

Vincenzo Villani

Laboratorio di Chimica delle Macromolecole, Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata

✉ vincenzo.villani@unibas.it

Storia e attualità dei primi polimeri artificiali

Durante l'800 dello scorso millennio furono realizzati i primi materiali polimerici (le *protoplastiche*), spesso da sperimentatori che non erano dei chimici, ma degli inventori alla ricerca di soluzioni tecnologiche per le esigenze della nascente industria moderna. Questi inventori procedevano in modo del tutto empirico, effettuando un gran numero di esperimenti senza un quadro concettuale di riferimento. Tuttavia, seguendo la logica del *trial-and-error*, ovvero per tentativi e verifica dei risultati, ottennero dei prodotti interessanti, oggetto di numerosi brevetti. Le protoplastiche sono dei *polimeri artificiali*, ovvero ottenuti a partire da un *polimero naturale* modificato mediante reazioni e trattamenti chimici. Il primo polimero artificiale fu la *gomma vulcanizzata* brevettata da Charles Goodyear (1800 – 1860). La gomma naturale (NR, *Natural Rubber*) si ottiene dall'*Hevea Brasiliensis* (l'albero della gomma) sotto forma di un lattice ricco di *cis-1,4-poliisoprene* (Figura 1).

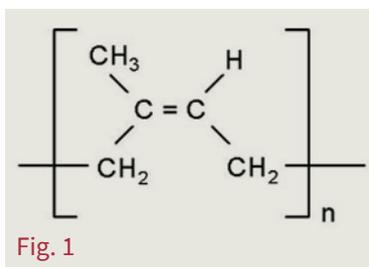


Fig. 1

Nel 1839 Goodyear (insieme a Nathaniel Hayward) brevetta la reazione di *vulcanizzazione*, in cui la

