

Tenochtitlan, grande capitale dell'impero azteco. Corre l'anno 1450, o 7-Acatl secondo il calendario azteco. In un campo, delle persone giocano il tlachtli.

Tlachtli è un gioco molto simile alla pallacanestro, praticato in questo periodo da popoli come Aztechi, Maya, e Olmec. Lo scopo del Tlachtli è di tirare una palla attraverso un cerchio di pietra alla fine del campo. Ma, a differenza della pallacanestro, i giocatori non possono usare le mani e il team perdente non subisce il peso della sconfitta bensì la decapitazione. I giocatori, in effetti, sono prigionieri di guerra, nemici degli Aztechi e il gioco ha un significato religioso, consacrato a Amapan e Uappatzin, divinità del gioco del tlachtli, ed a Huitzilopochtli, il dio azteco della guerra.



Bassorilievo raffigurante un giocatore del Guatemala

Ma di questi eventi, ciò che maggiormente impressiona un ambizioso navigatore genovese, Cristoforo Colombo, quando nel 1492 approda sulle coste delle “Indie Occidentali”, è la rudimentale palla con cui queste genti si divertono, strana al tatto e in grado di compiere da sola stupefacenti rimbalzi se colpita o lasciata cadere...

La gomma naturale è il materiale usato per la realizzazione della palla in questione, mai visto prima dai colonizzatori né da alcuna altra persona di tutta l'Europa e l'Asia. Per gli stessi Aztechi questo materiale aveva molta importanza; con esso fabbricavano suole di scarpe, parapioggia, impermeabilizzavano recipienti per i liquidi; lo usavano come denaro e grati delle sue molteplici funzioni, lo offrivano alle divinità durante i riti religiosi. Ma non solo: lo masticavano e, come appare dai racconti dei conquistadores, questo conferiva alla loro dentatura un aspetto pulito e brillante



Campo di gioco Azteco



Divinità azteca che brucia una palla di gomma

La Storia della Gomma

La gomma naturale ha una storia che risale a innumerevoli secoli or sono. Tale materiale viene ricavato da una pianta comunemente chiamata "albero della gomma", appartenente alla famiglia delle Euforbiacee, comprendente una ventina di specie. Sebbene siano diffuse un po' in tutto il nuovo continente, risulta però essere migliore l'*Hevea brasiliensis*, presente nel Brasile settentrionale, specialmente nella regione dell'Amazzonia. È alta una ventina di metri; le foglie sono alterne, ellittiche o lanceolate, lunghe da 5 a 60cm. I fiori, in pannocchie terminali, sono apetalati,



piccoli, con calice a 5 lobi. Il frutto è una grande capsula che si apre in cocci bivalvi. Ma il carattere più importante della pianta è la presenza di un lattice in vasi lactiferi della corteccia e della zona liberiana. La prima descrizione dell'*Hevea Brasiliensis* ci proviene da Charles-Marie de Condamine. Nel 1736 partì alla volta dell'Ecuador, attraverso la foresta pluviale, a capo di una missione scientifica allo scopo di misurare la lunghezza di un grado di longitudine all'equatore. Ma egli finì per trovare molto di più. Si imbatté nei Tsachali, popolo indigeno della foresta. Essi mostrarono come, tagliando superficialmente la corteccia dell'*Hevea*, ne fuoriusciva un liquido lattiginoso bianco, chiamato caoutchouc (legno che piange);

Lo usavano in genere per rendere impermeabile qualunque cosa, perfino le canoe con cui risalivano il fiume, o, utilizzando stampi ottenuti da foglie, per riscaldamento ottenevano la gomma in varie forme. Rimase così impressionato da questo caoutchouc che chiederà ai Tsachali di fare una borsa di gomma per proteggere i suoi strumenti scientifici delicati. Condamine non fu il primo visitatore delle Americhe stupito dalla gomma naturale. Alle spalle aveva infatti due secoli di esplorazioni e conquiste spagnole. Ma fu il primo a guardare la gomma da un punto di vista scientifico. Al suo ritorno in Francia, portò alcuni campioni da studiare e sottoporre all'attenzione del mondo scientifico. Fino alla scoperta del caucciù, era mancato in Europa un materiale elastico veramente impermeabile all'acqua e all'aria. Prima, chimici e pompieri dovevano accontentarsi di manichette di cuoio, che perdevano ad ogni cucitura; stivali e abiti da pioggia non erano mai del tutto impermeabili. Il **problema**



principale per gli europei era, a quel tempo, la **difficoltà di conservare il caucciù**; il lattice non si conservava a lungo e non poteva perciò essere spedito in Europa in forma liquida. Il caucciù poteva essere spedito solo dopo averlo fatto seccare: una volta secco, però, era troppo denso e duro per poterlo lavorare oltre. Per questo motivo, il re del Portogallo dovette spedire i suoi stivali fino in

Brasile per farveli impermeabilizzare. Tuttavia nell'euforia generale, si incominciò subito a copiare gli usi degli indigeni americani. Si producevano elastici, con i quali venivano fabbricate bretelle e giarrettiere e soles per le scarpe. Ma I primi tentativi furono molto deludenti: Tutti questi prodotti avevano due inconvenienti: primo, già a temperature normali erano appiccicosi, e lo diventavano ancora di più quando faceva caldo; secondo, quando faceva freddo diventavano sempre più rigidi e fragili.



