

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. XIX, serie 6^a, 1° sem., fasc. 8. - Roma, aprile 1934-XII.

Chimica. — *Struttura del caucciù non stirato studiato coi raggi di elettroni* ⁽¹⁾. Nota ⁽²⁾ del Socio G. BRUNI e di G. NATTA.

È noto che all'esame röntgenografico il caucciù alla temperatura ordinaria ed allo stato non teso fornisce dei fotogrammi analoghi a quelli dei liquidi, mentre mostra una struttura cristallina solo se stirato oppure se congelato. Nel primo caso bisogna sottoporlo, per osservare una struttura fibrosa, ad allungamenti corrispondenti a diverse volte (sino a 9) la lunghezza iniziale ⁽³⁾.

La presenza nel caucciù di molecole filiformi ad elevatissimo peso molecolare era già stata dimostrata da Staudinger ⁽⁴⁾, in base alle proprietà delle soluzioni di alcuni suoi derivati solubili, ed era stato pure dimostrato che il concatenamento dei gruppi di isoprene ha luogo attraverso legami corrispondenti a valenze principali. L'analisi röntgenografica ha confermato queste ipotesi. Il periodo di identità lungo l'asse delle fibre del caucciù stirato, determinato prima da Katz ⁽⁵⁾ e da Hauser ⁽⁶⁾ e confermato dalle misure di Mark e Susich ⁽⁷⁾ su preparati fortemente orientati, è infatti 8.1 Å, lunghezza che corrisponde a quella prevedibile per una catena di due gruppi di isoprene aventi una configurazione *cis*.

Le eccezionali proprietà fisiche, e particolarmente le proprietà elastiche del caucciù, i fenomeni termici prima negativi poi positivi, ed infine l'orientamento delle molecole, che accompagnano l'allungamento elastico, furono da taluni autori messi in relazione con la su accennata struttura a lunghe catene, formate da un elevatissimo numero di radicali di isoprene legati da valenze principali, ammettendo che per le doppie valenze ancora presenti e per le conseguenti forze attrattive (forze di van der Waals) dovute alle valenze parziali residue, le catene tendano, allo stato non teso, a raccartocciarsi in modo spiraleforme ed irregolare, cosa che sarebbe resa possibile dalla libertà di rotazione delle catene normali attorno all'asse delle valenze ⁽⁸⁾. Durante l'allunga-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale del R. Politecnico di Milano.

(2) Presentata nella seduta dell'8 aprile 1934.

(3) KURT H. MEYER e H. MARK, *Der Aufbau hochpolymerer organischer Naturstoffe*, « Akad. Verlagsg. Leipzig », 1930.

(4) H. STAUDINGER, « *Helv. Chim. Acta* », 5, 785, 1922.

(5) J. R. KATZ, « *Chem. Zeit.* », 49, 353, 1925; « *Naturwissensch.* », 13, 411, 1925; « *Kolloid. Zeit.* », 36, 300; 37, 19, 1925.

(6) E. HAUSER e H. MARK, « *Kollch. Beih.* », 22, 63 1926.

(7) H. MARK e G. SUSICH, « *Koll. Zeit.* », 46, 11, 1928.

(8) KURT H. MEYER e H. MARK, loc. cit., pp. 198-199.

mento elastico si avrebbe prima un assorbimento di calore (corrispondente al lavoro necessario per vincere le forze di van der Waals su accennate) ed in seguito uno sviluppo di calore (corrispondente all'energia di cristallizzazione) dovuta all'orientamento delle molecole.

Dalla interpretazione dei risultati dell'esame röntgenografico, confermata dalle note proprietà elastiche del caucciù, si giunse quindi alla conclusione che nel caucciù alla temperatura ordinaria ed allo stato non teso le molecole si trovino completamente disorientate come ordinariamente avviene in un liquido, e che l'orientamento (cristallizzazione) avvenga solo per stiramento meccanico oppure per congelamento.

Dalla letteratura più recente appare però che un gran numero di sperimentatori non si limita a supporre che il processo di cristallizzazione durante l'allungamento del caucciù sia un semplice processo di scorrimento e di orientamento delle singole molecole, ma ritiene che durante lo stiramento avvenga anche una variazione nella forma delle singole molecole.

Tale tesi infatti fu sostenuta prima: da Barrow⁽¹⁾, Feuchter⁽²⁾ e Kirchoff⁽³⁾ e recentemente da Katz⁽⁴⁾ i quali ammettono che le molecole allo stato non teso siano spiralfornite e contratte, mentre assumono una forma allungata allo stato teso⁽⁵⁾.