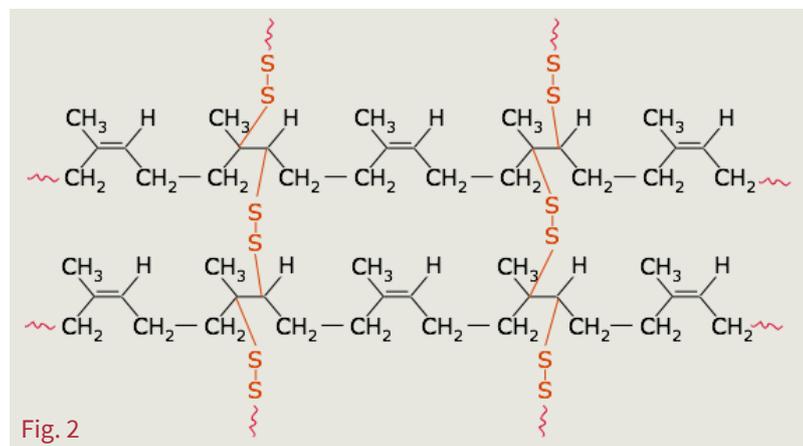


Fig. 2

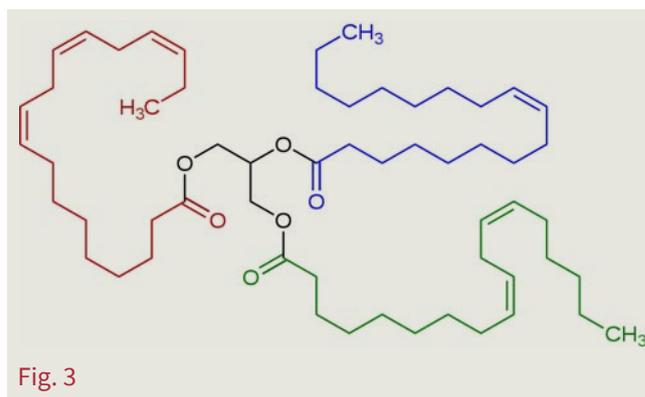


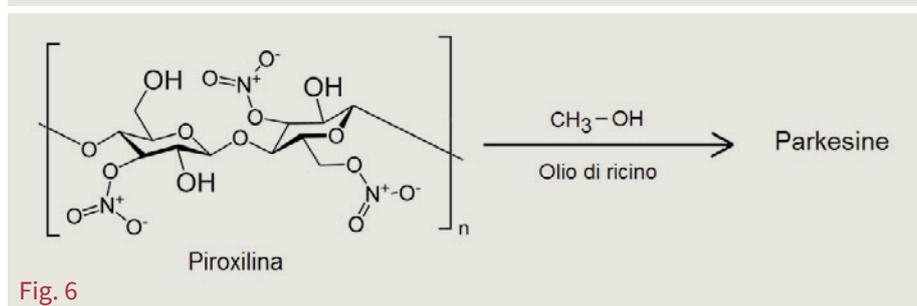
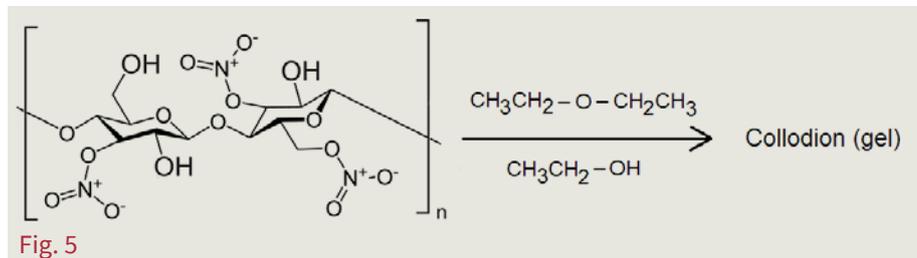
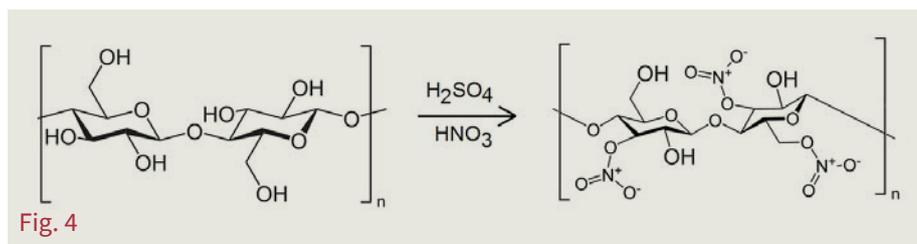
Fig. 3

gomma naturale trattata con zolfo (0.5% – 3% in peso), biacca (carbonato basico di piombo, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) a circa 170°C , è trasformata in un materiale elastico e tenace, resistente all'invecchiamento. Si tratta di una reazione di reticolazione in cui le catene polimeriche sono unite da forti legami disolfuro detti *cross-link*, ottenendo un elastomero o gomma (Figura 2).

Nel 1851 fu inventata l'*ebanite*, la *gomma dura* (*hard rubber*), il primo termoindurente artificiale, ottenuto da Nelson Goodyear, figlio di Charles, e Thomas Hancock (1786 – 1865), vulcanizzando la gomma naturale con un eccesso di zolfo (25% – 30% in peso) e olio di lino: essendo questo a base del trigliceride dell'acido linoleico di- e tri-insaturo, co-polimerizza con l'isoprene. In questo modo, si forma un polimero reticolato ad un grado di reticolazione molto maggiore di quello dell'elastomero (Figura 3).

L'*ebanite* è un materiale duro ma fragile che va tenacizzato (resistenza alla frattura), ad esempio con ossido di zinco, ZnO . Tutt'oggi, le palle di bowling sono realizzate in ebanite.

Lo sviluppo delle protoplastiche continua con la *Parkesine*, *Xylonite*, *Galalite*, *Seta artificiale*, *Viscosa*, *Cellophane*, ... e si



limerico artificiale di grande attualità.

