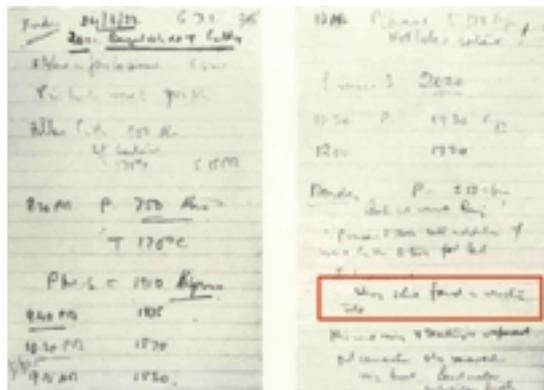


27 marzo 1933: il primo polimero solido dall'etilene

di Valentina Brunella, Luigi Trossarelli

Il 27 marzo 2003 ricorre il settantesimo anniversario di una scoperta eccezionale quale quella dell'intramontabile polietilene. Il mattino di quel 27 marzo 1933, infatti, per la prima volta non solo nella storia dei materiali polimerici, ma più in generale della chimica industriale, ed ancora più in generale in quella della chimica, E.W. Fawcett e R.O. Gibson, ricercatori dell'Imperial Chemical Industries Ltd. (Ici), nel corso di una serie di ricerche assolutamente non progettate per ottenere polimeri dall'etilene, senza sapere di essere stati molto aiutati dalla fortuna, ottennero 0,4 g di polietilene con grado di polimerizzazione sufficientemente elevato da essere solido.

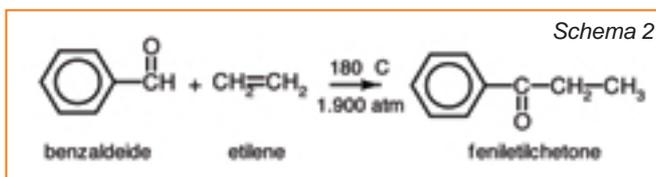
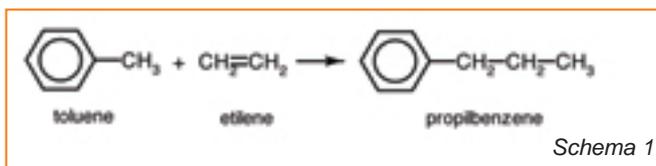


"Waxy solid found in reaction tube". Questo appunto di Gibson sul suo quaderno di laboratorio è universalmente considerato come l'atto ufficiale di nascita del polietilene

A cavallo tra gli anni Venti e gli anni Trenta del secolo ventesimo, come in tutto il mondo industrializzato, anche in Inghilterra erano tempi di forte recessione e crisi a seguito del crollo, nel 1929, di Wall Street, la borsa degli Stati Uniti d'America. Questa crisi, che aveva costretto l'Imperial Chemical Industries Ltd. (Ici) a chiudere i suoi nuovi impianti di fertilizzanti, con il conseguente licenziamento di centinaia di lavoratori, comportava tra l'altro grandi difficoltà nel reperimento di fondi per programmi di ricerca di lungo respiro. Siccome per poter uscire dalla crisi bisognava pur fare qualche cosa di nuovo, che però non comportasse forti oneri finanziari, visto anche il fallimento del progetto *coal oil* per ottenere per idrogenazione ad alta pressione idrocarburi liquidi dal carbone nonché la disponibilità delle relative apparecchiature, la direzione dei laboratori di ricerca dell'Ici di Winnington (UK) aveva suggerito ai suoi ricercatori del gruppo di chimica-fisica di dedicarsi a ricerche che, mediante tecniche particolari, potessero portare a nuovi processi di sintesi o a ridurre i costi di altri già noti. Questo suggerimento portò, nel gennaio 1932, J.C. Swallow e M.W. Perrin a proporre un programma di ricerca sull'effetto di pressioni oltre il migliaio di atmosfere sull'andamento di reazioni chimiche, programma basato sul fatto che J.B. Conant aveva osservato la formazione di specie polimeriche (che però non era stato in grado di caratterizzare) sottoponendo l'aldeide butirrica ad una pressione di 12.000 atmosfere e che, in linea teorica, variazioni del calore specifico a volume costante con la pressione possono essere correlate a variazioni dell'energia interna delle molecole dei reagenti, e che una consistente variazione di questa può influire sul decorso della reazione. Lo scopo della ricerca pertanto era di indagare se, per effetto di pressioni molto elevate, si avesse per caso reazione spontanea tra specie che in normali condizioni o non reagiscono oppure che richiedono un catalizzatore per reagire.

