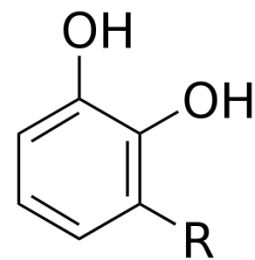


Od laki do kevlaru

Plastiki (a ściślej rzecz ujmując – polimery i tworzywa sztuczne) to jeden z filarów współczesnej cywilizacji. Wykorzystuje się je w budownictwie, przemyśle tekstylnym, zbrojeniowym, kosmicznym, medycynie i lecznictwie, przemyśle produkcji żywności itd. Szacuje się, że ich roczna produkcja wynosi ok. 250 milionów ton. Blisko połowa pracowników światowego przemysłu chemicznego jest zatrudniona przy produkcji polimerów¹. Jak to się wszystko zaczęło?

Starożytne polimery

Najstarszym polimerem produkowanym na skalę przemysłową jest **laka**, znana na Dalekim Wschodzie od blisko 3 tysięcy lat. Lakę pozyskuje się z rosnącego w Chinach, Japonii i Korei sumaka lakowego (łac. *Toxicodendron vernicifluum*). (Fot. 1)



Fot. 1. *Toxicodendron vernicifluum*

Fot. 2. Naczynie z laki

Rys.1. Struktura urushiolu

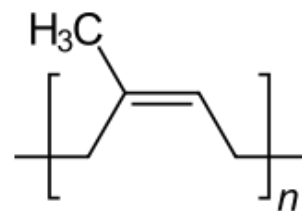
Sok z sumaka pobiera się w sposób podobny do tego, w jaki uzyskuje się lateks z drzewa kauczukowego. Sokiem tym pokrywa się przedmiot, a następnie czeka się na wyschnięcie. Potem kładzie się kolejne warstwy... czasami nawet ponad 100. W celu uzyskania barwy dodaje się do laki różnych pigmentów, np. cynobru czyli HgS, tlenków żelaza czy sproszkowanego złota lub miki (Fot.2). W otrzymanej masie można rzeźbić różne wzory, a na końcu całość się poleruje. Masa plastyczna z laki jest niezwykle odporna na rozpuszczalniki, wodę i stosunkowo wysoką temperaturę². Pokrywano nią naczynia, pudełka, zbroje a nawet trumny.

W soku sumaka występuje **urushiol**, który jest mieszaniną pochodnych 1,2-dihydroksybenzenu podstawionych w położeniu 3 długimi łańcuchami węglowymi (C15-C17) zawierającymi od jednego do trzech wiązań podwójnych (np. R = (CH₂)₇CH=CH(CH₂)₅CH₃) (Rys.1). Pod wpływem enzymu lakazy, wilgoci oraz tlenu związki te polimeryzują, tworząc twardą powłokę³. Prowadzi się badania mające na celu wykorzystanie naturalnej laki jako powłok antykorozyjnych i lakierniczych w samochodach.

Mleko diabła

Kolejnym, równie starym jak laka, polimerem wykorzystywanym przez człowieka jest **kauczuk naturalny**. Archeologiczne dowody wskazują, że produkowano z niego piłki do rytualnej gry na terenie Mezoameryki już w okresie ok. 1600 p.n.e. Zawodnicy grali piłkami ważącymi niekiedy nawet 3–4 kg, wykonanymi z gumy. Do gry używali tylko łokci, kolan i bioder⁴. Zdarzało się, że przegrani – drużyna lub co najmniej jej kapitan – byli składani w ofierze bogom⁵. Z racji tego, że gra toczyła się o wysoką stawkę, gracze przykładali się do niej solidnie.

Aztekowie i Majowie wykorzystywali również kauczuk do wyrobu wodoodpornej odzieży, czym wprawili w zdumienie białych najeźdźców z Europy⁶. Z gumy wykonywano też różne ofiarne wota, które czasami są odnajdywane przez archeologów w tzw. świętych studniach (*cenote*), uważanych za wrota do zaświatów.

