

Dvije velike obljetnice: 70 godina smrti Wallacea H. Carothersa (2007.) i 70 godina proizvodnje poliamida 66, poznatijega kao Nylon (2008.)*

Privedila: Đurđica ŠPANIČEK

Ime Wallacea Humea Carothersa (1896. – 1937.) poznato je kemičarima, polimerijskima posebno, kao ime izumitelja poliamida 66 (PA 66). Što je u tome izumu tako važno? U vrijeme široke rasprostranjenosti plastičnih i gumenih proizvoda, u svakodnevnom životu veoma je često u uporabi naziv *najlon*, koji je postao sinonim za plastiku, posebno folije, plastične vrećice te sintetičke tkanine, premda taj naziv stvarno odgovara samo za neke proizvode.

Upravo zbog te sveopće uporabe naziva *najlon* malotko, osim polimerijskih kemičara, zna njegovo podrijetlo. *Najlon*, u izvornom obliku *Nylon*, trgovački je naziv za sintetski polimer koji je tvrtka *Du Pont* proizvela kondenzacijskom polimerizacijom adipinske kiseline i heksametilendiamina.



Wallace Hume CAROTHERS

Razvoj tog materijala nije bio ni brz ni lagan ni jeftin. *Du Pont* je tijekom 11 godina, od početka istraživanja do proizvodnje PA 66 u prvom pogonu u Seafordu u SAD-u, investirao oko 27 milijuna tadašnjih dolara. To je u vrijeme uoči Drugoga svjetskog rata bila golema svota. Komerijalna proizvodnja *najlona* započela je 1939. godine.

Navršavanje 70 godina od Carothersove smrti i uskoro 70. obljetnica proizvodnje jednoga od najpoznatijih sintetskih polimera zaslužuju obilježavanje i podsjećanje na jednoga od istinskih pionira polimerstva.

Tragična je ironija da je 1937. godine Wallace Hume Carothers, koji se kao izumitelj *najlona* danas smatra utemeljiteljem američke kemije polimera, počinio samoubojstvo uvjeren da je kao znanstvenik – promašen. Samo dva dana nakon 41. rođendana, a tri tjedna nakon podnošenja patenta za sintezu PA 66, tijekom jednoga od napadaja depresije popio je u svojoj hotelskoj sobi limunadu s dodatkom cijanida.

Poznati američki organski kemičar Roger Adams, Carothersov mentor, bio je svjestan njegove duševne nestabilnosti od koje je patio od rane mladosti. Već je 1934. u jednom pismu pokušao preduhitriti njegove depresije. *Vi imate među svojim kolegama kemičarima zavidnu reputaciju i mnogi, uključujući i mene samoga, zavide vam na sposobnosti i učinkovitosti na različitim područjima kemije. Također mogu nadodati da vas u kompaniji Du Pont uvažavaju kao nijednoga drugog kemičara. Rado ću vam pomoći u bilo kojem pogledu, iako osjećam da ne bih to mogao učiniti ni upola koliko zaslužujete. Dakle, razvedrite se, nimate nikakvog razloga za obeshrabrenje i iskreno se nadam da ćete uskoro biti bolje, na odmoru ili na poslu.*

Usprkos nastojanjima obitelji i kolega, njegov se mentalno stanje pogoršavalo, pa ga već od 1935. to sprječava da i dalje vodi istraživanja na razvoju poliamida. U lipnju 1936. doživio je živčani slom i proveo pet tjedana u ustanovama za oporavak, ali je to ipak 1937. dovelo do tragičnoga kraja.

