

Costituzione di alcuni polimeri elevati e struttura delle film sottili

per

G. Natta, Padova

Publicado en: *Trabajos del IX Congreso Internacional
de Química Pura y Aplicada. TOMO IV. QUÍMICA-ORGÁNICA PURA Y APLICADA*



Costituzione di alcuni polimeri elevati e struttura delle film sottili

per

G. Natta, Padova

Già precedenti sperimentatori esaminarono film sottilissime di collodio, celluloidi (1) ecc. coi raggi di elettroni. Kirchner osserva che il collodio fornisce talvolta dei fotogrammi punteggiati completamente diversi dai normali (che presentano invece poche linee od aloni). Per la celluloidi tali fotogrammi punteggiati furono prima attribuiti a cristalli di canfora, ma si dimostrò in seguito che potevano essere dati anche da celluloidi sicuramente esente di canfora libera.

Noi abbiamo avuto occasione di adoperare numerose volte delle film di collodio come supporto di sostanze diverse esaminate coi raggi elettroni. Abbiamo però osservato che mentre le film sono per lo più completamente amorfe se preparate di fresco, esse tendono col tempo a diventare sempre più cristalline. Mentre appena preparate forniscono degli aloni di interferenza molto allargati, dopo qualche giorno forniscono delle linee abbastanza nette e spesso dopo qualche settimana delle linee disordinatamente punteggiate e talvolta addirittura delle serie ordinate di punti.

I fotogrammi hanno in questo caso l'aspetto di fotogrammi di Laue. Per il collodio appare a prima vista una simmetria esagonale, che dopo un esame più attento risulta invece soltanto rombica o pseudorombica. I fotogrammi hanno un aspetto analogo a quelli delle lamine sottili di mica esaminati da Kikuchi (2). Una unica differenza risulta in quanto nella mica le serie di punti hanno intensità tutte praticamente eguali o variabili regolarmente per la diminuzione dell'intensità in funzione dell'angolo di riflessione o per il diverso spessore del preparato nelle diverse direzioni, mentre nel caso del collodio si osservano invece diverse intensità per i diversi punti causate indubbiamente da ragioni strutturali, cosicchè i fotogrammi coi raggi elettroni si assomigliano in quest'ultimo caso a quelli di Laue ottenuti coi raggi X bianchi.

Questo fenomeno non è stato osservato solo per il collodio ma appare del tutto generale, per sostanze organiche ad elevato peso molecolare ed aventi una costituzione a lunghe catene. Infatti esso fu da me osservato per moltissimi altri polimeri elevati, quali: i polivinil-alcooli, polivinil-acetati e per diversi eteri della cellulosa, ecc. Tutte queste sostanze sono capaci di fornire, come il collodio, per evaporazione delle loro soluzioni colloidali delle film che appaiono amorfe appena preparate e diventano cristalline con l'invecchiamento.

Per il collodio (film ottenute per evaporazione su acqua di soluzioni in acetato di amile ed etere) per il polistirolo (film ottenute per evaporazione su acqua di soluzioni benzoliche) per il polivinil acetato si poterono ottenere, dopo invecchiamento delle film, dei fotogrammi di cristalli unici.

In lavori a parte pubblicherò i risultati dell'esame del polistirolo (in collaborazione con R. Rigamonti) e del collodio (in collaborazione con M. Baccaredda). Riferirò qui dettagliatamente un caso tipico, quello dell'acetato di polivinile. I diversi polimeri, a diverso peso molecolare, mi furono forniti gentilmente dal Prof. Staudinger che insieme al Suo assistente Dr. Kern ringrazio per il loro gentile interessamento alle mie ricerche. Le film furono ottenute evaporando delle soluzioni in solventi diluitissimi diversi su uno specchio di acqua. Tutti i diversi polivinil acetati, esaminati coi raggi E, diedero fotogrammi identici praticamente amorfi per film di fresco preparate e via via più cristalline con l'invecchiamento.

Nè si deve attribuire la struttura inizialmente amorfa delle film ad una azione rigonfiante di una parte del solvente che sia stato trattenuto dalla film stessa, perchè non si può pensare che dopo lunga permanenza nel vuoto catodico possa restare nella film del solvente non volatilizzato.

I fotogrammi ottenuti per film policristalline sono già ricchissimi di linee ed il loro calcolo sarebbe apparso difficile, se non fosse stato facilitato dall'aver ottenuto dei fotogrammi di film monocristalline (almeno nel punto esaminato).