Dopo la gomma e l'ebanite, abbiamo lo sviluppo della *Cel-luloide*. Tutto comincia con la trasformazione del cotone in *Nitrocellulosa*, ad opera del chimico tedesco-svizzero Christian Schönbein (1799 – 1868) nel 1846. Il cotone (praticamente, fibre di cellulosa pura) è fatto reagire con una miscela di acido solforico e acido nitrico in rapporto 1:1 ottenendo cellulosa nitrata in modo incompleto. Il prodotto è rimosso dopo 2 minuti e viene lavato in acqua fredda per bloccare il livello di esterificazione e per eliminare gli acidi; è, quindi, asciugato delicatamente a 40 °C. In questo modo si ottiene la *Piroxilina* una miscela di mono- e di-nitrocellulosa, sufficientemente stabile all'esplo-

conclude nel 1907 con la polimerizzazione della *Bakelite* a partire dai monomeri fenolo e formaldeide ad opera di Leo Baekeland (1863 – 1944). Il chimico Baekeland utilizza metodi e concetti rigorosi, sebbene all'oscuro della natura macromolecolare del prodotto stabilita solo negli anni '30 del secolo scorso, realizzando il primo polimero di sintesi totale.

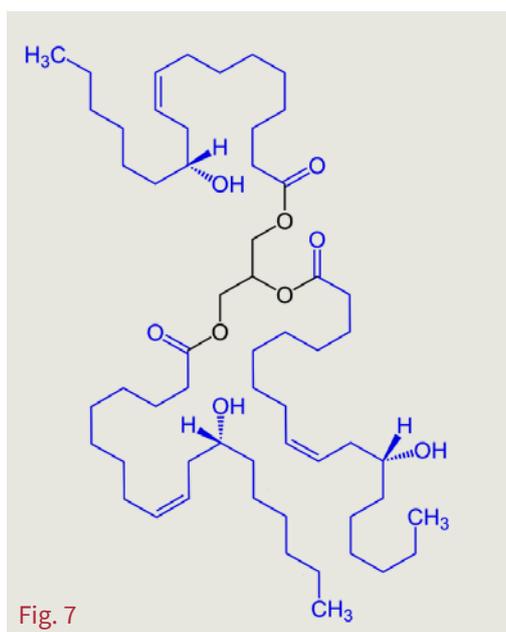
L'idea di trasformare un polimero naturale in un materiale dalle proprietà chimico-fisiche nuove è un approccio attuale nella visione della *Green Chemistry* e della *Circular Economy*, in cui materiali naturali, da fonti rinnovabili, bio-massa di scarto o scoria inquinante, diventano materia prima di un prodotto innovativo e riciclabile, una possibile alternativa ai tradizionali polimeri di sintesi da monomeri dell'industria petrolchimica. Ad esempio, la bioplastica biodegradabile *Mater-bi*, a base di amido di mais ottenuta da Catia Bastioli alla Novamont nel 1990, ha sostituito in molte applicazioni usa-e-getta il polietilene e il polistirene, e rappresenta un esempio moderno di materiale po-

sione (Figura 4).

L'inventore francese Louis Ménard (1822 – 1901) scoprì nel 1846 il *Collodio* (*Collodion*) sciogliendo la piroxilina in etere dietilico ed etanolo come diluente, fino a ottenere un gel trasparente (Figura 5).

Grazie al collodio fu sviluppata la tecnica fotografica su lastra di vetro, disciogliendo in esso ioduro d'argento, AgI, la cui reazione di riduzione ad argento metallico, Ag⁰, indotta dalla luce (riduzione fotochimica) è alla base della nascita della fotografia.

Il metallurgista inglese Alexander Parkes (1813 – 1890) a Birmingham (Inghilterra) nel 1856 inventa la *Parkesine*, ritenuto il primo termoplastico artificiale (formato da catene polimeriche lineari o ramificate non reticolate). Parkes, che già nel 1846 aveva inventato la vulcanizzazione a freddo della gomma naturale e la galvanotecnica, che permette il ricoprimento delle superfici con uno strato metallico, trovò il modo di rendere fluida la piroxilina miscelandola con etanolo e olio di ricino che agisce da plasticizzante (Figura 6).



