

ОТ АВТОРА

Оглянись вокруг. Я уверен, что тебе на глаза попался предмет, выполненный из полимерных материалов, а слышим мы о полимерах буквально на каждом шагу и каждый день. Более того, ты во многом сам состоишь из них. Однако зачастую люди совсем не знают, что полимеры представляют собой. Об этом и не только, я и постараюсь рассказать в этой книге, посвященной полимерам и всему, что с ними связано.

Поговорим немного о структуре. Книга состоит из двух основных частей. Первая и самая крупная — синтетические полимеры. Они окружают нас повсеместно, начиная от классических бутылок и пакетов и заканчивая окнами, изоляцией проводов, шин и многого другого. Каждый из нас прикасается к ним не один раз за день, а предметы, выполненные из этих материалов, так прочно вошли в обиход, что мы и жизни без них не представляем или представляем словно в середине XIX века. Говоря по правде, у синтетических полимеров есть и недостатки, так любимые авторами желтой прессы и так порицаемые защитниками природы. Естественно, не все так просто.

На разных примерах я покажу, где они соответствуют действительности, а где их опасность для природы существенно преувеличена, и расскажу о тех мерах, которые предпринимают производители для снижения урона окружающей среде, наносимого отходами.

Вторая часть книги посвящена так называемым биополимерам. Кто это такие? Типичные их представители — те самые молекулы ДНК и РНК, о которых с середины XX века кричат на каждом углу, при этом банально не зная структуры этих поистине сложнейших молекул, не говоря уже об их роли в живых организмах. А сколько за эти годы развелось различных околонуточных мифов и баек! Я считаю необходимым сначала развенчать мифы, а потом и объяснить читателю, как всё устроено на самом деле. Кроме того я затрону так любимые всеми мамами важные компоненты пищи, как белки. Да-да, они тоже имеют полимерное строение.

Книга насыщена различными историями, интересными фактами, впечатляющими цифрами, да и юмор также не чужд ученым. Все это поможет легче воспринимать

непростую информацию и сделает чтение увлекательнее. Однако пошевелить мозгами все же придется, это вам не детектив читать, вся используемая терминология будет поясняться, часто раскрываться на наглядных примерах. Я надеюсь, что они сделают излагаемый материал нагляднее и будут верными помощниками в знакомстве с «молекулами длиною в жизнь». И всё же важно понимать, что книга, которую ты держишь в руках, не учебник. По ней невозможно по-настоящему изучать такой сложный и многогранный предмет, как химия. Чтобы стать специалистом в этом нелегком деле, люди проходят длинный тернистый путь химических факультетов, с ежедневными занятиями в лабораториях,

экзаменами, а также лекциями и семинарами не только по химии, но и по смежным для нее предметам — физике, математике и биологии. Эта книга призвана лишь приоткрыть дверь в химию полимеров, показать их роль в жизни человека, однако это невозможно без краткого экскурса в структуру тех соединений, что делают нашу жизнь технологичнее. Я буду очень рад, если после прочтения этой книги ты взглянешь на окружающий тебя мир немного под другим углом. А если вдруг захочешь стать специалистом, возможно даже повторить успех тех ученых, чьи биографии описаны в некоторых главах этой книги, то поступай на соответствующие факультеты и грызи гранит науки!



азот (N)



водород (H)



кислород (O)



кремний (Si)



углерод (C)



фосфор (P)



фтор (F)



хлор (Cl)

ВВЕДЕНИЕ

*Нет столь великой вещи, которую
не превзошла бы величиною еще большая.
Нет вещи столь малой, в которую
не вместились бы еще меньшая.*

К. П. Прутков

5

Ни для кого не секрет, что мы с вами живем в мире материальном и информационном. Из чего он состоит? Каким законам подчиняется и подчиняется ли вообще? Как можно использовать этот мир и его законы, чтобы тем самым улучшить собственную жизнь и жизнь окружающих? По моему мнению, именно эти вопросы, возможно, несколько иначе сформулированные, и были отправной точкой для появления, а затем и становления естественных наук многие тысячи лет назад. Одной из важнейших наук для всего человечества является химия. Помнится, еще в школе, на первом уроке по химии в восьмом классе, учительница сказала: «Химия — наука о строении веществ и их превращениях». Слово «превращение» у многих ассоциируется с чем-то магическим. К сожалению, для большинства химия так и остается непознанной. Однако те немногие, кто слушал,

получали истинное удовлетворение от красоты, изобилия аналогий (к этому мы еще вернемся) и сложных и одновременно элегантных решений задач.