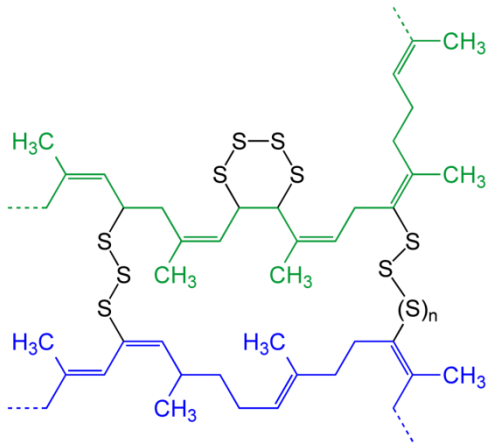


Fot.3. Ofiarowanie piłek

Fot. 4. Zbiór lateksu

Rys. 2. Struktura kauczuku naturalnego

Lateks, z którego wyrabiano piłki i inne przedmioty, otrzymywano z kastyłki sprężystej (łac. *Castillia elastica*). Surowiec składa się z kauczuku (**cis -1,4-poliizoprenu**) ok. 30% mas., wody (ok. 50–60% mas.), substancji białkowych, żywic, węglowodanów, enzymów i substancji mineralnych (Rys.2). Antyczni rzemieślnicy mieszały następnie lateks z sokiem otrzymywanym z pewnego rodzaju powoju (łac. *Ipomea alba*)⁷. W zależności od proporcji obu składników otrzymywana guma cechowała się różnym stopniem elastyczności. Siarka obecna w soku z powoju przyczyniała się do usieciowania łańcuchów poliizoprenu (Rys.3). Tym sposobem tubylcy z prekolumbijskiej Ameryki wyprzedzili technologię wulkanizacji naturalnego kauczuku wynalezioną ok. 3000 lat później⁸.



Rys. 3. Struktura gumy



Fot. 5. Produkcja opon z wulkanizowanej gumy

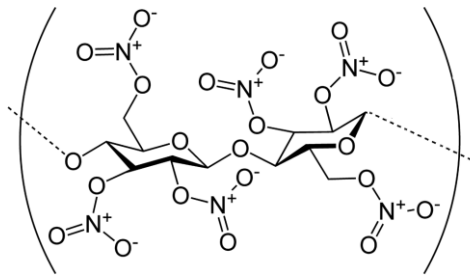
Europejscy zdobywcy Ameryki przywieźli próbki lateksu do Europy, ale przez długi czas nie znalazł on zastosowania z powodu braku odporności na niskie i wysokie temperatury. Na przykład obuwie pokryte warstwą gumy w zimie sztywniało, a w lecie stawało się lepkie. Jedyne powszechniejsze zastosowanie dla owej gumy znalazł angielski chemik i filozof **Joseph Priestley** (1733–1804). Było to wycieranie znaków ołówka na papierze⁹.

Dopiero amerykański wynalazca, **Charels Goodyear** (1800–1860), w 1839 r. dokonał przypadkowego odkrycia, gdy ogrzewał gumę z siarką. Okazało się, że otrzymana substancja jest niezwykle elastyczna i zachowuje te właściwości zarówno w niskich, jak i wysokich temperaturach. Szybko opatentował ten proces i nazwał go **wulkanizacją**. Polega on na przyłączeniu atomów siarki do podwójnych wiązań węgiel–węgiel występujących zarówno w naturalnych, jak i syntetycznych polimerach (Rys. 3). Pomimo sukcesu Goodyear zmarł w nędzy i pozostawił po sobie długi. W 1898 r. powstało przedsiębiorstwo produkujące wyroby z gumy, które nazwano **Goodyear Tire and Rubber Company**. Wynalazcy było to już jednak całkowicie obojętne. Proces przez niego wynalezony jest do dziś wykorzystywany w przemyśle (Fot. 5). W II połowie XIX w. na terenie Amazonii wybuchła gorączka kauczukowa, w wyniku której śmierć poniosło kilkadziesiąt tysięcy Indian, zmuszanych do niewolniczej pracy przy pozyskiwaniu lateksu zwanego czasem mlekiem diabła⁸. Na wycisku tubylców zbudowano wiele fortun. Źródłem kauczuku były drzewa *Hevea brasiliensis*. Z pozyskanego z nich surowca wytwarzano opony samochodowe i samolotowe, rękawiczki, uszczelki, prezerwatywy i wiele innych produktów. Później zasadzono plantacje drzew kauczukowych w Azji, skąd obecnie pochodzi prawie 90% kauczuku naturalnego¹⁰.

