

# Löser, Bettina

---

## Wpływ prac dotyczących struktury i syntezy kauczuku na powstanie chemii makromolekularnej

---

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 33/3, 789-792

---

1988

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Bettina Löser  
(Lipsk)

## WPLYW PRAC DOTYCZĄCYCH STRUKTURY I SYNTEZY KAUCZUKU NA POWSTANIE CHEMII MAKROMOLEKULARNEJ

Już w XIX wieku przemysł chemiczny zaczął zajmować się uszlachetnianiem wysokomolekularnych surowców organicznych, jak kauczuk i celuloza. Od 1902 r. wytwarza się syntetyczne polimery wielkomolekularne. Strukturę tych surowców organicznych i polimerów wielkomolekularnych wyjaśniono dopiero w latach dwudziestych XX w. Nasuwa się pytanie, czy i w jakiej mierze przemysł chemiczny miał wpływ na rozwój teorii tych związków. Okazuje się, że prace pozostające w związku z techniczną syntezą kauczuku miały szczególną wartość dla badań teoretycznych nad surowcami wielkomolekularnymi.

W pierwszych dziesięcioleciach XX w. w USA, W. Brytanii, Niemczech i Rosji przeprowadzono zakrojone na szeroką skalę badania nad syntezą kauczuku i zastosowaniem jej w przemyśle<sup>1</sup>. Złożyło się na to szereg przyczyn:

1. *Spółeczno-ekonomiczne*. Popyt na kauczuk w pierwszych dziesięcioleciach XX w. był większy aniżeli podaż. Znacznie zwiększyły się ceny kauczuku i w 1910 r. osiągnęły szczyt. Produkcja kauczuku naturalnego wzrastała od 1910 r. głównie dlatego, że produkowano go na plantacjach. Gdy ceny obniżyły się, od 1912 r. zmniejszyło się tempo prac nad syntezą kauczuku.

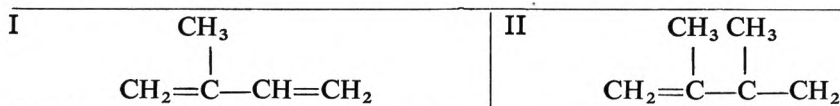
2. *Polityczne*. W Niemczech i Rosji szczególnie interesowano się syntezą kauczuku, ponieważ oba te kraje albo nie miały wcale kolonii, albo tylko nieznaczną ich ilość, w których produkowano kauczuk. W Niemczech synteza kauczuku miała wielkie znaczenie podczas I wojny światowej, ponieważ z powodu blokady Ententy w ogóle nie importowano kauczuku.

3. *Naukowe*. Chemia organiczna datuje swój wielki rozwój od lat 60-tych XIX w., osiągając znaczące wyniki w syntezie barwników i produktów farmaceutycznych. Wyniki te sugerowały, że uda się również synteza kauczuku.

---

<sup>1</sup> G. S. Whitby, C. C. Davis, R. F. Dunbrook: *Synthetic Rubber*. New York 1954, s. 32 i nn., s. 111 i nn.

Istniały jednak tylko bardzo skromne teoretyczne podstawy owej syntezy. Około 1900 r. było wiadomo, że izopren (I) i 2,3-dwumetylobutadien-1,3 (II) można było spolimeryzować w elastyczny materiał.



Niemożliwe było jednak powtórzenie warunków reakcji; nadto były to samorzutne polimeryzacje, które trwały kilka miesięcy<sup>2</sup>. Pod koniec XIX w. i na początku XX w. wiadomości o strukturze kauczuku były znikome, ponieważ kauczuk nie poddawał się badaniom według metod klasycznej chemii, tworząc koloidalne roztwory, a z roztworu nie udało się otrzymać krystalicznego materiału.

Około 1900 r. uważano kauczuk za węglowodór  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_n$ . Struktura węglowodoru  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  i wielkość  $n$  były nieznanne. Wiadomo było, że izopren jest podstawowym składnikiem kauczuku; znana była również struktura izoprenu<sup>3</sup>.

Zainteresowanie przemysłu chemicznego kauczukiem było przyczyną dalszych prac nad strukturą kauczuku. W pierwszym dziesięcioleciu XX w. przemysł tylko pośrednio miał wpływ na wyjaśnienie struktury kauczuku.

