

172
G. NATTA E M. BACCAREDDA

Velocità di propagazione degli ultrasuoni e forma delle molecole negli alti polimeri

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 79

ROMA 1949

44. Giulio NATTA e Mario BACCAREDDA. — Velocità di propagazione degli ultrasuoni e forma delle molecole negli alti polimeri.

In un precedente lavoro preliminare ⁽¹⁾ avevamo osservato come la velocità di propagazione degli ultrasuoni in sostanze ad alto peso molecolare liquide od in soluzione dipende dalla forma della molecola ed in particolare dalla frequenza e dalla lunghezza delle ramificazioni. Si era allora osservato per delle serie di idrocarburi e per alcuni polieterei che il rapporto tra la velocità di propagazione e la densità per sostanze polimero-omologhe aumenta con l'aumentare del peso molecolare nei composti a catena non ramificata o poco ramificata, resta praticamente costante per i composti contenenti frequenti gruppi laterali metilici od etilici, si abbassa col crescere del peso molecolare nei composti contenenti frequenti gruppi laterali di maggiori dimensioni.

Già in precedenti lavori relativi a sostanze a basso peso molecolare si era osservata una dipendenza della compressibilità adiabatica dalla forma della molecola.

La velocità di propagazione u degli ultrasuoni in un liquido è legata alla compressibilità adiabatica β e alla densità ρ dalla nota formula

$$u = \sqrt{\frac{1}{\rho\beta}}$$

La compressibilità adiabatica, come ha dimostrato uno di noi ⁽²⁾ per diverse serie di isomeri liquidi a basso peso molecolare, può essere messa

⁽¹⁾ G. NATTA e M. BACCAREDDA, *J. Polymer Sci.*, **3** 829 (1948).

⁽²⁾ M. BACCAREDDA, *Ricerca Sci.*, **17**, 1108 (1947).

in relazione con la struttura della molecola, qualora si considerino gli isomeri stessi a temperature alle quali essi presentano la medesima densità. In tali condizioni, ad esempio, i nove eptani isomeri presentano compressibilità adiabatiche tanto maggiori quanto maggiormente ramificata è la molecola e vari isomeri etilenici risultano più compressibili nella forma *cis* che non nella forma *trans*.

Già altri Autori, come ad esempio Frenkel ⁽³⁾, in base a considerazioni differenti, avevano ammesso precedentemente che le molecole di un liquido non debbano essere considerate come assolutamente rigide, ma che si possa invece attribuire loro una compressibilità finita. Anche le variazioni della rifrazione molecolare osservate in alcuni gas, come l'anidride carbonica, alle alte pressioni, sono state interpretate da De Groot e Seldam ⁽⁴⁾ come l'effetto di una variazione del raggio della molecola in funzione della pressione. In base a tale ipotesi dovremmo ritenere che la struttura spaziale influisca sulla compressibilità.

Abbiamo ora esteso lo studio a numerose sostanze ad alto peso molecolare e siamo giunti a stabilire una più evidente dipendenza tra velocità di propagazione degli ultrasuoni e forma della molecola, confrontando le velocità sperimentali con quelle che si possono prevedere teoricamente con le formule empiriche note e verificate con buona approssimazione per composti a basso peso molecolare.

Come vedremo in seguito abbiamo definito come fattore di forma il rapporto tra velocità sperimentale e velocità calcolata, perchè il valore di tale rapporto è risultato essere in relazione con la forma della molecola.

Esaminiamo come si è giunti alla definizione di questo fattore di forma.

Secondo Rama Rao ⁽⁵⁾, la velocità di propagazione degli ultrasuoni in un liquido non associato è calcolabile in base alla natura degli atomi che compongono la molecola, mediante la relazione empirica da lui stabilita tra la radice cubica della stessa velocità *u* ed il volume molecolare:

$$\sqrt[3]{u} \frac{M}{\rho} = R = \sum m R_i$$

(*M*=peso molecolare; *ρ*=densità). *R* risulta indipendente dalla temperatura per ogni liquido non associato e appare una costante additiva. Essa può essere infatti calcolata come somma di costanti parziali *R_i* ciascuna relativa ad ogni atomo contenuto *m_i* volte nella molecola, o meglio venir riferita ai diversi legami di valenza che compongono la molecola. Ricavando così il valore di *R*, si può calcolare il valore di *u* ad

⁽³⁾ Kinetic theory of liquids, pag. 125, Clarendon Press, Oxford (1946).

⁽⁴⁾ Physica, 13, 47 (1947); Chem. Abstracts., 41, 6095 (1947).

⁽⁵⁾ J. Chem. Physics, 9, 682 (1941).

una qualsiasi temperatura con l'equazione scritta sopra, introducendo per ρ il valore della densità alla medesima temperatura.

Una rigorosa validità della legge di additività supposta da Rama Rao per i valori delle costanti R , in base ai valori delle R_i parziali relative ai singoli atomi componenti la molecola sarebbe ovviamente incompatibile con la dipendenza, già da noi dimostrata, della velocità di propagazione degli ultrasuoni dalla struttura della molecola nelle diverse serie di isomeri: infatti in base alla formula di Rama Rao le velocità di propagazione nei diversi isomeri, alla medesima temperatura, dovrebbero risultare proporzionali alla terza potenza delle densità, il che non corrisponde alla realtà, come si può verificare se si considera, per esempio, il già citato caso degli eptani isomeri.