Как вы знаете, химия в школе делится на органическую и неорганическую. А чем же они различаются? Вы правы, органическая это там, где формулы длиннющие. А по сути органическая химия — наука, изучающая соединения углерода, их структуру, реакционную способность, механизмы их реакций. Я дал сейчас достаточно вольное определение, но думаю, этого достаточно для того, чтобы понять основную мысль: органическая химия — химия углерода. Почему я заговорил о ней, вы поймете через мгновение.

Когда мы слышим слова «атом» или «молекула», нам на ум приходят сразу объекты, которые мы не в состоянии увидеть невооруженным глазом. Более того, это

крайне затруднительно сделать даже с помощью микроскопа. Но, как и в привычном нам мире, в микромире существуют свои гиганты, размеры которых в сотни и тысячи раз больше остальных. Такие молекулы называют макромолекулами, ведь «макро» в переводе с греческого означает «большой», «длинный». Существуют различные виды макромолекул, самыми распространенными из них, которым посвящены сотни книг (в том числе и данная книга) и тысячи научных публикаций, являются полимеры. «Кто они такие?» — спросите вы. И тут же поставите большинство, если не всех, химиков в тупик, самым, казалось бы обычным и простым вопросом. Все дело в том, что это понятие крайне общее. Для начала я дам пару определений из авторитетных источников, а потом — несколько, на мой взгляд, важных пояснений.

Вот такое определение дает Большая советская энциклопедия, изданная в 1969–1978 гг.: «Полимеры — химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов граммов на моль), молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок

(мономерных звеньев). Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом силами главных и (или) координационных валентностей». Что-то слишком сложно для неподготовленного читателя. Может, попробуем взять определение из Энциклопедии полимеров 1974 года? Читаем: «Полимеры — высокомолекулярные соединения, молекулы которых (макромолекулы), состоят из большого числа одинаковых группировок, соединенных химическими связями». Стало легче? Возможно. Но все равно нужно дать несколько пояснений. Слова на помощь начинающим химикам приходит греческий язык. Может, внести его в обязательную программу для химиков в вузах?! «Поли» в переводе с греческого — «много», а «мерос» в свою очередь — «часть». Значит, полимерами являются такие молекулы, которые состоят из большого количества повторяющихся частей — звеньев. Например, всем прекрасно знакомый полимер полиэтилен получают, связывая друг с другом в длинную цепочку молекулы этилена. Такой процесс называют полимеризацией. Помните, я в начале главы говорил об органической химии? Так вот, большая часть полимеров на

сегодня имеет, если так можно выразиться, «органическую природу», то есть составлена из мономеров (так называют химики те небольшие молекулы, из которых потом и составляют полимер) — соединений углерода. В первых двух частях этой книги мы будем говорить строго об органических полимерах, в последней же коснемся некоторых представителей полимеров неорганических.

Ученые очень любят все классифицировать, особенно этим «грешат» химики и биологи. Давайте коротко обратимся к одной из наиболее простых классификаций полимеров, основанной на их происхождении. Натуральными называют, как не сложно догадаться, те полимеры, которые существуют в природе независимо от человека, например полисахариды и белки. Синтетическими же называют полимеры, изготавливаемые человеком — к ним относится всем известный полиэтилен. Существуют и другие классификации — основанные на химической активности полимеров, их отношения к тепловому воздействию, типам реакций, с помощью которых их получают. Все эти понятия мы будем разбирать уже применительно к каждому конкретному случаю.

