit moontlik was dat twee of meer verbindingse **identiese molekulêre samestellinge** kon hê, dog dat hulle, wat hulle fisiese en chemiese eienskappe betref, geheel en al van mekaar kon verskil. Teneinde hierdie nuwe verskynsel te karakteriseer maak hy van die term isomerie gebruik.

Die erkenning van die moontlikheid van isomerie was die eerste stap wat geneem is in die rigting wat sou lei tot die opklaring van die molekulêre struktuur van organiese verbindings, want isomerie kon alleen verklaar word **indien aanvaar** word dat die relatiewe posisies van atome in isomeriese verbindingse verskillend was. Die begrip isomerie sluit dus ook die begrip struktuur in.

'n Belangrike waarneming is in 1932 deur Liebig en Wöhler gedoen toe hulle aangetoon het dat sekere atoomagregate soos 'n eenheid kon optree en dat so 'n groep atome aan 'n serie reaksies kon deelneem sonder om enige verandering te ondergaan. Bensaldehyd, C_7H_5O , kan omgesit word in besoësuur, $C_7H_5O_2$. Bensoëlchloried, C_7H_4OCl , wat uit laasgenoemde suur verkry kan word, kan op sy beurt weer in of bensamied, C_7H_5ON , of metielbensoaat, $C_7H_5O_2$, omgeskep word. Die basiese groep atome in hierdie serie verbindings is C_7H_5O , die sg. bensoëlradikaal. Teen die middel van die negentiende eeu is die bestaan van sulke radikale algemeen aanvaar, hoewel geen verklaring of verduideliking van hulle samestelling gegee kon word nie.

Gedurende hierdie periode was die skeikundiges so besig met die bestudering van die reaksies van organiese verbindings en met die ontwerp van skemas vir die klassifisering van sulke verbindings in terme van hulle reaksies, dat hulle nie ook nog aandag kon gee aan die probleem van die samestelling van radikale en die daarmee samehangende probleem van affiniteit nie. Die ontwikkeling van hierdie periode en die daaropvolgende kwarteeu kulmineer in die publikasie van Kekulé en Couper van 'n struktuurteorie wat vir die eerste keer aandui hoe die atome in 'n molekule met mekaar verbind is. Kekulé het die oplossing van die probleem gesien in die aanvaarding van die atomisiteit van koolstof. Volgens hom beskik koolstof oor vier affiniteite waarmee dit met ander atome kon verbind. Van die grootste belang was egter die feit dat 'n koolstofatoom een van die vier affiniteite kon gebruik om 'n bestendige koolstof-koolstofband met 'n tweede koolstofatoom te vorm. Op die wyse was dit dus moontlik om lang kettings op te bou wat net uit koolstofatome bestaan het. So 'n koolstofskelet kon toe dus die basiese struktuur word waarop die strukture van **organiese verbindings** gefundeer kon word. Couper het essensieel dieselfde

teorie as Kekulé ontwikkel. Die verskil tussen die twee teorieë het alleen daarop neergekom dat Couper die affiniteite deur strepies voorgestel het. Dit het meegebring dat die struktuur van 'n molekule maklik op 'n grafiese wyse uitgebeeld kon word. Met behulp van die struktuurteorie was dit moontlik om die orde waarin die verskillende atome in die molekule met mekaar verbind is, te bepaal. Die struktuurformules het ook 'n rasionele verklaring gebied vir die bestaan van so 'n groot verskeidenheid organiese verbindings.