Lagemann e Corry ⁽⁶⁾ hanno proposto di calcolare le costanti R anziché come somma delle costanti relative ai singoli atomi, come somma dei valori corrispondenti ai diversi legami componenti la molecola, introducendo cioè il concetto di «velocità di legame».

Riportiamo i valori proposti da Lagemann e Corry per i legami che interessano i prodotti da noi esaminati:

C—H	95,2	O—H	99,0
C—C	4,25	C=C	129
C—O	34,5	C=O	186

Tale metodo di calcolo fornirebbe, secondo gli Autori, risultati che parrebbero in migliore accordo di quelli di Rama Rao con i dati sperimentali. Tuttavia anche tale metodo prescinde necessariamente dalla considerazione della influenza sulla velocità di propagazione dalla forma della molecola nel caso si considerino isomeri contenenti gli stessi legami chimici, come nel caso degli isomeri cis e trans.

Noi proponiamo pertanto di introdurre un *fattore di forma* definito per ogni composto liquido come rapporto tra la velocità di propagazione sperimentale ad una determinata temperatura e la velocità di propagazione calcolata, per la medesima temperatura, in base agli atomi o ai legami chimici componenti e in base alla relazione $u = \left(\frac{R\rho}{M} \right)^3$.

Il fattore di forma risulta indipendente dalla temperatura.

Le nostre misure di velocità di propagazione degli ultrasuoni sono state effettuate con il metodo di Hiedemann, che è applicabile soltanto a sostanze trasparenti ed allo stato liquido. Noi abbiamo applicato lo stesso metodo anche a sostanze che alla temperatura ordinaria sono solide. Nel caso che fondano a temperature inferiori ai 100° abbiamo effettuato le

(6) J. Chem. Physics, 10, 759 (1942).

misure, a diverse temperature, superiori a quella di fusione. Nel caso invece di sostanze difficilmente fusibili o eccessivamente viscosi anche ad alta temperatura (il coefficiente di assorbimento degli ultrasuoni è proporzionale al coefficiente di viscosità) abbiamo effettuato diverse misure su soluzioni a concentrazioni vicine a quella di saturazione ed a concentrazioni minori. Si è assunto in tal caso come valore della velocità di propagazione sperimentale quello che si ottiene estrapolando le velocità di propagazione di soluzioni di concentrazione crescente per una concentrazione di soluto del 100%, e introducendo, per il calcolo della velocità di propagazione con la formula di Rama Rao, il valore della densità allo stato ipotetico di liquido sopraffuso dedotto in modo analogo dai valori delle densità delle soluzioni.

Tali estrapolazioni possono condurre a valori sufficientemente approssimati, anche nel caso di solubilità limitate, solo nel caso che le soluzioni obbediscano con buona approssimazione alla legge della additività dei volumi specifici, ossia nel caso che si tratti di soluzioni ideali: in tal caso infatti, mentre la densità ρ_c della miscela risulta funzione lineare della concentrazione in volume c , la velocità di propagazione u_c , secondo quanto è stato da noi dimostrato (7) risulta data dalla formula

$$u_c = \frac{1}{\frac{c}{u_1} + \frac{1-c}{u_2}}$$

(u_1, u_2 = velocità di propagazione nei due componenti puri): oppure, volendo riferirsi alla concentrazione in peso x , dalla formula:

$$u_x = \frac{1}{\left(\frac{x}{u_1 \rho_1} + \frac{1-x}{u_2 \rho_2}\right) \rho_x}$$

(ρ_1, ρ_2 = densità dei due componenti puri allo stato liquido; u_x, ρ_x = rispettivamente velocità di propagazione e densità della miscela di concentrazione x).

L'una o l'altra delle due formule di cui sopra è risolvibile rispetto alla incognita u_1 (velocità di propagazione sperimentale nel solido considerato allo stato liquido sopraffuso) qualora siano noti i valori di tutti gli altri simboli in essa contenuti:

$$u_1 = \frac{c}{\frac{1}{u_c} - \frac{1-c}{u_2}} = \frac{x}{\left(\frac{1}{u_x \rho_x} - \frac{1-x}{u_2 \rho_2}\right) \rho_1}$$

(7) G. NATTA, M. BACCAREDDA, Rend. accad. Lincei, [8], 4, 360 (1948).

Il valore di $q_1 = \frac{\rho_0 - \rho_2(1-c)}{c}$ viene anche introdotto da noi nella formula di Rama Rao, per il calcolo della velocità di propagazione teorica, data da $u = \left(\frac{R}{M} q_1\right)^3$ in tutti quei casi nei quali non è stato possibile misurare direttamente la densità del polimero allo stato liquido. I valori delle densità dei prodotti così calcolati sono affetti da errori tanto maggiori quanto minore è la concentrazione del soluto e quanto maggiormente la soluzione si allontana dalla idealità.