Seguirono sporadici tentativi di utilizzare la gomma disseccata, ma con scarso successo. Questa serie di fallimenti stava per distogliere l'attenzione dal prodigioso polimero, quando accadde un fatto che rinnovò lo stupore popolare: casualmente, nel **1770**, il chimico e naturalista inglese **Joseph Priestley** scoprì che la **gomma, sfregata sulla carta, ne cancellava i segni di matita**. Da qui il nome inglese del nuovo materiale, "**INDIA-RUBBER**" (dal verbo to rub = sfregare). Un effettivo passo avanti si ebbe subito dopo: si osservò che la gomma risultava impermeabile ai gas e che era solubile in trementina: e così nel **1783**, applicando tale soluzione ad un modulo di tela ed aspettando l'evaporazione del solvente, si ottenne per la prima volta, con un procedimento chimico, un tessuto rivestito da una sottile ed **omogenea pellicola di gomma**: i fratelli Montgolfier ne seppero fare buon uso. Questa piccola scoperta fu un vero proprio boom per il commercio; Nel frattempo, un chimico francese, **Macquer** si occupò della produzione di **tubi di gomma**, spalmando la soluzione di gomma su forme di cera. Un altro francese, **Grossart**, tentò di fare lo stesso, avvolgendo su forme di vetro tonde strisce di gomma rese molli dalla trementina. Infine, nel **1803**, fu fondata a **Parigi** la prima fabbrica di GOMMA.

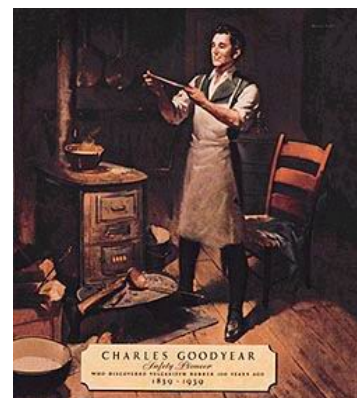


Poco dopo un industriale di Glasgow, **Charles Macintosh**, cercando di ottenere profitto anche dagli scarti di lavorazione della sua industria (produceva ammoniaca dal catrame di carbone) scoprì che la nafta era un solvente decisamente superiore alla trementina, e insieme ad Thomas Hancock fondò uno stabilimento per la produzione di impermeabili. Il problema della resistenza alle alte e basse temperature non era però ancora risolto, ma tuttavia la produzione di oggetti gommati o in gomma prendeva sempre più passo e la richiesta di gomma grezza cominciava a superare l'effettiva disponibilità. Thomas Hancock pensò di poter riciclare la gomma e così ideò e realizzò il "**masticator**", macchina stridente gigante che divorando vecchi impermeabili rotti produceva grandi blocchi di gomma che poteva così essere riutilizzata piuttosto che buttata via. Nel frattempo, due secoli dopo la scoperta del nuovo mondo, anche nell'america "civilizzata" sorgevano le prime fabbriche di gomma.



In un solstizio d'estate del 1834 un commerciante all'ingrosso in bancarotta, **Charles Goodyear**, si presentò nel magazzino di vendita al dettaglio di New York del Roxbury India Rubber Co., il primo produttore di gomma in America. Era lì per mostrare una nuova valvola che egli aveva ideato. Il direttore scosse tristemente la testa: la società non era nel mercato delle valvole; anzi, ancora un po', e non sarebbe rimasta in affari affatto. E gli mostrò il perché: su una rastrelliera nel retro del negozio, tonnellate di merce di gomma erano ridotte dal tempo torrido a colla maleodorante. Gli confidò che migliaia di articoli di gomma fusi venivano restituiti da clienti oltraggiati. I direttori si erano incontrati nel cuore della notte per bruciare in una fossa 20.000 dollari di scarti puzzolenti.

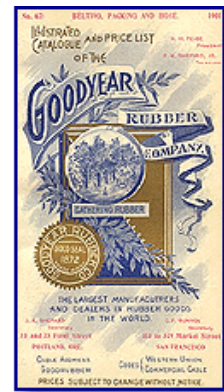
La "febbre della gomma" del 1830 sembrava volgere al termine. Dapprima tutti avevano voluto oggetti della nuova gomma impermeabile dal Brasile e le fabbriche erano nate per soddisfare la domanda. Ma il pubblico si era bruscamente stufato: non una delle società di gomma era sopravvissuta più di cinque anni. Gli investitori avevano perso milioni. Goodyear deluso, intascò la valvola, ma fu in questa occasione che decise di dedicare il resto della vita al perfezionamento della gomma: **"non c'è alcuna altra sostanza"**, disse più tardi, **"che ecciti così la mente"**. Ritornando a Filadelfia, fu arrestato per debito; non era la sua prima permanenza, né l'ultima. Nella sua cella fece quindi i suoi primi esperimenti, impastando e lavorando la gomma per ore ed ore. Se la gomma era naturalmente adesiva, rifletté, perché non aggiungere una polvere asciutta per assorbire la sua viscosità, come il talco di magnesia?... Fuori dalla prigione ottenne risultati promettenti. Così durante l'inverno successivo, con l'aiuto della moglie, realizzò cento paia di calosce di gomma "magnesia-dried", pronte per essere commercializzate. Ma all'arrivo dell'estate il caldo torrido ridusse tutto ad una pasta informe. I vicini si lamentarono della sua gomma puzzolente, cosicché decise di trasferirsi a New York. Aggiunse due agenti, magnesia e calce viva e, bollendo la miscela, ottenne un prodotto migliore e di più lunga durata ma non ancora soddisfacente. Goodyear era solito decorare gli oggetti di gomma, ed un giorno decise di rimuovere della vernice con acido nitrico da un campione che aveva intenzione di riutilizzare; ma il pezzo si rovinò e così fu gettato via. Giorni dopo, un ricordo, una sensazione lo opprimeva: aveva sentito quel pezzo di gomma annerito, in qualche modo diverso. Così lo recuperò fra i rifiuti e notò qualcosa. L'acido nitrico aveva fatto qualcosa alla gomma, l'aveva asciugata e smussata. Era la migliore gomma mai prodotta fino ad allora. Un uomo d'affari di New York investì migliaia di dollari per iniziarne la produzione. Ma il panico finanziario del 1837 prontamente cancellò sia il sostenitore che gli affari. Indigenti, Charles e la sua famiglia si accamparono nella fabbrica di gomma abbandonata su Staten Island, vivendo di pesce che egli stesso pescava al porto. Successivamente un suo socio riuscì a rimediare un contratto del governo per 150 sacchi postali, da produrre secondo il processo "nitric-acid". Dopo avere completato il lavoro, Goodyear era così sicuro di se stesso che li conservò in una stanza calda e partì per una vacanza di un mese. Al suo ritorno i sacchi postali erano fusi. Sotto la sigla "dry-as-cloth" la stessa vecchia gomma appiccicosa. Dopo cinque anni di futili tentativi, Goodyear era sull'orlo del precipizio, viveva di elemosina mentre i suoi figli morivano di fame.