U pismu sućuti prof. R. Adams napisao je: *Osjećam potrebu da ponovno naglasim kako je Wallace bio više od ostalih organskih kemičara u Sjedinjenim Državama svjestan potrebe internacionalizacije istraživačkih radova. Imao je najbolju reputaciju i praktički je jednoglasno izabran u Nacionalnu akademiju, što je vrlo neobično. Njegov doprinos, istraživački i komercijalni, bit će nedvojbeno trajan.*

W. H. Carothers rođen je 27. travnja 1896. u Burlingtonu u Iowi kao najstariji od četvero djece. Njegovi pretci s obje strane bili su veliki ljubitelji glazbe pa je i on pokazivao velik interes za nju. Čak je izjavljivao da bi, kada bi mogao ponovno birati, bio glazbe-

nik. Osobito je bio povezan sa sestrom Isabel, koja se glazbom profesionalno bavila, i upravo je njezina smrt 1937. bila konačni šok od kojega se nije oporavio.

Kao dijete volio je alat i mehaničke naprave te je rado eksperimentirao. Ali čak je i tada bio perfekcionista. Školovanje je završio prije propisanog roka. Od 1915. radio je na *Tarkio College*, gdje je istodobno polazio nastavu iz kemije. Iako put njegove karijere tada još nije bio zacrtan, njegove ocjene pokazuju da nije bio usko specijaliziran u svojim interesima, ali je u svim predmetima bio najbolji u klasi.

Nakon diplome W. H. Carothers otišao je na *Sveučilište Illinois* u Urbani, koje je tada imalo najbolju nastavu iz kemije i gdje je u jednoj godini ispunio propisane zahtjeve za stupanj magistra znanosti. Da bi sakupio sredstva za daljnji studij, zaposlio se kao privremeni nastavnik analitičke i fizikalne kemije u akademskoj godini 1921./22. na *Sveučilištu u Južnoj Dakoti*. Ondje ga pamte kao *...mirnog, metodičnog, ne baš briljantnog kao predavača, ali pažljivog i sistematičnog u radu sa studentima... gotovo sve vrijeme je istraživao u laboratoriju*. Mnogi su ga njegovi tadašnji suradnici pokušavali povremeno odvući od posla kako bi se malo opustio, ali on je radije ostajao u laboratoriju i istraživao. Pamte ga kao izvanrednu osobu uvijek zaokupljenu poslom.

Rezultate istraživanja na *Sveučilištu u Južnoj Dakoti* 25-godišnji Carothers objavio je u dva rada u *Journal of the American Chemical Society*. Jedan se odnosio na izosterizam (1923.), a drugi, *The Double Bond* (1924.), predstavlja *...prvu jasnu, određenu primjenu elektronske teorije (Lewis-Langmuir) u organskoj kemiji na primjenjivoj osnovi*.

Godine 1922. W. H. Carothers vraća se na *Sveučilište u Illinoisu* i doktorira 1924. radom na hidrogenaciji s modificiranim katalizatorima. Na promociji je označen kao *najbriljantniji student koji je postigao akademski stupanj doktora na ovome sveučilištu*.

U Illinoisu ostaje još dvije godine, a zatim prelazi na *Harvardsko sveučilište*, gdje ostaje do 1928. Ondje su ga opisivali kao znanstvenika s visokim stupnjem originalnosti, koji se nije zadovoljavao slijediti *...utabane staze ili*

* Kauffman, G. B.: *Nylon at 50*, Chemtech, 1988., 725-731.

prihvaćati uobičajena objašnjenja organskih reakcija. Njegova prva razmišljanja o polimerizaciji i strukturi dobivenih tvari nastala su tijekom rada na *Harvardu*. Još tijekom prvog semestra na *Harvardu*, direktor kemijskog odjela velike kompanije *Du Pont* Charles Stine odvađa za ono vrijeme velika sredstva za *otkrivanje novih znanstvenih činjenica*. Iako takva istraživanja uspješno provodi *General Electric* u SAD-u i industrija u tadašnjoj Njemačkoj, to je bio inovativan odmak od uobičajene tadašnje američke industrijske prakse.