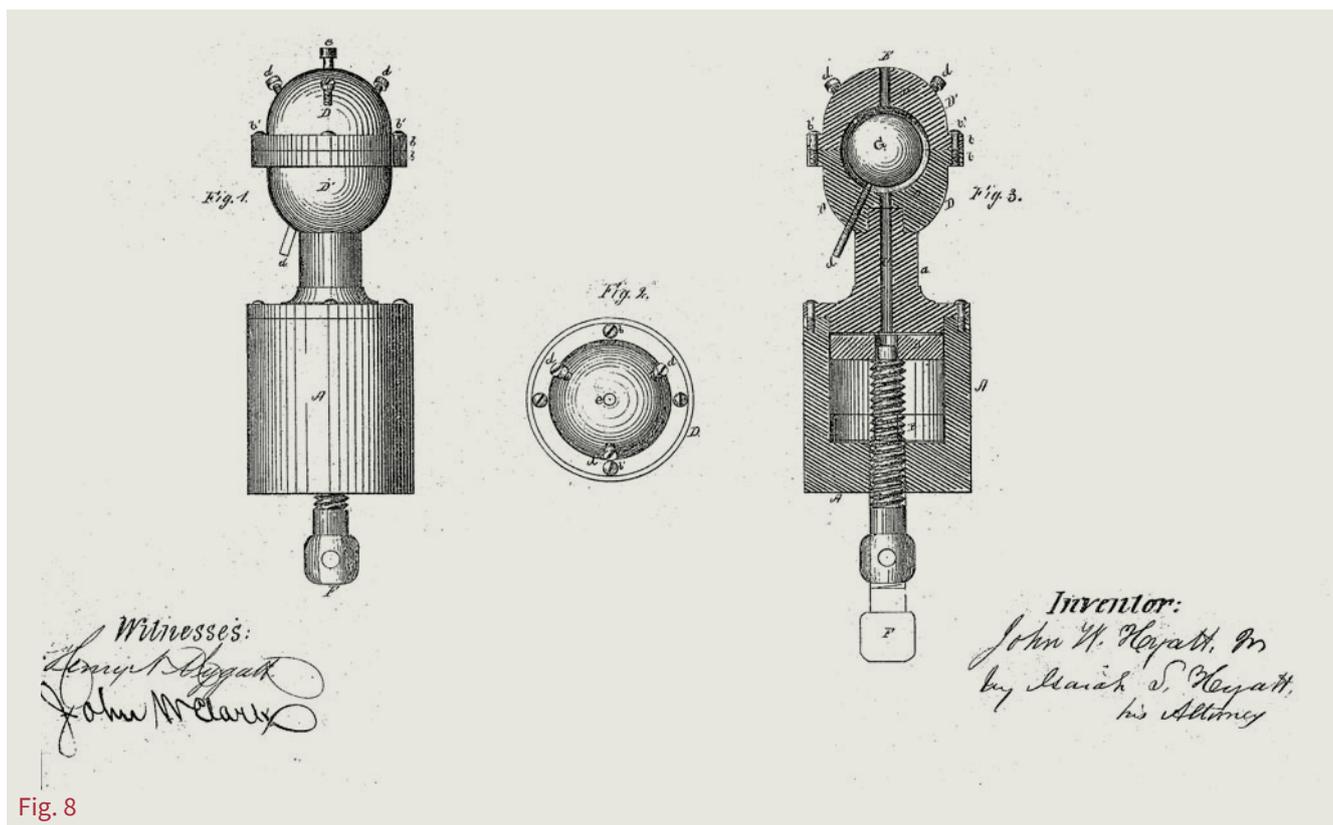


Fig. 8

Gli oggetti più vari (vasi, penne, pettini, ...) in *parkesine* tal quale o anodizzata, furono mostrati all'Esposizione Internazionale di Londra del 1862 con enorme successo.

L'olio di ricino (*castor oil*), ottenuto dai semi del *ricinus communis*, è a base del trigliceride dell'acido ricinoleico (*tri-ricinoleina*) a catena monoinsaturata, e idrossilata in posizione 12. La presenza del gruppo idrossilico rende il trigliceride più polare degli altri grassi e adatto a dare derivati chimici (Figura 7). L'olio di ricino ha ampie applicazioni con una produzione annua di 360.000 tonnellate.

Nel 1869 John Hyatt (1837 - 1920), brevetta in America la *Celluloide* (*Celluloid*) modificando la lavorazione (*processing*) della *Parkesine*. Per poter estrudere la celluloida, nel 1872 brevetta la prima

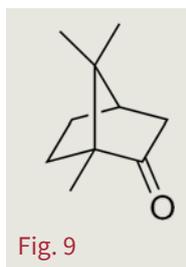


Fig. 9

macchina per lo *stampaggio a iniezione* (*injection molding*) delle materie plastiche: in pratica, si tratta di un cilindro riscaldato in cui il materiale viene fuso e forzato, mediante la pressione di un pistone, a riempire lo stampo (Figura 8). In questo modo, rese possibile la realizzazione in serie di manufatti dalla forma molto complessa.

