

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. XXIV, serie 6<sup>a</sup>, 2<sup>o</sup> sem., fasc. 10. - Roma, novembre 1936-xv

---

**Esame coi raggi di elettroni  
di alcuni polimeri vinilici**

NOTA

DI

**G. NATTA e R. RIGAMONTI**



ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1937-xv

---

**Chimica** (Chimica fisica). — *Esame coi raggi di elettroni di alcuni polimeri vinilici*<sup>(1)</sup>. Nota di G. NATTA e R. RIGAMONTI, presentata<sup>(2)</sup> dal Socio N. PARRAVANO.

L'esame di una serie di polimeri vinilici a peso molecolare compreso tra 50.000 e 600.000 era stato da noi<sup>(3)</sup> da tempo iniziato su un gruppo di composti, fornitici gentilmente dal prof. Staudinger, che vivamente ringraziamo. Esso ci aveva dapprima condotti per le lamine lungamente invecchiate allo strano risultato della identità delle distanze reticolari calcolate dai fotogrammi di tali composti, identità che si estendeva anche a sostanze di natura chimica nettamente diversa, quali i derivati della cellulosa. Come abbiamo dimostrato in seguito<sup>(4)</sup>, tale identità trova la sua ragione nel fatto che i fotogrammi ottenuti non erano che quelli di un sottile strato di grasso, mono o bimolecolare, che ricopre la superficie dei preparati invecchiati negli ambienti dei comuni laboratori. Tali fotogrammi risultano identici per tutti i tipi di grassi, quando si trovino in strati così sottili, perchè essi presentano in tale stato un fenomeno interessante, da noi discusso, di isomorfismo bidimensionale<sup>(5)</sup>.

Abbiamo pertanto ripreso l'esame dei polimeri vinilici operando con le accurate cautele descritte in uno dei sopracitati lavori, in modo da escludere la presenza, altrimenti inevitabile, di impurità ed ottenere così le linee relative alla sostanza da esaminare. Furono esaminati coi raggi di elettroni i seguenti polimeri: polivinilcloruro, polivinilbromuro, polivinilacetato, polivinilalcol, polistirolo e polidicloroetilene asimmetrico. Di questi i primi quattro fornirono fotogrammi con poche linee, il polistirolo sia fotogrammi con bande che fotogrammi con parecchie linee, il polidicloroetilene invece si è dimostrato nettamente cristallino ed ha fornito fotogrammi ricchi di linee.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale delle R. Università di Pavia e di Roma.

(2) Nella seduta del 15 novembre 1936.

(3) G. NATTA, «Trabajos del IX Congreso Intern. de Química Pura y aplicada», to. II, Madrid, aprile, 1934; G. NATTA, M. BACCAREDDA, «Congresso della Società Italiana Progresso Scienze», Napoli, 11 ottobre 1934; G. NATTA, «Giorn. Chim. Ind. Appl.», 16, 285 (1934).

(4) G. NATTA, M. BACCAREDDA e R. RIGAMONTI, «Gazz. Chim. Ital.», 65, 182 (1935).

(5) G. NATTA, R. RIGAMONTI, «Rend. Acc. Lincei» (6), 22, 242 (1935).

L'esame venne effettuato per trasparenza su lamine sottili a mezzo di elettroni veloci (40-60 KV.). I risultati sono raccolti nelle seguenti tabelle I-VII. Le lamine furono ottenute lasciando evaporare su di uno specchio d'acqua alcune gocce di una soluzione diluitissima in solventi volatili dei polimeri considerati. Per il polivinilalcol i preparati furono ottenuti per evaporazione di lamine liquide di soluzioni acquose diluitissime.

TABELLA I.

*Polivinilcloruro.*

Linea	Intensità	Distanza reticolare fotogramma N.:							Media
		422	374	368	421	403	401	381	
1	ff	5.08	5.15	5.12	5.15	5.12	5.30	5.15	5.15
2	f	3.60	3.60	3.54	3.60	3.64	3.64	3.60	3.60
3	mf	2.26	2.28	2.25	2.27	2.29	2.25	2.28	2.27
4	md	1.78	—	—	1.81	—	—	1.82	1.80
5	d	1.58	1.57	1.55	1.59	1.58	1.58	1.57	1.57
6	md	1.27	1.26	1.26	1.27	1.27	1.26	1.26	1.26

TABELLA II.

