180

184

Estratto dalla Rivista LA CHIMICA E L'INDUSTRIA
Anno XXXII, Luglio 1950 - pag. 334

GIULIO NATTA: Sullo stato solido degli alti polimeri.

Commento sul Convegno di Marburg 16-17 maggio 1950

Nei due giorni precedenti il Congresso della Deutsche Bunsen Gesellschaft si è svolto a Marburg nella Germania Occidentale un colloquio sullo stato solido degli alti polimeri, al quale hanno partecipato 12 relatori invitati ufficialmente oltre ad un numeroso gruppo di studiosi e di tecnici dell'industria.

L'argomento presenta un notevole interesse tecnico e scientifico perchè gli alti polimeri possiedono allo stato solido proprietà meccaniche, dielettriche, elastiche ecc., ben diverse dai comuni solidi cristallini e molti di essi, proprio negli intervalli di temperatura che corrispondono alle loro maggiori applicazioni pratiche, si comportano come se fossero in uno stato fisico intermedio tra quello solido e quello liquido.

Prima di riferire sugli argomenti del convegno, che possono interessare i chimici, desidero accennare brevemente alla sua organizzazione dovuta al prof. MUELLER dell'Università di Marburg, che ha raccolto i fondi occorrenti dall'industria chimica germanica.

I relatori avevano inviato, circa un mese prima della data del Convegno, le loro relazioni, che sono state pubblicate sotto forma di bozze distribuite ai partecipanti alcuni giorni prima del suo inizio.

Le conferenze tenute durante il Convegno sono state brevissime, di 10-15 minuti e rappresentavano soltanto un riassunto delle estese relazioni.

Dopo ogni conferenza dei singoli relatori era stata destinata circa 1 ora alle discussioni, alle quali i singoli partecipanti erano in parte preparati avendo ricevuto in precedenza copia dei manoscritti. In pratica le di-

scussioni hanno richiesto un tempo superiore al previsto e si sono protratte la sera sino a tarda ora.

Degna di nota è stata la partecipazione di numerosi tecnici dell'industria germanica ed inglese che hanno contribuito alla discussione presentando una notevole mole di dati sperimentali e dimostrando preparazione e conoscenze specifiche notevoli.

La brevità delle esposizioni riassuntive dei relatori e la maggiore importanza data alle discussioni, che erano ogni volta presiedute da una persona competente diversa dal relatore, hanno dato al convegno una vivacità ed un interesse ben maggiore dei comuni congressi.

Ritengo che questo sistema, che del resto non è nuovo, sia da tenere presente nell'organizzazione di convegni o di congressi anche per il nostro Paese.

Riassumo ora brevemente per gruppi di argomenti le relazioni presentate, che sono state lo spunto delle discussioni, limitandomi alle parti di maggiore interesse per i chimici e tralasciando la parte fisico-matematica che è stata notevole, ma che richiederebbe più spazio per essere esposta in modo comprensibile.

Stato cristallino ed orientato.

O. Kratky di Graz e P. H. Hermans di Utrecht, hanno riferito *sulla grandezza e forma del campo cristallino e sulle parti cristalline negli alti polimeri.*

La presenza di una parte cristallina rilevabile non solo roentgenograficamente, ma anche con altre misure fisiche, è caratteristica per un notevole numero di alti polimeri naturali (cellulosa, gomma, guttaperca) e per molte materie plastiche artificiali (nylon, politeni, ecc.). Caratteristico degli alti polimeri è il fatto che la cristallizzazione non è mai totale (normalmente dal 20 al 35% nel raion) arriva al 50% per il fortisan, al 52% per un particolare tipo di viscosa della Dupont, sino ad un massimo del 70% in certe cellulose native (ramie e canapa), varia con il tempo per la gomma naturale (da zero per i campioni freschi, al 28% dopo 10 anni ed al 35% dopo 30 anni per il «smooked sheet»); per la gomma «crêpe» raggiunge un massimo del 48%, per la guttaperca il 55-60%. La gomma vulcanizzata presenta alla temperatura ambiente, ma soltanto allo stato stirato, una cristallizzazione che può superare il 40%. Per il politene la parte cristallina varia con continuità con la temperatura dal 8-10% a 115° sino al 55% a 18°, per

il nylon si aggira sul 50-60% ma può arrivare al 70%. La cellulosa dei batteri presenta il 40% di parte cristallina, quella del legno il 55-65%, la viscosa macinata a secco solo l'8% ma dopo successivo riscaldamento in acqua ritorna al 40%. A differenza del caucciù la parte cristallina non varia per la cellulosa con lo stiramento.

Sebbene la distinzione tra parte cristallina e parte amorfa sia soltanto approssimata e vi possano essere diversi gradi di struttura ordinata anche per la parte amorfa, cionondimeno HERMANS ha sviluppato un metodo quantitativo di dosaggio basato sulla misura dell'annerimento diffuso dei fotogrammi coi raggi X. Tale metodo, operando nel vuoto o introducendo una correzione per la dispersione prodotta dall'aria, fornisce una esattezza del 2% circa, confermata da altre determinazioni ad es. da quella della densità, del calore di dissoluzione ecc. che sono maggiori per le parti cristalline.

La misura della densità è però meno precisa, perchè essa può variare sino al 10% a seconda della lavorazione.

La discussione dopo la conferenza si è rivolta in parte sulla esattezza di metodi e sulle dimensioni e forma dei cristalli, sulla esistenza di laminette cristalline e sul loro orientamento.

W. KAST di Kreefeld ha riferito sullo *stato orientato*.

Con riferimento agli studi di O. KRATKY, KAST ha seguito il concetto di distinguere l'orientamento, che si verifica nelle fibre artificiali e naturali, in qualità e quantità.

Nelle fibre si deve generalmente considerare la presenza di cristalliti o di micelle. L'analisi coi raggi X fornisce naturalmente in prima linea dei dati sull'orientamento dei cristalliti. Questi non sono tra di loro indipendenti, ma collegati attraverso catene di molecole che appartengono alla parte non cristallina che è sempre notevole. Una stessa molecola lunga filiforme può appartenere contemporaneamente per tratti diversi della sua lunghezza a zone amorfe e ad uno o più cristalliti. L'orientamento relativo delle micelle avviene attraverso una deformazione delle maglie della struttura complessiva per opera di forze esterne. Entrano in gioco diversi tipi di forze, quelle dovute alle valenze principali dentro la catena e quelle dovute alle valenze secondarie tra le catene. Le fibre cellulosiche si differenziano da quelle di certe fibre artificiali (nylon, perlon, ecc.) per quanto riguarda i piani di impalcatura e quelli di sfaldatura delle micelle e le forze che li legano, tra le quali presentano particolare importanza i legami idrogeno. Nella cellulosa gli anelli glucosici sono posti normalmente ai piani di sfaldatura, cosicchè le molecole in questi piani sono tenute insieme solo dalle forze di dispersione tra gli anelli. Questi piani di impalcatura e di sfaldatura sono quelli che limitano prefe-

renzialmente i cristalliti. Essi partecipano durante lo stiramento al processo di orientamento, sia per rotazione dei piani verso la direzione di stiro (cellulosa) sia per slittamento dei piani di impalcatura lungo tale direzione (perlon).