Net soos sy tydgenote het Kekulé geen poging aangewend om die kragte wat die atome aanmekaar bind te verklaar nie, desnieteenstaande beskou hy die valensiebande tog as iets definitief en konkreet. Hierdie gedagte word deur Le Bel en Van 't Hoff verder uitgebrei deurdat hulle die vier valensiebande reëlmatig in ruimte na die hoeke van 'n normale tetrahedron rig. Die uitbreiding van die struktuurteorie na die driedimensionale ruimte bring vir die eerste keer die beginsel van molekulêre argitektuur in die organiese chemie in. Hierdie stereochemiese beskouing voorsien verklarings vir baie waarnemings wat die struktuurteorie in sy ou gedaante nie kon voorsien nie en ook nie kon verklaar nie, bv. die moontlikheid van optiese isomerie of die tipe isomerie wat geassosieer word met die teenwoordigheid van 'n dubbelband in 'n molekule, nl. *cis-trans* isomerie. Emil Fischer het van hierdie stereochemiese idees gebruik gemaak om die strukture van die natuurlike suikers op te klaar.

Teen die einde van die negentiende eeu het Pope aangedui dat asimmetriese derivates van stikstof, swael en selenium ook berei kon word. Hierdie aanduiding dat stereoisomerie as algemene verskynsel nie net tot die koolstofverbindings, d.w.s. organiese verbindings, beperk is nie, is verder bevestig toe Werner daarin geslaag het om kompleksverbindings, van platien, kobalt en ander elemente, wat ook stereoisomerie vertoon te berei.

Deur van die teoretiese begrippe wat hier aangedui is gebruik te maak was skeikundiges in staat om die strukture van sommige van die mees gekompliseerde verbindings wat in die natuur voorkom op te klaar, asook om honderde duisende nuwe verbindings wat voorheen onbekend was te sintetiseer, en wel op so 'n wyse dat daar hoegenaamd geen onsekerheid i.v.m. die strukture van die betrokke verbindings bestaan het nie.

Aangesien die skeiding tussen organiese en anorganiese verbindings dus op geen fundamentele grondslae berus nie, kan die vraag, waarom so 'n arbitrêre verdeling dan tog gehandhaaf word, tereg gestel word. Organiese chemie kan as die chemie van die koolstofverbindings beskou word. Indien verder in aanmerking geneem word dat daar reeds tussen 'n driekwart- en eenmiljoen organiese verbindings bekend is, is dit 'n logiese uitvloeisel dat hulle saam as lede van een groep behandel sal word. As gevolg van die spesiale eienskap van koolstof om 'n bestendige koolstof-koolstofband te vorm, 'n eienskap wat tot 'n baie geringer mate ook by silikon aangetref word, is dit ook teoreties en prakties

moontlik om die aantal koolstofverbindings onbeperk te vermeerder. Teenoor hierdie ontsaglike getal organiese verbindings kan alleen maar ongeveer 26,000 anorganiese verbindings gestel word.

Die verband tussen fisiese en chemiese eienskappe en molekulêre struktuur is reeds aan die hand van 'n groot verskeidenheid verbindings uitgewerk. So 'n korrelasie maak dit vir organiese skeikundiges moontlik om die eienskappe van 'n verlangde verbinding te spesifiseer, waarna bereken kan word wat die struktuur van die verbinding behoort te wees om die voorgeskrewe eienskappe te besit.

In sy stryd om te bestaan pas die mens hom aan by die gunstige faktore van sy omgewing en moet hy na die beste van sy vermoë probeer om die invloed van die minder gunstige faktore te wysig of te elimineer. Die ongunstige faktore word weerspieël in die aard van sy benodigdhede ten opsigte van huisvesting, kleding, brandstof vir verwarming en ander doeleindes en luukse. In die voorsiening van hierdie behoeftes word hoofsaaklik gebruik gemaak van 'n groot groep stowwe wat in die natuur aangetref word. Vir die bedekking van sy liggaam maak die mens van wol, sy, katoen, linne en vlas gebruik, terwyl hout, steenkool en olie as brandstof gebruik word. Hierdie stowwe is almal natuurlike polimere, d.w.s. makromolekulêre verbindings, en deur die jare heen is 'n noukeurige en uitgebreide studie van hierdie tipe stowwe gemaak en wel hoofsaaklik om die volgende redes. Om eerstens 'n insig te probeer verkry in die samestelling van hierdie baie belangrike klas van verbindings as gevolg van die rol wat hulle speel in die struktuur en funksies van die lewe self. Tweedens om die beskikbare voorraad in die natuur so doeltreffend moontlik te benut en derdens om die wens, om oor meer sulke stowwe te beskik, te bevredig deur sulke verbindings sinteties te probeer verkry.