La grande scoperta avvenne nell'inverno del 1839. Goodyear adesso utilizzava zolfo nei suoi esperimenti, riuscendo ad ottenere una gomma più resistente ma non tanto diversa da quella non trattata. L'uno febbraio si presentò nel magazzino generale di Woburn per sottolineare la sua ultima formula gum-and-sulphur. Ma reso eccitato dalla dimostrazione, il campione di gomma gli volò dalle mani, atterrando su una stufa calda. Fu allora che le cose cambiarono: quando si piegò per raschiarlo, invece di una melassa tenera, trovò dei frammenti carbonizzati. E intorno all'area carbonizzata, un orlo marrone asciutto e perfettamente elastico. Aveva, del tutto inconsapevolmente, scoperto quello che oggi è a noi noto come processo di vulcanizzazione. Non bastava mescolare zolfo alla gomma ma bisognava anche fornire calore. In effetti Goodyear cercava solo delle polveri che ne assorbissero la viscosità ed era del tutto ignaro, come il resto della comunità scientifica del tempo, del processo chimico che vi sta alla base. (ancora non era neanche nota la composizione chimica della gomma). Aveva creato una gomma resistente alle intemperie.

Questa scoperta è spesso citata come uno degli "incidenti" più celebri della storia, ma per Goodyear gli affari non andarono mai bene; i suoi brevetti non depositati in tempo, furono invece la fortuna del già citato Hancock. Fu quest'ultimo a mettere a punto il processo di produzione (coniando il termine vulcanizzazione, in onore a Vulcano, dio del fuoco), mescolano zolfo e gomma lasciati

reagire in autoclave a 150°C. Scopri anche che per prolungato riscaldamento si otteneva l'ebanite. Goodyear invece morì con 200.000 dollari di debiti, la sua famiglia finì in rovina e mai vi fu un collegamento con la società Goodyear Tire & Rubber Co. "La vita", scrisse " **non dovrebbe essere stimata esclusivamente dal livello di dollari e di centesimi. Non sono disposto a lamentarmi che ho piantato e gli altri hanno raccolto i frutti. Un uomo ha motivo di rammarico solo quando egli semina e nessuno miete**".



A cavallo tra la fine del XIX secolo e l'inizio del Novecento la richiesta di gomma aveva preso a crescere in misura esponenziale. Iniziava nel mondo l'era dell'automobile, e se le prime vetture adottavano ancora ruote di legno da carrozza, nel 1895 i fratelli **Michelin** avevano dimostrato, gareggiando nella corsa Parigi-Bordeaux-Parigi con una Panhard dotata di "pneumatici", che quegli strani tubi di gomma, fino a quel momento usati solo per le biciclette, erano ben in grado di sopportare il peso di un autoveicolo, migliorandone anzi le prestazioni. L'Amazzonia deteneva il monopolio naturale della gomma grezza vegetale, richiesta da ogni parte del mondo. Trecento milioni di alberi, sparsi su oltre tre milioni quadrati di foresta vergine rappresentavano una ricchezza che sembrava illimitata. Ma la materia prima esportata dal Brasile presto non fu più in grado di soddisfare alla richiesta del mercato. Il Masticator divenne inutile dato che l'eccessiva resistenza meccanica della gomma vulcanizzata la rendeva incompatibile con un processo di riciclaggio. In India esistevano piante gommifere, ma erano di scarsa qualità. Inoltre le metodologie di estrazione del lattice portavano sempre alla distruzione della pianta. E appunto a Wickham era stato affidato dalla Gran Bretagna il compito di procurare i semi di quelle piante prodigiose. E Wickham c'era riuscito, con una romanzesca impresa, di contrabbando. Sotto le cure del dottor Hooker iniziarono così le sperimentazioni, prima in serra e poi trasportando esattamente millenovecentodiciannove pianticelle fino a Colombo, nel Ceylon, alla ricerca dei terreni e dei climi adatti in cui trapiantarle, per iniziare le vere e proprie piantagioni di alberi della gomma. Così gli Inglesi, dopo aver diboscato ampie zone di foreste, coltivarono l'*Hevea* in Malesia e nell'isola di Ceylon. Successivamente gli olandesi la diffusero nell'Indonesia, i Francesi nell'Indocina e gli Spagnoli nelle Filippine. Quelle nazioni che non disponevano di colonie nell'opportuna area climatica, (Germania, Francia, Svizzera) si trovarono tagliati fuori da questi approvvigionamenti, e non è quindi un caso che proprio in questi paesi furono fatti i maggiori sforzi per l'ottenimento di una gomma sintetica. Qualche anno prima che Wickham portasse a termine la sua missione, poco o nulla si conosceva della chimica della gomma. Un primo lavoro di ricerca era firmato dallo scienziato **Chevalier de Claussen**. Durante una spedizione in amazzonia, scoprì uno strano albero identificato poi come *Hancornia speciosa*, che produce un frutto piccolo e rosso, delle dimensioni di una prugna, con pelle sottile e con carne dolce. La cosa strana di questo albero è che il frutto produce anche il lattice, il