Allo scopo di chiarire questo punto, che è di notevole interesse nella interpretazione delle proprietà elastiche del caucciù, abbiamo ora esaminato numerosi campioni di caucciù (para, smoked sheet) e di soluzioni di caucciù, che ha subito trattamenti meccanici diversi, con il metodo delle interferenze dei raggi di elettroni veloci.

Il metodo seguito e gli apparecchi usati furono gli stessi impiegati nello studio della guttaperca e descritti da noi in una Nota pubblicata recentemente in questi « Rendiconti ».

Dato lo scopo delle nostre ricerche ci siamo limitati all'esame di *caucciù non stirato*. Le pellicole dello spessore esilissimo, che il metodo richiede, furono ottenute lasciando al solito cadere gocce di soluzioni diluitissime in benzolo od in benzina su di una larga superficie di acqua. Dopo evaporazione del solvente si ottengono per il caucciù delle *film* molto irregolari per lo più di spessore eccessivo per il nostro scopo. Solo dopo molti tentativi infruttuosi siamo riusciti ad ottenere delle pellicole sufficientemente trasparenti ai raggi di elettroni. La maggiore difficoltà si ritrova nel sollevare le pellicole dalla superficie dell'acqua e conservarle durante il tempo necessario per l'esame senza che esse si raggrinzino o si spezzino. Si è potuto infatti constatare che per lo più le pellicole di caucciù non sono di spessore omogeneo, ma

(1) F. E. BARROW, « Gummizeitung », 25, 1643, 1888, 1911.

(2) H. FEUCHTER, « Kautschuk », 3, 98, 122, 1927.

(3) F. KIRCHOFF, « Koll. Zeit. », 30, 176, 1922, « Kautschuk », 6, 31, 1930.

(4) J. R. KATZ, « Vortr. auf d. Kolloidtagung ». Nürnberg, 1925.

(5) KURT H. MEYER e H. MARK, loc. cit.

presentano l'aspetto di una rete, le cui maglie tendono col tempo sempre più ad ingrossarsi. Ciò si vede in modo molto evidente dall'ombra che preparati, aventi uno spessore irregolare, danno sullo schermo fluorescente per opera dei raggi diffusi qualora vengano esaminati con i raggi di elettroni, ombra che ci dà una immagine qualche decina di volte ingrandita della forma e dello spessore del preparato, secondo un fenomeno utilizzabile per una specie di microscopio elettronico.

Le pellicole di caucciù di qualche decimillesimo di millimetro di spessore dovettero essere esaminate poco dopo la loro preparazione, e sono state sostenute da supporti, costituiti da lamine metalliche, aventi fori di circa mezzo millimetro, oppure da reti metalliche aventi diverse centinaia di fori per centimetro quadrato. Pellicole di caucciù libere per una maggiore larghezza non si conservano qualora presentino gli spessori sopra accennati.

Oltre ad un annerimento diffuso, sempre rilevante, numerose pellicole hanno fornito nei fotogrammi coi raggi E alcune linee più o meno nette.

Nei preparati di maggiore spessore l'annerimento diffuso è prevalente ed invece delle linee compaiono degli aloni, i cui massimi non sono in molti casi misurabili.

Alcuni fotogrammi, corrispondenti a pellicole eccezionalmente sottili, presentano le due prime linee nettissime ed un terza sfumata, mentre l'annerimento diffuso non è notevole. Diamo nella seguente tabella i risultati della lettura di un fotogramma ottenuto da una soluzione benzolica di gomma para:

— Lunghezza d'onda: 0,0431 (determinata in base ad un fotogramma di ioduro potassico).

— Distanza della film dal preparato: 422 mm.

| Diametro dei cerchi di interferenza mm. | $\operatorname{tg} \frac{\theta}{2}$ | d | h k l | c |
|---|--------------------------------------|-------|-------|--------|
| 8.9 | 0.01056 | 4.82 | 0 0 2 | 8.16 |
| 17.8 | 0.02108 | 2.044 | 0 0 4 | 8.17 |
| 26.- (alone) | 0.03081 | 1.399 | 0 0 6 | (8.39) |

Numerosi preparati di gomma di diversa provenienza, che furono esaminati in analoghe condizioni, diedero tutti, più o meno nette o sfumate, le stesse linee, oppure in molti casi, nelle stesse posizioni, degli aloni molto allargati. Il valore calcolato del periodo di identità varia nei diversi fotogrammi tra 8.1 e 8.4 Å. Tale oscillazione si deve probabilmente attribuire non a reale incostanza del periodo di identità, ma al metodo, ed è causata dallo spostamento che subisce la posizione del massimo di intensità di un alone debole per la sovrapposizione dell'annerimento diffuso (in qualche caso fortissimo), che presenta un andamento fortemente decrescente dal centro alla periferia del fotogramma. Tale sovrapposizione delle due curve

dell'intensità porta ad uno spostamento apparente del massimo dell'alone verso i più piccoli angoli di rifrazione e perciò ad un valore calcolato del periodo di identità maggiore.