Ratunek dla słońi

Najważniejszym naturalnym polimerem jest celuloza, od dawna wykorzystywana przez człowieka do produkcji papieru czy też w postaci bawełny, lnu i innych włókien

roślinnych do uzyskiwania tekstyliów. Jest też pierwszym naturalnym polimerem modyfikowanym przez człowieka w celu otrzymania nowych materiałów. Pewnego razu, niemiecki chemik, **Hans Christian Schönbein (1799–1868)**, podczas eksperymentu stłukł butelkę z mieszaniną stężonego kwasu siarkowego(VI) i azotowego(V). Rozlaną ciecz wytarł bawełnianym fartuchem (podobno jego żony), który następnie zostawił do wysuszenia nad piecem. Po wyschnięciu fartuch się zapalił i zniknął w ciągu sekundy, a towarzyszył temu zjawisku intensywny błysk światła. Tyle mówi anegdota – w rzeczywistości Schönbein kontynuował prace na nitrowaniem celulozy zapoczątkowane przez innych chemików, którzy nitrowali m.in. słomę i trociny. Tym sposobem, mniej bądź bardziej przypadkowo, została wynaleziona **nitroceluloza** – pierwszy modyfikowany naturalny polimer (Rys.4.).



Rys.4. Struktura nitrocelulozy



Fot. 6. Lalka z celuloidu

Nitroceluloza od razu została wykorzystana jako materiał wybuchowy zastępujący proch czarny, który podczas spalania się wydzielal olbrzymie ilości dymu¹¹. Znalazła również inne zastosowanie. Pomogła zastąpić kosztowną kość słoniową, którą wykorzystywano do produkcji biżuterii, kul bilardowych, guzików czy klawiszy fortepianowych. Ponadto populacja słoni znacznie się zmniejszyła, zaistniała więc pilna konieczność znalezienia substytutu dla kości słoniowej. Wyznaczono nawet dla wynalazcy nagrodę w wysokości 10 000 USD. Problem rozwiązał Amerykanin, **John Wesley Hyatt (1837–1920)**, który opatentował **celuloid** – mieszaninę nitrocelulozy (70–74%), kamfory (20–30%) oraz wypełniaczy (1,5–3,0%). Było to pierwsze termoplastyczne tworzywo sztuczne – dzięki czemu słonie miały chwilę spokoju. Wykorzystywano je do produkcji wspomnianych kul bilardowych, zabawek, taśm filmowych... co często prowadziło do pożarów w kinach (Fot.6). Z powodu łatwopalności celuloid jest praktycznie wycofany z użycia, a jednym z jego ostatnich zastosowań są piłeczki pingpongowe.

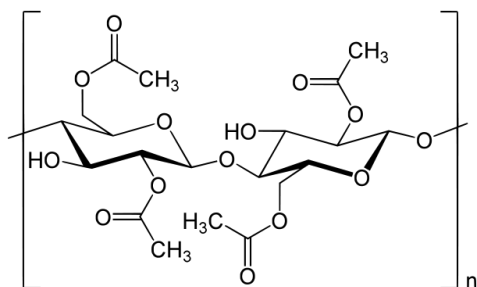
Wielka dama tańczy sama...

Tak śpiewała kiedyś polska piosenkarka Anna Jantar. Dama na bal wkładała elegancką kreację, która mogła kosztować krocie. Przez bardzo długi okres suknie szyto z **jedwabiu**. Jest to naturalne włókno o charakterze białkowym. Jego wadą była jednak cena, dlatego nie każda dama (...a konkretnie mąż) mogła sobie pozwolić na taką kreację. Chemicy i wynalazcy próbowali wyręczyć naturę z rozmaitym skutkiem.

Jedną z pierwszych prób podjął francuski chemik i przemysłowiec **Hilaire Bernigaud de Chardonnet** (1839–1924), który interesował się jedwabnikami. Wpadł na pomysł, aby rozpuścić nitrocelulozę w mieszaninie eteru i alkoholu, a następnie przecisnąć roztwór przez dyszę przędzalniczą i... udało się. Otrzymał upragnione włókna, a pomysł opatentował. Jego robotnicy, którzy cechowali się specyficznym poczuciem humoru, żartowali, że koszula nocna wykonana z takiego włókna, byłaby najlepszym prezentem dla teściowej (ang. *mother in law silk*)... ponieważ podobno bywały przypadki zapalenia się takich kreacji¹.

Bezpieczniejszym materiałem okazał się niepalny **octan celulozy** otrzymywany przez działanie kwasu octowego lub jego bezwodnika na celulozę w obecności kwasu siarkowego(VI). Polimer zawierający 54,5% reszt octanowych jest wykorzystywany do produkcji włókien octanowych, które miesza się z jedwabiem, bawełną, wełną czy nylonem, co daje w efekcie szybko schnące i odporne na gnicie materiały¹².