Per plasticizzare la piroxilina, Hyatt sostituì l'olio di ricino con la *Canfora*, una sostanza naturale cerosa dal forte odore aromatico ottenuta dal *Laurus camphora*, un grande albero sempreverde originario dell'Asia orientale (Figura 9).

Riscaldando in modo blando, la miscela può essere modellata in una forma qualsiasi mediante lo stampaggio a iniezione. Raffreddando, il manufatto si indurisce in modo stabile e viene staccato facilmente dallo stampo (Figura 10).

Come avvenuto nel caso della *parkesine*, anche svariati oggetti in *Celluloide* (contenitori, palle da biliardo, giocattoli, ...) furono esibiti all'Esposizione Internazionale di Londra del 1862 riscuotendo un enorme interesse.

Nel 1869 in Inghilterra Daniel Spill (1832 - 1887) ottiene con successo, utilizzando la canfora, la *Parkesine* denominandola *Xylonite*. In questo modo Spill e Hyatt entrarono in un lungo contenzioso brevettuale. Infine, fu stabilito che la priorità

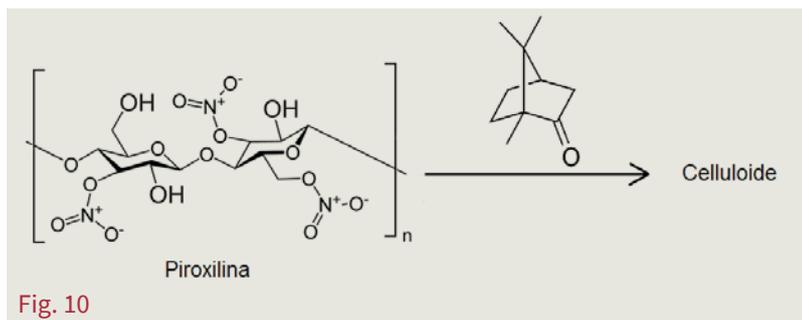


Fig. 10

della scoperta spettasse a Parker che nei suoi esperimenti aveva già utilizzato la canfora come plasticizzante, sebbene alla fine avesse optato per l'olio di ricino; quindi, il mercato della *Celluloide* e della *Xylonite* diventò libero ed il marchio *Xylonite* è sopravvissuto fino al 1970. Nel 1887 l'inventore e imprenditore americano Hannibal Goodwin (1822 – 1900) realizza una pellicola di celluloidi (*film base*) ideale per la nascente cinematografia. La piroxilina è sciolta in nitrobenzene (Ph-NO₂), diluita con una soluzione acquosa di alcol etilico, quindi versata su una lastra di vetro. L'evaporazione in sequenza dell'alcol, acqua e nitrobenzene, lascia una pellicola di celluloidi flessibile e trasparente.

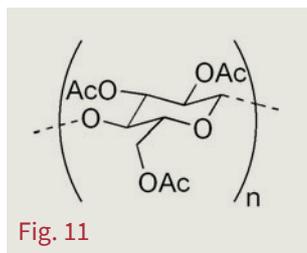


Fig. 11

Nel 1954 la pellicola cinematografica di celluloidi, a causa della sua infiammabilità, fu soppiantata dal *safety film* a base di *Triacetato di cellulosa* (*Cellulose triacetate*, CTA) con elevata stabilità termica (Figura 11).

In seguito, il CTA è stato sostituito da pellicole a base di *Polietilentereftalato* (PET), stabili dal punto di vista meccanico, termico e chimico (Figura 12).

Si tratta del *Mylar*, sviluppato alla Dupont nel 1957, una pellicola di PET orientata in modo bi-assiale (*BoPET*, *Biaxially-Oriented Polyethylene Terephthalate*) mediante la tecnologia dello *stiro biassiale*, come deformare un rettangolo lungo la diagonale. Oggi, la celluloidi ha un mercato di nicchia, oggetti eleganti come le penne stilografiche o le palline da ping pong. Tuttavia, le sue proprietà di lavorabilità e resistenza sono proverbiali, celebre è la dimostrazione della Parker per l'infrangibilità delle sue stilografiche: la penna viene lanciata giù dall'Empire State Building e raccolta intatta al suolo.