Uit die ondersoek het dit geblyk dat sulke natuurlike stowwe enkele eienskappe gemeen het. Hulle is of rubberagtig, veselagtig of plasties van aard, terwyl hulle sonder uitsondering hoë molekulêre gewigsverbindings is. In onderstaande tabel word 'n aanduiding gegee van die mate waarin die molekulêre gewigte van sulke makromolekule van die van die gewone organiese verbindings verskil.

Tabel van Molekulêre gewigte.

Glukose	180
Sukrose	342.2
Pektien	270,000
Sellulose	570,000
Nukleiensure	500,000 tot 1 miljoen
Tabakmosaïek virus	15 miljoen

As gevolg van die oneindige verskeidenheid eienskappe wat makromolekule in hulle onbeperte en diverse biologiese funksies openbaar, tesame met hulle

belangrikheid vir lewende entiteite, kan hulle waarde nie ten volle geëvalueer word nie. Sulke makromolekule is essensieel vir die bestaan van lewe, vanaf die eenvoudigste enkelsellige plant tot by die mens self. Die planteryk is tot 'n groot mate afhanklik van karbohidrate vir die stewigheid van sy struktuur, terwyl die menslike liggaam grootliks gefundeer is op die basiese proteïenstruktuur.

Die benaming polimeer is meer as 'n eeu gelede deur Berzelius gebruik om die meer komplekse van twee verbindings met dieselfde empiriese formule maar verskillende molekulêre gewigte aan te dui, soos bv. in die geval waar asetileen selfaddisie ondergaan om benseen te vorm. In die besondere geval is benseen, as die polimeer van asetileen beskou. Tans word die benaminge polimeer en polimerisasie uitsluitlik gebruik i.v.m. hoë molekulêre gewigsverbindings of makromolekule.

Carothers het die polimerisasiereaksie omskryf as 'n reaksie wat funksioneel daartoe in staat is om, onder ideale toestande, tot in die oneindige voort te gaan om sodoende molekule van onbepaalde grootte te vorm. Onder normale omstandighede verloop die reaksie egter nie volgens die patroon nie, want dit is vasgestel dat die grootte van die molekule wat gevorm word afhanklik is van die katalisatore wat gebruik word en ook van die algemene kondisies waaronder die polimeriseringsreaksie plaasvind. Dit is verder bekend dat daar min, indien enige, van die so gevormde polimere is wat oor dieselfde empiriese formule beskik as die monomeer waarmee begin is.

Daar word van twee tipes reaksies gebruik gemaak vir die bereiding van polimere. Om kondensasiopolimere te vorm moet twee bifunksionele molekule met mekaar reageer met die uitskeiding van kleiner molekule soos bv. water, soutsuur, of alkohol. Die eindgroepe van hierdie polimere moet uit die aard van die saak een van die funksionele groepe wees wat in een van die twee monomere teenwoordig is. Die vorming van nylon uit heksametileeniamien en adipiënsuur kan as voorbeeld van hierdie tipe polimeriseringsreaksie dien. Addisiopolimere daarenteen word volgens 'n reaksie berei wat onder die reaksies van die klassieke organiese chemie geen presiese parallel het nie. 'n Onversadigde molekule word geaktiveer waarna die geaktiveerde molekule met ander nie geaktiveerde molekule reageer om langkettingverbindings te vorm. Op een of ander wyse word die reaksie dan net so skielik stopgesit. Addisiopolimere se molekulêre gewigte wissel gewoonlik van 5,000 tot 200,000, hoewel dit onder sekere omstandighede ook heelwat hoër kan wees. Streng gesproke is addisiopolimere net soos die kondensasiopolimere nie individuele chemiese verbindings nie, maar moet hulle eerder as mengsels van langkettingverbindings, wat lede van 'n polihomoloë reeks is, beskou word, d.w.s. dieselfde herhalende eenheid kom in al die kettings voor. Die kettings verskil dus alleen t.o.v. hulle lengte van mekaar. Die eienskappe van 'n polimeer is afhanklik van