Per quanto si riferisce alle sostanze a basso peso molecolare l'influenza della struttura molecolare sul fattore di forma appare dall'esame della seguente tabella, nella quale vengono riportate: le velocità di propagazione dei nove eptani isomeri, determinate a 20° C già fin dal 1929 da Freyer, Hubbard e Andrews ⁽⁸⁾; le velocità calcolate con la relazione di Rama Rao, in base ai valori delle «velocità di legame» di Lagemann e Corry; i fattori di forma da esse dedotti.

TABELLA I.

I d r o c a r b u r o	u sper. a 20°O (Freyer, Hubbard Andrews)	u calc. a 20°O (Rama Rao)	Fattore di forma
n.Eptano	1154 m. sec ⁻¹	1170 m. sec ⁻¹	0.985
2-Metilesano	1120 » »	1158 » »	0.965
3-Metilesano	1135 » »	1205 » »	0.940
3-Etilpentano	1169 » »	1260 » »	0.925
2,2-Dimetilpentano . . .	1080 » »	1123 » »	0.960
2,3-Dimetilpentano . . .	1148 » »	1238 » »	0.931
2,4-Dimetilpentano . . .	1083 » »	1143 » »	0.947
3,3-Dimetilpentano . . .	1129 » »	1234 » »	0.913
2,2,3-Trimetilbutano . .	1101 » »	1225 » »	0.900

Dall'esame della tabella risulta che il fattore di forma diminuisce col crescere della lunghezza e del numero delle ramificazioni e col crescere della simmetria della molecola.

Un esame approfondito di tali fatti per le sostanze a basso peso molecolare sarà oggetto di una prossima nota. Nel presente lavoro vogliamo riferire sui risultati finora ottenuti nella determinazione del fattore di forma nelle sostanze ad alto peso molecolare.

E' da notare in primo luogo come, ammessa la relazione di Rama Rao, la velocità di propagazione degli ultrasuoni per i termini di una serie polimero-omologa dovrebbe risultare proporzionale al cubo della densità e indipendente dal peso molecolare.

(⁸) J. Am. Chem. Soc., 51, 759 (1929).

Indicando infatti con n il grado di polimerizzazione, con m il peso della molecola base, e con r la relativa costante di Rama Rao, si ha, per gradi di polimerizzazione sufficientemente elevati, tali da ridurre l'influenza dei gruppi terminali:

$$M = n.m \quad R = n.r \quad u = \frac{R^3}{M^3} \rho^3 = \left(\frac{r}{m} \right)^3 \rho^3 = K\rho^3$$

Per pesi molecolari molto alti anche u tende ad un valore limite costante e lo stesso dovrebbe verificarsi per il valore della velocità di propagazione.

Di conseguenza anche il fattore di forma, come rapporto di due velocità di propagazione, deve tendere, per pesi molecolari sufficientemente elevati, ad un valore limite indipendente dal peso molecolare e quindi dipendente unicamente dalla forma delle molecole. I risultati sperimentali da noi finora ottenuti confermano tale deduzione, come si vedrà più avanti.

Il metodo proposto, nonostante la scarsa stabilità delle grosse molecole rispetto agli ultrasuoni messa in rilievo recentemente anche da Mark ⁽⁹⁾, può essere applicato nello studio di sostanze ad alto peso molecolare perchè si può praticamente evitare una apprezzabile depolimerizzazione con l'impiego di apparecchi di piccola potenza e con la riduzione del tempo necessario alla esecuzione della misura.

PARTE SPERIMENTALE

Esponiamo i risultati finora ottenuti dalla determinazione della velocità di propagazione degli ultrasuoni in varie serie di alti polimeri, sia allo stato fuso, che in soluzione e dal calcolo dei rispettivi fattori di forma.

La determinazione sperimentale della velocità di propagazione è stata eseguita con il metodo di Hiedemann e coll. ⁽¹⁰⁾, modificato da Giacomini, come è stato descritto in precedenti lavori ⁽¹¹⁾.

L'oscillatore ad alta frequenza (4 MHz) è stato progettato e costruito presso l'Istituto Nazionale di Elettroacustica del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Per i prodotti allo stato liquido esaminati a temperature diverse da quella ordinaria e per le soluzioni l'approssimazione della misura può ritenersi di ± 2 m.sec⁻¹; i valori delle velocità estrapolati per i soluti sono invece affetti da errore maggiore, soprattutto nei casi in cui si è dovuta effettuare la misura su soluzioni poco concentrate, o eccessivamente viscosi o poco trasparenti.

⁽⁹⁾ J. Acoustical Soc. America, 16, 183 (1945).

⁽¹⁰⁾ A. C. BACHE, E. HIEDEMANN, H. R. ASBACH, Z. Physik, 87, 734 (1934).

⁽¹¹⁾ M. BACCAREDDA, A. GIACOMINI, Rend. accad. Lincei [8], 1, 401 (1946).

Le velocità sperimentali sono state paragonate con quelle calcolate adottando i valori delle « velocità di legame » proposti da Lagemann e Corry; per i legami C—N e N—H non studiati da tali autori abbiamo eseguito determinazioni apposite su adatti composti.

