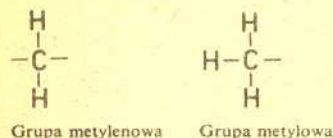


W ostatnim czterdziestolecu dokonał się prawie cały dotychczasowy postęp w „świadomych” badaniach polimerów. Używam terminu „świadomy”, ponieważ dopiero na przełomie lat dwudziestych i trzydziestych uznano istnienie polimerów jako gigantycznych makrocząstek złożonych z tysięcy, a niekiedy nawet milionów atomów, połączonych w długie łańcuchy. Wcześniej uważano, że własności typowe dla polimerów (duża lepkość roztworów, opór stawiany przy rozciąganiu) są wynikiem oddziaływań fizycznych małych cząsteczek, nie połączonych chemicznymi wiązaniami kowalencyjnymi.

Udowodnienie, że polimery są zbudowane z makrocząstek, nie było łatwe. W latach dwudziestych nie było jeszcze mikroskopów, które umożliwiłyby obserwację pojedynczych makrocząstek. Dzisiaj jest to możliwe, ale tylko dla łańcuchów o szczególnie dużym przekroju (np. kwasów nukleinowych).

Przekonywający dowód na makrocząstkową budowę polimerów dostarczył w latach dwudziestych chemik niemiecki Hermann Staudinger. Ważnym dowodem była obserwacja i pomiar zawartości grup końcowych makrocząstek.

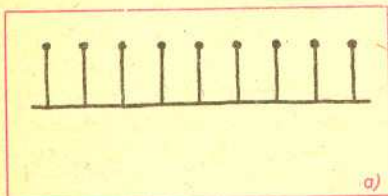


Jeśli makrocząsteczka jest długą nicią złożoną z grup atomów, to wówczas skrajne grupy, na końcach makrocząsteczki, muszą mieć budowę inną niż grupy położone wewnątrz. Na przykład łańcuch polimetylenowy (polimetylen), złożony z grup metylenowych  $\text{CH}_2$ , nie może mieć tej grupy na końcu, bowiem jedna z czterech wartościowości węgla nie byłaby zapełniona. Grupami końcowymi mogą być natomiast grupy metylowe  $\text{CH}_3$ . Cały łańcuch miałby wówczas budowę:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ . Z zawartości grup końcowych wynika masa cząsteczkowa całej makrocząsteczki. Masę cząsteczkową można też zmierzyć bezpośrednio. Otrzymanie zbieżnych wyników jest prostym dowodem występowania makrocząstek.

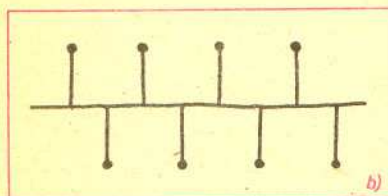
Badania Staudingera, które doprowadziły do ustalenia budowy makrocząstkowej polimerów, zostały wyróżnione Nagrodą Nobla dopiero w 1953 roku.

Równoległe biegły prace nad technicznymi zastosowaniami polimerów. Włókna syntetyczne, kauczuki i tworzywa sztuczne weszły do wszystkich dziedzin techniki, a ich synteza stała się możliwa dzięki przyjęciu koncepcji struktury makrocząstkowej.

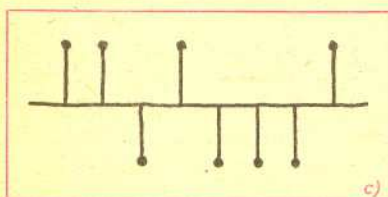
Podstawą większości procesów syntezy polimerów metodą polimeryzacji, a więc łączenia w łańcuchowe makrocząsteczki związków małych cząsteczkowych, zwanych monomerami, była do lat pięćdziesiątych polimeryzacja rodnikowa. Jest to proces, w którym łańcuch przez cały czas wzrostu wyposażony jest w atom z niesparowanym elektronem (centrum aktywne — makrorodnik) umieszczony na końcu rosnącej cząsteczki. Do tego makrorodnika przyłączają się nowe cząsteczki monomeru, odtwarzając strukturę rodnikową w każdym akcie przyłączenia. Ale wolne rodniki łączą się również bardzo chętnie ze sobą i dlatego polimeryzacja taka musi się prędzej czy później zakończyć w wyniku spotkania dwu makrorodników. Inną wadą tego procesu jest bezładne przyłączanie niesymetrycznych cząsteczek monomeru. Wyklucza to na ogół możliwość otrzymania polimerów o uporządkowanej strukturze łańcucha.



Odkrycia z lat pięćdziesiątych stworzyły podstawę otrzymywania rosnących makrocząstek z wyeliminowaniem niszczenia centrów aktywnych (polimery żyjące), jak również podstawę syntezy polimerów regularnych, a nawet optycznie czynnych, z monomerów o niesymetrycznej budowie.



Autorem pierwszego odkrycia jest Michael Szwarc, Amerykanin polskiego pochodzenia, a twórcami metody syntezy polimerów regularnych grupa uczonych włoskich kierowana przez Giulio Nattę.



