Padre J.A. Nieuwland

di Valentina Brunella e Luigi Trossarelli

Nella storia degli elastomeri di sintesi il nome di Padre J.A. Nieuwland C.S.C. non è quasi mai ricordato se non molto marginalmente a proposito del policloroprene, il primo elastomero sintetico ad essere prodotto industrialmente ed il più simile come struttura chimica al poliisoprene, la gomma naturale. Gli studi di Padre Nieuwland sulle reazioni dell'acetilene, ed in particolare su un suo catalizzatore a base di cloruro rameoso, aprirono infatti la strada al gruppo di ricercatori della E.I. DuPont de Nemours alla realizzazione, per puro caso, del DuPrene prima Neoprene poi, nomi con cui fu commercializzato il policloroprene.

Julius Arthur Nieuwland nacque il 14 febbraio 1878 a Hansbeke in Belgio. Nel 1880 la sua famiglia emigrò negli Stati Uniti e si stabilì a South Bent nell'Indiana (Usa), nei pressi di Notre Dame, dove aveva ed ha sede l'Università di Notre Dame. L'Università di Notre Dame era stata fondata nel novembre 1842 dal Rev. E. Sorin C.S.C. (C.S.C. sta per *Congregatio Sanctae Crucis*, la Congregazione fondata in Francia nel 1837 dal Rev. B.A. Moreau alla quale il nostro apparteneva) e da sette Fratelli, mandati in Indiana dal Rev. Moreau per insediarvi una comunità, ed è tutt'ora retta dai Padri della Congregatio Sanctae Crucis. Presso di essa il giovane Julius studiò latino, greco e botanica e si preparò ad assumere gli ordini sacerdotali. Successivamente frequentò l'Holy Cross College e la Catholic University of America in Washington DC ed iniziò le sue ricerche su alcuni aspetti della chimica dell'acetilene. Nel 1903 Nieuwland venne ordinato sacerdote e conseguì il dottorato discutendo una tesi su "Alcune reazioni dell'acetilene" in cui egli descrisse come, per reazione dell'acetilene con tricloruro di arsenico in presenza di tricloruro di alluminio come catalizzatore, si ottenesse un gas altamente tossico. Per questo motivo Padre Nieuwland non volle mai approfondire questa ricerca.

Padre Nieuwland, dopo aver conseguito il dottorato, tornò all'Università di Notre Dame come insegnante di botanica e nel 1909 fondò una rivista bimestrale, *The American Midland Naturalist*, particolarmente dedicata alla flora delle grandi praterie. Nel 1918 venne nominato Professore di Chimica Organica presso l'Università di Notre Dame ed abbandonò completamente le ricerche e gli studi botanici.

Padre Nieuwland morì all'improvviso l'11 giugno 1936 in Washington DC in un laboratorio della Catholic University of America, dove si era recato per incontrare dei colleghi. In vita ricevette numerosi riconoscimenti per le sue ricerche d'avanguardia sull'acetilene tra le quali la Morehead Medal dall'International Acetylene Association nel 1932.

L'attività scientifica

Lo stipendio di insegnante di botanica aveva permesso a Padre Nieuwland di continuare i suoi studi sulle reazioni dell'acetilene. Nel 1906, nel corso di questi, egli osservò che, se si fa gorgogliare dell'acetilene in una soluzione contenente cloruro rameoso e cloruri alcalini, non si formano né prodotti liquidi né prodotti gassosi ma un qualcosa dall'odore particolare che non gli riuscì al momento di isolare e di identificare. Soltanto quattordici anni dopo, e cioè nel 1920, Padre Nieuwland ed i suoi collaboratori, modificando opportunamente la miscela catalitica e le condizioni di reazione, riuscirono ad aumentare la resa della reazione ed a raccogliere il misterioso prodotto che, con loro grande sorpresa, risultava essere un liquido giallognolo, oleoso, che venne identificato come divinilacetilene (DVA), formatosi secondo lo schema:

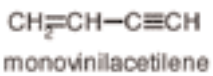
$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{CuCl_2} \underset{\text{divinilacetilene}}{H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2}$$

Il DVA lasciato all'aria si trasforma in una sostanza gelatinosa, che lentamente indurisce fino ad assumere le caratteristiche di una resina poco stabile e facilmente esplosiva. Trattato con $SOCl_2$ il DVA dà luogo ad una sostanza gommosa, maledettamente puzzolente, di nessun interesse industriale come elastomero.