Но чем же так особенны полимеры? Почему с каждым годом мы все больше о них слышим? Ответ достаточно банален: они обладают очень широким спектром полезных физико-химических характеристик, которые позволяют использовать их для изготовления деталей и предметов самой разной направленности. Вдобавок очень важно то, что каждый полимер обладает уникальным и неповторимым набором этих самых качеств, их можно было бы назвать «отпечатками пальцев». Этот факт поразил меня, когда я начал знакомство с этими гигантами химического мира — иногда полимеры, имеющие одну и ту же химическую формулу, обладают абсолютно различными характеристиками. Так, полиэтилен низкого давления (об этом читайте уже в первой главе) имеет более высокую плотность по сравнению с полиэтиленом высокого давления.

Надеюсь, мне удалось заинтриговать читателя, ведь дальше речь пойдет уже о конкретных представителях самых различных полимеров, историях их открытий, практическом применении, плюсах и минусах материалов на их основе.

ПОЛИЭ



ТИЛЛЕН



Скорее всего, первое, что приходит на ум почти каждому при упоминании слова полимер, — полиэтиленовый пакет. Нетрудно догадаться, что он сделан из некоего полиэтилена.

Начнем классически — с истории. Первая попытка синтеза полиэтилена принадлежит русскому химику Г. Г. Густавсону и датируется серединой XIX века, однако никаких данных об успешности этой попытки не существует. Чуть позднее, если быть точным, в 1898 году, немецкий химик Ганс фон Пехман второй раз в истории синтезировал полиэтилен. Сделать ему это удалось посредством термического разложения diazometane CH_2N_2 . Ученый нагревал это вещество, вследствие чего получился молекулярный азот N_2 (основной компонент воздуха по объему) и так интересующий нас полимер — полиэтилен. Коллеги Ганса, Ойген Бамбергер и Фридрих Чирнер, назвали получившуюся суб-

Г. Г. Густавсон



станции, напоминавшую воск как по консистенции, так и по цвету, полимером. Причина такого названия

ясна — этот полимер состоит из повторяющихся группировок $-\text{CH}_2-$, которые химики называют метиленом.



Ганс фон Пехман

! ИНТЕРЕСНЫЙ ФАКТ

Ученый не стал миллиардером лишь потому, что синтез проходил при относительно невысоком давлении, как химики говорят, «в мягких условиях», поэтому продукт получился ни к чему не годным и был со временем утилизирован, а идея получения подобного полимера была отложена за ненадобностью. Казалось бы, мелочь, но только не для природы.

Первое промышленное производство полиэтилена было налажено отнюдь не в Российской империи и не в Германии, как мог бы предположить читатель. Британская химическая компания Imperial Chemical Industries (далее — ICI), флагман национальной химической промышленности в середине 30-х годов XX века, первой стала производить полиэтилен.

Звездный час для полиэтилена настал 27 марта 1933 года, когда сотрудники уже упомянутой ICI Э. В. Фоссет и Р. О. Гибсон установили, что в результате нагрева смеси этилена и бензальдегида при повышенном давлении, ни много ни мало 1900 атмосфер (то есть в 1900 раз больше, чем вы ощущаете сейчас), получился полиэтилен высокого давления. Химики хоть и умные люди, но иногда не очень изобретательны в отношении терминов, подобные условия они называют «жесткими».

! ИНТЕРЕСНЫЙ ФАКТ

Многие не любят педантичность, внимание к деталям, но наука этого требует, как никто другой. У Фоссета и Гибсона полиэтилена получилось тогда очень и очень мало — 0,4 грамма, тем не менее они обратили внимание на инородную белую, похожую на воск субстанцию, собрали ее со стенок реактора и отправили на экспертизу коллегам. Представьте себе, заметить 0,4 грамма белого вещества на стенках реактора — это же как иголку в стоге сена разглядеть, так еще и достать!)



ИНТЕРЕСНЫЕ ФАКТЫ ОБ ICI

1 Создана 7 декабря 1926 года как объединение четырех химических концернов, в числе которых был Nobel Industries — компания Альфреда Нобеля. Да-да, того самого создателя динамита и Нобелевской премии.