Największe zasługi we wprowadzeniu materiałów produkowanych z wykorzystaniem octanu celulozy położyli bracia **Camille** (1878–1956) i **Henri Dreyfus** (1882–1944). Ich pierwszym sukcesem było opracowanie przemysłowej syntezy indygo, a później swoje wysiłki skoncentrowali na octanie celulozy, dzięki któremu do produkcji celulozowych taśm filmowych i błon fotograficznych zaczęto używać bardziej bezpiecznego materiału.



Rys. 5. Fragment struktury octanu celulozy Fot. 7. Kości do gry wykonane z octanu celulozy

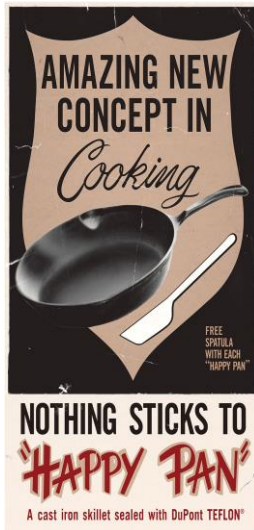
Octan celulozy stosuje się również do wyrobu oprawek do okularów, filtrów do papierosów, pieluch, kart do gry czy zabawek (Fot.7).

Bakelit

Omówione wcześniej polimery miały albo naturalne pochodzenie, albo były poddane modyfikacji w celu poprawienia ich właściwości. Pierwszym tworzywem sztucznym, które nie miało swojego naturalnego odpowiednika był **bakelit** wynaleziony w 1907 r. Jego nazwa pochodzi od amerykańskiego chemika i wynalazcy, **Leo Hendrika Baekelanda** (1863–1944), który eksperymentował z żywicami otrzymywanymi przez polimeryzację fenolu i formaldehydu. Baekeland opierał się na wynikach badań prowadzonych wcześniej przez innych chemików. Systematyczne badania nad dobozem odpowiedniej temperatury, proporcji składników i innych czynników doprowadziły do otrzymania tworzywa sztucznego, które było m.in. niepalne, twarde, odporne na czynniki chemiczne oraz cechowało się niskim przewodnictwem elektrycznym. Wynalazca opatentował swój produkt i wprowadził do praktycznego zastosowania przede wszystkim w przemyśle elektrotechnicznym.

Bomba atomowa, patelnia i kurtka

Ponad 80 lat temu doszło do przypadkowego odkrycia, z którego dobrodziejstw korzystamy do dzisiaj, gdy smażymy jajka sadzone lub kotlety na patelni, albo gdy wkładamy kurtkę chroniącą nas przed deszczem i wiatrem. Wspólnym mianownikiem jest pewien polimer wynaleziony przez młodego chemika, **Roya J. Plunketa** (1910–1994), z firmy Du Pont. Pewnego dnia potrzebował pewnej ilości gazowego **tetrafluoroetylenu** $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ w związku z badaniami nad nowymi środkami chłodzącymi do lodówek. Niestety, po otwarciu zaworu, z butli nie wydobył się żaden gaz. Jej masa jednak wskazywała, że butla nie jest pusta, dlatego naukowiec zdecydował się na ryzykowne działanie – przepiłował ją. Ze środka wyspał się biały proszek. Po jego zbadaniu okazało się, że jest odporny na kwasy, zasady, rozpuszczalniki i wysoką temperaturę. W butli doszło do samoistnej polimeryzacji gazu, w wyniku czego powstał polimer znany dziś jako **TEFLON**[®] czyli poli(tetrafluoroetylen) $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n-$. Pierwsze poważne zastosowanie teflon znalazł w projekcie Manhattan, gdy wykorzystano go do uszczelniania aparatury, w której rozdzielano mieszaninę $^{238}\text{UF}_6$ i $^{235}\text{UF}_6$. Heksafluorek uranu jest bardzo agresywnym związkiem i powodował szybką korozję wirówek do rozdzielania UF_6 (Fot.9). Zastosowanie polimeru znacznie przyspieszyło badania nad powstaniem pierwszej bomby atomowej.