Le densità delle soluzioni e dei prodotti fusi non troppo viscosi sono state determinate mediante bilancia di Westfal con cilindro termostato a $\pm 0,1$ C; le densità dei prodotti fortemente viscosi sono state determinate a mezzo di un volumenometro.

1) *Idrocarburi ad alto peso molecolare.* — Sono state esaminate in un primo tempo una paraffina comune a p. f. 60° C, una paraffina ottenuta con il procedimento Fischer-Tropsch a p. f. 90° C e del politene (polietilene) delle Imperial Chemical Industries.

I primi due prodotti sono stati esaminati allo stato fuso, il terzo è stato esaminato in soluzione di xilolo a caldo e in soluzione di paraffina a p. f. 60° C, pure a temperatura elevata.

Nella seguente tabella II sono riportate le velocità di propagazione degli ultrasuoni e le densità sperimentali a diverse temperature dei li-

TABELLA II.

S o s t a n z a	C°	$u_{\text{sper.}}$ m. sec ⁻¹	ρ gr. cm ⁻³	$u_{\text{calc.}}$ m. sec ⁻¹	$f = \frac{u_{\text{sper.}}}{u_{\text{calc.}}}$
Paraffina p.f.	$60^{\circ},0 \pm 0,1$	1293 ± 2	$0,781 \pm 0,001$	1278	1.01
	$70^{\circ},0$ »	1261 »	0.776 »	1250	1.01
	$95^{\circ},0$ »	1179 »	0.763 »	1193	0.99
	$99^{\circ},0$ »	1165 »	0.761 »	1179	0.99
Paraffina Fischer p.f. 90	$98^{\circ},0$ »	1224 ± 2	$0,764 \pm 0,001$	1196	1.01
	$100^{\circ},3$ »	1217 »	0.763 »	1190	1.01
Soluzioni di politene I.C.I.					
a) soluzione in xilolo a 5.52 % in peso . . .	$75^{\circ},0$ »	1129 »	$0,819 \pm 0,001$	—	—
	$80^{\circ},0$ »	1107 »	8.815 »	—	—
b) xilolo	$20^{\circ},0$ »	1340 ± 1	$0,865 \pm 0,0002$	—	—
	$75^{\circ},0$ »	1107 ± 2	$0,819 \pm 0,001$	—	—
	$80^{\circ},0$ »	1087 »	0.815 «	—	—
c) soluzione in paraffina p.f. 60° al 5,87 % in peso	$95^{\circ},0$ »	1189 »	$0,765 \pm 0,001$	—	—
	$99^{\circ},0$ »	1175 »	0.763 »	—	—
Politene I.C.I. in soluzione di xilolo in soluzione di paraffina	$75^{\circ},0$ »	1480 ± 25	$0,819 \pm 0,010 (*)$	1472	1.00
	$80^{\circ},0$ »	1450 »	0.815 » (*)	1750	1.00
	$95^{\circ},0$ »	1420 ± 25	$0,804 \pm 0,010 (*)$	1395	1.02
	$99^{\circ},0$ »	1380 »	0.800 » (*)	1372	1.01

(*) Valori della densità allo stato soprafuso calcolati dalle densità delle soluzioni in xilolo supposte ideali.

quidi esaminati, nonchè le velocità di propagazione che si calcolano per il politene allo stato soprafuso estrapolando i valori delle soluzioni in xilolo o in paraffina, nell'ipotesi che esse siano ideali. Le densità delle soluzioni di politene in xilolo risultano eguali a quelle del solvente puro, il che dimostra che, alle temperature alle quali si è sperimentato, il politene disciolto presenta praticamente la stessa densità del solvente.

TABELLA III.

S o s t a n z a	Co	$u_{\text{sper.}}$ m. sec ⁻¹	ρ gr. cm ⁻³	$u_{\text{calc.}}$ m. sec ⁻¹	$f = \frac{u_{\text{sper.}}}{u_{\text{calc.}}}$
Triisobutilene	20°,0 ± .1	1237 ± 1	0.759 ± 0.001	1360	0.91
Poliisobutilene p.m. 3.000	65°,0 »	1350 ± 2	0.860 »	1700	0.80
	75°,0 »	1315 »	0.855 »	1670	0.79
Soluzione di poliisobutilene p.m. 6.000 in eptano n. al 10.80% in peso	20°,0 »	1173 ± »	0.704 »	—	—
Eptano normale	20°,0 »	1153 ± 1	0.6834 ± 0.0002	1170	0.985
Poliisobutilene p.m. 6000	20°,0 »	1460 ± 10	0.884 ± 0.002	1853	0.79
Soluzione di poliisobutilene p.m. 15.000 in eptano al 14.0% in peso	20°,0 »	1180 ± 2	0.709 ± 0.001	—	—
Poliisobutilene p.m. 15.000	20°,0 »	1485 ± 10	0.892 ± 0.002	1900	0.79
Soluzione di poliisobutilene p.m. 200.000 in eptano al 5.10% in peso	20°,0 »	1171 ± 2	0.693 ± 0.001	—	—
Poliisobutilene p.m. 200.000	20°,0 »	1848 ± 25	0.953 ± 0.010(*)	2318	0.80
Soluzione di gomma butile in cicloesano al 5.57% in peso	20°,0 »	1286 ± 2	0.784 ± 0.001	—	—
Cicloesano	20°,0 »	1281 ± 1	0.777 ± 0.0002	1259	1.01
Gomma butile	20°,0 »	1395 ± 10	0.930 ± 0.005(*)	2152	0.65
Polialfabutilene	45°,0 ± 0.1	1320 ± 2	0.842 ± 0.001	1620	0.82
	50°,0 »	1306 »	0.840 »	1600	0.82
	55°,0 »	1291 »	0.837 »	1575	0.82
Copolimero 79% alfabutilene 21% butadiene	80°,0 »	1238 »	0.846 »	1630	0.76
Soluzione di polistirolo in stirolo al 6,50% in peso	20°,0 »	1364 ± 2	0.898 »	—	—
Stirolo monomero	20°,0 »	1354 ± 1	0.887 »	1360	1.00
Soluzione di polistirolo in benzolo al 19,88% in peso	20°,0 »	1346 ± 2	0.913 »	—	—
Benzolo	20°,0 »	1323 ± 1	0.879 »	1310	1.01
	30°,0 »	1275 »	0.869 »	1265	1,01
Polistirolo in soluzione di stirolo	20°,0 »	1524 ± 25	1.093 ± 0.020(*)	1832	0.83
Polistirolo in sol. benzolo	20°,0 »	1470 ± 10	1.083 ± 0.005(*)	1790	0.82