Oltre all'orientamento «di quantità» dovuto all'avvicinamento dell'asse dei cristalliti a quello del filo (orientamento assiale) viene considerato un orientamento «di qualità» dovuto alla distribuzione delle normali alle facce delle laminette rispetto all'asse delle fibre.

Vengono perciò considerati due tipi di orientamento e dal modo con cui essi sono combinati risulta la enorme varietà degli stati orientati e delle proprietà fisiche e meccaniche che da essi dipendono.

Un caso limite, nel quale prevale l'orientamento «di qualità» rispetto a quello «di quantità» si ha nell'orientamento uniplanare ad es. nei fogli laminati. Una determinazione quantitativa dei due tipi di orientamento viene fatta con l'esame dei fotogrammi roentgenografici dalle misure della semilarghezza delle macchie di interferenza nelle direzioni equatoriale e meridiana.

H. A. Stuart di Hannover ha poi riferito *sullo stato orientato e sulle relazioni tra anisotropia ottica, orientamento e parti cristalline.*

Lo studio dello stato orientato presenta interesse per la sua influenza sulle proprietà meccaniche delle materie plastiche e sulle anisotropie meccaniche, ottiche ecc. Non sempre l'orientamento è determinabile in base alla parte cristallina rilevabile coi raggi X, perchè molte molecole lineari (ad es. cloruro di vinile, polistiroli ecc.), che non presentano un motivo fondamentale ripetentesi ordinatamente, il così detto periodo d'identità, non appaiono cristallini anche se sono orientati.

A differenza dalle sostanze a basso peso molecolare, le parti cristalline negli alti polimeri non formano delle fasi distinte, ma si ha un passaggio graduale tra stato amorfo e cristallino. Anche per stiramento la cristallizzazione è sempre parziale e come si è già accennato non raggiunge mai l'80%.

Vi sono proprietà, come la doppia rifrazione e l'assorbimento infrarosso, che permettono di riconoscere lo stato orientato anche in alti polimeri non cristallini ai raggi X. Il cloruro di polivinile stirato presenta una anisotropia ottica ed una particolare anisotropia magnetica che varia di senso impiegando certi solventi piuttosto che altri.

Le anisotropie, ad es. quella ottica, sono certamente molto meno marcate per gli alti polimeri non cristallizzabili che in quelli cristallizzabili, come si rileva ad es. nella gomma sintetica G.R.S., che allo stato stirato presenta delle catene orien-

tate, nella direzione dello stiramento, però meno perfettamente orientate che una gomma naturale stirata.

Vennero teoricamente sviluppate le relazioni quantitative tra allungamento, variazione di densità e doppia rifrazione che sono verificate particolarmente bene per polimeri non perfettamente lineari che contengono dei legami a ponte con valenze principali (gomma vulcanizzata e certi polistiroli contenenti divinilbenzolo). Il problema è spesso complicato per il diverso comportamento rispetto alla doppia rifrazione delle parti amorfe orientate e di quelle cristalline. Diverso è poi il comportamento di certi polimeri naturali rispetto a quelli artificiali. Nei casi, come per la cellulosa, nei quali si hanno dei campi cristallini a forma di laminette, si ha per piccoli stiramenti un orientamento delle laminette e per forti stiramenti uno scorrimento delle singole molecole nell'interno delle singole laminette. Per i poliuretani il fatto più interessante è il forte ulteriore aumento di doppia rifrazione che si ha per ricottura su campioni debolmente stirati e che non si accresce che molto poco per ulteriore forte stiramento. Ciò farebbe supporre che nel caso particolare del poliuretano il fattore di anisotropia ottica sia circa lo stesso per parti amorfe orientate e per parti cristalline.

Particolarmente interessante appare la misura della doppia rifrazione con luce infrarossa polarizzata per lo studio dell'orientamento della catena nelle parti amorfe, ma gli studi in questo campo sono tuttora limitati.

Dispersione della luce.

La relazione di A. PETERLIN di Lubiana *sulla dispersione della luce sui corpi solidi* è stata puramente teorica, data la deficenza di attrezzature per ricerche sperimentali del suo Istituto. Mancando di dati sperimentali comparativi la relazione non ci offre degli spunti per considerazioni di carattere chimico.

I metodi di studio basati sulla dispersione della luce e sulla influenza su di essa delle inomogeneità submicroscopiche, dovute alla presenza di particelle aventi dimensioni inferiori alla metà della lunghezza d'onda, si erano rivelati un mezzo d'indagine assai interessante nell'esame delle soluzioni di alti polimeri. Erano state sviluppate teoricamente dai fisici le funzioni vettoriali che consentono di esprimere l'intensità della luce dispersa nelle varie direzioni in funzione delle dimensioni delle particelle di alti polimeri sciolti nei liquidi.

La relazione di PETERLIN ha esteso tali concetti anche ai solidi; sia a quelli tipicamente cristallini, per i quali, per lunghezza d'onda superiore al doppio del più grande periodo di identità cessa ogni coerente dispersione della luce, e per i qua-

ii ogni inomogeneità (difetti reticolari, struttura a mosaico) influisce sulla dispersione incoerente; sia a quelli amorfi (vetri, alti polimeri). Ogni inomogeneità del mezzo, quale ad es. prodotta nei liquidi da molecole di alti polimeri disciolti, causa una distribuzione angolare asimmetrica della luce dispersa, e tale effetto è anche rilevabile negli alti polimeri allo stato solido.

DEBYE aveva determinato sia su dei vetri inorganici che organici (polimetacrilato di metile) la funzione di distribuzione angolare dell'intensità della luce dispersa e da questa le effettive oscillazioni dell'indice di rifrazione ($\Delta_n = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$), che ha permesso di stabilire che la presenza di grosse molecole causa delle oscillazioni di densità nell'interno dei solidi, che non si verificano invece per le sostanze a basso peso molecolare.