*Polivinilbromuro.*

Linea	Intensità	Distanza reticolare fotogramma N.:				Media
		393	394	389	387	
1	ff	4.95	4.95	5.16	5.16	5.05
2	—	—	—	—	4.26	4.26
3	f	3.91	3.91	3.91	3.86	3.90
4	mf	2.25	2.25	2.32	2.25	2.27
5	dd	1.61	—	—	—	1.61
6	d	1.20	—	—	—	1.20

TABELLA III.

*Polivinilalcol.*

Linea	Intensità media	Distanza reticolare fotogramma N.:				
		264	375	376	415	416
1	ff	4.76	4.73	4.64	4.64	4.64
2	ff	4.27	—	4.08	—	4.13
3	d	—	—	—	—	3.90
4	dd	3.73	3.79	—	—	3.73
5	dd	3.18	—	—	—	—
6	md	3.00	—	—	3.04	3.00
7	m	2.81	—	—	2.81	2.81
8	d	2.54	—	2.50	—	—
9	dd	2.42	—	—	—	—
10	f	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22
11	dd	1.91	—	—	—	1.91
12	m	1.84	—	—	—	1.84
13	d	1.63	1.69	—	1.72	1.72
14	dd	1.49	1.51	—	1.52	—
15	d	1.30	1.29	—	—	—
16	md	1.26	—	1.24	1.26	1.25

TABELLA IV.

*Polistirolo: fotogramma tipo A.*

Linea	Intensità	Distanza reticolare fotogramma N.:					Media
		1158	1155	1162	1159	1164	
1	f	4.52	4.52	4.63	4.43	4.64	4.55
2	m	2.22	2.11	2.14	2.06	2.20	2.15
3	d	1.21	1.18	1.22	1.16	1.24	1.20

TABELLA V.

*Polistirolo : fotogramma tipo B.*

Linea	Intensità	Distanza reticolare fotogramma N :							
		252	426	409	257	424	427	256	411
1	f	5.50	5.50	5.50	5.50	5.42	5.46	5.46	5.55
2	m	5.05	—	—	—	—	5.15	—	—
3	dd	3.45	3.47	3.42	—	—	3.45	—	—
4	dd	3.19	—	—	—	—	3.14	3.13	3.14
5	ff	2.79	2.80	2.79	2.79	2.78	2.78	2.79	2.76
6	dd	2.48	—	—	—	—	2.40	—	2.39
7	ff	2.26	2.28	2.27	2.27	2.26	2.26	2.27	2.24
8	dd	2.11	—	—	—	—	2.05	—	—
9	d	1.94	1.98	1.96	1.97	—	—	—	1.95
10	dd	—	—	—	—	—	1.89	—	—
11	mf	1.82	1.83	1.82	1.83	1.84	1.83	1.81	1.83
12	m	1.71	1.73	1.73	1.72	1.71	1.72	1.72	1.71
13	md	1.60	—	—	1.63	—	—	1.62	—
14	f	—	—	—	—	—	1.57	1.57	1.59
15	md	1.55	1.53	1.57	1.56	1.54	1.54	—	—
16	d	1.48	—	1.50	1.50	—	—	1.49	—
17	md	1.35	1.37	1.37	1.37	1.36	1.36	1.37	1.35
18	dd	—	—	—	—	—	1.33	—	—
19	md	1.25	1.26	1.25	1.25	1.24	—	1.25	1.24
20	d	1.11	1.15	1.12	1.12	1.14	—	1.11	—
21	d	1.06	—	1.07	1.07	—	—	1.06	—
22	d	0.99	—	—	1.03	1.01	1.02	1.02	1.02
23	dd	0.96	—	0.95	—	—	—	—	—
24	dd	0.90	—	—	—	—	0.91	—	0.90
25	dd	—	—	0.84	—	—	—	—	—
26	dd	—	—	0.82	—	—	—	—	—
27	dd	0.74	—	—	—	—	—	—	—
28	dd	0.71	—	—	—	—	—	—	—

TABELLA VI.