Odkrycie Szwarcza polegało na zastosowaniu jonów jako aktywnych centrów polimeryzacji. Jednoimienne jony nie reagują ze sobą, co powoduje, że niemożliwe jest połączenie dwóch makrorodników i zatrzymanie wzrostu makrocząsteczki. Chociaż metody jonowej polimeryzacji znane były już wcześniej, to dopiero odkrycie Szwarcza pozwoliło na otrzymanie polimerów żyjących, a w konsekwencji makrocząstek o ściśle wymaganej długości. Historia tego odkrycia była, jak to się często zdarza, połączeniem świadomych poszukiwań, intuicji i przypadku. Otóż Szwarc zauważył w jednym z laboratoriów, że dodanie styrenu (monomer z podwójnym wiązaniem) do auronu tworzy roztwór o trwałym czerwonym zabarwieniu. Uznał, że trwałość barwy roztworu oznacza, iż auron generowany na cząsteczce styrenu jest trwały. Można więc przyłączać kolejne cząsteczki styrenu odtwarzając w każdym akcie przyłączenia trwałe auron na końcu rosnącej makrocząsteczki. W ten sposób powstały polimery żyjące; długość makrocząsteczki może być w nich ściśle ustalona i regulowana.





Rozwiązanie zadania M 396. Zauważmy, że

$$\begin{aligned} & \left( \sqrt[3]{\sqrt{5}+2} - \sqrt[3]{\sqrt{5}-2} \right)^3 = \\ & = \sqrt{5}+2 - 3 \left( \sqrt[3]{\sqrt{5}+2} \right)^2 \left( \sqrt[3]{\sqrt{5}-2} \right) + \\ & + 3 \left( \sqrt[3]{\sqrt{5}+2} \right) \left( \sqrt[3]{\sqrt{5}-2} \right)^2 - \sqrt{5}+2 = \\ & = 4 - 3 \left( \sqrt[3]{\sqrt{5}+2} \right) \left( \sqrt[3]{\sqrt{5}-2} \right) \left( \sqrt[3]{\sqrt{5}+2} - \sqrt[3]{\sqrt{5}-2} \right) \\ & - \sqrt[3]{\sqrt{5}-2} = 4 - 3 \left( \sqrt[3]{\sqrt{5}+2} - \sqrt[3]{\sqrt{5}-2} \right), \end{aligned}$$

a więc liczba  $\sqrt[3]{\sqrt{5}+2} - \sqrt[3]{\sqrt{5}-2}$  jest

pierwiastkiem równania  $x^3 + 3x - 4 = 0$ .

Z drugiej strony  $x^3 + 3x - 4 = (x-1) \cdot$

$(x^2 + x + 4)$ , czyli 1 jest jedynym

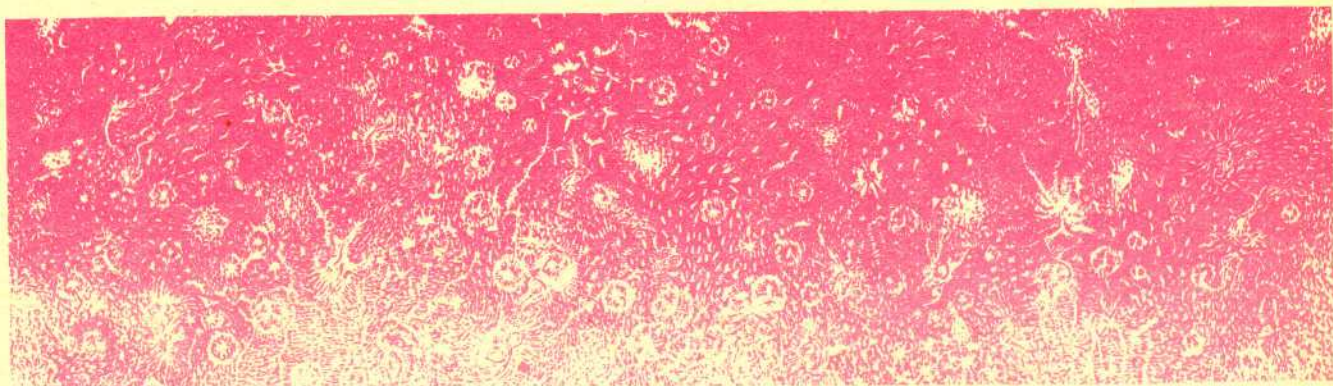
rzeczywistym rozwiązaniem równania

$$x^3 + 3x - 4 = 0, \text{ stąd } \sqrt[3]{\sqrt{5}+2} - \sqrt[3]{\sqrt{5}-2} =$$

$= 1$ .