C. Stine je u svome programu predložio pet područja istraživanja: koloidna kemija, kataliza, dobivanje fizikalnih i kemijskih podataka, organska sinteza i polimerizacija. Vjerovao je da istraživanja polimerizacije mogu donijeti materijalnu korist jer u to vrijeme nije bilo poznato gotovo ništa o stvarnim mehanizmima promjena, jer su se poznate metode temeljile uglavnom na iskustvu. Spoznao je da bi program mogao uspjeti jedino ako angažira najbolje znanstvenike u tih pet područja, ali je mogao dobiti samo dva mlada čovjeka s odgovarajućim akademskim iskustvom: 30-godišnjeg Elmera O. Kraemera sa *Sveučilišta u Wisconsinu* za koloidnu kemiju i 31-godišnjeg Wallacea Carothersa s *Harvarda* za polimerizaciju.

W. H. Carothers nije odmah prihvatio prvu Stineovu ponudu u 1927., već tek nakon nekoliko mjeseci pregovaranja u kojemu je dobio uvjerenja da neće biti ograničenja za njegova istraživanja. Nije bio siguran da će povećanje plaće od 3 200 USD, koju je imao na *Harvardu*, na 5 000 USD kompenzirati gubitak *potpune slobode i neovisnosti njegova sveučilišnog položaja*. Bio je zabrinut zbog mogućih problema prilagodbe industrijskoj sredini *Du Ponta* zbog svoje mentalne nestabilnosti zbog koje je teško podnio razdoblje privikavanja prelaskom iz Illinosa na *Harvard*. Tek je potkraj 1927. konačno prihvatio ponudu za prelazak u *Du Pont* kao voditelj organske skupine za temeljna istraživanja. U *Du Pont* je stigao u veljači 1928., a već je do listopada imao tri suradnika s kojima je istraživao materijale velike molekularne mase. Treba imati na umu da je koncept molekula visoke molekularne mase, tj. makromolekula prihvaćen tek tridesetih godina prošloga stoljeća zahvaljujući, među ostalim, i pionirskom radu W. H. Carothersa.

Klasična organska kemija bavila se tada ponajprije dobro definiranim spojevima koji su se mogli karakterizirati tradicionalnim metodama određivanja molekularne mase kao što je promjena vrelišta i ledišta. S druge strane, do kasnih dvadesetih godina prošloga stoljeća istraživanje prirodnih organskih tvari visoke molekularne mase jedva je vrijedilo za respektabilne organske kemičare, koji su to područje nazivali *Schmierchemie* (masna kemija) zbog svojstava mnogih od tih tvari. Upravo u to vrijeme njemački kemičar

Hermann Staudinger posvetio se makromolekulnoj kemiji, području koje je utemeljio i čiji je bio glavni istraživač.

Većina tadašnjih kemičara bila je sklonija teoriji asocijacije, koja je polimere promatrala kao agregate monomernih molekula (micela) povezanih nekim *parcijalnim valencijama* ili slabim Van der Waalsovima silama. Staudinger ih je naprotiv smatrao vrlo velikim molekulama ili *makromolekulama* (njegov naziv za takve molekule iz 1922.) povezanim kovalentnim vezama. Carothersova istraživanja polimera udarila su temelje modernoj teoriji polimera i pomogla uvjeravanju skeptika u valjanost Staudingerove teorije. Staudinger je dobio *Nobelovu nagradu*, iako relativno kasno, tek 1953., za *otkrića na području makromolekulne kemije*.

U nastojanjima da riješi kontroverziju između pristaša makromolekulne teorije i onih teorije asocijacije, W. H. Carothers započeo je svoj istraživački program podvrgavajući dobro poznate organske spojeve uobičajenim organskim kemijskim reakcijama, tako da su nastajale dugolančane molekule čija se struktura mogla sigurno odrediti. Do travnja 1930. u istraživanjima kemije mono- i divinil-acetilena, Carothers i suradnici ustanovili su da prvi spoj reagira s klorovodikom stvarajući kapljevinu nazvanu kloropren (2-kloro-1,3-butadien), koja polimerizira spontano u gumastu čvrstu tvar nazvanu neopren, prvi komercijalno uspješni sintetski elastomer napravljen u SAD-u. Neopren je bio bolji od prirodnoga kaučuka u namjenama gdje su tražena posebna svojstva kao postojanost na ulja, otapala, kemikalije, zrak, toplinu i plamen. U srpnju 1930. W. H. Carothers i suradnici proizveli su prvu preteču *najlona*, a patent za odgovarajuću kondenzaciju polimera ispunjen je u srpnju 1931.