die grootte van die makromolekuul, d.w.s. van die waarde van die molekulêre gewig en ook van die aard van die herhalende eenheid wat in die molekuul voorkom, want die aard van die herhalende eenheid, d.w.s. die monomeer waarmee begin is, bepaal of 'n liniêre of 'n driedimensionale polimeer gevorm word. Verder is gevind dat polimeriseringsreaksies alleen gunstig verloop indien die suiwerheid van die monomere so na as moontlik aan 100% is.

Sekere onversadigde verbindings soos derivate van etileen, asetileen en butadien is geskik om as monomere gebruik te word vir die bereiding van addisiepolimere. 'n Polimeriseringsreaksie wat besonder noukeurig bestudeer is, is die reaksie waarvolgens etileen onder wisselende kondisies gepolimeriseer word. Die polimeer word in die vorm van 'n wit wasagtige solied verky. Poli-etileen is 'n uitstekende elektriese isolator en is verder teen byna alle chemiese verbindings bestand en omdat dit volkome teen verrotting en verering bestand is, word dit al meer en meer gebruik as omhulsel vir elektriese drade en as plaasvervanger vir ysterpype vir die geleiding van water en ander vloeistowwe. Die basiese struktuur van politeen is 'n lang liniêre ketting van aaneengeskakelde koolstofatome. Polimere met hierdie tipe struktuur is smeltbaar en kan in die gesmelte toestand in 'n oneindige verskeidenheid vorms gegiet, gepers of geblaas word. In die V.S.A. word daar jaarliks ongeveer 900 miljoen pond poli-etileen verbruik.

'n Besonder belangrike groep monomere, o.a. vinielasetaat, vinielchloried en vinielsianied, kan uit asetileen verkry word. Groot hoeveelhede polivinielasetaat word gebruik vir die vervaardiging van die s.g. emulsieverfstowwe, terwyl polivinielchloried o.a. as elektriese isolator uitstekende dienste lewer. Polivinielsianied of akrilonitriël gaan 'n rooskleurige toekoms tegemoet, want dit is die sleutelpolimeer vir die vervaardiging van 'n belangrike groep kunsvesels, bv. „Orlon" van die firma Du Pont.

Besonder veel aandag is egter oor die afgelope paar dekades aan die polimerisering van monomere met 'n toegevoegde sisteem van dubbelbande in die molekuul bestee. Die belangrikste monomere wat onder hierdie groep verbindings ressorteër, is butadien en sy gealkileerde derivate. Die intensiewe navorsingswerk wat op die terrein van die diene verrig word, moet toegeskryf word aan die volgehoue soektog na 'n geskikte substituuat vir natuurlike rubber. Die hoeveelheid werk wat op die gebied verrig word, was nog altyd ten nouste verbonde aan die algemene ekonomiese en politieke verwickelinge dwarsdeur die wêreld.

Taaie rubberagtige produkte word gevorm wanneer monomere met 'n toegevoegde sisteem van dubbelbande in die molekuul, gepolimeriseer word. Sulke polimere is, net soos natuurlike rubber, ook hoogs onversadigd omdat alleen een van die twee dubbelbande van die sisteem gebruik word vir die vorming van die

addisiepolimeer. Indien butadien gepolimeriseer word, word 'n liniêre polimeer met 'n wisselende aantal 1:2 en 1:4 koppeling in die ketting gevorm.