Fenomeni dielettrici.

Su questo argomento ha riferito F. WÜRSTLIN di Ludwigshafen.

Il comportamento dielettrico delle sostanze polari può essere previsto esattamente colla teoria dei dipoli di DEBYE per le sostanze gassose e per quelle in soluzione diluita, ossia quando i dipoli non si influenzano reciprocamente. In un campo elettrico alternato si osserva una dispersione dielettrica dipendente dalla frequenza che è in relazione con il « tempo di rilassamento » τ che è una misura del tempo occorrente perchè il dipolo si orienti nel campo elettrico. Idealmente τ può essere espresso in funzione delle grandezze molecolari, della viscosità della soluzione e della temperatura.

Le formule così dedotte non sono applicabili agli alti polimeri, allo stato non diluito, perchè in essi i dipoli si influenzano reciprocamente e la viscosità interna non coincide con la viscosità misurabile macroscopicamente. Cionondimeno, malgrado le difficoltà che si incontrano per una formulazione fisica, lo studio del comportamento dielettrico degli alti polimeri appare estremamente interessante, non solo per la sua importanza pratica per gli impieghi delle materie plastiche, nei campi dell'alta frequenza, ma anche per le interessanti relazioni che sono state trovate tra dispersioni dielettriche, temperatura di congelamento, temperatura di scorrimento, struttura degli alti polimeri.

Anche il concetto di tempo di rilassamento è molto complicato dal fatto che una molecola di un alto polimero può essere considerata come costituita da segmenti, che si comportano come unità dal punto di vista elettrico, ma le cui possibilità di movimento sono influenzate in modo complesso. Straordi-

nariamente interessante è l'influenza notevole della temperatura sulla dispersione dielettrica che è conseguenza delle variazioni rapide della viscosità. Invece della misura della variazione della dispersione in funzione della frequenza a temperatura costante, con la quale si ottengono degli spettri dei tempi di rilassamento, viene preferita, dal punto di vista pratico, la misura, molto più semplice, della variazione della dispersione a frequenza costante in funzione della temperatura. Essa ci fornisce inoltre un mezzo per esprimere in numeri il comportamento termico assai complesso degli alti polimeri.

La « temperatura di congelamento » (Einfriertemperatur, che nella letteratura inglese è indicato punto di transizione di second'ordine) è sempre al disotto del campo delle elevate dispersioni dielettriche, anche se queste vengono misurate con basse frequenze.

Vicino al punto di congelamento si hanno tempi di rilassamento altissimi (da minuti ad ore) e viscosità elevatissime (circa 10^{13} poise). Secondo MUELLER, come vedremo in seguito, è stata trovata una stretta parentela tra costante dielettrica e modulo di elasticità ed infatti le dispersioni meccaniche ed elettriche ad eguali frequenze presentano valori quasi coincidenti.

La « temperatura di fragilità » delle materie plastiche (brittle point) che è difficile determinare sperimentalmente può essere indirettamente determinata con misure dielettriche.

Le misure di dispersione dielettrica si presentano particolarmente significative in tutto il vasto intervallo tra la « temperatura di congelamento » e quella di completa fusione, che manca per le sostanze a basso peso molecolare. Le molecole degli alti polimeri si comportano come se fossero liquide nella direzione normale all'asse delle fibre e solide parallelamente.

Interessanti relazioni si hanno tra dispersione dielettrica e costituzione. I gruppi polari mostrano una diversa influenza se legati direttamente alla catena principale od a catene laterali. Nel policloruro di vinilidene si hanno compensazioni di momenti dipolari, cosicchè questo polimero presenta un momento dipolare minore del policloruro di vinile e conseguentemente una sorprendentemente bassa temperatura di congelamento. Il politetrafluoroetilene, nel quale i parziali momenti dipolari sono completamente compensati, possiede una dispersione bassissima indipendentemente dalla frequenza e dalla temperatura ed uno dei più bassi fattori di perdita conosciuti (0,0002) per le materie plastiche. L'influenza dei plastificanti, che sono anch'essi sostanze polari e formano degli involucri di solvatazione sulle molecole lineari, viene anch'essa facilmente chiarita dalle misure della dispersione dielettrica.

Proprietà reologiche e meccaniche.

W. SCHEELE di Hannover ha riferito sui *processi di deformazione stazionaria* e sul *comportamento allo scorrimento.*

Con una curva di scorrimento si intende la funzione $v = f(\sigma)$ dove v è la velocità stazionaria di scorrimento ($cm.sec^{-1}$) e σ è la sollecitazione applicata ($kg.cm^{-2}$). Mentre per la massima parte dei solidi, per i quali si parla di scorrimento plastico (corpi di Binghan), tale curva taglia l'asse dei σ in un punto (yield value), per gli alti polimeri invece, come per i liquidi, tale curva passa per l'origine. Nel caso, che si presenta per sostanze a basso peso molecolare, in cui tale curva è una retta, si parla di scorrimento Newtoniano, ma nella massima parte dei casi per gli alti polimeri essa appare convessa verso l'asse delle ascisse e si parla allora di scorrimento non Newtoniano.

Nel primo caso, in cui la curva di scorrimento è una funzione lineare, il coefficente angolare della retta è proporzionale alla viscosità reciproca (fluidità).

Se non è una retta, la curva risulta piegata in modo convesso verso le ascisse in una zona vicina al punto di trasformazione (temperatura di congelamento o punto di transizione di second'ordine).

Nel campo dello scorrimento Newtoniano risulta $v = k\sigma$, in quello non Newtoniano $v = k\sigma^n$. Solo per temperature molto basse o molto alte n risulta per gli alti polimeri eguale ad 1, nelle temperature intermedie risulta > 1.

Si è molto discusso sul significato fisico dell'esponente n, che appare indipendente dal sistema usato per le misure, ma privo di dimensioni ed assume un valore caratteristico per ogni sostanza. Pure caratteristica di ogni alto polimero è la lunghezza del campo in cui è $n > 1$, come pure la posizione del massimo della funzione $n = f\ (^{\circ}/T)$. Tale massimo coincide con la temperatura di trasformazione. Inoltre l'esponente n è in relazione con il tempo di rilassamento. A temperature costanti n aumenta con il grado di polimerizzazione.