La *Galalite* (*Galalith*) fu inventata nel 1893 dal chimico francese Auguste Trillat e successivamente sviluppata nel 1897 dal chimico tedesco Adolph Spitteler (1846

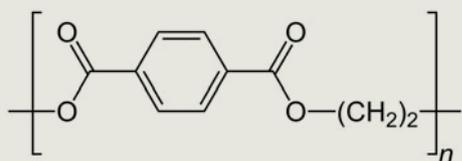
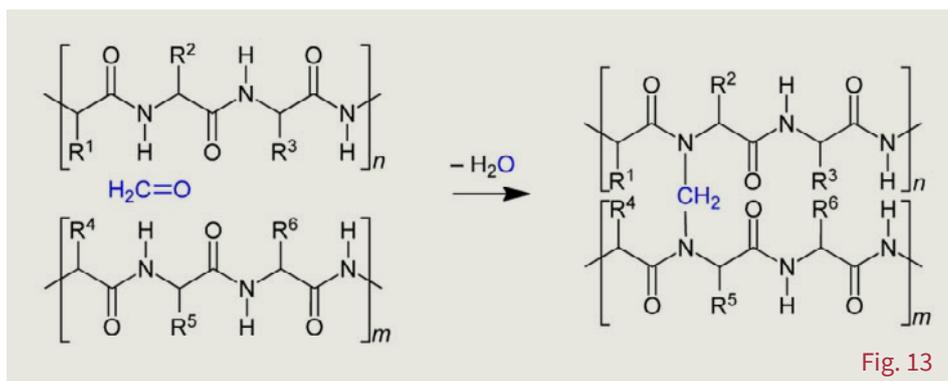


Fig. 12



– 1940), facendo reagire la caseina (il complesso di proteine del latte) in un bagno di formaldeide. Si ottiene un termoindurente fittamente reticolato da ponti -CH₂-, insolubile, simile al corno, poroso (e quindi facilmente verniciabile) che ha rivoluzionato l'industria della moda (articoli di gioielleria, bottoni, penne, manici d'ombrello, tasti del pianoforte, ...) ancora oggi largamente utilizzato (Figura 13).

Tutt'oggi, molto fiorente è il mercato del *Triacetato di cellulosa*, basti pensare che praticamente tutte le montature per occhiali non metalliche sono in questo materiale, apprezzato per la sua resistenza, tenacità, inerzia chimica, lavorabilità, lucentezza e per il fatto di poter avere colorazioni e disegni vari. Leader mondiale in questo settore è un'industria italiana la *Mazzucchelli 1849*, che nel corso dei decenni ha realizzato un campionario immenso di 25.000 blocchi di acetato, dal *pattern* e colori quanto mai diversi.

Sempre a partire dalla cellulosa, utilizzando fibra di cotone o pasta di legno, fu sviluppata la *Seta artificiale*, detta *Viscosa* o *Rayon*. Fu brevettata nel 1884 dal chimico francese Hilaire de Chardonnet (1839 – 1924) e presentata all'Esposizione Internazionale di Parigi del 1889 (in cui fu inaugurata la Tour Eiffel). La *Seta Chardonnet* (*Rayon*) è ottenuta filando ad alta pressione una soluzione di collodio a base di alcol etilico ed etere, ottenendo un filato lucente e resistente, tuttavia pericolosamente infiammabile. Allora, sottoponendo il filamento ad un trattamento di denitrificazione si ottiene una fibra a basso contenuto di azoto più sicura. Quindi, i filamenti usciti dalla filiera sono riuniti a fascio per formare un unico filo continuo.

Il metodo industriale per la produzione della viscosa fu brevettato nel 1902 dai chimici Cross, Bevan e Beadle. L'imprenditore inglese Samuel Courtauld ne avviò la produzione nel 1906.