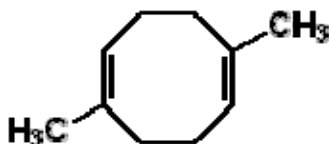
materiale di partenza della gomma naturale. Ecco parte del suo lavoro pubblicato nel **Journal of Franklin Institute** nel 1856:

“Dà un frutto. . . pieno di un succo lattiginoso, che è gomma di India liquida. Per essere commestibile questo frutto deve essere da due a tre settimane mantenute. . . nel qual tempo tutta la gomma di India scompare o è convertita in zucchero. . . . Il cambiamento di gomma di India a zucchero, mi ha portato a supporre che gutta perca, gomma di India e composti simili abbiano contenuto amido. . . . Un grande numero di composti della classe di gomma gutta perca e India può essere formato mescolando amido, glutine o farina con tannino e con sostanze resinose o oleose”.

La gomma India (come fu scoperto qualche anno dopo) è composta da unità di isoprene, non di zucchero. Tuttavia egli fu il primo a proporre una sintesi per la gomma. Ma a torto o ragione la ricerca per la gomma sintetica non decollò a razzo. Era più come una nave costiera, che cavalca il mare sulla scia delle quotazioni di mercato. Quando il costo della gomma era alto, qualche scienziato e un grappolo di inventori provavano tutti i modi per ottenere gomma da qualsiasi cosa potessero pensare. Da patate e canna da zucchero a petrolio, seguivano più che un'intuizione un colpo di fortuna. Gli sporadici successi di solito non portavano più che a un sostituto troppo costoso e con scarse proprietà. Quando il prezzo calava, i progetti venivano immediatamente abbandonati. Il problema più grande per il chimico del periodo, consisteva nel fatto che non sapeva da dove partire, né disponeva delle opportune tecniche di indagine. Già Farady, nel 1826 e Dumas, nel 1838, avevano previsto che il componente del caucciù fosse un idrocarburo. Le cose cambiarono quando si eseguirono le prime **distillazioni distruttive**. La gomma grezza se riscaldata ad alte temperature, si suddivide in molte frazioni. Queste frazioni possono essere analizzate nel tentativo di determinarne la struttura. In questo modo, **Charles Hanson Greville Williams**, dopo avere suddiviso la gomma grezza in frazioni alto e basso bollenti, fra le frazioni basso bollenti distillò dopo varie iterazioni, un prodotto puro, da lui chiamato *isoprene*. Lasciando il prodotto di reazione a contatto con l'aria, scopre che diventa viscoso. Lo descrive come, "una massa pura, bianca, spugnosa, elastica". Ma fa anche altre prove sulla "massa elastica". Lo allunga, comprime, torce, rilascia e brucia. **"Dopo tutto,"** dichiara, **"è eccezionalmente simile alla gomma naturale"**. Nel 1879, il chimico francese **Gustave Bouchardat**, ottenne secondo la procedura di Williams, una gran quantità di *isoprene*, che, piuttosto di lasciar ossidare all'aria, fece reagire con acido cloridrico concentrato per 20 ore. Dopo aver purificato per distillazione, recuperò un prodotto solido avente "l'elasticità ed altre proprietà della gomma stessa". Questa era una grande scoperta: aggiungendo un acido concentrato, la conversione dell'*isoprene* a gomma era notevolmente accelerata. Si era fatto un passo avanti; anche se l'identità della gomma non era ancora svelata, e nessuno sapeva che tipo di reazione fosse favorita dall'aggiunta dell'acido, questi primi risultati bastarono per dimostrare che era possibile ottenere gomma sintetica a partire da *isoprene*. Il problema adesso era trovare fonti di *isoprene* a basso costo. Nel 1882 **William Augustus Tilden**, un chimico britannico, riscaldando trementina ottenne un grezzo da cui riesce a separare, per distillazione, l'*isoprene*. Lavorò intensamente a questa sintesi e dopo due anni riuscì a perfezionare il processo. Mise a punto anche la sintesi di Bouchardat che migliorò aggiungendo **cloruro di nitrile**. Dimostrò anche che questa gomma può essere vulcanizzata allo stesso modo della gomma naturale, ed i prodotti finali mostrano proprietà simili. Tilden fa progressi, ottiene una gomma sintetica commerciabile, ma non paragonabile alla superiore gomma naturale. Di tutto l'*isoprene* sintetizzato, due barattoli finiscono sopra una mensola, nel laboratorio, dove, dimenticati, restano per due anni. Quando Tilden casualmente li ritrova, al posto dell'aspettato liquido incolore scopre uno sciroppo viscoso dove galleggiano grandi masse solide e gialle: pura e genuina gomma d'India! Seguirono anni di intenso lavoro nel tentativo di riprodurre la reazione in tempi più brevi, ma collezionò solo insuccessi; all'euforia dei primi momenti seguirono sfiducia e demoralizzazione: Tilden arriverà a dichiarare che è umanamente impossibile sintetizzare un sostituto valido alla gomma naturale, consigliando piuttosto di investire i soldi in piantagioni. **"La trementina è cara, scarsa e soggetta allo stesso genere di fluttuazioni di prezzo della gomma naturale. Inoltre, dovendo ottenere gomma da un albero, è meglio che venga fuori preconfezionata dall'albero della gomma, che da un albero di pino per mezzo di una provetta"**. Ma chi non poteva contare su rigogliose e produttive piantagioni di Hevea, mandò avanti la ricerca.