Rubberlateks, 'n kolloidale suspensie van rubberdeeltjies in water, word in die interstisiële buisies van 'n verskeidenheid plante, waarvan die rubberboom, *Hevea braziliensis*, die belangrikste is aangetref. Vir sy voorraad natuurlike rubber is die wêreld grotendeels afhanklik van die rubberboomplantasies wat op groot skaal in verskeie Oosterse gebiede aangeplant is. Na die uitbreek van die Tweede Wêreldoorlog was die Gealieerdes van hierdie bron afgesny en het die toestand vir hulle so kritiek geword dat daar in alle haas na substitute vir die natuurlike produk gesoek moes word. Dit kan dus geredelik begryp word waarom die Westerse volkere alles in hulle vermoë doen om natuurlike rubber in sy veelvoudige gebruike deur sintetiese polimere te vervang.

Die jaarlikse wêreldproduksie van natuurlike rubber beloop tans ongeveer 2,035,000 ton. As gevolg egter van die gespanne toestand wat daar in Indonesië en ander Oosterse gebiede heers, val dit te betwyfel of hierdie produksiepeil wel gehandhaaf sal kan word, om nie eers te praat van die moontlike verhoging daarvan nie. Intussen vertoon die gebruik van rubber nog steeds 'n stygende neiging. In die soektog na 'n geskikte substituuat is 'n hele reeks polimere al gesintetiseer. Nie een van hierdie polimere beskik egter oor presies dieselfde eienskappe as natuurlike rubber nie, en nie een van hulle kan dus as 'n volwaardige plaasvervanger van die natuurlike produk beskou word nie. Dit moet egter terdeë beseef word dat natuurlike rubber nie vir al sy veelvuldige gebruike ewe geskik is nie en dat dit in sommige gevalle noodwendig gebruik moes word weens gebrek aan meer geskikte stowwe. Natuurlike rubber kon bv. nooit met sukses in teenwoordigheid van koolwaterstowwe soos petrol en olie gebruik word nie. Neopreen, die addisiepolimeer van 2-chlorobutadien, word alleen tot 'n baie geringe mate deur suke oplosmiddels geaffekteer en daarom kan dit in hierdie besondere geval, waar rubber nog nooit aan die vereistes kon voldoen nie, die natuurlike produk vervang. By hoër temperature word rubber sag en ondergaan dit geleidelike ontbinding. Met dimetieldichlorosilaan as uitgangsverbinding kan 'n silikonerubber verkry word wat tot by 300°C gebruik kan word en selfs na 'n duisend uur by 200°C het die breekkrag van die polimeer nog geen verandering ondergaan nie.

Tot nog betreklik onlangs was die vervaardigers van motorbuitebande die grootste enkel verbruikers van natuurlike rubber. Dit kon dus verwag word dat 'n spesiale poging aangewend sou word om 'n sintetiese polimeer te berei wat in die plek van die natuurlike produk gebruik kon word. Meeste van die polimere wat vir die doel ontwikkel was, word gevorm deur die kopolimerisering van twee verskillende monomere met die gevolg dat daar geen sekerheid i.v.m. die struktuur van sulke verbindings kan bestaan nie. S.B.R.-rubber, 'n produk

wat berei word deur die kopolimerisering van 'n mengsel van 20% stireen en 80% butadien, word reeds op groot skaal vir die vervaardiging van buitebande gebruik. In 1958 was die verbruik daarvan in Amerika reeds in die buurt van 512,000 ton. Butielrubber, wat ook reeds algemeen in gebruik is, word verkry deur isobutileen in teenwoordigheid van relatiewe klein hoeveelhede isopreen te polimeriseer. Die isopreen word bygevoeg om die benodigde graad van onversadigdheid aan die versadigde poli-isobutileenketting te verleen. Albei hierdie sintetiese produkte kan ook net soos natuurlike rubber gevulkaniseer word. Daar is egter nog geen sintetiese produk wat geskik is vir die vervaardiging van die swaar bande wat deur moderne vliegtuie en groot vragmotors benodig word nie.