2 Компания занималась производством красок, удобрений, взрывчатых веществ, инсектицидов и за первый год заработала 4,5 миллиона фунтов стерлингов до вычета налогов!

3 Всем известное органическое стекло было разработано именно этой компанией.

4 Одно из популярнейших средств против малярии — палудрин, разработано в 40-е годы XX века специалистами из ICI. Другим фармацевтическим успехом ICI стал галотан — одно из популярнейших средств для наркоза.

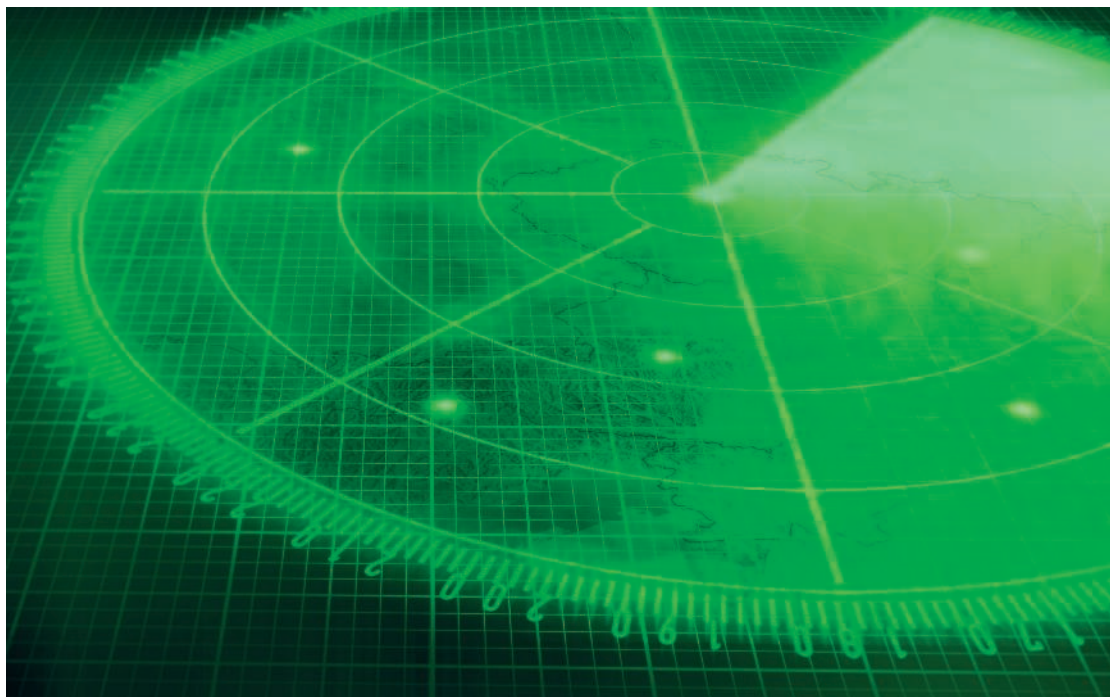
5 К середине 1990-х ICI стала одной из самых крупных компаний в мире по производству красок. В 1984 году этот химический концерн-гигант стал первой британской компанией, которая достигла отметки в 1 миллиард фунтов годовой прибыли до вычета налогов!

6 У всего в мире существует конец, у успеха в частности: для компании ICI после 1990-х началась черная полоса, которая увенчалась приобретением всего концерна другим — AkzoNobel.

Но откуда же появился полиэтилен в том реакторе? Здесь мы имеем дело с огромной удачей, причем для всего человечества, а не конкретного химического концерна. Дело в том, что в том реакторе присутствовали небольшие количества кислорода, который был так необходим этилену для полимеризации. Интересно, что вышеупомянутые ученые так и не разгадали эту головоломку, поэтому и повторить свой эксперимент им не удалось — кислорода не было. Только спустя шесть лет компания благодаря усилиям уже другого сотрудника — Майкла Перрина — наладила производство полиэтилена. Как это часто

бывает, «запрягали» долго. Первыми применениями для полиэтилена стали изоляция в радарах во время Второй мировой войны, а в мирное время — изоляция для телефонных проводов. Однако производство при таких условиях оказалось достаточно дорогим, поэтому полиэтилен не достиг максимума возможной популярности. Кроме того, фокус все же делался на использование в военных целях.

