

41
26

ATTI

DELLA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLIV

1957

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXII, 1° sem., fasc. 1 - Gennaio 1957



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1957

NORME PER LA PUBBLICAZIONE DEGLI ATTI ACCADEMICI

(Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)

1. I *Rendiconti* della *Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali* si pubblicano, di norma, una volta al mese e contengono le *Note* ed i titoli delle *Memorie*, presentate da Soci ed estranei in occasione delle sedute precedenti. Sei fascicoli consecutivi, corrispondenti ad un semestre, compongono un volume.

2. Le *Note* di Soci ed estranei per i *Rendiconti* della Classe di Scienze fisiche, non possono oltrepassare le sei pagine di stampa, comprese le eventuali figure e tabelle.

Ove questo limite venisse superato, gli Autori saranno tenuti ad un contributo alle spese di pubblicazione fissato in L. 2.500 (duemilacinquecento) per ogni pagina in più; comunque, l'ampiezza delle singole *Note* non potrà oltrepassare le otto pagine.

In linea di massima, non è ammessa la suddivisione di uno stesso lavoro in più *Note* consecutive da pubblicarsi a brevi intervalli di tempo.

3. Le *Note* di estranei all'Accademia debbono essere presentate da Soci, che ne assumono naturalmente la responsabilità. Gli estranei possono pubblicare nei « *Rendiconti* » di Scienze fisiche sino a tre *Note* per ogni volume semestrale, ma non più di una per ogni fascicolo mensile.

4. È indispensabile che i manoscritti siano consegnati, od inviati esclusivamente alla « Cancelleria » dell'Accademia; che siano redatti nella forma definitiva, possibilmente dattilografati, oppure scritti in calligrafia ben chiara; essi dovranno sempre contenere l'indirizzo completo dell'Autore.

Nella revisione delle bozze sono da evitare le correzioni « straordinarie » (cioè, quelle che corrispondono a modificazioni del testo primitivo); le maggiori spese di stampa, eventualmente addebitate dalla Tipografia per questa ragione, saranno a carico degli Autori.

5. Gli Autori sono pregati di restituire le bozze corrette (ed il relativo manoscritto) entro sei giorni (indirizzando esclusivamente alla « Cancelleria » dell'Accademia).

Non si inviano seconde bozze, a meno che l'Autore ne faccia, caso per caso, esplicita richiesta. In questo caso, però, la pubblicazione del lavoro subirà gli inevitabili ritardi del caso.

6. Se il lavoro da pubblicare è illustrato o completato da figure o tavole fuori testo, è indispensabile che i relativi disegni o fotografie vengano consegnati insieme al manoscritto e redatti in forma tale da consentirne senz'altro la riproduzione.

Nei riguardi delle *Note* si raccomanda di evitare le figure a colori e quelle che richiedessero speciali qualità di carta per la tiratura. L'Accademia assume a suo carico le spese di riproduzione sino ad un massimo di L. 1.500 (mille e cinquecento) per ogni *Nota*.

7. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia, se i Soci che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnarne al Segretario, seduta stante, il testo.

8. Le *Note* che oltrepassino i limiti indicati al punto 2 e le *Memorie* propriamente dette, sono senz'altro iscritte nei volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le *Memorie* presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce per iscritto in una prossima tornata della Classe, concludendo:

- a) con una proposta di stampa in esteso o in sunto nelle *Memorie* accademiche;
- b) colla proposta di far conoscere alcuni risultati o considerazioni contenute nel lavoro;
- c) con un ringraziamento all'autore;
- d) con la semplice proposta dell'invio del lavoro agli archivi dell'Accademia.

La Classe è tenuta a pronunciarsi sulle proposte della Commissione.