L'impulso verso nuove sintesi ad altissime pressioni

La ricerca ebbe inizio nei laboratori Ici di Winnington nel febbraio 1932 sotto la direzione di Swallow e fu affidata a G.O. Gibson (un chimico fisico) ed a E.W. Fawcett (un chimico organico). Il reattore usato, *the bomb* (la bomba, appellativo ancora oggi in uso per piccoli reattori sotto pressione), era stato progettato da W.R.D. Manning e l'apparecchiatura (conservata nel Science Museum di Londra) era alquanto rudimentale (con gli occhi di oggi ci voleva una buona dose di coraggio ad usarla): essa era costituita da una pompa manuale per il controllo della pressione, da un compressore primario, anche lui manuale, e dalla *bomba*, immersa in un bagno d'olio riscaldato elettricamente. Questa attrezzatura inizialmente consentiva il solo studio, a non più di 180 °C, di reazioni tra reagenti liquidi fino a pressioni di circa 2.000 atmosfere. Con opportune modifiche divenne poi anche possibile lo studio di reazioni in cui figuravano gas tra i reagenti. Furono circa cinquanta le reazioni tra liquidi studiate ma, in nessun caso, venne osservato un apprezzabile effetto favorevole della pressione sul loro decorso. In un'esperienza con toluene ed etilene, intesa ad ottenere propilbenzene (Schema 1), Fawcett osservò che il toluene si era leggermente intorbidato a



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

causa della presenza in esso di una piccolissima quantità di un materiale solido, bianchiccio: era polietilene, ma tutto finì lì in quanto non fu possibile al momento una sua caratterizzazione.

La fortuna aiuta gli audaci!

Il venerdì 24 marzo 1933 Fawcett e Gibson iniziarono una esperienza con etilene e benzaldeide (180 °C, 1.900 atmosfere), pensando di ottenere in questo modo del fenilettilchetone (Schema 2). Il mattino del giorno successivo la pressione era scesa a 1.800 atmosfere a causa di alcune piccole perdite di gas (dono della fortuna, ma Fawcett e Gibson lo seppero soltanto due anni dopo) e la pressione fu riportata a 1.900 atmosfere con l'aggiunta di nuovo etilene. Il lunedì successivo la pressione era scesa a zero, a causa di una perdita nel circuito idraulico. Quando Fawcett e Gibson aprirono il reattore, nota-

rono che le pareti del tubicino ad U in acciaio inossidabile di immissione dei gas erano ricoperte da un sottile strato di un solido dall'aspetto ceroso ("Waxy solid found in reaction tube" annotò Gibson nel suo quaderno di laboratorio) e che la benzaldeide era rimasta totalmente inalterata. Questa fu la prima volta che con certezza venne ottenuto dall'etilene un polimero solido, e quindi con grado di polimerizzazione sicuramente molto più elevato di quelli liquidi fino allora ottenuti, quali quelli descritti da P.E.M. Berthelot (il grande chimico francese che fu anche il primo ad usare per essi il vocabolo polietilene) e da V. Ipatiev. Due microanalisi stabilirono infatti che gli 0,4 g di quel materiale ceroso non contenevano ossigeno (conferma che la benzaldeide non aveva reagito), che esso aveva formula empirica CH_2 e, mediante ebullioscopia in benzene, una massa molecolare di 3.700 o più: un polimero quindi dell'etilene. Tutti i tentativi per migliorare la resa aumentando pressione e temperatura o usando reagenti più puri furono senza successo e nella maggior parte dei casi la reazione era esplosiva (si sospettava che questo fosse dovuto a tracce di perossido di benzoile nella benzaldeide) con danni all'apparecchiatura e la ricerca venne abbandonata. In una relazione del 7 aprile 1933 al *Dyestuff Group Research Committee* si legge "The work on the reaction between ethylene and benzaldehyde at 2,000 atmospheres has been abandoned. The first experiment gave a wax-like substance, probably polymerized ethylene, but a repetition resulted in explosion which smashed the gauges". La direzione dei laboratori di Winnington, per nulla interessata al polimero dell'etilene che era stato ottenuto, ma molto più preoccupata dei rischi ai quali il personale e le strutture venivano esposte, diede formalmente disposizioni a Fawcett di sospendere gli esperimenti con l'etilene.

Nel pubblicare i risultati delle loro esperienze Fawcett e Gibson non fecero cenno al polimero dell'etilene ottenuto. Due anni e mezzo più tardi Fawcett, nel corso del convegno della Faraday Society su "Phenomena of Polymerization and Condensation" (Cambridge, Inghilterra, 26 settembre 1935), accennò al prodotto con peso molecolare intorno a 4.000 che si otteneva dall'etilene a 180 °C e 1.900 atmosfere. Nessuno vi prestò la benché minima attenzione. Secondo alcuni l'aver parlato del polietilene costò a Fawcett il licenziamento: questo non è vero in quanto Fawcett, che all'inizio del 1934 era stato spostato ad altro incarico, e che era stato autorizzato a parlare dell'ottenimento del polietilene, lasciò l'Ici alla fine del 1948.