(*) Valori della densità allo stato soprafuso calcolati dalle soluzioni supposte ideali.

Nella stessa tabella sono pure riportate, per i tre prodotti esaminati, le velocità di propagazione che si calcolano nel modo descritto in base alla formula di Rama Rao e i relativi fattori di forma $f = \frac{u_{\text{per.}}}{u_{\text{cale.}}}$

Questi ultimi risultano, per tutti e tre i prodotti esaminati, assai vicini all'unità e, come si era previsto, non variano sensibilmente al variare della temperatura.

E' stata successivamente esaminata, oltre ad un triisobutilene da noi preparato, una serie di poliisobutileni (oppanoli B della I. G. Farbenindustrie) di peso molecolare differente (3.000, 6.000, 15.000 e 200.000), un campione di gomma butile (isobutilene copolimerizzato con 1-2% di isoprene), un polimero dell'alfabutilene preparato nel nostro Laboratorio ed un copolimero ottenuto da una miscela di 79% di alfabutilene e 21% di butadiene per azione del cloruro di alluminio. I risultati relativi sono riportati nella tabella III.

Di tali prodotti hanno potuto essere esaminati direttamente a temperatura più o meno elevata il primo e i due ultimi: i poliisobutileni a più elevato grado di polimerizzazione sono stati esaminati in soluzione di eptano normale a 20° C, la gomma butile è stata esaminata in soluzione di cicloesano.

Per i poliisobutileni i fattori di forma risultano praticamente indipendenti dal peso molecolare, ed eguali a 0,80; per la gomma butile disciolta in cicloesano il fattore di forma risulta di 0,65. Il polimero dell'alfabutilene ha mostrato un fattore di forma di 0,82, il copolimero con il butadiene un fattore di forma più basso (0,76).

Nella stessa tabella III sono pure riportati i dati relativi a soluzioni di un polistirolo, ottenuto per polimerizzazione spontanea del monomero a temperatura ordinaria, in stirolo e in benzolo e il relativo fattore di forma che si calcola in 0,82-0,83.

Sono stati inoltre esaminati dei campioni di caucciù naturale e trattato al mescolatore, un campione di Buna 32 e un altro campione della stessa idrogenato a fondo nel nostro Laboratorio. Tutti i prodotti sono stati esaminati in soluzione di eptano normale a 20° C, salvo il caucciù naturale che è stato esaminato in soluzione di paraffina a p. f. 60° C a temperatura elevata. I risultati sono riportati nella seguente tabella IV.

Il valore del fattore di forma risulta di 0,89-0,90, per il caucciù naturale di 0,80 nel caucciù trattato per 10' nel mescolatore, di 0,82-0,84 tanto per la buna 32 che per la stessa dopo idrogenazione.

Interessante risulta il confronto tra i fattori di forma degli idrocarburi ad alto peso molecolare con quelli di idrocarburi di analoga costituzione a basso peso molecolare.

TABELLA IV.