*Polivinilacetato.*

Linea	Intensità	Distanza reticolare fotogramma N.:									Media
		246	325	326	286	287	245	244	1160	1161	
1	dd	4.58	—	—	—	—	—	—	—	—	4.58
2	f	4.15	4.03	4.03	3.95	3.91	4.17	3.91	4.01	3.97	4.01
3	dd	3.72	—	—	—	—	—	—	—	—	3.72
4	m	2.18	2.14	2.17	2.12	2.14	2.13	2.18	2.04	2.08	2.13
5	d	1.20	1.20	1.17	1.17	1.16	1.18	1.16	1.16	1.13	1.17

TABELLA VII.

*Polidicloroetilene asimmetrico.*

Linea	Intensità	Distanza reticolare fotogramma N.:			
		854	875	923	916
1	ff	5.58	5.62	5.66	5.63
2	dd	4.08	4.11	4.24	4.13
3	f	—	—	—	3.57
4	d	3.45	3.45	3.40	3.39
5	md	3.12	3.11	3.10	3.08
6	mf	2.83	2.81	2.82	2.78
7	m	2.45	2.44	2.45	2.44
8	dd	2.23	2.21	—	—
9	d	—	—	—	2.15
10	md	2.09	2.08	2.07	2.07
11	dd	1.92	1.94	1.91	1.90
12	d	1.73	1.71	1.73	1.69
13	d	1.59	1.55	1.55	1.55
14	dd	1.37	1.35	1.36	1.36
15	dd	1.22	1.22	—	1.16

Una constatazione di carattere affatto generale, fatta nell'esame di tutti questi composti, è che quanto più elevato è il peso molecolare di uno stesso polimero, quanto maggiore è cioè il suo grado di polimerizzazione, tanto più nette risultano le linee dei fotogrammi ottenuti. Così per es. il fotogramma 403 relativo ad un polivinilcloruro difficilmente solubile, e quindi ad alto peso molecolare, presentava delle linee abbastanza nette, mentre il fotogramma 401, di un polivinilcloruro facilmente solubile, e quindi a basso peso molecolare, aveva delle linee molto larghe, tali da potersi considerare quasi delle bande. Analogamente per il polistirolo che presenta in genere delle bande e non delle linee nette; però tali bande erano più strette per i prodotti altomolecolari, come quelli dei fotogrammi 1158 (peso molecolare 650.000), 1155 e 1159 (polistirolo difficilmente solubile) e diventavano sfumate tanto da apparire come semplici aloni per prodotti a relativamente basso peso molecolare.

Tale fatto indica probabilmente una più spiccata tendenza delle catene di questi polimeri ad orientarsi parallelamente le une alle altre, tanto più facilmente quanto maggiore è la loro lunghezza; molecole corte si disporrebbero più caoticamente, come quelle di un liquido. A ciò fa riscontro una maggior elasticità delle fibre e delle pellicole ottenute coi prodotti altomolecolari rispetto a quelle ottenute con gli emicollidi. Altra causa potrebbe essere la maggior temperatura di fusione degli alti rispetto ai bassi polimeri, che in certi casi si comportano come liquidi ad alta viscosità.

I fotogrammi a linee nette di polistirolo (polistirolo B) furono dati da preparati di stirolo recentemente distillato, fornitoci dal Dott. Kern, solo in parte lentamente polimerizzati per azione della luce e che dovevano quindi contenere delle molecole lunghissime di polistirolo disciolte in grande volume di stirolo monomero.

Per nessuno dei prodotti esaminati è stato però possibile definire con sicurezza una struttura o per il piccolo numero di interferenze ottenute o per l'impossibilità di ordinare le linee dei fotogrammi sui diagrammi di Hull. Migliori risultati potrebbero forse ottenersi stirando le lamine durante l'esame. Notevoli difficoltà si presentano però per tale esame, data la estrema sottigliezza dei preparati necessaria per il loro esame coi raggi E.