U vrlo kratko vrijeme W. H. Carothers stekao je reputaciju istaknutoga američkog istraživača na području kemije polimera. Već je 1929. postao urednik prestižnoga časopisa *Journal of the American Chemical Society*, a 1930. i *Organic Syntheses*. Vrlo je često dobivao pozive za predavanja za različite znanstvene skupove. Godine 1936. izabran je u *Nacionalnu akademiju znanosti* kao prvi organski kemičar iz industrije. U području polimerizacije objavio je 31 rad i 50 patenata. W. H. Carothers razradio je i uređaj za učinkovito uklanjanje vode nastale kao nusprodukt reakcije, što je omogućilo provođenje polimerizacije do visoke iskoristivosti i dobivanje polimera visoke molekularne mase do 20 000. Prema riječima Elmera K. Boltona, koji je nasljedio C. Stinea na mjestu direktora istraživanja, *bez toga Carothersova postupka ne bi bilo uspjeha u istraživanjima superpolimera*.

Carothersova skupina započela je *praktična istraživanja* radi dobivanja upotrebljivih tekstilnih vlakana od dobivenoga polimera.

Nažalost, prvi materijal nije bio pogodan za sintetska vlakna jer se talio ispod tališta vode, bio je samo donekle stabilan u vodi i topiv u mnogim otapalima. Zato je W. H. Carothers modificirao kondenzacijsku metodu kojom se koristio za dobivanje superpoliestera. Uveo je aminoskupine na oba kraja glikola, koji je reagirao s dikarbonskom kiselinom. Ponovno je nastajala voda kao nusprodukt, ali je dobiveni polimer imao više talište i tako je dobiven inertan superpoliamid, dugolančani polimer s amidnim vezama. Kod prirodnih tvari, kao što je prirodna svila, takve su peptidne veze.

Polimer je bio označen prema broju ugljikovih atoma u diaminskoj i dikarbonskoj komponenti. Tijekom nekoliko godina W. H. Carothers i suradnici pripremali su poliamide kombinacijom različitih diamina i dibaznih kiselina. U proljeće 1935. pripremljen je poliamid od pentametilendiamina i sebacinske kiseline (PA 510), koji su se smatrali najboljim kandidatom za tekstilna vlakna, jer je vlakno bilo elastično, jače od svile, inertno na djelovanje vlage i otapala.

C. Stine je, međutim, zbog visokih cijena sirovina i još relativno niskog tališta (196 °C) taj polimer smatrao komercijalno nepogodnim. Boljim je smatrao poliamid pripremljen od heksametilendiamina i adipinske kiseline (PA 66). Taj polimer, koji je W. H. Carothers sintetizirao 1935., bio je netopiv u uobičajenim otapalima, talište mu je bilo pri 263 °C i, prema Boltonu, *posjedovao je najbolju ravnotežu između svojstava i proizvodnih troškova od svih sintetiziranih poliamida*. Da bi prešli na komercijalnu proizvodnju, trebalo je riješiti proizvodnju polaznih tvari. Oba su monomera u to vrijeme bili gotovo laboratorijski kurioziteti i nije bilo pogona u kojima bi se proizvodili u većim količinama koje bi zahtijevala komercijalna proizvodnja poliamida 66. Do 1936. Roger Williams iz *Du Ponta* razradio je novi katalitički proces za dobivanje adipinske kiseline iz fenola. Slično je razvijen i postupak za dobivanje heksametilendiamina.