Sostanza	C°	$\eta_{\text{sper.}}$ m. sec ⁻¹	ρ gr. cm ⁻³	$\eta_{\text{calc.}}$ m. sec ⁻¹	$f = \frac{\eta_{\text{sper.}}}{\eta_{\text{calc.}}}$
Soluzione di caucciù naturale in paraffina p.f. 60° (v. tab. II) al 7.43% in peso	70°,0 $\pm$ 0.1	1273 $\pm$ 2	0.783 $\pm$ 0.001	—	—
	75°,0 »	1256 »	0.780 »	—	—
Caucciù naturale . . .	70°,0 »	1465 $\pm$ 20	0.880 $\pm$ 0.010 (*)	1635	0.90
	75°,0 »	1435 »	0.876 » (*)	1610	0.89
Soluzione di caucciù trattato al mescolatore per 10' in eptano (v. tab. III) al 6.64% in peso . .	20°,0 »	1166 $\pm$ 2	0.696 $\pm$ 0.001	—	—
Caucciù trattato al mescolatore per 10'	20°,0 »	1387 $\pm$ 20	0.904 $\pm$ 0.010 (*)	1730	0,80
Soluzione di Buna 32 in eptano al 11.45% in peso	20°,0 »	1170 $\pm$ 2	0.708 $\pm$ 0.001	—	—
Buna 32	20°,0 »	1435 $\pm$ 10	0,906 $\pm$ 0.002(**)	1710	0.84
Soluzione di Buna 32 idrogenata in eptano al 20.60% in peso . . .	20°,0 »	1200 $\pm$ 2	0.717 $\pm$ 0.001 (*)	—	—
Buna 32 idrogenata . .	20°,0 »	1530 $\pm$ 10	0.885 $\pm$ 0.002(**)	1870	0.82

(*) Valori della densità allo stato soprafuso calcolati dalla densità delle soluzioni supposte ideali.

(**) Valori calcolati per estrapolazione da determinazioni eseguite a temperature più elevate.

A tale scopo nella tabella v sono riportati, sia per i composti a basso peso molecolare che per quelli ad alto peso molecolare da noi considerati, i fattori di forma in relazione al rapporto ψ tra il numero di ramificazioni e il numero di atomi della catena principale.

TABELLA V.

Idrocarburi a basso peso molecolare				Idrocarburi ad alto peso molecolare			
Sostanza	ψ	Tipo di ramificazione	f	Sostanza	ψ	Tipo di ramificazione	f
Eptano normale . .	0	—	0.985	Paraffine normali e politene	0	—	1.00
Metilesani (2- e 3-)	0.167	CH ₃	0.952	Caucciù naturale . .	0.25	CH ₃	0.90
Etilpentano	0.2	C ₂ H ₅	0.925	Polialfabutileni . .	0.5	C ₂ H ₅	0.82
Dimetilpentani (2,2-; 2,3-; 2,4-; 3,3-)	0.4	CH ₃	0.937	Polistiroli	0.5	C ₆ H ₅	0.82
Trimetilbutano . .	0.75	CH ₃	0.900	Poliisobutileni . .	1	CH ₃	0.80

Dall'esame di tale tabella risulta che nei prodotti ad alto peso molecolare, come in quelli a basso peso molecolare, il fattore di forma è tanto

più basso quanto più frequenti e più profonde sono le ramificazioni e risulta pure che nei prodotti ad alto peso molecolare l'influenza delle ramificazioni della molecola è assai più sensibile che non nei prodotti a basso peso molecolare.

L'effetto delle ramificazioni della molecola sul fattore di forma risulta anche da varie altre considerazioni che possono farsi sui risultati riportati nelle precedenti tabelle. Così il più basso valore di f (0,76) presentato dal copolimero ottenuto da una miscela di 79 p. di alfabutilene e 21 di butadiene, sia nei confronti del polimero dell'alfabutilene (tab. III), sia nei confronti della Buna (tab. IV), si spiega con la formazione di ponti e il conseguente aumento del grado di ramificazione della molecola. E' pure da notarsi che questo effetto risulta anche più sensibile nella gomma butile (copolimero dell'isobutilene con 1-2% di isoprene) che presenta un fattore di forma di 0,65 (tab. III).

Il più basso fattore di forma del caucciù trattato per 10' al mescolatore (0,80) in confronto di quello (0,90) del caucciù naturale (tab. IV), può essere spiegato in base alla ipotesi avanzata da Staudinger ⁽¹²⁾ secondo la quale nel trattamento al mescolatore si produrrebbe, oltre che una depolimerizzazione, anche una modificazione della forma delle molecole verso una maggiore ramificazione per formazione di ponti di ossigeno.

Dalla stessa tabella IV risulta pure una ulteriore conferma che la polimerizzazione del butadiene nella Buna non avviene, almeno prevalentemente, in posizione 1-4; difatti i valori di f della Buna e nel prodotto che si ottiene per idrogenazione della stessa risultano eguali a 0,82-0,84 ossia eguali al fattore di forma che si osserva nei polimeri dell'alfabutilene e poco diversi da quelli dei poliisobutileni; tale polimerizzazione deve pertanto avvenire, almeno prevalentemente, o in posizione 1-2 o in posizione 2-3. Ciò concorda anche con i recenti risultati di Homson e Halverson ⁽¹³⁾ dedotti dall'esame roentgenografico di campioni di Buna stirati a bassa temperatura.

2) *Polivinilesteri e Polivinileteri*. — Allo scopo di esaminare catene con ramificazioni più profonde ed eventualmente a loro volta ramificate, abbiamo esaminato un campione di poliacrilato di metile, un campione di polimetilacrilato di metile ed un campione di polivinilisobutiletere (oppa-nolo C della I. G. Farbenindustrie). I prodotti indicati sono stati esaminati in soluzione rispettivamente di cloruro di metilene, di benzolo e di solfuro di carbonio a temperatura ordinaria. I risultati sono raccolti nella seguente tabella VI, nella quale sono riportati anche i dati relativi al metilacrilato di metile monomero.