Il calcolo dei fotogrammi di film monocristalline, che qui chiameremo di Laue, per analogia con quelli röntgenografici, risulta assai semplice, perchè data la grande piccolezza degli angoli di riflessione, per lo più eguali a frazioni di grado, la tangente dell'angolo di riflessione è praticamente eguale all'angolo stesso.

I punti dei fotogrammi che corrispondono a riflessioni di faccine della stessa zona risultano quindi tutti disposti allineati. Si possono perciò rappresentare sul fotogramma dei fasci di linee tra loro parallele ed equidistanti che comprendono tutti i punti esistenti sul fotogramma.

L'assegnazione degli indici risulta quindi estremamente più facile

che per i fotogrammi di Laue röntgenografici, perchè per questi ultimi bisogna ricorrere alla proiezione gnomonica, mentre, per i Laue monocromatici ottenuti coi raggi elettroni, è sufficiente riferirsi alle rette, che caratterizzano le zone, tracciabili sul fotogramma stesso.

Tale ordinamento dei punti dei fotogrammi di film monocromatici è risultato esatto dal calcolo di fotogrammi di film policristalline. Infatti, come risulta nella tabella allegata, tutti i punti dei fotogrammi monocromatici corrispondono agli stessi angoli di riflessione delle linee presenti nei fotogrammi policristallini.

Il fatto che per tutti i metalli e per tutti i sali inorganici esaminati si calcolano dai fotogrammi di preparati policristallini coi raggi di elettroni le stesse distanze reticolari che coi raggi X fa ritenere che in entrambi i casi i fenomeni di interferenza debbono essere paragonabili.

Rimane però da spiegare la ragione per cui radiazioni monocromatiche, come quelle dei raggi elettroni, possano dare dei fotogrammi come quelli di Laue, che sono caratteristici per radiazioni policromatiche.

Crediamo di poter spiegare questo fatto, apparentemente inammissibile, basandosi sulla deformabilità e irregolarità della superficie della film organiche esaminate.

Se dei raggi monocromatici colpissero un cristallo rigido perfettamente e regolarmente sviluppato, soltanto un numero limitato delle faccie possibili potrebbe dare origine a macchie di interferenze.

Se però esaminiamo una lamina deformata, come sono tutte le film organiche, e se consideriamo delle radiazioni a brevissima lunghezza d'onda, come quelle che corrispondono a raggi di elettroni veloci, e se noi raccogliamo solo le riflessioni che corrispondono a piccoli angoli di riflessione (frazioni di grado), possiamo facilmente spiegare i fotogrammi di Laue monocromatici delle film monocristalline, ammettendo che tali film non siano perfettamente piane, ma presentino delle ondulazioni. Supposto allora che i raggi elettroni siano approssimativamente paralleli ad uno degli assi cristallografici della film monocristallina, dovranno comparire sul fotogramma solo le interferenze corrispondenti a faccie aventi un indice eguale a zero e tutte quelle che corrispondono a valori non troppo alti degli indici, essendo probabile che esistano parti delle film, a causa appunto della sua deformabilità, che presentino le faccie considerate sotto il piccolissimo angolo occorrente per l'interferenza. Ciò si verifica infatti per tutti i fotogrammi esaminati che hanno l'aspetto tipico su indicato.

Ciò spiega anche le osservazioni di Kirchner sulla maggiore frequenza di macchie regolari di interferenza in corrispondenza ai bordi della film, perchè appunto in vicinanza dei bordi del supporto è proba-

bile che la film presenti delle irregolarità e quelle piccole ondulazioni necessarie perchè si verifichi il fenomeno sopraindicato.

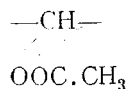
Questa interpretazione spiega anche come alcune volte variando la posizione della film si abbiano dei fotogrammi asimmetrici come intensità, presentanti ad esempio macchie di interferenza solo su di un settore del fotogramma. Ciò teoricamente si potrà verificare quando si ha una film piana curvata in una sola direzione presso un bordo della film. Si spiega pure come variando anche di poco l'angolo di incidenza tra i raggi E ed il piano della film le macchie di interferenza possano anche totalmente sparire, come in pratica talvolta si verifica.

Passiamo ora all'esame quantitativo delle distanze reticolari calcolate per il polivinil acetato. Il loro calcolo è stato fatto assumendo $\lambda = 0,044 \overset{\circ}{\text{Å}}$, valore ottenuto da fotogrammi di controllo di NaCl.