In figura sono riprodotti alcuni fotogrammi dei prodotti esaminati: alcuni (ad es. il polistirolo, fotogramma tipo B, il polidicloroetilene asimmetrico) sono ricchi di linee abbastanza nette; per il polidicloroetilene si è anche avuto un fotogramma parzialmente orientato, di cui però non ci è stato possibile decifrare l'ordinamento.

Se pure non si sono potute ordinare le linee dei fotogrammi ottenuti, non di meno le distanze reticolari osservate permettono qualche deduzione interessante. Si nota ad esempio in tutti i fotogrammi, anche in quelli che presentano solo tre aloni, una riflessione corrispondente ad una distanza re-

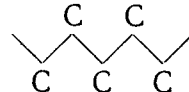
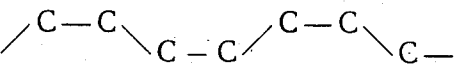
ticolare di circa 2.20 Å (variante da un minimo di 2.13 ad un massimo di 2.27 Å).

Un'altra distanza reticolare comune è quella di 1.20-1.26 Å.

Polivililacetato . . . . .	2.13	1.17
Polistirolo A . . . . .	2.15	1.20
Polistirolo B . . . . .	2.27	1.25
Polivinilalcol . . . . .	2.22	1.25
Polivinilcloruro . . . . .	2.27	1.26
Polivinilbromuro . . . . .	2.27	1.20
Polidicloroetilene . . . . .	2.08	1.20

Tali distanze reticolari potrebbero avere una causa comune indipendente dalla natura del radicale legato alla catena. Riportiamo i valori dei periodi di identità possibili o dei loro sottomultipli più semplici lungo l'asse della catena per un polimero lineare, ammesso l'angolo delle valenze del carbonio di 109°30' e la distanza C-C di 1.55 Å, quali risultano dagli studi più precisi sulla catena paraffinica.

Catene in un piano:

a zig zag (paraffinica)		1.27	2.54	5.08
meandriforme		2.08	4.16	

Catena spiraleforme:

Trigira . . . . .	1.15	2.30	3.45	6.90
Tetragira . . . . .	0.90	1.80	3.60	

Solo nel caso che le catene dei polimeri considerati siano disposte nel piano delle pellicole (cosa particolarmente probabile per il polivinilalcol) si può aspettarsi una concordanza tra una delle distanze reticolari trovate sperimentalmente ed un periodo di identità teorico. La riflessione di intensità per lo più media o forte corrispondente a 2.20 Å circa si avvicina di più al dato corrispondente alla catena trigira od alla meandriforme. La distanza reticolare 1.20-1.26 Å si avvicina invece alla proiezione sull'asse della catena della distanza teorica tra due atomi di carbonio consecutivi nella catena a zig-zag paraffinica.



Non si può da questi dati trarre perciò una conclusione decisiva sulla forma della catena dei derivati polivinilici, che potrebbe essere deformata in modo diverso per i diversi tipi di polimeri a seconda delle dimensioni dei gruppi sostituenti. Risultati più conclusivi si potranno forse ottenere dalle ricerche che stiamo per intraprendere coi raggi di elettroni sui polimeri stirati.

L'analisi röntgenografica ha infatti permesso in molti casi (caucciù; guttaperca, derivati della cellulosa) di ottenere risultati più interessanti nell'esame di polimeri stirati. Nel campo dei polimeri vinilici non ci risulta che siano stati esaminati coi raggi X che il polistirolo ed il polivinilalcol. Per quest'ultimo Halle e Hoffmann hanno osservato<sup>(1)</sup> una distanza reticolare di 2.57 Å che noi non abbiamo riscontrato in modo evidente nei nostri fotogrammi elettronici.

#### *Conclusioni.*

Sono state esaminate le interferenze prodotte sui raggi di elettroni da lamine sottili (spessore  $10^{-5}$  cm.) di alcuni polimeri lineari vinilici: polivinilbromuro, polivinilcloruro, polivinilalcol, polivinilacetato, polistirolo, polidicloroetilene.