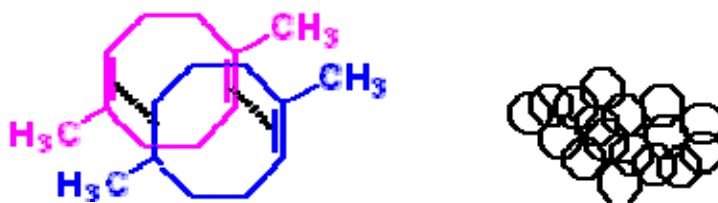
I risultati più incoraggianti si ottennero in Germania. Gli scienziati tedeschi giunsero alla conclusione che la gomma naturale fosse composta solo da atomi di idrogeno e carbonio, che contenesse legami doppi carbonio-carbonio e di formula empirica C_5H_8 . Questo non significa che ogni molecola di gomma ha cinque atomi di carbonio e otto di idrogeno. Significa solo che il rapporto tra atomi di carbonio e idrogeno è 5:8. La formula molecolare reale potrebbe essere $C_{10}H_{16}$

o $C_{50}H_{80}$ o qualsiasi formula avente un rapporto di 5:8. Gli scienziati sapevano anche che riscaldando la gomma naturale si ottiene un liquido oleoso, il dimcod (più tardi sarà noto come 1,5-dimethyl-1,5-cycloottadiene), che ha la stessa formula empirica della gomma naturale e una formula molecolare di $C_{10}H_{16}$.

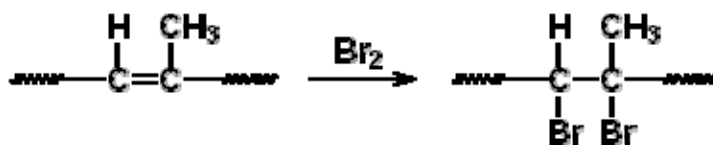


Dimcod

Carl Dietrich Harries, scienziato tedesco, propose la sua teoria formulata tra 1902 e 1905. La gomma naturale non era riconducibile così semplicemente al dimcod. Il peso molecolare della gomma, ottenuto da studi sull'abbassamento del punto di congelamento in soluzione o per osmometria, risultava insolito (maggiore di 100,000, tipico di altre sostanze naturali come amido, cellulosa e proteine). Secondo Harries le molecole di dimcod si raggruppavano insieme in enormi agglomerati, tenute insieme da forze intermolecolari che agivano tra i doppi legami.



Ma Gladstone, chimico inglese, impiegò poco a smontare questa teoria. Se Harries avesse avuto ragione, rompendo le interazioni tra i doppi legami, la gomma si sarebbe dovuta trasformare in qualcos'altro. Così fece reagire una soluzione di gomma naturale con Bromo, riottenendo sempre gomma naturale.



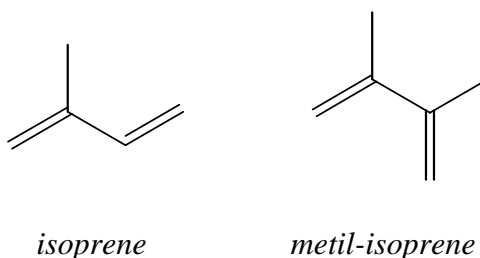
Harries in realtà non era molto lontano dalla verità, aveva dato una prima verosimile interpretazione, almeno a livello teorico; ma quella definitiva era già all'orizzonte, **Hermann Staudinger** stava per portare a termine la sua teoria sulle **macromolecole**.

Di origine tedesche, si trovava a Zurigo negli anni della Prima Guerra Mondiale. Come A. Einstein, condannò, firmando un documento, le azioni aggressive della Germania e pubblicò anche articoli che denunciavano lo studio di armi chimiche, (gas velenosi), nei laboratori tedeschi. Ma a quei tempi questo genere di idee poteva procurare molti nemici. Presto, la decisione di portare avanti la sua teoria in opposizione a tutto il mondo scientifico, gli procurerà ancora più nemici. In Germania la teoria di Harries, pur facendo acqua da tutte le parti, risultava essere la più accreditata per spiegare la struttura e le proprietà della gomma naturale. Dall'Inghilterra, Samuel Pickles, allievo di

William Perkin, teorizzava piuttosto su grandi, enormi molecole cicliche, cercando in questo modo di giustificare l'elevato peso molecolare.