La cellulosa proveniente da polpa di legno o cascami di cotone è sciolta in idrossido di sodio (NaOH) e solfuro di carbonio (CS₂) ottenendo lo *Xantogenato di cellulosa* (Figura 14).

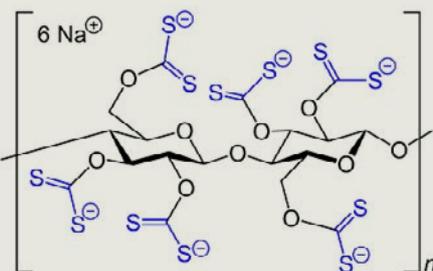
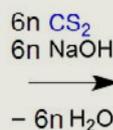
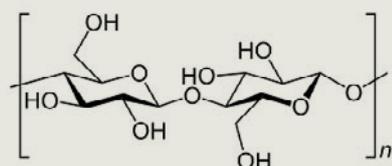


Fig. 14

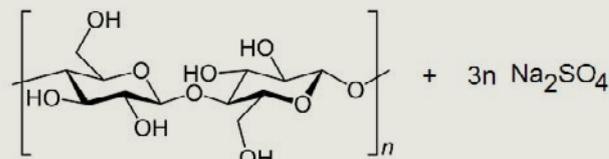
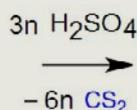
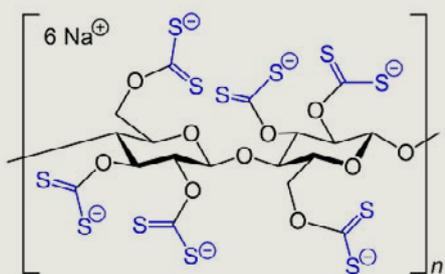


Fig. 15

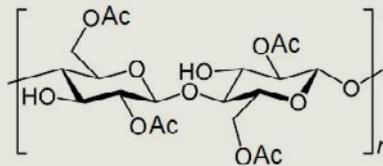
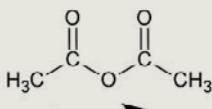
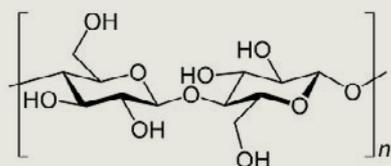


Fig. 16

Quindi, la fibra di viscosa è prodotta trattando la soluzione di xantogenato con acido solforico. I gruppi laterali sono idrolizzati e la cellulosa e il solfuro di carbonio rigenerati (Figura 15).

La *filatura* (*spinning*) della fibra di viscosa è effettuata mediante il processo di *filatura a umido* (*wet-spinning*): i filamenti, dopo l'estrusione attraverso i fori della *filiera* (*spinneret*), passano nel bagno d'acqua di coagulazione. Quindi, le fibre sono orientate e irrigidite attraverso la procedura termo-meccanica del *drawing*. La fibra continua di viscosa dalla lucentezza serica rappresenta oggi il 10% di tutte le fibre artificiali prodotte.

Nel 1908 l'ingegnere svizzero Jacques Brandenberger (1872 – 1954) inventò il *Cellophane*: forzando la soluzione di xantogenato di cellulosa attraverso una sottile fenditura in un bagno acido si ottiene un film, ideale per l'imballaggio (*packaging*) e biodegradabile.

Trattando la cellulosa con anidride acetica si ottiene il *Diacetato di cellulosa*, ideale da filare in modo analogo alla viscosa (Figura 16).

Si tratta di una fibra tessile largamente diffusa e di un materiale biodegradabile utilizzato altresì nei filtri delle sigarette.

Bibliografia essenziale

- [1] N. Grizzuti, *Reologia dei materiali polimerici: scienza ed ingegneria*, Edizioni Nuova Cultura, 2012.
- [2] V. Villani, *Lezioni di Scienza dei Materiali Polimerici*, Aracne Editrice, 2020.
- [3] V. Villani, *Lezioni di Chimica e Tecnologia dei Polimeri*, Aracne Editrice, 2021.
- [4] E. Polo, *C'era una volta un polimero*, Apogeo Education, 2013.
- [5] J. Burreson, P. Le Couteur, *I bottoni di Napoleone* (traduzione di Libero Sosio), Longanesi, 2021.