



Valentina Brunella, Luigi Trossarelli
Dipartimento di Chimica IFM - Università di Torino
valentina.brunella@unito.it

DICEMBRE 1953: ZIEGLER OTTIENE IL POLIETILENE A PRESSIONE AMBIENTE

Nel dicembre 1953, a ventun'anni dalla prima sintesi di Fawcett e Gibson del polietilene con il processo ad alta pressione, venne sintetizzato nel Kaiser Wilhelm Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr, diretto da K. Ziegler, il primo polietilene con il processo a bassa pressione.

Mentre la scoperta di Fawcett e Gibson passò del tutto inosservata quella di Ziegler ebbe subito grandissima risonanza nel mondo accademico ed industriale.

Karl Ziegler, figlio di un pastore protestante (M.W. Perrin, colui che riprendendo le ricerche di Fawcett e Gibson sviluppò il processo industriale di sintesi ad alta pressione del polietilene (PE) era figlio di un vescovo anglicano) era nato a Helsa, nei pressi di Kassel (Germania) l'11 novembre 1898. A Kassel era pure nato il 7 marzo 1839 Ludwig Mond il fondatore nel 1873 della Brunner, Mond & Co. che fu una degli artefici nel 1926 (con British Dyestuff Corporation, Nobel Industries e United Alkaly Company) della fondazione dell'Imperial Chemical Industries (ICI) (per competere con il colosso chimico tedesco I.G. Farbenindustrie AG) nei cui laboratori venne scoperto nel 1933 e sviluppato il PE a bassa densità (LDPE).

Dopo aver conseguito il dottorato all'Università Marburg/Lahn (1923), Ziegler dal 1925 al 1936 fu all'Università di Francoforte sul Meno e poi dal 1927 al 1936 fu Professore straordinario all'Università di Heidelberg (in questa Università aveva pure studiato, allievo di Kolbe, Ludwig Mond, poi assistente di Bunsen dal 1857 al 1860). Nel 1936 Ziegler venne nominato Professore ordinario e Direttore del Chemisches Institut dell'Università di Halle/Saale. Nel 1943 gli fu proposta la direzione del Kaiser Wilhelm Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr (poi Max Planck Institut für Kohlenforschung). Inizialmente egli rifiutò, argo-

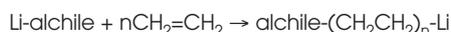
mentando di non sapere nulla sul carbone, di non essersi mai occupato di carbone e di non avere nessuna intenzione di farlo. In un secondo tempo accettò di lasciare l'Università a condizione però di avere la totale libertà di ricerca in qualsiasi campo della chimica dei composti del carbonio, carbone escluso, nonché la proprietà di tutte le invenzioni che non riguardavano il carbone.

La storia di come Karl Ziegler, sul finire del 1953, giunse alla scoperta dei catalizzatori (oggi detti catalizzatori Ziegler, ma che lui preferiva chiamare catalizzatori Mülheim) che permettono la sintesi a bassa pressione del PE (detto da Ziegler processo Mülheim), ha inizio circa 25 anni prima, durante il periodo da lui trascorso ad Heidelberg. Tra il 1928 ed il 1934, non interessato all'ottenimento di materiali polimerici ma per chiarire il perché delle differenze di concatenamento tra la gomma naturale e quella ottenuta per polimerizzazione dell'isoprene, Ziegler studiò la polimerizzazione anionica del butadiene usando come catalizzatori K-cumile e Li-*n*-butile riuscendo a chiarire che la reazione di inizio ha luogo per addizione in 1,4 del composto metallo-organico sul doppio legame del monomero.

Ziegler ed i suoi collaboratori osservarono poi (1950) che la polimerizzazione del butadiene iniziata da *n*-butillitio in etere dimetil-

lico ed in benzene dava rispettivamente il 58% e l'85% di concatenamenti in 1,4, mentre quella iniziata con sodio metallico, ne dava il 20%. Questa fu la prima evidenza sperimentale che nelle polimerizzazioni ioniche dei dieni il tipo di concatenamento dipende dall'ambiente di reazione.

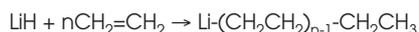
Proseguendo le ricerche sui Li-alchili, Ziegler notò che l'etilene si addizionava ad essi allungandone la catena alchilica:



e che i Li-alchili così formati tendevano però a decomporsi per dare α -olefine ed LiH:



che a sua volta dava origine ad un nuovo Li-alchile:



Uno studio più approfondito di queste reazioni non poté essere fatto a causa della scarsa solubilità di LiH per cui Ziegler aveva deciso di interrompere la ricerca, ma il suo collaboratore H.G. Gellert lo convinse a fare una prova con LiAlH_4 , molto più solubile. Il risultato fu che LiAlH_4 si addizionava con facilità all'etilene, che $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ si addizionava all'etilene (Wachstumsreaktion) ancora più velocemente di LiAlH_4 ma che, anche aumentando il rapporto etilene/ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, il numero di molecole di etilene addizionate era sempre piccolo. Questo fu attribuito ad una reazione di decomposizione spontanea (Verdrängungsreaktion) (V.Schema sottostante). Lo studio dei fattori che limitano il numero di addizioni di molecole di etilene ad $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Aufbau) fu assegnato da Ziegler come tesi di dottorato a tre suoi studenti dell'Università di Aquisgrana: H. Martin, E. Holzkamp ed H. Breil.