Istotny wpływ na rozwój chemii kauczuku miały badania przeprowadzone w Berlinie i Kilonii przez Carla Dietricha Harriesa (1866—1923). W 1900 r. rozpoczął on pracę nad strukturą, zaś dwa lata później nad syntezą kauczuku<sup>4</sup>.

W 1904 r. Harries dowiódł za pomocą nowej metody rozszczepienia ozonu, że w molekułach kauczuku występują wiązania podwójne w pozycji 1, 4<sup>5</sup>. Wychodząc z tego rozwinięto różne modele struktury. Harries uważał, że dwie molekuły izoprenu łączą się w jedną molekułę cyklooktadienu i sam kauczuk jest asocjacją wielu molekuł cyklooktadienu na podstawie wartościowości pobocznej (III)<sup>6</sup>.

<sup>2</sup> R. Törnqvist: *The historical background of synthetic elastomers with particular emphasis on the early period. High Polymers* (New York, London, Sidney) 23 (1968) 1, 30 i nn.

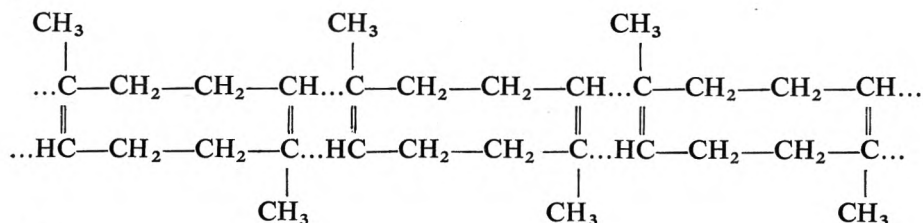
<sup>3</sup> C. Priesner: *H. Staudinger, H. Mark und K. H. Meyer, Thesen zur Grösse und Struktur der Makromoleküle*. Weinheim, Deerfield Beach (Florida), Basel 1980, s. 5 i nn.

<sup>4</sup> C. D. Harries: *Über Kautschuk*. „Z. angew. Chem.” 20 (1907) 1265; C. D. Harries: *Zur Chemie des Parakautschuks*. „Ber. Dtsch. Chem. Ges.” 35 (1902) 3265.

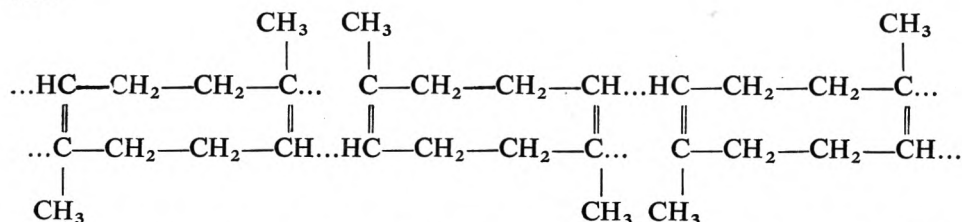
<sup>5</sup> Tenze: *Über den Abbau des Parakautschuks vermittelt Ozon*. „Ber. Dtsch. Chem. Ges.” 37 (1904) 2708—2711.

<sup>6</sup> Tenze: *Über die Beziehungen zwischen den Kohlenwasserstoffen aus Kautschuk und Guttapercha*. „Ber. Dtsch. Chem. Ges.” 38 (1905) 3985—3989; Tenze: *Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten*. „Liebigs Ann. Chem.” 383 (1911) 223.

III

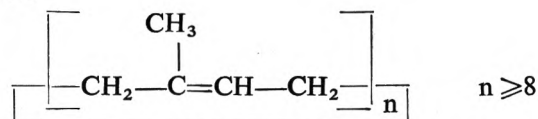


albo



Inną koncepcję struktury kauczuku stworzył Samuel Shrowder Pickles (1878—1962), który pracował w Imperial Institute w Londynie. Był to państwowy instytut badań, wspierany finansowo przez przemysł. Również w tym Instytucie badania struktury kauczuku były uzależnione od zainteresowania jego syntezą<sup>7</sup>. W odróżnieniu od Harriesa, Pickles był przekonany o istnieniu wartościowości głównych w kauczuku, toteż określił go jako długą molekułę łańcuchową zamkniętą w postaci pierścienia i składającą się z przynajmniej 8 molekuł izoprenu (IV)<sup>8</sup>. Jego model nie zdobył sobie uznania.