Come capacità di deformazione si intende l'integrale $W = \int_0^x \sigma\, dv$ che ha le dimensioni di una potenza. Essa presenta notevole interesse come pure la sua variazione con la temperatura $W = Ae^{KW/T}$. W è una funzione lineare decrescente del logaritmo della viscosità e dipende dal grado di polimerizzazione. I plastificanti a temperatura costante abbassano il valore di W.

Il fatto osservato da FLORY per alcuni poliesteri, che il coefficiente di temperatura della viscosità (energia di attivazione dello scorrimento) è indipendente dal grado di polimerizzazione, significa che durante il processo di scorrimento i segmenti di catena che si spostano hanno sempre le stesse dimensioni in-

dipendentemente dalla lunghezza della catena del polimero.

Elevati valori dell'energia di attivazione dello scorrimento sono caratteristici per i polimeri le cui catene sono impedite nel movimento da rigidi gruppi laterali (ad es. polistirolo). In generale essa assume valori tanto più bassi quanto minori sono le forze intermolecolari.

Infine è da tener presente che le curve di scorrimento di alti polimeri a comportamento non Newtoniano tendono a diventare rette per estremamente basse o per estremamente alte velocità di scorrimento e che quindi per questi casi limiti i corpi non Newtoniani si comportano come Newtoniani.

Una interessante discussione ha seguito la conferenza ed ha riguardato in particolare il significato fisico di n, l'influenza della viscosità, la incostanza di v/σ con il variare di σ, e la funzione $v \cdot \sigma$ a cui taluni danno un particolare significato.

F. H. MÜLLER di Marburg, l'organizzatore del convegno, ha riferito sulla *dispersione elastica*.

Il comportamento meccanico degli alti polimeri è di una tale complessità nelle sue manifestazioni, che sino ad oggi non era stato possibile di affrontarlo da un unico punto di vista. Lo sviluppo della conoscenza negli ultimi anni è stato però tale da indurre il prof. MÜLLER a tale tentativo.

Mentre lo stato solido è caratterizzato da un modulo di elasticità e quello liquido da una viscosità, gli alti polimeri mostrano un comportamento intermedio e differente. Alcuni presentano un comportamento caucciù-elastico, altri altamente elastico, altri plastico.

I caucciù (elastomeri) presentano per piccole sollecitazioni enormi deformazioni (basso modulo E) ma presentano ancora la proprietà di mantenere la loro forma se cessa lo sforzo. I fisici però sono ancora in dubbio se considerare gli elastomeri come dei solidi. Per sostanze altamente elastiche (plastomeri) la fedeltà alla forma iniziale non è completa ed il ritorno ad essa avviene con grande lentezza. I corpi puramente plastici subiscono una qualsiasi deformazione permanente se le forze deformanti superano un certo valore (limite di scorrimento) od agiscono per un tempo sufficientemente lungo. Non si è però riusciti sinora ad esprimere il concetto di plasticità in modo semplice come una costante della materia, come nel caso della viscosità e del modulo di elasticità.

In passato i fisici si erano occupati prevalentemente soltanto dei casi limiti, ossia dei solidi ideali (cristalli) e dei liquidi ideali. Per quanto riguarda le proprietà elastiche, la comune rappresentazione delle reazioni elastiche dovute all'allontanamento degli elementi costitutivi (atomi, molecole, ioni) dalle posizioni dell'equilibrio primitivo, per effetto delle forze agenti, può essere valida soltanto per una parte del modulo di ela-

sticità (quasi totalmente solo per i cristalli). Oltre a questa parte meccanica esiste però sempre un'altra parte dipendente dall'entropia che è piccola per i cristalli, ma prevalente per gli elastomeri.

Il caucciù presenta un coefficiente termico di allungamento negativo e si riscalda se sottoposto a trazione, si raffredda invece quando ritorna allo stato primitivo cessato lo sforzo.

Per effetto della deformazione di trazione viene abbassato il numero delle possibili costellazioni del reticolato di molecole lineari e perciò si abbassa l'entropia. I cristalli invece presentano in tutte le direzioni un coefficiente termico di allungamento positivo, si raffreddano se sottoposti a sforzo di trazione, perchè aumenta il numero di configurazioni possibile e la simmetria si abbassa.

Viene inoltre considerata la vecchia relazione di MAXWELL tra elasticità e viscosità. Tale relazione, in cui entra in gioco il tempo, è stata recentemente ripresa considerando, per definire il comportamento meccanico di una sostanza, oltre alle grandezze elastiche, anche certi tempi caratteristici, i tempi di rilassamento. Scompaiono così i limiti tra sostanza solida e liquida, e la loro differenziazione dipende solo dal tempo che occorre per ottenere un certo effetto. Nei liquidi i tempi di rilassamento sono brevissimi, nei solidi cristallini lunghissimi. In certi solidi (bitumi) sono misurabili, e così pure per gli alti polimeri, dove il fenomeno è complicato perchè ogni sostanza non è caratterizzata da un unico tempo di rilassamento, ma da una intera serie di meccanismi collegati, ciascuno dei quali possiede un dato contributo di modulo di elasticità ed un determinato tempo di rilassamento.

Il comportamento elettrico è in stretta relazione con il comportamento meccanico.

Nel campo elettrico si ha il vantaggio che normalmente la intensità del campo di forze applicato è così piccolo che può sussistere una proporzionalità tra polarizzazione ed intensità del campo, ma per grandi intensità (con eccezione di alcuni casi, quale il sale di Seignette) tale proporzionalità non esiste più. Nel campo meccanico in generale le misure vengono effettuate con ampiezze di deformazioni troppo elevate e tale proporzionalità scompare. L'ulteriore sviluppo di queste analogie non può essere riassunto in poche righe. E' stato sviluppato un metodo in base ad un'ipotesi di un matematicamente complesso modulo E, la cui parte reale corrisponde all'effettivo modulo E, mentre la parte immaginaria al prodotto di una frequenza e della viscosità. Il quoziente $\frac{E_2}{E_1} = tg\,\theta$ corrisponde all'angolo di perdita meccanico, che è perfettamente analogo alla corrispondente grandezza dielettrica $tg\,\delta$. In base alle deter-

minazioni dell'ampiezza massima si ottengono i diversi tempi di rilassamento.