Furono anche ottenute delle lamine sottili di caucciù per evaporazione di lamine liquide di soluzioni molto diluite. Si ottennero all'esame coi raggi E gli stessi risultati di quelli ottenuti con le film preparate sulla superficie dell'acqua.

I tentativi di ottenere delle film sottili direttamente dal lattice diedero risultati negativi, poichè quelle preparate con metodi diversissimi risultarono sempre di spessore troppo forte per l'esame per trasparenza coi raggi di elettroni.

Qualche preparato di caucciù diede anche, oltre alle dette *linee* ed *aloni* ed al più o meno intenso annerimento diffuso, alcuni *punti* di interferenza, disposti per lo più in modo disordinato come in un fotogramma di Laue male orientato, simile a quello ottenuto da Hengstenberg per il caucciù teso 2-3 volte e fortemente raffreddato⁽¹⁾. Ciò denota che anche nelle membrane non stirate possono già sussistere dei cristallini piccolissimi. Lo scarso numero e la piccola intensità di tali punti indica che la porzione di caucciù ben cristallizzato rappresenta una frazione piccola di quella totale, la massima parte risultando disorientata (annerimento diffuso) o presente in cristalliti estremamente piccole od in aggregati parzialmente orientati (linee di diffrazione od aloni).

Tra i punti osservati, ve ne è un certo numero che si ordinano come riflessioni corrispondenti ai diversi ordini di due periodi di identità, uno di circa 8.2-8.4 Å, l'altro di 9.1-9.2 Å. I valori sperimentali delle distanze reticolari osservate sono: 8.25 (001), 4.22 (002), 2.10 (004), 9.16 (010), 4.58 (020), 1.16 (080). Essi corrispondono approssimativamente ai due periodi di identità *b* e *c* noti per il caucciù stirato.

Il risultato più saliente è dunque questo: che il caucciù non stirato, che all'esame coi raggi X non si mostra cristallino, rivela invece una struttura orientata quando sia esaminato coi raggi di elettroni veloci in lamine sottilissime come quelle preparate nel modo sopra descritto. È anche ammissibile che, in causa della già accennata struttura non uniforme della pellicola, si determinino delle tensioni locali, che però non potranno essere rilevanti, e tali da causare da sole l'orientamento così spiccatamente osservato.

Questi risultati sperimentali non contrastano necessariamente coi dati röntgenografici, in quanto sono dovuti alla maggiore sensibilità ed alla maggiore resa del processo di diffrazione con i raggi di elettroni, che permettono di rilevare la presenza di cristalliti estremamente piccole, che, nel caso del caucciù, possono corrispondere come dimensioni a quelle molecolari.

(1) KURT H. MEYER e H. MARK, loc. cit., fig. 74, p. 192.

Come conclusione si deve perciò abbandonare senz'altro l'ipotesi che le molecole del caucciù in lamine sottili non stirate siano disposte sotto una forma contratta e spiralforme, come taluno aveva ritenuto avvenga per il caucciù alla temperatura ordinaria ed allo stato non stirato. Sembra invece ragionevole ammettere che le molecole singole, pur essendo per lo più disposte in modo reciprocamente disorientato, presentino però dei tratti rettilinei sufficientemente lunghi per consentire il ripetersi del periodo fondamentale di identità un numero tale di volte da produrre delle linee di interferenza abbastanza nette.

Non si può però nemmeno escludere che in certe condizioni tutte o la massima parte delle molecole siano orientate, per quanto il fatto di ottenere un forte annerimento diffuso renda verosimile che la orientazione sia limitata ad una frazione delle molecole, probabilmente piccola.

Si può anche ammettere che questo orientamento delle molecole di caucciù allo stato non stirato si abbia solo per le lamine sottilissime e che sia dovuto al metodo di preparazione di dette pellicole, che può condurre ad una disposizione delle lunghe molecole parallelamente al piano delle lamine stesse e quindi ad un loro parziale orientamento.

Già nelle pellicole più spesse le linee degenerano in larghi aloni, paragonabili a quelli dei liquidi e dei gas, cosa che conferma che la gomma alla temperatura ordinaria si deve considerare sostanzialmente come un liquido, costituito da lunghissime molecole filiformi, il cui libero movimento è ostacolato, a differenza dei liquidi comuni, dalla lunghezza stessa delle molecole (secondo Staudinger 1000–5000 Å), dalle forze reciprocamente attrattive di van der Waals e dagli ostacoli sterici dei gruppi metilici laterali.