Nel corso dell'Organic Chemical Symposium dell'American Chemical Society, che si tenne alla fine del dicembre 1925 in Rochester, New York, Padre Nieuwland riferì circa le sue ricerche sulle reazioni dell'acetilene ed in particolare sul catalizzatore a base di $CuCl_2$ che la trasformava in DVA, destando l'interesse di Elmer K. Bolton, da poco nominato *Assistant Director* del *Chemical Department* della E.I. duPont de Nemours & Company. Bolton, che in precedenza si era interessato dei polimeri dell'acetilene presso il *Dyestuff Department* della DuPont e che era autore di un brevetto (*US Pat.* 1.777.600), mai sfruttato, per ottenere butadiene dall'acetilene, pensò che il catalizzatore descritto da Padre Nieuwland potesse essere la chiave di volta per questo processo, cosa che in effetti si verificò, e così Padre Nieuwland divenne uno dei consulenti DuPont su questo progetto.

V. Brunella, L. Trossarelli, Dipartimento di Chimica IFM - Università di Torino. luigi.trossarelli@unito.it

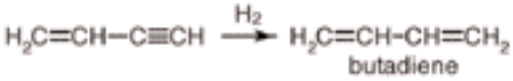
A quei tempi l'ottenimento di elastomeri di sintesi, che potessero degnamente sostituire la gomma naturale (la gomma metile, prodotta dalla Bayer in Germania a partire dal 1909 per polimerizzazione del 2,3-dimetilbutadiene non aveva dato grandi risultati come elastomero a causa del grado di polimerizzazione non sufficientemente elevato) era diventato di primaria importanza a livello mondiale in quanto nel 1922, sulla base dello *Stephenson Reduction Plan*, che aveva per scopo di ridurre la produzione di lattice di gomma nelle piantagioni di *Hevea Brasiliensis* controllate dalla Gran Bretagna e dall'Olanda, e quindi di far lievitare il prezzo della gomma naturale, questa era diventata materiale di difficile reperimento ed il suo prezzo si era quasi decuplicato nell'arco di soli tre anni (0,12 $ per libbra nel 1922, 1,12 $ per libbra nel 1925).
L'unica via percorribile per ottenere elastomeri di sintesi, che potessero far concorrenza alla gomma naturale, sembrava essere quella per polimerizzazione del butadiene, ma prima di tutto bisognava trovare il modo di produrre butadiene a poco prezzo, ed arrivarci dall'acetilene, di cui vi era abbondanza, sembrava la strada migliore. Le relazioni tra la DuPont e Padre Nieuwland erano state dapprima basate su un *gentleman's agreement* in base al quale la prima avrebbe curato la stesura e l'iter brevettuale di tutti quei brevetti che il secondo le dava in opzione. Inoltre la DuPont avrebbe sponsorizzato una borsa di studio di 750 $ per anno a favore di uno dei dottorandi di Padre Nieuwland.
All'inizio del 1928 la DuPont decise di formalizzare tutti gli accordi con i suoi consulenti ed offrì a Padre Nieuwland, oltre alla borsa di studio, un emolumento annuo di 1.000 $ che egli inizialmente rifiutò, in quanto aveva fatto voto di povertà, così come si rifiutò di sottoscrivere qualsiasi tipo di accordo. Il Superiore Provinciale per la Provincia dell'Indiana, Padre James A. Burns C.S.C., lo convinse che sottoscrivere un accordo di quel tipo non era contrario al voto di povertà ed era nell'interesse di Padre Nieuwland stesso e dell'Università di Notre Dame e che l'emolumento annuale offerto dalla DuPont poteva essere ricevuto sotto forma di abbonamenti e contributi a riviste. E così la questione fu risolta con soddisfazione da entrambe le parti. Quando Padre Nieuwland morì nel 1936, lasciando come unico erede l'Università di Notre Dame, questa ricevette più di 2 milioni di dollari, frutto delle royalty relative ai brevetti del suo illustre membro.
I ricercatori della DuPont tentarono inizialmente, ma senza successo, di ottenere butadiene o elastomeri dall'acetilene usando il catalizzatore di Padre Nieuwland, ed in seguito scoprirono che nel DVA era presente come impurezza del monovinilacetilene (MVA):