Nel caso più semplice in cui una sostanza ha un unico tempo di rilassamento, essa si comporta per grandi frequenze rispetto al valore reciproco del tempo di rilassamento come un vetro solido; per sollecitazioni corrispondentemente lente, come un liquido. Frequentemente però si ha a che fare con più distinti tempi di rilassamento. Già per diversi alti polimeri si hanno numerose misure della massima ampiezza di tale espressione in funzione della frequenza e della temperatura dalle quali risulta confermato sperimentalmente il parallelismo tra $tg\,\theta$ e $tg\,\delta$. Inoltre sono state determinate l'influenza dell'umidità che ha un'azione plastificante (per certi poliamidi, come il perlon, i prodotti completamente secchi diventano fragili).

Viene anche considerata la condizione di stato da un punto di vista cinetico tenendo conto dell'influenza di pretrattamenti sugli equilibri successivi. Il problema è estremamente complesso.

Il tentativo di MÜLLER di considerare il comportamento meccanico degli alti polimeri da un unico e generale punto di vista ha portato ad uno schema certamente interessante, pur non essendo oggi ancora possibile di ordinare tutti i numerosi dati singoli in modo completamente soddisfacente.

Rigonfiamento.

A. MUNSTER di Francoforte ha riferito su questo argomento.

Con rigonfiamento si intende la proprietà che possiede la maggior parte degli alti polimeri di assorbire grandi quantità di liquidi senza perdere la sua consistenza e la sua forma. Tale proprietà può già bastare a stabilire il carattere macromolecolare di una sostanza e qualora il rigonfiamento avvenga in modo anisotropo anche la forma della macromolecola. Molti caratteri di interesse pratico per le materie plastiche, come la resistenza ai solventi e l'azione dei plastificanti, sono connesse a fenomeni di rigonfiamento.

Dal punto di vista fenomenologico si possono distinguere diversi casi:

Il rigonfiamento illimitato.

Il rigonfiamento limitato in seguito a smistamento di sistemi binari, e quello per smistamento di sistemi ternari.

Il rigonfiamento limitato per sostanze aventi molecole a forma di reti o legate da ponti (vernetzte Stoffe).

I diversi casi vengono trattati separatamente ed esaminati diffusamente sia dal punto di vista teorico che sperimentale.

Nel caso del rigonfiamento illimitato il sistema si comporta come omogeneo ed analogo ad una soluzione. In base a misure

a diversa temperatura della tensione di vapore col metodo ad es. della distillazione isoterma è possibile calcolare il calore e la entropia di diluizione, che sarebbe difficile misurare calorimetricamente.

Anche per le soluzioni concentrate esistono delle formule teoriche, che consentono di esprimere il rapporto tra la tensione di vapore della soluzione e quella del solvente e l'entropia di diluizione in funzione del grado di polimerizzazione, del numero di coordinazione, del numero delle molecole del solvente e del soluto e della percentuale in volume, dell'alto polimero L'entropia dipende solo da tale percentuale in volume, ma non dal grado di polimerizzazione.

Nel caso del rigonfiamento limitato il sistema è eterogeneo e si è in presenza di due fasi, una costituita da un gelo più o meno fortemente rigonfiato, l'altro dal liquido praticamente esente di alto polimero. Tale comportamento può essere indipendente dall'esistenza di legami a ponte tra le molecole. Termodinamicamente «i punti critici» per la concatenazione molecolare vengono definiti come quelli in cui la derivata dell'energia libera di diluizione rispetto alla concentrazione in volume è eguale a zero. Molto semplicemente si determina il punto in cui è nulla l'energia libera di diluizione dalla scomparsa della pressione osmotica. Vennero riportate delle equazioni teoriche che permettono di determinare il grado di rigonfiamento in base a dati termodinamici, che confermano che il grado di rigonfiamento è indipendente, per polimeri sufficientemente alti, dal grado di polimerizzazione. Un abbondante materiale sperimentale ha consentito di confermare e spesso assai bene le previsioni teoriche, sia per sistemi binari sia per quelli ternari. Per questi ultimi sono state tracciate nei diagrammi triangolari le curve di smistamento.

Il caso del rigonfiamento limitato nei polimeri, nei quali le molecole sono legate da ponti, è stato studiato sia teoricamente che sperimentalmente, in particolare per il caucciù vulcanizzato. Il grado di rigonfiamento viene messo in relazione con la natura del liquido rigonfiante, col grado di vulcanizzazione, con la pressione esterna, con lo stiramento e con la temperatura. Molti vecchi dati sperimentali sulla gomma naturale sono però inutilizzabili perchè trascuravano l'effetto della demolizione ossidativa. Le ricerche sono state estese al copolimero stirolo-divinilbenzolo, alla gomma sintetica, al tiokol ecc. Nel campo dei bassi gradi di rigonfiamento risulta semplice ma impreciso determinare le condizioni di equilibrio sottoponendo l'alto polimero immerso nel liquido ad una pressione meccanica (che equilibra la pressione di rigonfiamento) che è comparabile alla pressione osmotica. Più esatto risulta sciogliere

nel liquido rigonfiante un soluto che varii la pressione osmotica, ma che non possa penetrare nel gelo limitatamente rigonfiabile ed a tale scopo è opportuno usare come soluto un alto polimero totalmente rigonfiabile.

La trattazione teorica considera anche le variazioni di entropia dovute alla riduzione di libertà, prodotta dallo stiramento, delle molecole nel polimero rigonfiato. In complesso si può dire che le espressioni termodinamiche teoriche concordano qualitativamente con i dati sperimentali e per alcuni casi anche quantitativamente in modo soddisfacente.

Intervallo di trasformazione.

Su questo argomento ha riferito E. JENKEL di Aachen.

In tutti i casi in cui durante il raffreddamento di un corpo fuso si evita la formazione di cristalli, tale corpo diventa sempre più viscoso ed infine solidifica in un vetro. Questo fenomeno si verifica in particolare per i vetri inorganici, silicati, e per gli alti polimeri organici. Durante il raffreddamento si osserva ad una determinata temperatura (temperatura di trasformazione o temperatura di congelamento) una brusca variazione del calore specifico e del coefficiente di dilatazione. Sebbene alla temperatura di trasformazione dei vetri non si abbia la brusca variazione di entropia che si osserva alla temperatura di fusione dei solidi cristallini, JENKEL ritiene che la temperatura di trasformazione non corrisponda ad una trasformazione di seconda specie (come viene ammesso dalla letteratura inglese), perchè essa richiederebbe che il calore di trasformazione e la variazione di volume fossero eguali a zero. Ciò si verifica ad es. nel caso dell'elio liquido, per il quale non si osserva un calore di trasformazione, ma solo una brusca variazione del calore specifico e del coefficiente di dilatazione.