I fotogrammi furono ottenuti con un apparecchio "Seemann" ponendo la lastra ad una distanza di 422 mm. dal preparato. I tempi di posa furono in genere di 2-3 secondi.

Il valore della costante c per il polivinil acetato risulta di $5,00 \overset{\circ}{\text{Å}}$, come media dei numerosi valori, tra loro perfettamente concordanti, calcolati dalle diverse macchie e cerchi di interferenza.

Consideriamo ora la costituzione dei polivinil acetati. Secondo Staudinger (3) essi sono costituiti da lunghe catene di atomi di carbonio, presentanti alternativamente un grupo $-\text{CH}_2-$ ed un grupo:



Noi sappiamo (4) che la distanza tra due atomi di carbonio è eguale a $1,55 \overset{\circ}{\text{Å}}$. A la proiezione di tale distanza sull'asse della catena risulta eguale ad $1,26 \overset{\circ}{\text{Å}}$, supposto l'angolo tra le valenze del carbonio eguale a $109^{\circ}20'$.

La costante c trovata sperimentalmente risulta eguale ad un periodo di identità costituito da una catena normale di 4 atomi carbonio (valore teorico $5,04$ invece di $5,00 \overset{\circ}{\text{Å}}$).

L'accordo perfetto, entro gli errori di misura sperimentalmente, conferma il procedimento usato nel calcolo. Una ulteriore conferma la si ha dalla densità. Per il calcolo di essa occorrerebbe conoscere il terzo periodo di identità, a noi ignoto, perchè tutte le linee o punti di interferenza osservate sui fotogrammi corrispondono ad un primo indice eguale a zero. E' però probabile che la struttura dei polivinil acetati sia tetragonale e quindi a sia eguale a c . Infatti in caso contrario sarebbe possibile la comparsa anche di fotogrammi di un tipo diverso, dovuto alla

presenza eventuale di cristalli aventi pur sempre l'asse *c*, quello delle lunghe catene, nel piano della film, ma quello *a*, invece di quello *b*, normale al piano della film. Ciò si verifica appunto, come verrà dimostrato in un lavoro a parte, per il caso del collodio che presenta i tre periodi di identità *a*, *b* e *c* diversi.

Se ammettiamo per il polivinil acetato $a = b$, risulta, essendo $a/c = 1,51$, $a = 7,55$. Il volume della pseudo cella elementare risulta $285 \cdot 10^{-24}$ cc. La densità calcolata supposto che la pseudo cella contenga due aggruppamenti $C_4H_6O_2$ è 1,025, valore perfettamente attendibile.

Ho determinato con lo stesso metodo i periodi di identità per un notevole numero di elevati polimeri organici, che hanno presentato tutti la proprietà di fornire delle film, nel cui piano si adagia sempre l'asse della catena più lunga.

E' interessante osservare che anche altri derivati di polivinili hanno fornito praticamente gli stessi valori per i 2 periodi fondamentali di identità. Viene anche compreso l'idrocaucciù sulla serie, perchè per idrogenazione del caucciù e rottura del doppio legame si ha una catena normale, che è ramificata con un gruppo metilico ogni 4 atomi di carbonio e che è risultata possedere lo stesso periodo di identità nella direzione della catena normale dei polivinilderivati.

Polimero	a	b	c	N.º di gruppi	densità calcolata
Polivinil acetato..	7,55	(7,55 ?)	5,00	2 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C}=\text{O} \end{array}$	1,02
Polivinil cloruro..	7,55	(6,27 ?)	5,00	2 $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	1,62
Polivinil bromuro.	7,56	(7,56 ?)	5,04	2 $-\text{CH}_2-\text{CHBr}-$	2,46
Idrocaucciù	7,50	(7,50 ?)	5,00	2 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,83
Paraffina.	7,45	4,97	5,08	2 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	0,98

Tutti i valori sono stati dedotti dai risultati sperimentali coi raggi di elettroni, escluso quello per la paraffina, ricavato dai dati sperimentali röntgenografici.

Ho in corso l'esame di numerosi altri polimeri organici ternari e quaternari. Per il caucciù e la guttaperca è in corso di pubblicazione un lavoro sui Rendiconti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei in collaborazione col Prof. G. Bruni.

I risultati ottenuti confermano l'importanza del metodo basato sullo

studio delle interferenze coi raggi elettronici per la risoluzione di problemi strutturali nel campo chimico organico, anche in casi (come per i polistiroli ed i polivinilderivati) dove i metodi röntgenografici, di cui era già stato in precedenza tentato l'impiego, erano completamente falliti.