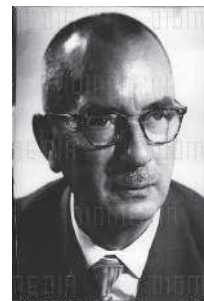
После окончания войны многие наработки стали достоянием общественности и использовались уже в «быту». Вдобавок у полиэтилена обнаружился существенный недостаток — низкая термостойкость.



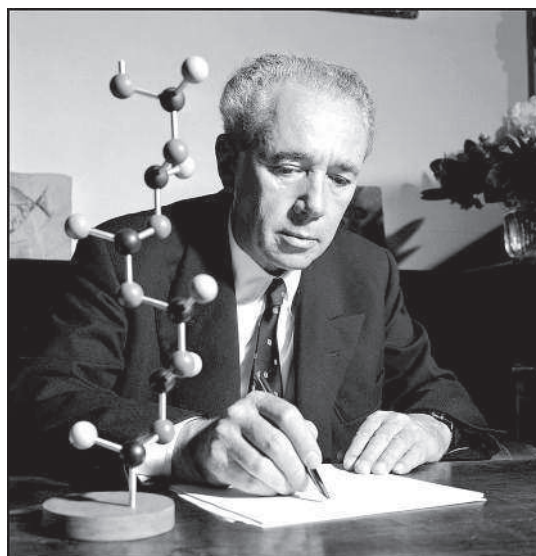
Чуть позже вы узнаете, откуда она берется. А пока скажу, что проблема была — в 1951 году ученые П. Хоган и Р. Банкс установили, что триоксид хрома CrO_3 обладает каталитической активностью, и его можно использовать в качестве катализатора для реакции полимеризации этилена. Что это значит? Это значит, что этот оксид ускоряет реакцию «соединения» мономеров (молекул этилена) в полимер — полиэтилен. При этом сам оксид практически не расходуется и нужен лишь в очень незначительных количествах по сравнению с этиленом. Таким образом оксид хрома (VI) позволил производить синтез полимера при более мягких условиях, кроме того, продукт не имел недостатка своего предшественника — он плавился при более высоких температурах! А ещё через два года (в 1953 году) К. Циглер разработал катализатор собственного имени. Он разработал сам катализатор, а его итальянский коллега Д. Натта открыл стереоспецифичную полимеризацию при помощи катализатора Циглера. За свои работы оба ученых были в 1963 году удостоены Нобелевской премии по химии. Несмотря на то что CrO_3 значительно дешевле и более прост в обращении, на сегодня катализатор

Циглера – Натта популярнее в силу того, что он сильнее ускоряет реакцию и значительно менее токсичен. С тех пор мы имеем два вида полиэтилена: полиэтилен высокого и низкого давления. Полиэтилен среднего давления также существует, но гораздо менее распространен, при этом он представляет собой смесь двух первых видов. Они производятся и используются повсеместно, до сих пор удерживая пальму первенства по тоннажу среди полимеров.

Разобравшись, откуда же взялся полиэтилен, было бы неплохо сказать пару слов о его структуре. Как упомянуто ранее, мономером для