⁽¹²⁾ Die Hochmolekularen organischen Verbindungen, pag. 442, J. Springer, Berlin (1932).

⁽¹³⁾ J. Am. Chem. Soc., 70, 779 (1948).

Risulta che il fattore di forma, poco diverso dall'unità nei monomeri, assume il valore di 0,89 nel poliacrilato di metile e di 0,63 nel polimetilacrilato di metile, la cui molecola presenta due ramificazioni ogni due atomi di carbonio della catena principale; pure basso (0,78) risulta il fattore di forma nel polivinilisobutiletere che presenta, ogni due atomi di carbonio della catena principale, una ramificazione a sua volta ramificata.

TABELLA VI.

S o s t a n z a	C°	$u_{\text{sper.}}$ m. sec ⁻¹	ρ gr. cm ⁻³	$u_{\text{calc.}}$ m. sec ⁻¹	$f = \frac{u_{\text{sper.}}}{u_{\text{calc.}}}$
Soluzione di poliacrilato di metile in cloruro di metilene al 5.20 % in peso	30°,0 ± 0.1	1058 ± 2	1.305 ± 0.001	—	—
Cloruro di metilene	30°,0 »	1050 »	1.312 ± 0.001	—	—
Poliacrilato di metile	20°,0 »	1257 ± 20	1.150 ± 0.010 (*)	1408	0.89
Metilacrilato di metile monomero	30°,0 »	1175 ± 2	0.929 ± 0.001	1227	0.96
	40°,0 »	1132 »	0.918 »	1184	0.96
Soluzione di polimetilacrilato di metile in acetone al 5.13 % in peso	20°,0 »	1197 ± 2	0.820 ± 0.001	—	—
Acetone	20°,0 »	1192 ± 1	0.7927 ± 0.0002	1158	1.03
Polimetilacrilato di metile	20°,0 »	1265 ± 20	1.220 ± 0.010 (*)	2008	0.63
Soluzione di polivinilisobutiletere in solfuro di carbonio al 4.01 % in peso	20°,0 ± 0.1	1157 ± 2	1.246 ± 0.001	—	—
Solfuro di carbonio	20°,0 »	1157 ± 1	1.264 ± 0.001	—	—
Polivinilisobutiletere	20°,0 »	1160 ± 20	0.925 ± 0.010 (*)	1470	0.78

(*) Dati dedotti dalle soluzioni supposte ideali.

3) *Polioossimetileni, polietilenossidi e poliammidi*. — Sono stati infine esaminati un polioossimetilene ottenuto per polimerizzazione spontanea a temperatura ordinaria di soluzioni acquose concentrate di formaldeide esenti da metanolo, un polietilenossido ottenuto pure per polimerizzazione spontanea del monomero a temperatura ordinaria e un campione di Nylon 6-6. I primi prodotti sono stati esaminati in soluzione di glicol etilenico, il terzo in soluzione di acido formico.

E' stato inoltre esaminato allo stato fuso un campione di caprolattame, gentilmente fornitoci dal Prof. Quilico, allo scopo di eseguire il calcolo del fattore di forma per il Nylon, dato che il valore del contributo dei legami C—N ed N—H alla costante R di Rama Rao non è stato calcolato da Lagemann e Corry (loc. cit.).

TABELLA VII.

Sostanza	C°	$u_{\text{sper.}}$ m. sec ⁻¹	ρ gr. cm ⁻³	$u_{\text{calc.}}$ m. sec ⁻¹	$f = \frac{u_{\text{sper}}}{u_{\text{calc.}}}$
Soluzione di polietilenossido in glicol etilenico al 11.18 % in peso . .	40° 0 ± 0.1	1614 ± 2	1.102 ± 0.001	—	—
	50° 0 »	1590 »	1.094 »	—	—
Glicol etilenico	20° 0 »	1667 »	1.112 »	1602	1.04
	40° 0 »	1619 »	1.099 »	1545	1.05
	50° 0 »	1594 »	1.092 »	1497	1.06
Polietilenossido	40° 0 »	1565 ± 10	1.117 ± 0.005(*)	1534	1.02
	50° 0 »	1560 »	1.110 » (*)	1502	1.04
Soluzione di Nylon 6-6 in acido formico al 6.66 % in peso	30° 0 »	1379 ± 2	1.168 ± 0.001	—	—
	30° 0 »	1355 ± 2	1.175 ± 0.001	—	—
Acido formico (≈ 80 %) . .	30° 0 »	1710 ± 20	1.085 ± 0.010(*)	1735	1.00
Nylon 6-6	30° 0 »				

(*) Dati calcolati dalle soluzioni supposte ideali.

Alla temperatura di 70° per il caprolattame fuso è risultato $u=1450$ e $\rho=1.022$; a 80° $u=1418$ e $\rho=1.017$. Dal valore medio di $R = \frac{\sqrt[3]{u}}{\rho}$ M calcolato da tali dati (1250) e dalla sommatoria degli R relativi ai rimanenti legami componenti la molecola del caprolattame (1159) calcolata in base ai valori di L. e C. si ricava come differenza il valore di 91, corrispondente a 2 legami C—N e ad un legame N—H.