La difficoltà di una determinazione sperimentale diretta del punto di trasformazione è dovuta al fatto che le macromolecole non sono tutte eguali tra di loro ed inoltre non sono comparabili a punti e presentano impedimenti ai loro movimenti; con l'abbassarsi della temperatura si riduce l'ampiezza delle oscillazioni e le molecole si avvicinano cercando di trovare la posizione di equilibrio più comoda; però, mentre al di sopra della temperatura di trasformazione occorrono a tale scopo tempi brevi, al di sotto sono necessari tempi lunghissimi.

La temperatura di trasformazione, al di sotto della quale il vetro si deve considerare un solido, non è così nettamente definita come la temperatura di fusione di un cristallo ed assume valori diversi a seconda del metodo impiegato per la sua determinazione. Ad es. mediante la misura di viscosità si os-

serva che la legge: $\ln \eta = Q'/RT + \ln A$ non è più valida alle alte viscosità che si osservano vicino al punto di congelamento. L'esperienza ha dimostrato che la temperatura di trasformazione si ha per i vetri inorganici quando la viscosità raggiunge il valore $\eta = 10^{13}$ Poise; lo stesso valore si osserva per la « temperatura di congelamento » del polistirolo a basso peso molecolare, mentre per quello a più lunghe catene $\eta = 10^{11}$ Poise.

E' però da tener presente che una variazione di η da 10^{11} a 10^{13} avviene entro un intervallo non molto grande di temperatura, perchè in generale vicino alla temperatura di trasformazione la viscosità si riduce ad 1/10 per un aumento di 2-3°. Con viscosità di 10^{13} le tensioni interne scompaiono rapidamente cosicchè la temperatura di trasformazione è anche determinabile otticamente con l'esame a luce polarizzata ed è la temperatura minima alla quale scompare rapidamente la luminosità a nicol incrociati di oggetti resi anisotropi per deformazioni meccaniche.

Altri metodi sono impiegabili, quale ad es. la misura del calore specifico, del coefficiente di dilatazione, dell'indice di rifrazione che è ad esso fisicamente connesso, della resistenza elettrica per i vetri inorganici, delle perdite dielettriche e di quelle meccaniche, della fragilità (« Brittle point »), sebbene quest'ultimo metodo sia piuttosto impreciso.

Coi diversi metodi si trovano sperimentalmente valori crescenti della temperatura di trasformazione nel seguente ordine:

Fragilità secondo Tammann
Calore specifico
Coefficiente di dilatazione ed indice di rifrazione
Resistenza elettrica
Perdite meccaniche
Temperatura di fragilità « Brittle Point »
Perdite dielettriche.

Interessanti per il chimico sono le relazioni tra temperatura di trasformazione e costituzione chimica e perciò riporto più dettagliatamente le idee in proposito di JENKEL, sebbene alcune di esse non appaiano. a mio parere, totalmente accettabili.

Aumentano la temperatura di trasformazione o di congelamento, che viene indicata con E.T. (Einfriertemperatur), tutti quei fattori che causano una diminuzione della mobilità interna delle molecole, quindi non solo le forze che agiscono tra le molecole stesse, ma anche gli impedimenti sterici. E' da tener presente che per gli alti polimeri non ha senso il considerare la mobilità dell'intera catena, a causa della sua grande lunghezza, ma si deve considerare quella di ogni gruppo fondamentale o di segmenti della catena contenenti più gruppi.

Nel caso degli idrocarburi alifatici altomolecolari con o senza

doppi legami, la E.T. è bassa e può giungere a —50°. Le forze intermolecolari sono piccole, la mobilità elevata. I ponti tra le catene per legami chimici riducono la mobilità ed aumentano ad es. di 40° la E.T. del caucciù nella vulcanizzazione con il 40% di zolfo, di 25° quella del polistirolo nel passaggio a polidivinilbenzolo. L'aumento è relativamente piccolo, perchè le maglie della rete molecolare sono larghe. Più sentita è l'influenza dei dipoli che portano a formazioni di ponti per i legami idrogeno all'azoto, all'ossigeno, al cloro. Ne sono di esempio le alte E.T. del polivinilcloruro (75°), del polivinilalcool (85°), dell'acido poliacrilico non esterificato (circa 100°), che superano di 125-150° quelle delle catene di idrocarburi. Se però i dipoli sono schermati, ad es. per esterificazione degli acidi, la E.T. si abbassa ad es. da 100 a —3° per l'etere metilico dell'acido poliacrilico, sino a —60° per l'estere n.eptilico, sebbene i momenti polari siano circa eguali nelle serie omologhe. Per esteri più alti, come ad es. per quello esadecilico, la E.T. sale a + 35° perchè la grande lunghezza della catena laterale ne riduce la mobilità. Un comportamento analogo si osserva per il polivinilacetato (+ 40°) rispetto al polivinilalcool (85°). Se però i gruppi polari sono lontani, l'effetto è ridotto e ciò spiega come il policloroprene abbia una E.T. di soli 20° maggiore del polibutadiene. Non appare chiarito il comportamento dei copolimeri, cloruro di vinile-cloruro di vinilidene, per i quali per una variazione del tenore di cloro dal 56,8% (puro cloruro di vinile) al 66,8% la E.T. si mantiene tra 70° e 80°, mentre per il puro policloruro di vinilidene (tenore in cloro di 72,3%) scende a —18°. Tale basso valore non è dovuto alla vicinanza eccessiva dei gruppi polari, come scrive JENKEL, ma piuttosto all'annullamento dei dipoli per compensazione interna.

Gli impedimenti sterici, che si hanno se un sostituente è costituito da un anello rigido, elevano la E.T. ad es. del polivinilcarbazolo e del polistirolo (+ 85°).

I gruppi metilici laterali non aumentano la E.T. e perciò la E.T. del caucciù, del poliisobutilene e del polibutadiene sono tutte egualmente basse, come quella del politene. La guttaperca con la sua struttura trans è però meno mobile (E.T. —53°) del caucciù a struttura cis (—68°) e ciò è in relazione con la minore mobilità dei segmenti della catena principale.

Ad impedimenti sterici alla libera rotazione della catena principale STUART attribuisce il comportamento del polimetacrilato di metile. In base all'esame di un modello meccanico, costituito da un segmento di catena corrispondente a due molecole di monomero fissato agli estremi, egli osserva che i legami intermedi del modello possono ruotare di un certo angolo, che è di 250° per il poliacrilato e di 50° per il polimetacrilato; conseguentemente sale la E.T. da +3° a +84°.