IV



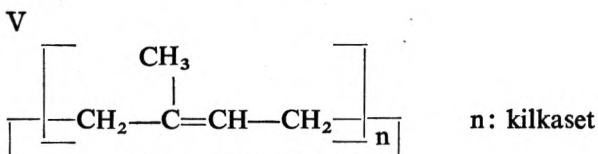
W latach 1907—1910 w laboratoriach przemysłowych i akademickich USA, W. Brytanii, Niemiec i Rosji zaczęto realizację technicznej syntezy kauczuku. Celem tych prac była synteza związków zbliżonych do kauczuku poprzez polimeryzację izoprenu i innych sprzężonych dienów, na przykład, 2,3-dwumetylobutadienu-1,3. Synteza udała się, ale jakość syntetycznego kauczuku była niezadowalająca. Dalsze badania nad strukturą kauczuku miały doprowadzić do polepszenia jakości syntetycznego kauczuku. Badania te prowadziły laboratoria przemysłowe i akademickie<sup>9</sup>. W ramach tych prac Hermann Staudinger (1881—1965) osiągnął decydujący przełom w wyjaśnianiu struktury kauczuku.

<sup>7</sup> W. R. Dunstan: *Some imperial Aspects of Applied Chemistry. Report of the British Association for the Advancement of Science* 76 (1906) 516—517.

<sup>8</sup> S. S. Pickles: *The Constitution and Synthesis of Caoutchouc*. „Journ. chem. Soc.” (London) 97 (1910) 1087—1088.

<sup>9</sup> Np. C. D. Harries (1910) zawarł umowę z Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., porówn. C. D. Harries: *Zur Geschichte des synthetischen Kautschuks*.

Staudinger rozpoczął swoją pracę w Technische Hochschule w Karlsruhe i od 1912 r. kontynuował ją w Zurychu. Wychodził z założenia, że w molekułach kauczuku występują setki molekuł izoprenu, połączone przez wartościowości główne. Wyszedł on z modelu Picklesa i sposobów oznaczania masy molekularnej przez różnych chemików<sup>10</sup>. Staudinger poszedł dalej niż Pickles, który uważał, że liczba molekuł izoprenu w molekułach kauczuku wynosi przynajmniej 8; Staudinger (1917) uważał, że jest ich kilkaset powiązanych przez wartościowości główne (V)<sup>11</sup>. Tym modelem Staudinger zburzył dotychczasowe opinie o maksymalnej wielkości organicznych molekuł.



W 1920 r. Staudinger przeniósł model organicznego związku wysokomolekularnego, wypracowanego dla kauczuku, na wszystkie wysokopolimeryzacyjne związki organiczne, a na początku lat dwudziestych na dalsze surowce organiczne<sup>12</sup>. Równocześnie w badaniu kauczuku Staudinger przedstawił pierwsze zasady tworzenia bardzo wielkich molekuł z udziałem wartościowości głównych<sup>13</sup>.

Tekst nadesłano do Redakcji w marcu 1988 r.

„Z. angew. Chemie” 33 (1920) 227. H. Staudinger miał ścisłe kontakty z BASF, porówn. H. Staudinger, R. Endle, J. Herold: *Über die pyrogene Zersetzung von Butadien-Kohlenwasserstoffen*. „Ber. Dtsch. Chem. Ges.” 46 (1913) 2470.

<sup>10</sup> H. Staudinger: *Das wissenschaftliche Werk*. Bd. 1, Basel, Heidelberg 1969 s. 25.

<sup>11</sup> Tamże; H. Staudinger: *Kautschuk-Synthese*. „Schweizerische Chemiker Ztg.” 3 (1919) 1—5, 28—33, 60—64.

<sup>12</sup> H. Staudinger: *Über Polymerisation*. „Ber. Dtsch. Chem. Ges.” 53 (1920) 1073—1085. Tenże: *Über die Konstitution des Kautschuks und anderer hochpolymerer Stoffe*. „Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft” (1924), II, 125—6

<sup>13</sup> H. Staudinger, J. Fritsch: *Über die Hydrierung des Kautschuks und über seine Konstitution*. „Helv. Chim. Acta” 5 (1922) 785—806.