Per il polietilenossido e per il Nylon 6-6 risultano dei fattori di forma vicini all'unità, pure in accordo con l'assenza di ramificazioni nelle loro molecole.

TABELLA VIII.

Esteri ed eteri a basso peso molecolare				Poliesteri e polieteri			
Sostanza	ϕ	Tipo di ramificazione	f	Sostanza	ϕ	Tipo di ramificazione	f
Etere etilico . .	0	—	1.02	Polietilenossido.	0	—	1.03
Acetato di metile	0	—	1.02				
Propionato di metile	0	—	0.98	Poliacrilato di metile	0.5	CO—O—CH ₃	0.89
Acetato di isobutile	0.167	CH ₃	0.98	Poliivinilisobutil etere. . . .	0.5	O—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	0.78
Isobutirrato di metile	0.167	CH ₃	0.97				
Metacrilato metile monomero	0.2	CH ₃	0.96	Polimetilacrilato di metile .	1	CH ₃ CO—O—CH ₃	0.63

Non riportiamo i risultati ottenuti per le soluzioni del polioossimetilene in glicole, dai quali risulterebbe pure per il polioossimetilene un fattore di forma superiore all'unità, perchè le viscosità delle soluzioni non risultano regolari e temiamo che possa essere avvenuta una reazione tra solvente e soluto con eventuale formazione di acetali.

Nella tabella VIII che è stata compilata con gli stessi criteri impiegati per la precedente tabella V, i dati esposti nelle tabelle VI e VII sono confrontati con i fattori di forma di prodotti di analoga costituzione a basso peso molecolare (*).

Anche in questi casi, mentre per i prodotti a basso peso molecolare il fattore di forma, pur accennando ad una lieve dipendenza dalle ramificazioni della molecola, non si scosta più di qualche per cento dall'unità, invece per i prodotti ad alto peso molecolare si hanno valori di f più bassi per i composti ramificati. Il confronto di questi valori tra di loro e con quelli riportati nella precedente tabella V conferma la dipendenza del fattore di forma degli alti polimeri dalla frequenza delle ramificazioni, dalla loro lunghezza ed, infine, dalle ramificazioni secondarie.

In conclusione i risultati delle determinazioni della velocità ultrasonorica in sostanze ad alto peso molecolare, introducendo il concetto del fattore di forma, definito come rapporto tra la velocità sperimentale e quella calcolata, permettono di fare importanti deduzioni sul grado di ramificazione delle molecole degli alti polimeri. Si ritiene pertanto che tale metodo possa avere applicazioni, accanto agli altri metodi finora noti, nello studio dei prodotti naturali ed artificiali ad alto peso molecolare.

RIASSUNTO.

Viene determinata la velocità di propagazione degli ultrasuoni in numerose sostanze ad alto peso molecolare. Per le sostanze non fusibili a temperatura inferiore a 100° tale velocità è stata determinata per estrapolazione da soluzioni considerate ideali.

Per le macromolecole lineari non ramificate la velocità ultrasonora risulta praticamente eguale, entro i limiti di errore sperimentale, a quella calcolabile con la formula di Rama Rao ed in base ai valori additivi della velocità di legame di Lagemann e Corry.

Per le molecole che presentano frequenti ramificazioni la velocità risulta più bassa di quella calcolata; mentre per i composti a basso peso

(*) Sono stati determinati a $20,0 \pm 0,1$ i seguenti valori: acetato di metile $u = 1189 \pm 1$ m.sec⁻¹ $\rho = 0,937 \pm 0,001$ gr.cm⁻³; propionato di metile $u = 1173 \pm 1$ $\rho = 0,909$; acetato di isobutile $u = 1178$ $\rho = 0,870$; isobutirrato di metile $u = 1163$ $\rho = 0,890$; per l'etere etilico sono stati assunti i valori di Freyer, Hubbard e Andrews riportati in « Hiedemann: Ultraschallforschung » pag. 227, W. de Gruyter - Berlino 1939.

molecolare tale scostamento è relativamente piccolo (minore del 10%), esso assume valori elevati (sino quasi al 40%) per le macromolecole.

Viene definito come fattore di forma il rapporto tra la velocità sperimentale e la velocità calcolata con la formula di Rama Rao. Tale fattore di forma risulta eguale ad 1 per i polimeri non ramificati o pochissimo ramificati quali le paraffine, i politeni, il Nylon, i polietilenossidi ed i poliossimetileni, si abbassa a $0.89 \div 0.90$ per il caucciù naturale, a $0.82 \div 0.84$ per la Buna e per la Buna idrogenata, per i polialfabutileni, per i polistiroli, a $0.79 \div 0.80$ per i poliisobutileni, a 0.89 per i poliacrilati di metile, a 0.78 per i polivinilisobutileteri, a 0.65 per la gomma butile, a 0.63 per i polimetilacrilati di metile.

Il fattore di forma risente quindi della frequenza e della lunghezza delle ramificazioni e delle eventuali ramificazioni secondarie.

Milano. — Istituto di Chimica industriale del Politecnico - Centro di Studio per la Chimica Industriale del C. N. R. 14 marzo 1949.