Ci ripromettiamo di esaminare anche numerosi altri polimeri naturali ed artificiali e riteniamo che i risultati di uno studio sistematico debbano certamente risultare interessanti. E' da notare come i già molto importanti risultati raggiunti coi raggi X, nel campo della struttura dei composti ad alto peso molecolare, si siano basati per lo più su dati sperimentali laboriosamente ottenuti e spesso molto più incerti e meno esattamente definiti di quelli ottenibili dallo studio accurato delle interferenze dei raggi di elettroni veloci.

Nota aggiunta durante la correzione delle bozze (Luglio 1935).

Successive ricerche dell'autore (Gazzetta Chimica Italiana, 65, 182, 1935), hanno dimostrato che i fotogrammi a punti forniti da molti altri polimeri coi raggi E sono dovuti a veli mono- o bimolecolari di sostanze di natura grassa che vengono ad inquinare la superficie dei preparati. Le costanti reticolari dei grassi nelle direzioni normali alle catene risultano di circa 7.5 e 5.0 Å. ossia praticamente identiche a quelle trovate per il polivinil acetato.

TABELLA I.

Polivinilacetato.

Fotograma coi raggi E di una film invecchiata policristallina.

Distanza dei punti di interferenza dalla macchia primaria	$\text{tg } \theta$	d	h k l	c
4,95	0,01173	3,750	0 2 0	5,00
9,89	2343	1,878	0 4 0	5,01
7,46	1768	2,488	0 0 2	4,98
4,45	1955	4,170	0 1 1	5,01
6,15	1453	3,028	0 2 1	5,05
8,25	1955	2,250	0 3 1	5,03
7,765	1840	2,392	0 2 1	5,04
8,925	2115	2,080	0 2 2	5,03
10,50	2488	1,768	0 3 2	5,00
11,40	2702	1,628	0 1 3	5,00

TABELLA II

Polivinilacetato.

Fotogramma coi raggi E di una film invecchiata monocristallina.
(Fotogramma identico a quello delle paraffine.)

Diametro dei cerchi di interferenza	Intensità	tg θ	d	h k l	c
8,9	<i>ff</i>	0,01054	4,175	0 1 1	5,01
9,95	<i>ff</i>	1179	3,732	0 2 0	4,94
12,30	<i>m</i>	14575	3,020	0 2 1	5,01
14,80	<i>f</i>	1754	2,508	0 0 2	5,02
15,70	<i>(m) d</i>	1860	2,365	0 3 0	4,98
16,67	<i>(m) f</i>	1975	2,228	0 1 2	4,98
17,80	<i>f</i>	2109	2,087	0 3 1	5,00
19,77	<i>m (f)</i>	2343	1,878	0 2 2	5,00
21,00	<i>(m) f</i>	2488	1,768	0 4 0	4,98
22,77	<i>m</i>	2697	1,631	0 3 2	4,99
24,30	<i>d</i>	2879	1,528	0 4 1	5,01
24,70	<i>d</i>	2927	1,503	0 1 3	5,01
25,80	<i>d</i>	3057	1,440	0 2 3	5,01
26,77	<i>(d) d</i>	3160	1,392	0 4 2	4,99
28,80	<i>md</i>	3412	1,289	0 5 1	4,98
29,82	<i>md</i>	3532	1,246	0 3 3	5,01
30,30	<i>ddd</i>	3590	1,225	0 5 2	4,99
33,25	<i>md</i>	3940	1,116	0 4 3	4,98
35,40	<i>dd</i>	4194	1,049	0 0 4	4,98
36,50	<i>da</i>	4325	1,017	0 1 4	4,97
37,40	<i>dd</i>	4432	0,993	0 6 1	5,02
				0 6 2	4,97
				0 5 3	4,99
				0 3 4	4,99
				0 7 1	4,98
				0 6 3	5,06
				0 7 2	5,01

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. P. Thomson, *Nature* 119, 890, 120, 802 (1927), F. Kirchner, *Ergebnisse der Exacten Naturwissenschaften* 12, 64 (1932).
- (2) S. Kikuchi, *Proc. Imp. Acad.* 4, 271, 275, 354, 471 (1928) 5, 122 (1929). *Zap. Journ. of Physic* 5, 83 (1928).
- (3) H. Staudinger, "Die hochmolekularen organischen Verbindungen". Berlin (1932).
- (4) K. H. Meyer e H. Mark, "Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe". Leipzig (1930).