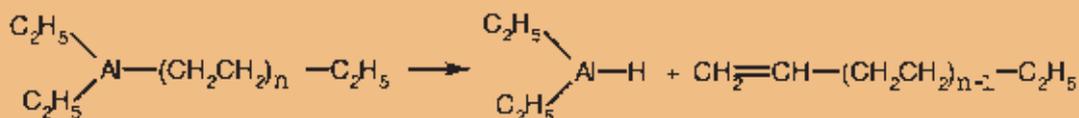
Martin, nello svolgimento della sua tesi (Über Reaktionen von Olefinen mit aluminiumorganischen Verbindungen, Università di Aquisgrana, 1952), trovò che il tripropilalluminio con il propilene dava luogo esclusivamente alla formazione del dimero, interpretato questo come prova che i composti organici dell'alluminio con radicali alchilici ramificati erano termicamente instabili.

Holzkamp ebbe come tesi (Gelenke Polymerisation der Äthylen, Università di Aquisgrana, 1953) il compito di studiare la reazione del tripropilalluminio con l'etilene e trovò, cosa del tutto inaspettata, che a 70 °C si formavano esclusivamente propilene e butene. Questo fu attribuito, dopo lunghe indagini, all'uso di un autoclave in acciaio inossi-



dabile (come si vede anche in questo caso la fortuna ha avuto il suo peso come in quello di Fawcett e Gibson), che in precedenza era servito per idrogenazioni con nichel di Raney, ed alle tracce di un fosfato di nichel pochissimo solubile che rimaneva sulle sue pareti dopo il lavaggio con HNO_3 e la soluzione di un fosfato. Questo sale di nichel veniva poi ridotto a nichel colloidale dagli alluminioalchili: all'azione catalitica del nichel venne attribuita la mancata formazione di lunghe catene alchiliche nella reazione tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ed etilene.

Ziegler, alla caccia di un catalizzatore che portasse alla formazione di butene dall'etilene e assolutamente non interessato alla polimerizzazione di quest'ultima, diede a Breil come tesi (Über metallorganische Mischkatalysatoren, Università di Aquisgrana, 1955) di esplorare l'intero sistema periodico degli elementi alla ricerca di altri metalli che, in presenza di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, trasformassero l'etilene in butene. La ricerca diede un risultato esattamente opposto di quello che si prefiggeva, in quanto venne scoperto che $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in presenza dei sali di alcuni metalli di transizione (Ti, Zr, V, Cr, Mo, Co, ecc.) catalizzava la polimerizzazione dell'etilene ad alti polimeri. La prima osservazione (novembre 1953) fu con il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Zr}$ -acetilacetato ed in seguito venne scoperto che il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ era di gran lunga più efficiente e permetteva la polimerizzazione dell'etilene anche a pressione ed a temperatura ambiente. Erano gli ultimi giorni del 1953. Così racconta Ziegler (Nobel Vortrag, 12 dicembre 1963): "...ich Ende 1953 zusammen mit Holzkamp, Breil und Martin während weniger Tage eines fast dramatischen Geschehens beobachtete, dass man Gas Äthylen mit bestimmten, äußerst leicht herstellbaren Katalysatoren bei 100, 20, 5 Atmosphären und schließlich sogar bei Normaldruck mit großer Geschwindigkeit zu einem hochmolekularen Kunststoff polymerisieren kann (...sul finire del 1963 io osservai, con Holzkamp, Breil e Martin in pochi giorni di un succedersi quasi drammatico di eventi, che l'etilene



Schema



gassoso può polimerizzare con grande rapidità con determinati catalizzatori estremamente facili da preparare a 100, 20, 5 atmosfere ed alla fine perfino a pressione ambiente per dare un polimero ad alto peso molecolare) e così descrive l'esperimento: "Der Katalysator wird einfach durch Zusammengeben zweier flüssiger Stoffe hergestellt, unter Luftabschluss in etwa 2 Liter eines benzinartigen Kohlenwasserstoffs eingebracht, und dann leitet man unter Rühren Äthylen ein. Das Gas wird schnell absorbiert... und es fällt gleichzeitig ein fester Stoff ein...Zerstört man dann den brauen Katalysator..., so wird der Niederschlag schneeweiß und kann abfiltriert werden; schließlich liegt er... als ein Häufchen eines trockenen weißen Pulvers vor (Il catalizzatore viene preparato facilmente unendo in assenza di aria due composti liquidi ($Al(C_2H_5)_3$ o $AlCl(C_2H_5)_2$ e $TiCl_4$, ndr) in due litri di un idrocarburo alifatico, dopo di che si introduce etilene sotto agitazione. Il gas viene rapidamente assorbito... e contemporaneamente precipita un composto solido... Si distrugge quindi il catalizzatore bruno... e così il precipitato diventa bianco come la neve e può essere filtrato, ed alla fine... si presenta come un mucchietto di polvere bianca asciutta)".