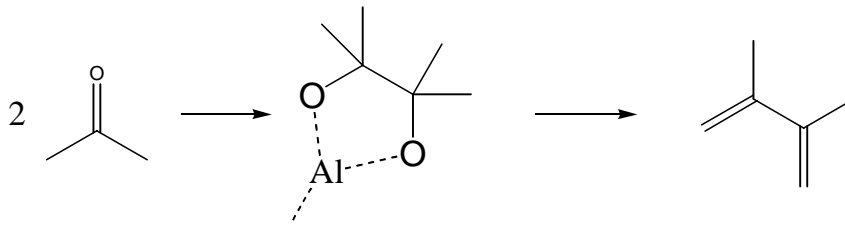
Così nel 1917, mentre la Prima Guerra Mondiale ancora infuriava, Staudinger inizia a promuovere una teoria diversa. Egli ritiene che i polimeri, tra cui la gomma, siano caratterizzati da lunghe catene molecolari costituite dal ripetersi quasi infinito di unità più piccole: le chiama **macromolecole**. Per **Staudinger** la teoria di Harries è troppo complicata. Perché la gomma non può essere fatta realmente da molecole giganti contenenti migliaia di atomi uniti da semplici legami covalenti? Non c'è alcun motivo di credere che vi fosse un limite massimo riguardo la dimensione di una molecola, quindi non c'è alcuna necessità di una teoria che ancora una volta voglia ridurre una sostanza alle più piccole unità possibili. Le molecole giganti non violano nessuna legge nota in natura. L'idea di una macromolecole era forse troppo scomoda per la comunità scientifica; ma tale disagio era basato su speculazioni non supportate da evidenze sperimentali.

L'Inghilterra, allora detentrica del monopolio della gomma, tagliò fuori la Germania da qualsiasi approvvigionamento, proprio quando le applicazioni nei campi di battaglia aumentavano di continuo: maschere anti gas, avvolgimenti di fili elettrici, rivestimenti dei dirigibili, pneumatici... Il governo tedesco stabilì un immediato programma di confisca di ogni bene in gomma ai civili e cercò di sfruttare al massimo quella che riusciva ad importare di contrabbando, senza però riuscire a soddisfare la crescente domanda. I chimici tedeschi furono impegnati in uno sforzo senza precedenti nel tentativo di ottenere un derivato sintetico e fu così che, invece di portare qualche innovazione, ripescarono per disperazione un vecchio progetto: nel 1910, un piccolo impianto pilota era stato allestito per la produzione di 2,3dimetil butadiene o *metil-isoprene*



Questo composto polimerizzato origina un elastomero (chiamato gomma metile) dalle scarse qualità: è facilmente ossidabile e, a basse temperature diventa duro e fragile fino a sgretolarsi.

Dopo qualche verifica eseguita su scorte di magazzino, l'ispettorato tedesco ritenne che la gomma metile avesse proprietà sufficienti per autorizzarne una produzione in grande scala, ma i composti di partenza, acetone ed alluminio, erano completamente impiegati in altri settori necessari per lo sforzo bellico: L'acetone era utilizzato nella produzione degli esplosivi e l'alluminio serviva per la fabbricazione dei motori per dirigibili e aeroplani. Era quindi necessario seguire vie alternative per il reperimento dei materiali di partenza. L'acetone può essere ottenuto da legno o acetato di calce, ma i rifornimenti si esaurirono velocemente. I chimici tedeschi, infine, misero a punto una procedura indiretta utilizzando la calce e il carbone, due materiali abbondanti in Germania. Riscaldando calce e carbone ottenevano il carburo di calcio, che unito all'acqua dava acetilene. Questo, in eccesso di acqua e in presenza di sali di mercurio, formava acetaldeide. Quindi ossidandola ad acido acetico e riscaldandola con calce ottenevano l'acetato di calcio che distillato in corrente di vapore, formava acetone. Trattando quest'ultimo con sali di alluminio e distillandolo sotto pressione, ottenevano il metil isoprene.



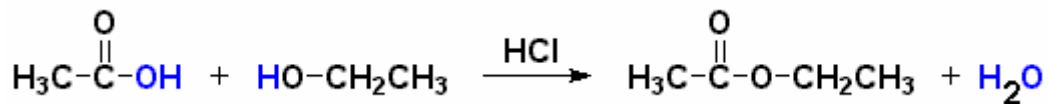
Il processo di polimerizzazione seguiva, con poche variazioni, tre vie:

1. Lasciando il metil isoprene in tamburi metallici a 30°C da sei a dieci settimane, si otteneva la gomma H, utilizzata per oggetti in gomma dura come scatole di batteria sottomarine o custodie per apparecchiature elettriche
2. Conservato in tamburi di ferro a 70°C da tre a sei mesi, ottenevano la gomma W, morbida, per cinture, tubi, pneumatici e qualsiasi altra cosa il cui requisito necessario fosse l'elasticità
3. In contatto con un filo di sodio ed in un'atmosfera di biossido di carbonio producevano la gomma B, utilizzata per isolare fili e coprire il tessuto dei palloni aerostatici.