Natuurlike rubber is 'n mengsel van koolwaterstowwe met molekulêre formule $(C_5H_8)_n$. 'n Noukeurige studie het aangedui dat dit as die 1:4-addisieprodukt van 2-metielbutadien of isopreen beskou kan word, hoewel isopreen nie die biologiese voorloper van rubber in die betrokke boom is nie. Rubber, soos dit uit die lateks van die rubberboom verkry word is wit en sag en moet, alvorens dit gebruik kan word, eers gevulkaniseer word. Tydens die vulkaniseringsproses word die rubber met wisselende hoeveelhede swael behandel. Die verhitting met swael veroorsaak dan dat die oorweënd liniêre koolstofkettings van die rubbermolekule deur oorkruisbinding, waarin o.a. die swaelatome ook betrek word, aanmekaar gekoppel word. Sodoende word 'n driedimensionale polimeer gevorm wat harder en moeiliker oplosbaar is as die oorspronklike produk. Sagte rubber bevat van 1-2% swael, d.w.s. 'n geringe mate van oorkruisbinding, terwyl die teenwoordigheid van 35% swael voldoende is vir die volkome versadiging van die rubbermolekuul indien die oorkruisbinding alleen deur addisie geskied het. Die eienskappe van rubber kan verder ook gewysig word deur die byvoeging van meerdere of mindere hoeveelhede koolstofswart en sinkoksied.

Aangesien dit vasgestel is dat rubber die 1:4-addisiepolimeer van isopreen is, was die logiese uitvloeisel daarvan dat gepoog sou word om 'n sintetiese produk, identies aan die natuurlike produk, deur polimerisering te berei. Die eienskappe van die produk wat so verkry is het egter nie ooreengestem met die eienskappe van natuurlike rubber nie. Daar bestaan vier moontlike isomere van isopreen. Indien die asimmetrie van die isopreenmolekuul verder ook nog in aanmerking geneem word is dit duidelik dat daar agt moontlike maniere is waarop isopreenmolekule aanmekaar geskakel kan word. In die natuur word daar dan ook twee isomeriese poli-isopreenderivate aangetref. Die eerste is gewone rubber wat die cis-1:4-addisieprodukt van isopreen is. Die tweede derivaat is die minder bekende trans-1:4-addisieprodukt, guttapertsja wat hard en kristallyn van aard is en in die opsig dus heeltemal van rubber verskil.

op die ontdekking deur Ziegler van 'n nuwe sisteem van kokatalisatore. Met behulp van so 'n katalisatorsisteem het hy daarin geslaag om 'n nuwe tipe poli-etileen met 'n baie hoër smeltpunt as die van die konvensionele polimeer te berei. Eersgenoemde polimeer was ook meer kristallyn van aard en meganies baie sterker. Verdere werk op die gebied, veral deur Natta van Italië, het daartoe gelei dat die sg. Zieglerkatalisatore gebruik is vir die sintetisering van 'n hele reeks nuwe of verbeterde polimere. Natta en sy medewerkers het verder met behulp van X-straaldiffraksiepatrone die bestaan van 'n herhalende identiteitsperiode, wat opgebou is uit 'n integrale aantal monomeriese eenhede, in die nuwe polimere aangedui. Dit blyk verder dat hierdie monomeriese eenhede in 'n enkel wenteling van 'n spiraal gerangskik is. Dit kan volgens Natta alleen moontlik wees indien polimerisering op so 'n wyse plaasvind dat elke monomeer wat aan die ketting gekoppel word sy substituentte so rangskik dat hulle in dieselfde rigting en volgens dieselfde reëlmaat as die substituentte van die voorafgaande monomeriese eenhede uit die ketting geprojekteer word. Ioonpolimerisering met behulp van Ziegler-katalisatore lei dus tot stereochemiese kontrole van addisiepolimeriseringsreaksies. Met die polimerisering van propileen in teenwoordigheid van so 'n katalisator kan die propileenmolekule volgens een van drie moontlike maniere gerangskik word. In isotaktiese polipropileen sal die metielgroepe almal aan dieselfde kant van die uitgestrekte polimeerketting wees, terwyl die metielgroepe in sindiotaktiese polipropileen reëlmatig van kant tot kant sal alterneer. 'n Polipropileen met die metielgroepe volkome willekeurig oor die ketting versprei, staan as ataktiese polipropileen bekend.