Pilot-pogon za proizvodnju PA 66 dovršen je u Wilmingtonu u srpnju 1938., isti mjesec kada je materijal predstavljen na tržištu kao četkica za zube *Exton*. C. Stine je 27. listopada 1938. u sklopu *Osmoga godišnjeg foruma o aktualnim problemima* koji je organizirao *New York Herald Tribune*, održao govor u kojem je najavio novi materijal. *Prvi put najavljujem potpuno nova tekstilna vlakna, prva organska tekstilna vlakna koja je načinio čovjek od anorganske tvari... Nylon je generičko ime za sve materijale definirane kao sintetski poliamidi u obliku vlakana s proteinskom strukturom*. Tim je riječima prije 70 godina dopredsjednik istraživanja u *Du Pontu* C. Stine najavio eru sintetskih polimernih vlakana.

U svojoj najavi C. Stine prvi je put javno upotrijebio naziv *Nylon*. Prvo predloženo ime za nova vlakna bio je *norun*, zbog otpornosti

najlonskih čarapa, ali je ime odbijeno uz mnogobrojne zamjerke. Zatim je bio prijedlog *nuron*, ali je previše podsjećao na ime tonika za živce. Netko je predložio samo zamjenu *r* u *l*, ali ni to nije bilo dovoljno jer je podsjećalo na već postojeće nazive. Prijedlog da se *u* zamjeni u *i* nije prihvaćen jer bi moglo biti problema s ispravnim izgovorom. Konačno je naziv formiran tako da je *u* zamijenjeno s *y*, i tako je nastao naziv *Nylon*.

Novost je u javnosti odjeknula poput bombe. Već je sljedeće godine ispunjeno Stineovo obećanje pojavom novih ženskih čarapa, koje su isprva prodavane samo *Du Pontovim* zaposlenicama, na izložbi *Golden Gate* u San Franciscu. Tako je započela era *najlonki*. Samo je u New Yorku prigodom izložbe 1939. prodano 4 milijuna pari čarapa u nekoliko sati. Prošlo je manje od pet godina od Carothersove sinteze u laboratoriju i pune proizvodnje poliamidnog vlakna u pogonu u Seafordu, i to je postignuće nedostižno u povijesti američke kemijske industrije.

U tome trijumfu sva trojica, C. Stine, W. H. Carothers i E. K. Bolton, imaju nezamjenjivu ulogu. Stineov program fundamentalnih istraživanja bio je potreban kako bi Carothers došao u *Du Pont*, iako je on jednom izjavio: *da su me zamolili da istražujem što god mi drago, uz obostrano slaganje da razvijam nešto što će donijeti izravan profit, ne bih nikad prihvatio posao*. Da je Carothersu ostavljeno da slijedi samo svoj istraživački interes sukladno Stineovoj ideji o fundamentalnim istraživanjima, vjerojatno ne bi otkrio neopren i *najlon*.

E. K. Bolton, koji je u početku bio vrlo sumnjičav glede fundamentalnih istraživanja u industriji i protivio se programu, koji je poslije trebao nadzirati, dao je programu notu *praktične primjene*. Njegovo pragmatično stajalište, zajedno s posljedicama velike depresije zbog koje su se nastojali tražiti rezultati koji će omogućiti povratak uloženi sredstava, pomoglo je da se Carothersovo teorijsko istraživanje transformira u komercijalnu proizvodnju. Fundamentalna istraživanja, koja je simbolizirao W. H.

Carothers, i komercijalni rezultati istraživanja, koje je simbolizirao E. K. Bolton, bili su potrebni za inovacije koje je tražilo društvo.