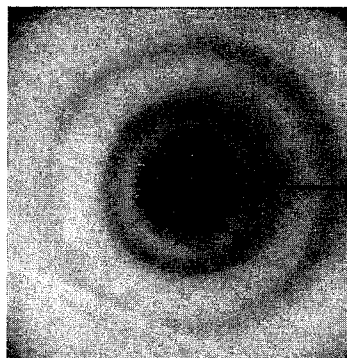
Per molti di essi sono stati esaminati prodotti a diverso peso molecolare.

I fotogrammi elettronici, che risultano più nitidi di quelli röntgenografici, dimostrano che alcuni polimeri (polistirolo A, polivinilacetato) presentano bande di interferenza analoghe a quelle dei liquidi, che alcuni altri (polistirolo B, polidicloroetilene) forniscono alcune linee di interferenza indicanti una struttura nettamente cristallina, mentre altri ancora (polivinilcloruro, polivinilbromuro, polivinilalcol) presentano fotogrammi intermedi.

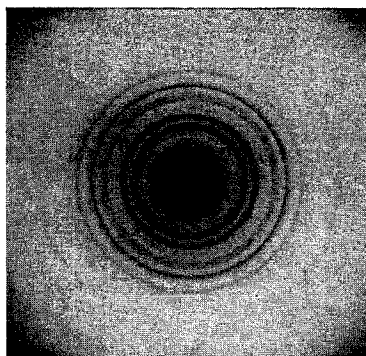
In generale i prodotti a relativamente basso peso molecolare, pur essendo solidi, presentano, a differenza di quelli più alti, strutture simili a quelle dei liquidi.

Vengono discusse alcune particolari distanze reticolari comuni a diversi polimeri vinilici.

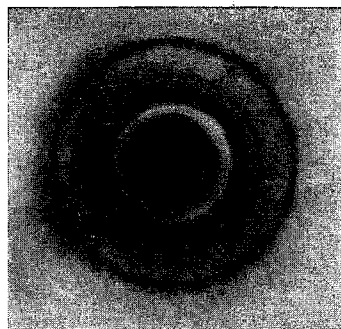
(1) F. HALLE, « Kolloid Zeitschr. », 69, 329 (1934).



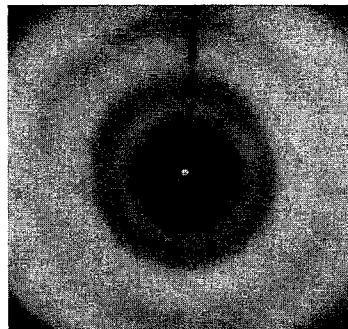
Polistirolo A



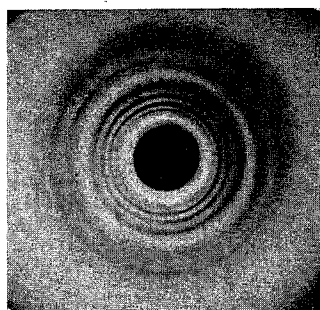
Polistirolo B



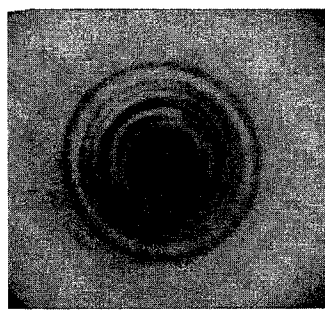
Polivinilalcol



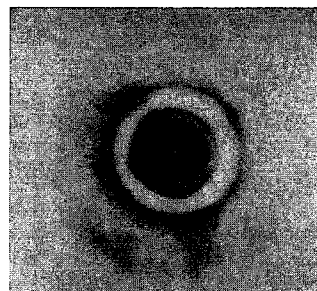
Polivinilacetato



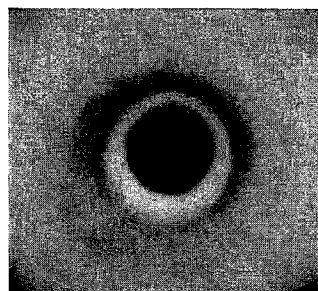
Poldicloroetilene asimmetrico



Poldicloroetilene asimmetrico



Polivinilcloruro



Polivinilbromuro