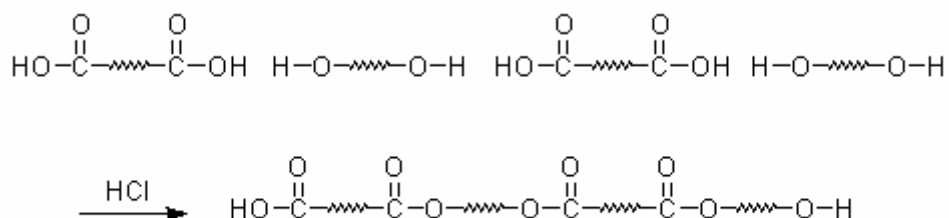
Durante il conflitto, i tedeschi produssero circa 150 tonnellate di gomma metile al mese per un totale di 2500 tonnellate.

Negli anni dopo la guerra Staudinger ritornò in Germania e divenne professore dell'Università di Freiburg, sostenendo instancabilmente la sua teoria. Giudicato un idiota delirante, divenne un reietto nella comunità scientifica tedesca. Ma è importante notare quello che egli non fece: per quanto fosse certo delle sue ipotesi, non dimostrò mai la sua teoria, lasciando agli altri scienziati questo compito. Ma i suoi contributi furono abbastanza importanti da fargli vincere nel 1953 il premio Nobel per la chimica.

Nel 1930, Wallace Carothers, chimico presso la colossale società americana DuPont, venendo a conoscenza della teoria macromolecolare, mise a punto una serie di reazioni chimiche che potessero confermarla. Un acido carbossilico ed un alcol, sotto catalisi acida, formano un estere:



Pensò quindi di ripetere la stessa reazione con glicol etilenico e acido malonico, ovvero sia scegliendo molecole che potessero reagire da ambo le estremità, formando lunghe catene molecolari:

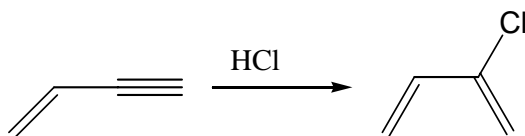


La reazione avvenne con successo, ottenendo un composto dal peso molecolare maggiore di 20.000. Insieme a dati raccolti dallo scienziato austriaco Herman, Carothers dimostrò che i polimeri naturali

come amido, cellulosa, proteine e gomma erano macromolecole. Tuttavia non furono ancora in grado di identificare quale fosse la macromolecola costituente la gomma.

L'esperienza acquisita fino a quel momento permetteva di progettare nuove sintesi con più consapevolezza. Carothers, in particolare inseguiva una sintesi basata sull'acetilene, e sebbene i risultati non fossero mai stati confortanti, non aveva mai voluto abbandonarla, aspettando che qualche evento potesse fornire il tassello mancante. In realtà ciò di cui aveva bisogno era già disponibile da tempo nelle ricerche di Padre Newman, un giovane parroco dell'Indiana che aveva deciso di portare avanti un'altra sua passione, la chimica. Per 14 anni aveva inseguito invano l'inafferrabile gas prodotto dalla reazione fra acetilene e tricloruro di arsenico in presenza di cloruro di alluminio. Ma in segreto; sapeva che il gas era velenoso e diffidava dell'uso che l'uomo, in quei tempi di guerra, sarebbe stato capace di farne. Finalmente, grazie ad un'apparecchiatura da lui stesso fabbricata, intrappolò il gas, e, stupefatto, oltre ad esso raccolse un olio giallastro: divinil acetilene. Notò che a contatto con l'atmosfera ingrossava diventando gelatina, quindi si trasformava in una resina dura e infine, se maneggiato, esplodeva. Tuttavia se trattato con dicloruro di zolfo, si trasformava in una sostanza dalle proprietà elastiche.

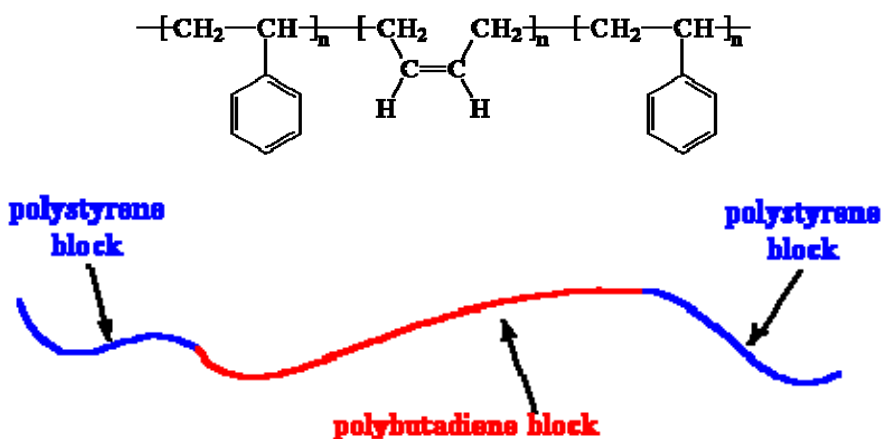
Due anni dopo, ad un congresso al quale partecipava anche Carothers, casualmente menzionò la scoperta. Tra i due chimici nacque subito una collaborazione che porterà alla sintesi di uno tra i miglior polimeri ad oggi inventato. Senza non pochi fallimenti, misero a punto una sintesi: trattando il mono-vinil-acetilene con acido cloridrico, ottennero il cloro-isoprene, più conosciuto come cloroprene:



Se polimerizzato, il cloroprene forma un materiale elastico molto simile alla gomma vulcanizzata ma con proprietà meccaniche superiori; inoltre è resistente agli olii, a molti solventi, all'ossigeno, ozono, e alla luce solare. Fu messo in commercio nel 1934 dalla DuPont con il nome di Duprene, e successivamente Neoprene. Fu subito testato da una grande compagnia di pneumatici con esiti stupefacenti, e da padre Newman che si fabbricherà delle soles per scarpe che calzerà nel suo pellegrinaggio in Europa: cambierà due paia di scarpe mantenendo sempre le stesse soles.