Prije pojave *najlona* SAD i većina ostaloga svijeta ovisili su o japanskoj svili. *Najlon* je sličan svili po sastavu i svojstvima, a pojavio se na tržištu baš na vrijeme da zamijeni svilu čiji je put opskrbe s Dalekog istoka bio prekinut zbog izbijanja Drugoga svjetskog rata. Već 1942. *najlon* se proizvodi isključivo za vojne potrebe, za izradu padobrana, užadi, dijelova automobilskih pneumatika i sličnih stvari važnih za vojne potrebe. Mnoge su Amerikanke u tu svrhu darovale na tisuće *najlonskih* čarapa, koje su se ponovno počele proizvoditi tek 1945., nakon završetka rata.

Zbog jedinstvenih svojstava poliamidi su našli vrlo široku primjenu – od odjeće, medicine, kozmetike do strojnih elemenata. *Najlon* je postao primjer temeljnoga istraživanja koje započinje neovisno o mogućnosti primjene, a završava oplemenjivanjem svakidašnjice.

OBLJETNICE

Alojzije Šestan – uspješni gospodarstvenik, športaš i dužnosnik – u povodu 60. obljetnice života

Već nekoliko godina Alojzije Šestan (Prelog, 5. svibnja 1947.) član je *Velikoga vijeća Društva za plastiku i gumu*. Poziv da se uključi u rad DPG-a temeljio se ponajprije na njegovoj uspješnoj gospodarskoj aktivnosti.

Glavni proizvod tvrtke koju je osnovao u Prelogu s njemačkim partnerom Egonom Buschem pod nazivom *Šestan-Busch* d.o.o. jesu specijalne kompozitne balističke kacige. Tvrtka izvozi 95 % proizvodnje. Zbog američkih zakona uskoro će se osnovati podružnica u SAD-u, točnije u Sjevernoj Karolini, na koju će *know-how* prenijeti stručnjaci tvrtke.

Po zvanju je ekonomist, usmjeren na vanjsku trgovinu. Profesionalnu karijeru započeo je 1969. kao trgovac, a od 1973. do 1984. bio je voditelj prodaje u *Betonu*, Prelog. Godine 1984. osniva obrtničku radionicu za proizvodnju plastičnih dijelova injekcijskim prešanjem, i to prije svega dijelova obuće, a 1994. osniva se tvrtka *Šestan-Busch* d.o.o., u kojoj je A. Šestan suvlasnik i direktor. Tvrtka danas zapošljava oko 50 radnika.

O uspješnom radu tvrtke svjedoče mnogobrojna priznanja. Tvrtka *Šestan-Busch*



Alojzije ŠESTAN

d.o.o. dobila je 2000. godine priznanje *Zlatnu kunu* kao najbolje malo poduzeće u regiji, a za 2005. i 2006. *Zlatnu kunu* HGK u kategoriji malih poduzeća. A. Šestan primio je i osobno mnogo priznanja. Godine 2001. proglašen je menadžerom godine u Republici Hrvatskoj u kategoriji malih poduzeća. Dobitnik je nagrade za najboljega malog poduzetnika 2006. godine, koju mu je do-

dijelilo *Ministarstvo gospodarstva, rada i poduzetništva*.

A. Šestan obavljao je i obavlja niz društvenih dužnosti. Od 1964. do 1991. bio je član *Ogranka Seljačke sloge Prelog*. Dužnost gradonačelnika Preloga obnašao je 1997. Od 2003. nadzajpovjednik je *Hrvatske povijesne postrojbe Zrinske garde Čakovec*. Dobitnik je *Spomenice branitelja Domovinskog rata*. Od 1997. član je *Rotary kluba Čakovec*, a dužnost predsjednika obnašao je od 2004. do 2005.

A. Šestan je i uspješan sportaš. Višestruki je pobjednik prvenstva parova u tenisu u regiji. Od 1964. do 1991. bio je aktivan u motoristici. Bio je međunarodni sudac utrka u *speedwayu*. Jedan je od osnivača hrvatskoga *Auto moto sportskog saveza* (1991.).

Oženjen je, ima tri udane kćeri i osmero unučadi.

Želimo članu *Velikoga vijeća* i nadalje uspješnu karijeru.

Igor ČATIĆ