Eric W.
Fawcett

Sviluppo e utilizzo

Siccome lo scopo di questa nota non è di fare la storia di come i ricercatori ed i tecnici Ici in seguito resero industriale il processo di polimerizzazione ad alta pressione dell'etilene, ma è quello di ricordare come avvenne una grande scoperta che ha avuto un profondo impatto anche sul nostro modo di vivere (immaginate una vita senza sacchetti in polietilene, detti malamente sacchetti di plastica o peggio ancora di nylon?) accenniamo soltanto che, con attrezzature migliorate anche sotto il profilo della sicurezza, le esperienze con etilene a pressioni molto elevate vennero riprese sul finire del 1935 da M.W. Perrin che il 23 dicembre (temperatura 170 °C, pressione 2.000 atmosfere, le stesse condizioni sperimentali di Fawcett e Gibson), anche in questo caso grazie a provvidenziali perdite che lo costrinsero ad aggiungere etilene per riportare la pressione al valore iniziale, ottenne 8 g di polietilene, di cui fu possibile valutare anche le proprietà fisiche, chimiche e meccaniche, e da qui parti la corsa all'industrializzazione del processo di polimerizzazione.



Reginald
O. Gibson

Quando venne associato che l'ossigeno, fortunosamente presente come impurità nell'etilene, era il catalizzatore della reazione di polimerizzazione, solo allora Perrin capì quanto la fortuna l'aveva assistito, come già in precedenza aveva assistito Fawcett e Gibson, e che quelle perdite di etilene erano state provvidenziali, in quanto le sue successive aggiunte per ristabilire la pressione apportavano al sistema ulteriori piccole quantità di ossigeno e quindi di catalizzatore. La fortuna, come già a livello della sintesi, assistette ancora una volta il polietilene, che giaceva praticamente invenduto nei magazzini, facendogli trovare nel 1938 la sua prima utilizzazione importante, quella di isolante per cavi sottomarini in sostituzione della guttaperca. La prima commessa per questo uso nel settembre 1938 fu di 100 tonnellate con consegna giugno 1939.

Questo cavo non venne però mai realizzato a causa dello scoppio del conflitto 1939-45 (il 1° settembre 1939 la Germania invase la Polonia ed il giorno successivo Inghilterra e Francia dichiararono guerra alla Germania). Non solo ma, essendo stato scoperto che il polietilene era un ottimo materiale isolante anche ad elevatissime frequenze, esso divenne insostituibile per l'isolamento dei cavi dei radar. Per questo motivo nel corso della guerra mondiale 1939-45 il polietilene fu dichiarato materiale strategico, riservato esclusivamente ad usi militari ed il radar fu determinante per la vittoria degli anglo-americani (in particolare nella battaglia dell'Atlantico contro i sommergibili tedeschi). La fine del conflitto poteva, secondo alcuni, segnare anche la fine del polietilene, in quanto al momento non se ne vedevano altri usi oltre ai due sopra descritti ma, come ben sappiamo, così non è stato.

Questo cavo non venne però mai realizzato a causa dello scoppio del conflitto 1939-45 (il 1° settembre 1939 la Germania invase la Polonia ed il giorno successivo Inghilterra e Francia dichiararono guerra alla Germania). Non solo ma, essendo stato scoperto che il polietilene era un ottimo materiale isolante anche ad elevatissime frequenze, esso divenne insostituibile per l'isolamento dei cavi dei radar. Per questo motivo nel corso della guerra mondiale 1939-45 il polietilene fu dichiarato materiale strategico, riservato esclusivamente ad usi militari ed il radar fu determinante per la vittoria degli anglo-americani (in particolare nella battaglia dell'Atlantico contro i sommergibili tedeschi). La fine del conflitto poteva, secondo alcuni, segnare anche la fine del polietilene, in quanto al momento non se ne vedevano altri usi oltre ai due sopra descritti ma, come ben sappiamo, così non è stato.

Bibliografia

- [1] H. Moravetz, *Polymers. The Origins and Growth of a Science*, John Wiley and Sons, New York, 1985.
- [2] Polyethylene-the first fifty years, *Plastic and Rubber International*, 1983, **8**, 127.
- [3] M.W. Perrin, *Research*, 1953, **6**, 111.
- [4] R.O. Gibson, *The Discovery of Polythene*, The Royal Institute of Chemistry, Lecture Series 1964, No. 1, 1.