Nel frattempo la Germania avviava un piano quadriennale per il raggiungimento della massima autosufficienza. Dopo la Prima Guerra Mondiale, la produzione di gomma metile fu interrotta e poco dopo fu avviata la produzione del butadiene, il più semplice dei dieni. Di nuovo per i chimici tedeschi la sintesi non era motivata da un interesse scientifico ma imposta da necessità politiche. Il butadiene veniva sintetizzato a partire da acetilene con un procedimento non molto diverso da quello usato per fare il metil isoprene, e polimerizzato inizialmente con fili di sodio secondo il metodo della gomma B. La gomma ottenuta, chiamata Buna dalle iniziali dei reagenti, era troppo cara e inferiore alla gomma naturale. Per contenere il costo di produzione i chimici tedeschi inventarono la "polimerizzazione in emulsione", dando così un contributo al progresso scientifico (molte polimerizzazioni di materiali plastici oggi sono eseguite in "emulsione"). Questa innovazione permise di abbassare drasticamente i prezzi, ma per ottenere rese soddisfacenti erano richieste settimane. Tuttavia, una promettente ricerca degli iniziatori radicalici, riuscì a ridurre il tempo di polimerizzazione a poche ore.

Nel 1933 **Dr. Walter Bock** e **Eduard Tschunker** nel tentativo di abbassare ulteriormente i costi di produzione, cambiarono il 25% di butadiene con il più economico stirene. La gomma ottenuta, chiamata Buna-S, risultò degna sostituta della gomma naturale, avendo la stessa resistenza e durata, anche se vulcanizzava con qualche problema.



Infine nel 1934 **Eduard Tschunker** e **Erich Konrad** sostituirono allo stirene il più costoso acrilonitrile, ottenendo una gomma, la Buna-N (costava 10 volte la gomma naturale e poco più del neoprene) o Perbunan, che oltre alle qualità della Buna-S, in più era resistente a solventi ed olii. Vi erano riusciti: grazie ai chimici tedeschi, la Germania non doveva più importare gomma: Buna S per le produzioni normali di scarpe, vestiti, elastici in genere e Buna N per tutti gli usi più tecnici. Al termine della guerra un'esplosione distrusse lo stabilimento della DuPont: gli allora dirigenti, non volendo venire meno alle consegne, provarono ad importare dei campioni di Buna N dalla Germania, e ritenendola soddisfacente rifornì con Buna-N prodotta in Germania i clienti che avevano richiesto il neoprene.

Nel decennio 1943-1953 la ricerca sulla gomma negli Stati Uniti fu finanziata dal governo con 56 milioni di dollari (corrispondenti a circa 400 milioni di dollari del 1990). Vi parteciparono numerose istituzioni e industrie: 2 laboratori governativi, fra cui il National Bureau of Standards, 2 istituti privati, 2 istituti di consulenza, 18 università, 29 industrie, con libero scambio di documenti e informazioni, ma con la proibizione di pubblicare i risultati fino alla fine della guerra, cessata la quale furono editi oltre 800 lavori.

la Ricerca Universitaria conseguì risultati che sono vere e proprie pietre miliari nella scienza dei polimeri e che hanno consentito uno sviluppo imponente; se ne considerano soltanto alcuni:

- la cinetica della polimerizzazione radicalica in emulsione (Harkins, Kolthoff, Morton, Marvel);
- l'impiego di un chain transfer in polimerizzazione (Flory);
- la valutazione della conformazione, dimensione e peso molecolare dei polimeri (Flory, Debye: metodo della diffusione della luce);
- l'analisi infrarossa della struttura (Richards, Binder, Field, Kolthoff);
- le proprietà dinamico-meccaniche (Marvin, Markowitz).

La ricerca industriale ebbe problemi non meno importanti, posto che la gomma GR-S risultò all'inizio inferiore alla gomma naturale:

- maggiore difficoltà di processing, con minore diminuzione del peso molecolare durante la "masticazione" e il compounding;
- minore resistenza all'abrasione e a rottura;
- minori proprietà dinamiche con maggiore isteresi e quindi maggiore riscaldamento nei cicli a flessione, problema serio specie per i copertoni dei mezzi pesanti.

Dopo la guerra, la ricerca industriale conseguì altri risultati di non minore importanza:

- la scoperta della "gomma fredda", cioè del prodotto della polimerizzazione a bassa temperatura (5°C), che dà macromolecole più lineari, meno ramificate, più lavorabili;
- la produzione di gomma "oil-extended", cioè trattata con il 25-30% di olio minerale, che ne rende la lavorazione più agevole, pur mantenendone immutate le proprietà;
- la polimerizzazione stereospecifica dell'isoprene con catalizzatori Ziegler-Natta (1956);

la produzione di "gomma artica", col 10% di stirolo anziché il 25%, resistente alle basse temperature.