Fot. 8. Reklama teflonowej patelni



Fot. 9. UF_6 w ampulce

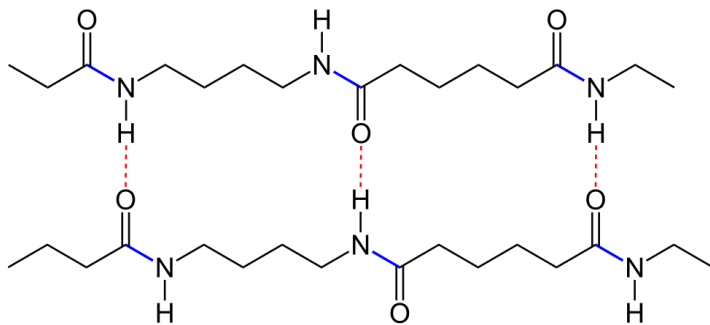
Jakiś czas po wojnie amerykańskie gospodynie domowe dostały w prezencie od generałów patelnie pokryte warstwą teflonu, dzięki czemu mogły przygotowywać dla swoich mężów steki i jajka na boczku tak, aby potrawy nie przywierały do patelni. Jest to jednak zastosowanie niszowe tego polimeru (Fot.8).

Prawie 50% produkcji teflonu wykorzystuje się jako izolację kabli w technice lotniczej i kosmicznej oraz w przemyśle komputerowym. Poza tym z teflonu wytwarza się zastawki serca, sztuczne kości, ścięgna etc. Z racji wysokiej odporności chemicznej polimer wykorzystuje się też jako wyściółkę rurociągów transportujących kwasy, zasady i agresywne chemikalia czy ciecze o dużej lepkości. Można jeszcze wspomnieć o wodno- i wiatroodpornej tkaninie, którą jest goretex. Swoje właściwości zawdzięcza półprzepuszczalnej teflonowej membranie wprasowanej w materiał. Pory pozwalają wydostawać się na zewnątrz parze wodnej (potowi), a zatrzymują wodę z zewnątrz (deszcz)¹³.

Spadochrony i pończochy

Przed II wojną światową wynaleziono również inny bardzo ważny polimer – **nylon**. Bezpośrednią przyczyną wynalazku były próby otrzymania sztucznego jedwabiu. Amerykański chemik **Wallace Carothers** (1896–1937) wraz ze swoimi współpracownikami uzyskał w 1935 r. substytut jedwabiu w wyniku reakcji kwasu adypinowego i heksametyleonodiaminy. Nylon należy do grupy polimerów zwanych **poliamidami** (Rys.6). Nylonowe włókna stały się bardzo szybko przebojem na rynku, zwłaszcza po wprowadzeniu w 1940 r pończoch wykonanych z tego materiału¹⁴. Nylon doskonale nadawał się również do wyrobu spadochronów i zastąpił stosowany wcześniej jedwab. Podczas II wojny światowej pierwszeństwo miała produkcja na cele militarne, co przyczyniło się do braku nylonowych pończoch i wywołało pewne niepokoje społeczne tzw. *nylon riots*¹⁵. W patriotycznym zrywie zbierano nawet zużyte pończochy, aby przetworzyć je na surowce militarne (Fot.11). Tuż po

zakończeniu działań wojennych nylon produkowany przez firmę DuPont zaspokoił także potrzeby wszystkich cywilów.



Rys. 6. Struktura poliamidu

Fot. 11. Zbieranie zużytych pończoch na potrzeby armii

Obecnie nylon jest wykorzystywany m.in. do produkcji opon, dywanów, żyłek wędkarskich, sieci, a także folii do pakowania żywności.

O człowieku, który się kulom nie kłaniał

Nie chodzi tu o generała Karola Świerczewskiego, który został upamiętniony w książce Janiny Broniewskiej pod tym tytułem. Za takiego człowieka można uznać asystenta Jana Szczepanika (polskiego Edisona) (1872–1926). Asystent ten służył jako tarcza strzelecka, ubrany w kamizelkę kuloodporną pomysłu wynalazcy (Fot.12). Za każdym razem wychodził cało z testów. Kamizelka była wykonana ze stalowych blach, połączonych jedwabnym materiałem. Zdecydowanie bardziej efektywna okazała się kamizelka kuloodporna wykonana z włókien **kevlaru** (Fot.13).

Ten wynalazek zawdzięczamy z kolei amerykańskiej chemiczce, polskiego pochodzenia, **Stephanie Kvolek** (1923–2014)¹⁶. Kevlar, podobnie jak nylon, należy do poliamidów, a konkretnie do poliaramidów (Rys.7). Otrzymuje się go w wyniku polikondensacji między *p*-fenylenodiaminą a chlorkiem kwasu tereftalowego.