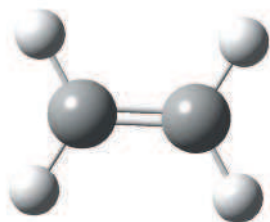


К. Циглер



Д. Натта

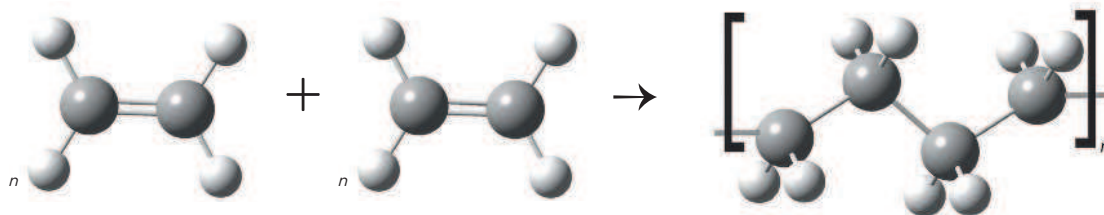
получения полиэтилена является этилен (химически более корректное название — этен). Почему этилен способен «полимеризоваться»? Вспомним основы химии — без них никуда. Углерод — элемент, имеющий валентность равную 4, то есть он способен образовать 4 связи с другими атомами. Водород же может образовать лишь одну-единственную связь с другим атомом. Формула этилена — C_2H_4 . Предположим, что каждый углерод связался с двумя атомами водорода. Значит, у каждого атома углерода есть возможность построить еще две связи, с кем их строить? Ну конечно, друг с другом. В результате мы имеем плоскую молекулу, где два атома углерода связаны друг с другом двумя связями, а каждый из них связан дополнительно с двумя атомами водорода. Иллюстрация внизу страницы должна помочь вам визуализировать эту молекулу. Теперь предположим, что у нас есть две такие молекулы. По каким-либо причинам в каждой из них порвалось по одной связи между углеродами. Те-



Структурная формула этилена

перь каждый атом углерода в обеих молекулах имеет лишь три связи, а как мы уже

выяснили, чаще всего ему выгодно иметь четыре. Значит, четвертую надо построить. Конечно, можно вернуть те связи, что были порваны. А можно пойти более интересным путем — связать два атома углерода, которые принадлежат уже разным молекулам. Таким образом, мы «насытим» два атома углерода из четырех. Bravo, мы удлиннили нашу молекулу вдвое. Однако что делать с оставшимися двумя атомами углерода на концах цепочки, они ведь до сих пор не довольны лишь тремя связями? Верно, с обеих сторон можно сделать то же самое, что и ранее, задействовав еще 2 молекулы этилена. Достраивая нашу цепочку все новыми и новыми молекулами, мы получим длинную цепь, состоящую из повторяющихся фрагментов $-CH_2-CH_2-$. Это и есть полиэтилен во всей своей красе. На схеме на странице справа можно видеть весь процесс, описанный выше. Надеюсь, не сильно утомил «бумажной» химией, но без не обойтись. Детально разбирать разницу структур полиэтиленов разного давления в этой книге не будем, поскольку подобные вопросы прекрасно описаны в специализированной литературе. Раз уж мы заговорили про химическую сторону вопроса, предлагаю разобраться в том, почему же



кислород был так необходим для полимеризации у Фоссета и Гибсона. Для реакции полимеризации кислород необходим потому, что он является инициатором. Что это значит? Без такого соединения реакция не может начаться. В случае реакции полимеризации этилена в роли инициаторов выступают радикалы (молекулы, имеющие в своем составе неспаренный электрон, который дает возможность образовать новую связь), обозначим их $R\cdot$, где точка сигнализирует о том, что у молекулы есть неспаренный электрон. Эти радикалы атакуют, в нашем случае — присоединяются к молекуле этилена по двойной связи, в результате чего появляется другой, уже более сложный радикал $Ra-CH_2-CH_2\cdot$.

Он уже атакует следующую молекулу этилена, наш радикал снова увеличивается, опять атакует новую молекулу этилена и так далее. Все выглядит так, как будто мы присоединяем вагоны к поезду.

Может ли такая цепь расти бесконечно долго? Нет, и оборвется она в том момент, когда два радикала столкнутся друг с другом. В этом случае у каждого из них есть по одному неспаренному электрону, они ими «обмениваются», образуют классическую химическую связь, состоящую из 2 электронов. Как читатель уже догадался, кислород в определенном случае — бирадикал, то есть у него не один неспаренный электрон, а целых два. Поэтому он прекрасно подходит в качестве инициатора для реакции