Il comportamento delle miscele è stato sinora poco studiato. Per alcuni vetri di sostanze a basso peso molecolare la variazione della E.T. (da $+27°$ a $-87°$ ad esempio per le miscele glucosio glicerina), è lineare con la composizione.

Il problema è importante per i plastificanti degli alti polimeri. Un buon plastificante impiegato in proporzioni sino al 35-40% deve ridurre di poco la resistenza meccanica, presentare buone proprietà solventi (non trasudare) ed essere poco volatile.

In alcuni casi, come per i polimetacrilati, plastificanti di natura diversa agiscono abbassando in modo eguale la E.T. se impiegati in eguali concentrazioni molari y.

Ponendo $y = \frac{P_1}{M_1}$ dove P_1 è la percentuale in peso nella miscela, ed M_1 il peso molecolare del plastificante, risulta $\Delta T = Ky$. L'esattezza che si osserva per tale relazione plastificando i poliacrilati con plastificanti diversi non si riscontra ad es. per i polistiroli, per i quali K varia da un valore di 890, usando come plastificante lo stirolo monomero, a 1150 con lo ftalato di fenile, a 1490 con l'etilbenzolo, a 1380 con lo ftalato di butile. Inoltre si osservano in genere maggiori coefficienti K di abbassamento della E.T. per la prima aggiunta di plastificante che per le successive.

Uno studio più approfondito del comportamento dei plastificanti è stato impostato in base alla entità delle forze di Van der Waals tra molecole di plastificante e molecole della catena, all'influenza dei dipoli (quasi tutti i buoni plastificanti contengono 2 o 3 gruppi polari nella molecola), all'abbassamento della tensione di vapore del plastificante puro quando è aggiunto all'alto polimero, ecc.

Esiste inoltre una relazione tra abbassamento della E.T. ed il suo carattere di buono o cattivo solvente ed è stata proposta una relazione termodinamica per l'attività di soluzioni di alti polimeri, nella quale compare un coefficiente μ che è in relazione col calore di soluzione. Per valori elevati di μ si ha lo smistamento in due fasi.

E' interessante il fatto che sia i buoni che i cattivi solventi abbassano fortemente la E.T., mentre quelli indifferenti la abbassano poco. Si intendono qui come cattivi solventi quelli per i quali le forze di Van der Waals tra solvente e soluto sono più deboli di quelle tra le molecole di puro solvente o di puro soluto.

Solo per solventi indifferenti è forse possibile aspettarsi la validità di una semplice legge di miscela. Cionondimeno sono stati fatti molti tentativi e proposte diverse formule per determinare l'abbassamento della E. T. per azione dei plastificanti.

Analoghe considerazioni sono state svolte da JENKEL per i

vetri inorganici ed in particolare per i silicati, tenendo conto del tipo di catene che li costituiscono e dei ponti che le legano. La E.T. del quarzo è alta (1000-1200°), si abbassa a 590° con il 17% di Na_2O, a 440° con il 50%. La costituzione chimica della catena lascia prevedere delle strette maglie per il quarzo e più larghe maglie per il vetro contenente dal 17 al 50% di Na_2O.

Un esame delle variazioni percentuali della temperatura assoluta di trasformazione in funzione della frequenza dei ponti nelle catene di metasilicato porta dal punto di vista quantitativo a valori comparabili a quelli che si osservano per il caucciù e per il polistirolo. Da questo punto di vista certi alti polimeri si comportano in modo analogo ai vetri inorganici.

Permeabilità ai gas.

L'argomento è stato trattato da R. M. Barrer di Aberdeen. Le proprietà del coefficiente D della legge di Fick per la diffusione di piccole molecole in alti polimeri può fornire delle informazioni sulla natura del processo di trasporto e sul carattere delle interazioni tra monomero e polimero. I principali fattori che influiscono sul coefficente D sono la temperatura, la concentrazione della specie diffondente, il grado di legami a ponte e quello di cristallizzazione del polimero, le dimensioni delle molecole diffondentisi, il loro carattere fisico e chimico e quello del mezzo. Questi fattori possono essere studiati quando è disponibile un metodo semplice di misura della diffusione e della solubilità.

Dopo una trattazione matematica generale più complessa della cinetica dell'assobimento monomero-polimero, estesa anche al caso in cui D è funzione della concentrazione, vengono in particolare esaminati i sistemi nei quali è seguita la semplice relazione $\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$. Questa legge è valida quando la solubilità della specie diffondente segue la legge di Henry ($c = \sigma p$ dove σ è la costante di solubilità e p la pressione). Ciò si verifica perfettamente per gli elastomeri. Mentre per i vetri inorganici l'energia di attivazione E della diffusione aumenta fortemente con il diametro della molecola del gas diffondentesi (da 5.000 cal per l'elio a 32.000 cal per l'argo che ha un diametro quasi doppio) nel caso invece degli elastomeri E risulta praticamente costante tra le 8.000 e le 12.000 cal non solo per i diversi elastomeri ma anche per i diversi gas quasi indipendentemente dal diametro della molecola (A, He, H_2, N_2, CH_4) e sale solo leggermente e regolarmente da 12.000 a 15.000 cal con l'aumentare delle dimensioni per le molecole degli idrocarburi (dal metano al n.butano).

Notevolmente diversi sono invece i valori dei coefficienti D

che per alcuni gas assumono valori dell'ordine di grandezza di 1, per altri oltre 100 $cm^2.sec^{-1}$. Il coefficiente D è stato espresso in funzione della distanza d tra le successive posizioni di equilibrio della molecola che diffonde e della costante di velocità k di trasporto oltre la barriera energetica per cui $D = kd^2$.

La variazione di D con la temperatura viene interpretata con la espressione $D_0 = \ln D + \text{cost } E/RT$. Si osservano interessanti analogie con relazioni analoghe per la viscosità sia di elastomeri che di vetri e per la variazione del coefficiente k con la temperatura. La costante che compare nelle corrispondenti espressioni assume valori molto vicini nei diversi casi. La diffusione avviene con un meccanismo di spostamento delle molecole diffondentesi che comporta una zona di attivazione ed una considerevole entropia ed energia di attivazione.