Natta badał polimeryzację propyleny. Powstaje w tym procesie polipropylen — łańcuch z bocznymi grupami metylowymi. Do odkrycia Natty znany był tylko polipropylen o budowie przedstawionej na rysunku c). Zastosowanie nowych katalizatorów, opracowywanych w tym czasie przez Zieglera w RFN, doprowadziło Natę do uzyskania struktury regularnej a). Natta zauważył, że w jednym z otrzymanych polimerów w przezroczystej masie, charakterystycznej dla polimeru o budowie bezładnej, znajdują się nieprzezroczyste wtrącenia w ilości zaledwie kilku procent masy produktu. Okazało się, że jest to krystaliczny polipropylen. Dalsze badania rentgenowskie pozwoliły na ustalenie, że ma on strukturę typu a). Odkrycie to (Nagroda Nobla dla Zieglera i Natty w 1963 roku) otworzyło nowe perspektywy przed chemią polimerów. Udoskonalono pierwotnie zastosowane, mało wydajne katalizatory i przeprowadzono syntezę wielu nowych polimerów o regularnej strukturze.

Współczesna chemia i fizyka polimerów opiera się na trzech omówionych odkryciach. Opracowane w latach pięćdziesiątych metody polimeryzacji stosowane są obecnie nie tylko do syntezy polimerów o znaczeniu technicznym, ale również do syntezy biopolimerów, które zbudowane są z makrocząsteczek o ściśle określonej długości i są optycznie czynne, a więc grupy boczne muszą być w nich uszeregowane w ściśle określony sposób.



## Teoria kategorii

Rozwój matematyki w ostatnich dziesięcioleciach przyniósł wiele trudnych wyników, doprowadził do udowodnienia wielu starych i nowych hipotez: hipotezy Poincarego dla sfer  $S^n (n \geq 4)$ , hipotezy Mordella dotyczącej rozwiązań równań w liczbach całkowitych, hipotezy Weila, klasyfikacji grup prostych. Wymagało to użycia bardzo złożonych środków, narzędzi i metod. Z biegiem czasu matematyka komplikuje się coraz bardziej, nawarstwiają się nowe pojęcia i coraz to skuteczniejsze metody. Posługiwanie się tymi pojęciami i metodami staje się coraz trudniejsze. Konieczne jest wprowadzenie pewnych uproszczeń; nieraz trzeba odrzucić niepotrzebny balast terminologiczny lub pojęciowy. Istotną staje się sprawa doboru zasobu terminów języka matematycznego, którym się posługujemy. W początkach XX wieku w rozwoju matematyki ważną rolę odegrał wprowadzony wtedy język teorii zbiorów, doprowadził on do pewnej unifikacji i uproszczeń terminologii oraz ułatwił wyłonienie się i rozkwit nowych teorii matematycznych. W drugiej połowie XX wieku rolę taką spełnia język teorii kategorii. Wprowadzenie tego języka — a stało się to w latach pięćdziesiątych tego wieku — wywołało rewolucję zwłaszcza w geometrii i algebrze. Wystarczy porównać artykuły pisane obecnie i przed II wojną światową. W wielu artykułach opublikowanych w ostatnich latach roi się od strzałek zastawionych w złożone nieraz konfiguracje — nazywane diagramami. Każda strzałka reprezentuje pewne przekształcenie (lub nawet zbiór pewnych przekształceń).

Zastąpienie przekształcenia przez strzałkę to nie tylko pewien sugestywny sposób oznaczania, ale przede wszystkim oderwanie się od tych cech, które dotyczą wartości przekształcenia na poszczególnych elementach. Ułatwia to skupienie uwagi na tych ogólnych własnościach, które dotyczą wzajemnych powiązań rozpatrywanych przekształceń oraz ich roli i miejsca wśród wszystkich przekształceń. Ten nowy sposób myślenia — oderwanie się od teoriomnogościowej natury przekształcenia i zastąpienie go strzałką — doprowadził do pewnej unifikacji matematyki oraz ułatwił wykrycie i badanie związków łączących różne teorie matematyczne (np. topologii i teorii grup). Bez niego — wydaje się — nie doszłoby do najbardziej charakterystycznych i spektakularnych odkryć współczesnej matematyki. Bez tego uproszczenia — zastąpienia przekształcenia przez strzałkę — analiza i zrozumienie własności skomplikowanych konfiguracji przekształceń byłyby chyba niemożliwe, a wydaje się, że jest to jedyna metoda wielu dowodów twierdzeń współczesnej matematyki. Zdarza się czasem, że prosta na pozór uwaga, banalne — jak by się wydawało — uproszczenie ma daleko idące konsekwencje. Wprowadzenie strzałki zamiast przekształcenia jest doskonałym tego przykładem.



Rozwiązanie zadania F 171. Po otworzeniu zaworu woda wypełni odcinek A rurki i zacznie przepływać do części D i E. Po wypełnieniu zagięcia D w części B i C pozostanie „korek” powietrza (rysunek) o ciśnieniu przewyższającym o  $h_0 g$  ciśnienie atmosferyczne ( $h_0$  — wysokość wody w części E). W tej sytuacji równowagę w części A zapewniłby poziom wody w naczyniu równy  $h+h_0$ . Tak więc, woda może dotrzeć do zagięcia F, jeśli  $H > 2h$ . Powtarzając to rozumowanie dla następnego ogniw rurki dochodzimy do wniosku, że woda dojdzie do  $n$ -tego ogniw, jeśli poziom wody w naczyniu  $H > n \cdot h$ . Jak zmieni się ten wynik po uwzględnieniu ściśłości powietrza?