monovinilacetilene

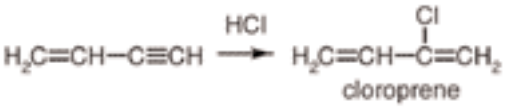
Il policloroprene

Nella seconda metà del 1920, quando il prezzo della gomma naturale tornò a diminuire a seguito del fallimento dello *Stephenson Reduction Plan*, la DuPont rallentò le ricerche sugli elastomeri di sintesi, indirizzandole verso la produzione di protettivi a partire dal DVA e venne messo a punto un rivestimento protettivo autoessicante, il *Synthetic Drying Oil*, per proteggere metalli in ambienti corrosivi. Le ricerche a questo punto si spostarono verso l'ottenimento di DVA molto puro, al fine di avere film incolori, e sulla sua polimerizzazione ed esse furono affidate al gruppo di ricercatori guidato da Wallace Hume Carothers, colui che cinque anni dopo inventò il nylon, che lavoravano nella E.I. DuPont de Nemours & Company Pure Science Section, detta scherzosamente *Purity Hall*.
All'inizio del 1930 Bolton, che nel frattempo era diventato il Direttore del Dipartimento di Chimica della DuPont Company, da cui dipendeva la Pure Science Section, suggerì a Carothers di studiare anche il MVA, per vedere se fosse possibile ottenere da esso butadiene per riduzione con idrogeno:



butadiene

Il butadiene poi per polimerizzazione avrebbe dovuto fornire il polibutadiene, molto simile al poliisoprene, ossia alla gomma naturale. Berchet, al quale Carothers affidò la ricerca sul MVA, nel giro di nemmeno un mese riuscì ad ottenerne una quantità tale da poter essere studiata e, tra i tanti saggi che fece, ne trattò un'aliquota con HCl concentrato, forse dietro suggerimento di Padre Nieuwland come sostengono alcuni, ma si dimenticò poi di andare a vedere cosa era successo. Non fu difficile per Collins e per Carothers stabilire, quindici giorni dopo, e precisamente il 17 aprile 1930 che, in quel tubo da saggio dimenticato da Berchet e da essi trovato pieno di un materiale gommoso bianchiccio, si era formato del 2-cloro-1,3-butadiene, o cloroprene (così essi lo chiamarono in analogia con l'isoprene), a seguito della reazione:



cloroprene

che poi era polimerizzato spontaneamente, con meccanismo radicalico, a policloroprene. Il policloroprene, che entrò in produzione nel 1931, è da considerarsi, come già detto, il primo elastomero di sintesi di interesse industriale.
Esso inizialmente fu commercializzato con il marchio di fabbrica *DuPrene.* Qualche anno dopo l'ufficio legale della DuPont rilevò che il marchio di fabbrica DuPrene non proteggeva a sufficienza il prodotto, in quanto esso si riferiva ad un materiale grezzo non lavorato e si correva il rischio che produttori poco seri di beni di scarso valore ne approfittassero per danneggiare l'immagine dei prodotti DuPont e della DuPont stessa. Per questo nel 1936 venne abbandonato il marchio di fabbrica DuPrene ed il policloroprene prese il nome, non marchio di fabbrica, di *Neoprene* tutt'ora in uso.

Bibliografia

[1] W.S. Calcott, Father Nieuwland, the Chemist, *Catalyzer,* 1937, 34.
[2] T.J. Crovello, Nieuwland Adress, *American Midland Naturalist,* 1978, **100,** 1.
[3] D. Hounshell, J. Kenly, Science and Corporate Strategy, DuPont R&D 1902-1980, Cambridge University Press, Cambridge (UK), 1988.
[4] A.J. Hope C.S.C., Notre Dame - One Hundred Years, Copyright 1999, University of Notre Dame Press.
[5] L. Trossarelli, V. Brunella, L'invenzione del nylon tra realtà, leggende e misteri, Accademia delle Scienze di Torino, Memorie Sc. Fis., 2002, **26**(5), 25.