Kokatalisatorsisteme wat stereospesifieke polimerisasie ten gevolg het word opgebou uit kombinasies van 'n organiese metaalverbinding en 'n sout van een van die oorgangsmetale. Een van die belangrikste van hierdie sisteme skyn die kombinasie van trietielaluminium met een van die chloriede van titaan te wees. Die reëlmatigheid van die isotaktiese isomeer weerspieël tot 'n mate die ordelike rangskikking van die heterogene katalisatoroppervlak.

Sedert dit bekend geword het dat dieensisteme onder geskikte kondisies en in teenwoordigheid van so 'n kokatalisator na of die suiwer sis-isomeer of die suiwer trans-isomeer of na 'n mengsel van die twee isomere gepolimeriseer kan word, is daar met koersagtige haas aan die werk gespring om die korrekte kondisies te vind vir die isotaktiese polimerisering van isopreen na sis-1:4-poli-isopreen. Verskeie van die wêreldbekende rubbermaatskappye het reeds aangekondig dat hulle skeikundiges daarin geslaag het om 'n sintetiese polimeer te berei waarvan die eienskappe presies ooreenstem met die van natuurlike rubber. Met hierdie aankondiging is 'n lang gekoesterde ideaal dan bereik.

Met die uitsondering van isopreen wat nog nie in enige noemenswaardige hoeveelheid beskikbaar is nie, kan meeste van die ander monomere wat vir die

vervaardiging van die verskillende tipes kunsrubber gebruik word in genoegsame hoeveelhede gelewer word. Verskeie navorsers het intussen daarin geslaag om sis-1:4-polibutadien te berei. Hierdie polimeer beskik ook net soos rubber oor die eienskap om alleen 'n geringe temperatuursverhoging onder aanhoudende buiging te ondergaan en dit kan dus in plaas van natuurlike rubber vir die vervaardiging van groot bande gebruik word. Vanuit 'n ekonomiese standpunt beskou is dit ook goedkoper om 'n molekule met vier koolstofatome te vervaardig as een met vyf koolstofatome, d.w.s. eerder butadien as isopreen.

Die hele probleem van die versiening van 'n sintetiese natuurlike rubber is egter opgelos en al wat tans oorbly is die daarstelling van genoegsame vervaardigingsfasiliteite. Hoe gou dit daargestel sal word, sal heelwaarskynlik van die internasionale toestand afhang. Wat egter besonder verblydend is, is dat die moontlikheid van die daarstelling van 'n eie Suid-Afrikaanse sintetiese rubbernywerheid tans ondersoek word en dat die Nywerheidsontwikkelings-Korporasie reeds besluit het om die Sintetiese Rubber Ontwikkelingsmaatskappy van Suid-Afrika (Edms.) Beperk te stig.

Hiermee word die aandag weer eens op die dringende noodsaaklikheid gevestig dat die Chemiedepartement aan die P.U. vir C.H.O. asook die Chemie-departemente wat aan die ander universiteite verbonde is alles in sy en hulle vermoë moet doen om die deeglik opgeleide skeikundiges te lewer wat moet help met die verdere uitbouing van 'n eie Suid-Afrikaanse chemiese nywerheid.