Non solo era stato scoperto il sistema catalitico per la polimerizzazione a bassa pressione e temperatura dell'etilene, ma Breil osservò anche, mediante IR, che i PE così ottenuti (pesi molecolari tra 104 e 106) contenevano un esiguo numero di gruppi metilici, per cui le catene dovevano essere essenzialmente lineari, e che questi PE rammollivano a 130-150 °C, temperatura consistentemente più elevata di quella di rammollimento del PE ottenuto con il processo ad alta pressione, conseguenza della linearità delle catene. Altra conseguenza della linearità delle catene erano pure una rigidità maggiore ed una densità maggiore (0,95-0,96 g/cm³) di quella del PE ottenuto con il processo ad alta pressione (intorno a 0,92 g/cm³). Per questo motivo il PE ottenuto con il processo a bassa pressione viene oggi indicato come High Density PolyEthylene (HDPE) mentre Low Density PolyEthylene (LDPE) è quello ottenuto con il processo ad alta pressione. Il primo impianto commerciale venne costruito dalla Hoechst AG (Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals Meister Lucius & Brüning) ed entrò in funzione nel 1955 con una produzione di 200 t di HDPE.

La Badische Anilin und Soda Fabrik che, succedendo alla I.G. Farbenindustrie, era diventata proprietaria di un brevetto (M. Fischer a

I.G. Farbenindustrie, DP 874215, 20 aprile 1943), in cui si riportava che la formazione di polimeri solidi dell'etilene, anziché di quelli liquidi desiderati, veniva favorita usando come catalizzatore $AlCl_3$ con $TiCl_4$, contestò il brevetto chiesto da Ziegler alla fine del 1953 e pubblicato, molto probabilmente per questo, nel 1960 (K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp e H. Martin, DP 973626, 14 aprile 1960), dato che è facilmente pensabile, come scrisse anche Breil nella sua tesi, che $AlCl_3$ reagisca con l'etilene per dare $Al(C_2H_5)_3$, cosa che in realtà, nelle condizioni sperimentali del brevetto Fischer, fu dimostrato non aver luogo. A conclusione di questa controversia la Basf ottenne una licenza.

A differenza di vent'anni prima, quando la scoperta da parte di E.W. Fawcett e di R.O. Gibson della sintesi del PE con il processo ad alta pressione aveva lasciato tutti indifferenti, quella di questo sistema catalitico per polimerizzare l'etilene a bassa pressione e temperatura, destò grande scalpore, meraviglia ed attenzione in tutto il mondo accademico ed industriale. È emblematico che H. Mark, che al Convegno su "Phenomena of Polymerisation and Condensation" (Cambridge, settembre 1935), nonostante l'evidenza, aveva spiegato, sulla base di argomentazioni teoriche, che l'etilene non poteva polimerizzare, non appena seppe da Ziegler della cosa, si affrettò a suggerire al suo amico Sir R. Robinson, premio Nobel 1947 per la Chimica, di consigliare alla Petrochemicals Ltd, del cui direttivo questi faceva parte, di ottenere in licenza esclusiva per il Regno Unito i brevetti di Ziegler e i loro futuri sviluppi. I ricercatori di tutto il mondo si dedicarono allo studio dei catalizzatori di Ziegler ed i rappresentanti dell'industria bussavano alla porta del suo studio per avere licenze. Sulla base degli accordi presi nell'assumere la direzione del Max Plank Institut, i diritti appartenevano personalmente a Ziegler che divenne ricchissimo come lo ricorda anche il figlio di Giulio Natta, Giuseppe: "...Ziegler ricchissimo, possedeva anche un dinosauro che teneva in salotto...".

Karl Ziegler, che in vita ricevette numerosi e prestigiosi riconoscimenti, culminati con il Premio Nobel per la Chimica 1963 insieme a Giulio Natta, morì in Mülheim/Ruhr l'11 agosto 1973. Nel 1922 aveva sposato Maria Kurts da cui ebbe due figli, Marianne ed Erhart, che gli diedero cinque nipotini ciascuno.

Bibliografia

- (1) A.H. Willbourn, The Origin and Discovery of Polythene, Lecture at the Golden Jubilee Conference, Polyethylenes 1933-1983, 8-10 June 1983, London, UK;
- (2) Polyethylene-the First Fifty Years, Plastic and Rubber International, 1983, 8, 127.
- (3) V. Brunella, L. Trossarelli, Storia della Sintesi del Polietilene con il Processo ad alta Pressione, Memorie dell'Accademia delle Scienze di Torino, in corso di stampa.
- (4) H. Morawetz, Polymers. The Origin and Growth of a Science, John Wiley and Sons, New York 1985;
- (5) K. Ziegler *et al.*, *Ang. Chemie*, 1955, **67**, 541.
- (6) K. Ziegler, *Ang. Chemie*, 1964, **76**, 545.
- (7) L. Porri *et al.*, Giulio Natta, l'uomo e lo scienziato-documenti e immagini, AIDICservizi Srl Editore, 3ª Ed., Milano, aprile 2003.