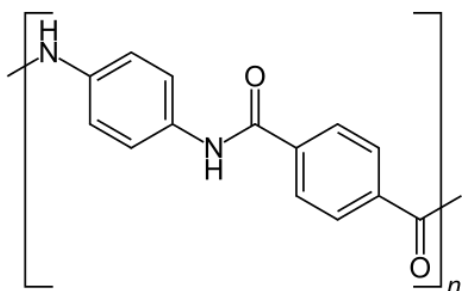


Fot.12. Test kamizelki Szczepanika

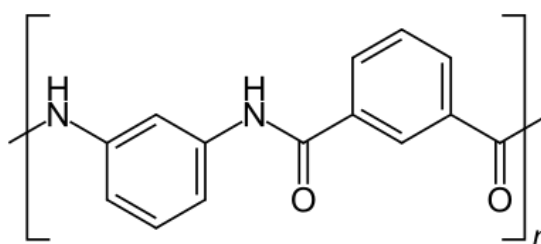


Fot.13. Współczesne kamizelki kuloodporne

Innym poliamidem jest **nomex** syntetyzowany z 1,3-diaminobenzenu i kwasu izoftalowego (1,3-benzenodikarboksylowego) (Rys.8). Z włókien nomexu wykonuje się żaroodporne kombinezony strażaków, pilotów i kierowców Formuły 1. Ta ostatnia grupa zaczęła ubierać się w nomexowe kombinezony po serii śmiertelnych wypadków, do których doszło na torach wyścigowych w 1964 roku w USA¹⁷.



Rys. 7. Struktura kevlaru



Rys. 8. Struktura nomexu

Ojciec polimerów

Tak można nazwać niemieckiego chemika **Hermann Staudingera** (1881–1965), który miał na swoim koncie bardzo dużo osiągnięć naukowych, ale do największych należy przekonanie ówczesnego środowiska naukowego, że istnieją tzw. **makromolekuły**

Jeden z jego kolegów powiedział mu otwarcie: „Słuchaj stary, daj sobie spokój z tą ideą wielkich cząsteczek. Nie ma organicznych cząsteczek o masie większej niż 5000. Po prostu oczyść swoje produkty, a zaczną krystalizować i ujawnią się jako niskocząsteczkowe związki”¹. Jego kolega, którym był znany niemiecki chemik Heinrich Otto Wieland – późniejszy noblista, uważał że makromolekuły Staudingera to agregaty związków niskocząsteczkowych.

Czas pokazał, że to Staudinger miał rację. Intuicyjnie rozpoznał również wielką karierę polimerów „prędzej czy później odkryje się sposób wytwarzania włókien z syntetycznych wysokocząsteczkowych produktów, ponieważ wytrzymałość i elastyczność włókien naturalnych zależy wyłącznie od ich makrocząsteczkowej struktury, tzn. od długich przypominających przędzę cząsteczek”¹⁸. W 1953 r. Staudinger otrzymał Nagrodę Nobla za osiągnięcia w dziedzinie chemii makromolekularnej... czyli jednak miał rację¹⁹.

Literatura

¹ J.F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.

² R.Temple, *Geniusz Chin. 3000 lat nauki, odkryć i wynalazków*, Ars Polona, Warszawa 1994.

³ <https://en.wikipedia.org/wiki/Lacquer>

⁴ https://en.wikipedia.org/wiki/Mesoamerican_rubber_balls

⁵ E.M. Whittington, *The Sport of Life and Death. The Mesoamerican Ballgame*, Thames & Hudson, New York 2001.

⁶ J.Tully, *The Devil's Milk. A Social History of Rubber*, Monthly Review Press, New York 2011.

⁷ https://en.wikipedia.org/wiki/Ipomoea_alba

⁸ <http://news.mit.edu/1999/rubber-0714>

⁹ J.M. Roberts, *Odkrywcy mimo woli. Przypadek w dziejach nauki*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 1997.

¹⁰ <http://www.national-geographic.pl/kierunki/skarby-natury-kauczuk>

¹¹ G.I.Brown, *Historia materiałów wybuchowych. Od czarnego prochu do bomby termojądrowej*, Książka i Wiedza, Warszawa 2001.

¹² https://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose_acetate

¹³ <https://en.wikipedia.org/wiki/Gore-Tex>

¹⁴ <http://ewijas.pl/historia/>

¹⁵ <https://en.wikipedia.org/wiki/Nylon>

¹⁶ https://pl.wikipedia.org/wiki/Stephanie_Kwolek

¹⁷ <https://en.wikipedia.org/wiki/Nomex>

¹⁸ https://en.wikipedia.org/wiki/Hermann_Staudinger

¹⁹ https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_science