Interessante è l'effetto dei ponti prodotti dalla vulcanizzazione negli elastomeri. Misure effettuate su gomma vulcanizzata con valori crescenti di zolfo dal 1,7 all'11% hanno dimostrato che la permeabilità ed il coefficiente di diffusione decrescono con l'aumentare della vulcanizzazione. Però per un dato vulcanizzato la permeabilità aumenta ed il coefficiente di diffusione diminuisce con l'aumentare della lunghezza della catena delle molecole degli idrocarburi diffondentisi. Ciò è dovuto alla natura della permeabilità, che è funzione non solo del coefficiente di diffusione, ma anche della solubilità, che aumenta col peso molecolare dell'idrocarburo. La solubilità ed i calori di soluzione sono quasi indipendenti dal grado di vulcanizzazione.

Velocità ultrasonora.

G. Natta ha riferito infine sulla *velocità ultrasonora negli alti polimeri* esponendo i risultati delle misure effettuate in collaborazione con M. Baccaredda.

Le misure degli AA. sulla velocità di propagazione u degli ultrasuoni (frequenza 4M Hx) in alti polimeri allo stato fuso o disciolto hanno dimostrato che la velocità aumenta con l'aumentare del peso molecolare (a 20° da 1500 m/sec per un poliisobutilene a peso molecolare 3000 a 1850 m/sec per un peso molecolare 200.000), mentre la velocità ultrasonora molecolare, riferita al gruppo fondamentale) è indipendente dal peso molecolare. Questa viene definita dall'espressione $\frac{\sqrt[3]{u\ m}}{\rho}$ dove m è il peso molecolare del monomero, ρ è la densità, ed assume un valore costante per ogni tipo di polimero, indipendente dal grado di polimerizzazione; risulta ad es. per i poliisobutileni 720 $\pm$ 2 (per pesi molecolari tra 3000 e 200.000). Solo per polimeri molto bassi (dimero e trimero) dell'isobuti-

lene la velocità molecolare fondamentale assume valori più alti (790 per il trimero).

NATTA e BACCAREDDA hanno trovato che la velocità ultrasonora dipende dal numero e dalla forma delle ramificazioni delle molecole dell'alto polimero. Hanno denominato « fattore di forma » il rapporto tra la velocità ultrasonora sperimentale e la velocità teorica che risulta applicando l'espressione additiva di RAMA RAO in base alle velocità di legame di LAGEMANN e CORRY ricavate da composti a basso peso molecolare.

Per gli alti polimeri lineari non ramificati, come il polietilenossido, il nylon e certe paraffine lineari, il fattore di forma risulta eguale o vicinissimo ad 1, ma diminuisce per i polimeri esaminati sino a valori di 0,63 con l'aumentare della frequenza e delle dimensioni delle ramificazioni. Decresce nell'ordine nylon e paraffina Fischer (1), politeni (0,95-1), gomma naturale (0,85-0,90), polimetilacrilato (0,89), Buna e buna idrogenata, polistirolo, polialfabutileni (0,82), poliisobutileni (0,79-0,80), polivinilisobutiletere (0,78), polimetacrilato di metile (0,63). Si osserva una progressiva diminuzione del fattore di forma con l'aumentare del numero dei gruppi ramificati rispetto ad un determinato segmento della catena lineare, con l'aumentare delle loro dimensioni e per effetto delle ramificazioni secondarie.

I politeni a seconda della provenienza possono risultare un poco e diversamente ramificati ed infatti si è osservato un valore minore della velocità ultrasonora, a parità di peso molecolare, per un campione più ramificato di origine americana (fattore di forma 0,95) che per un campione meno ramificato della I.C.I. (fattore di forma 1,0).

Nella misura della velocità di propagazione per estrapolazione da soluzioni si sono osservate per i politeni maggiori velocità molecolari fondamentali operando in soluzioni concentrate che in soluzioni diluite e ciò viene attribuito alla presenza di aggregati di molecole orientate. Un fenomeno analogo è stato osservato in altri casi di non idealità delle soluzioni, ad es. per la formazione di micelle nelle soluzioni dei saponi.

Poche e lunghe ramificazioni hanno minor effetto sulla velocità ultrasonora molecolare che non le frequenti piccole ramificazioni, come lo dimostrano le alte velocità di propagazione sia per la destrina che per l'amido.

Vengono inoltre riportate le velocità di propagazione per alcuni derivati della cellulosa estrapolandoli dalle loro soluzioni (etilcellulosa 1290, acetilcellulosa 1315, nitrocellulosa 830), ma non si è determinato il fattore di forma poichè si avevano dei dubbi sulla idealità delle soluzioni.

Le densità di alcuni derivati della cellulosa estrapolate dalle loro soluzioni risultano molto più alte di quelle misurate sui prodotti solidi.

Essendo le misure sugli alti polimeri recentissime, limitate sinora ad un numero relativamente piccolo di prodotti ed effettuate in gran parte in soluzione, è difficile prevedere quale importanza potrà assumere in futuro il nuovo metodo per ulteriori studi della struttura degli alti polimeri, delle associazioni tra le loro molecole, della formazione di ponti, della solvatazione ecc.

La novità delle applicazioni degli ultrasuoni agli studi sulla struttura degli alti polimeri ha interessato il pubblico che ha preso viva parte alla lunga discussione, che ha vertito in particolare sull'influenza delle densità sulle velocità ultrasonore, sulle relazioni tra proprietà elastiche e velocità ultrasonora, sull'applicabilità della formula empirica di Rama Rao, sul metodo di determinazione della velocità ultrasonora per i polimeri allo stato soprafuso per estrapolazione dalle loro soluzioni. Il parallelismo tra paracoro e velocità ultrasonora (vedi *Chimica e Industria 32,* 155, 1950) è stato oggetto di una lunga discussione dalla quale è risultato come la velocità ultrasonora molecolare possa fornire in alcuni casi dati più esatti e significativi del paracoro.

Molti tecnici degli alti polimeri si sono interessati dell'apparecchiatura sperimentale, dell'esattezza delle misure, intendendo attrezzarsi per l'impiego di tale metodo di ricerca. Purtroppo non esiste ancora un metodo semplice e pratico per misurare la velocità ultrasonora su piccoli campioni di alti polimeri solidi, ma qualora tale problema venisse sperimentalmente risolto ed inoltre si potesse facilmente misurare la dispersione degli ultrasuoni sarebbero prevedibili applicazioni estremamente interessanti di tale metodo di indagine, nuovo per lo studio degli alti polimeri.

Le relazioni presentate al Convegno di Marburg e gli argomenti delle discussioni verranno integralmente pubblicati in uno dei prossimi numeri del *Kolloid Zeitschrift.*

G. NATTA

TIPOGRAFIA PINELLI - VIA FARNETI, 8 - MILANO - TELEF. 273-955