9. L'Accademia fornirà agli Autori, in prosieguo di tiratura, n. 50 estratti gratuiti senza copertina, ai Soci, e n. 30 estratti gratuiti, senza copertina, agli estranei. Gli Autori potranno avere n. 50 estratti in più a pagamento, secondo la tariffa speciale riprodotta in calce (1). Per gli estratti con tiratura a parte che gli Autori desiderassero, oltre quelli concessi dall'Accademia, essi dovranno trattare direttamente con la tipografia Bardi (Roma - Salita dei Crescenzi, 16).

(1) Per n. 50 estratti, in più:

Pagg. 16 (senza copertina)	L.	610
» 8 »	»	325
» 4 »	»	190
Copertina (la stessa del fascicolo)	»	550
Copertina speciale (col titolo del lavoro)	»	2.150

Chimica. — *Determinazione quantitativa della cristallinità del polipropilene* (*). Nota di GIULIO NATTA, PAOLO CORRADINI, MARCO CESARI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Una delle caratteristiche più significative di un alto polimero cristallino è il suo grado di cristallinità, inteso come percentuale in peso della frazione cristallina del polimero. Da tale parametro strutturale dipendono infatti molte sue proprietà fisiche e tecnologiche, come i carichi di snervamento e di rottura, la densità, la durezza, il modulo di elasticità ecc. [1].

In seguito alla sintesi effettuata in questo Istituto di numerosi nuovi polimeri cristallini di idrocarburi vinilici, per i quali è stata trovata una struttura isotattica o sindiotattica [2], è risultato necessario, per meglio studiarne le proprietà, disporre di un metodo generale per la misura del loro grado di cristallinità. Dalla letteratura risulta che tale proprietà è stata molto studiata sinora per un solo idrocarburo polimerico sintetico cristallino, il politene, la cui cristallinità e le cui proprietà variano notevolmente in funzione del modo di preparazione. Il problema della determinazione del grado di cristallinità era stato affrontato per tale polimero attraverso varie vie, la più accurata delle quali è risultata quella roentgenografica [3].

Anche nel caso dei polimeri vinilici cristallini si sono osservate cristallinità variabili a seconda, non solo dei trattamenti termici o meccanici subiti dai campioni, ma anche del modo di preparazione, ed in particolare in relazione al tipo di catalizzatore impiegato, alla sua stereospecificità ed alla sua eterogeneità. La possibilità di formazione di catene atattiche, di catene isotattiche, e di catene costituite da blocchi di tratti atattici e di tratti isotattici, influisce notevolmente sulla cristallinità e sulle proprietà fisiche dei polimeri.

Il polipropilene cristallino presenta una densità calcolata di 0,936, solo di 0,086 maggiore di quella del polipropilene lineare amorfo. Tale diffe-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Soc. Montecatini.

(**) Nella seduta del 15 dicembre 1956.

renza è molto minore di quella (almeno 0,15) che si riscontra nel confronto tra la densità calcolata per il polietilene cristallino (1,00) e quella prevista per il polimero amorfo (0,83-0,85). Le variazioni di densità, in funzione della cristallinità, sono perciò da prevedersi quantitativamente meno rilevanti per il polipropilene che per il politene.

Per la determinazione della cristallinità ci siamo orientati anche noi verso l'impiego di metodi di confronto delle quantità relative di energia diffratta, rispettivamente dalle regioni amorphe e da quelle cristalline di un polimero, perché in tal modo si può prescindere (entro certi limiti) dall'assorbimento, dalla densità, dallo spessore e dalla purezza del campione in esame.

Il punto più delicato del metodo sta nella valutazione quantitativa delle diffrazioni dovute rispettivamente alle regioni amorphe ed alle regioni cristalline del polimero, pur prescindendo dall'esistenza eventuale di zone con gradi intermedi di ordine.

Nel corso di questa ricerca abbiamo impiegato uno spettrometro per raggi X con contatore di Geiger della North Am. Philips Comp. Inc.

Gli spettri nell'intervallo angolare di 2ϑ , compreso tra 4° e 30° , sono stati eseguiti con la radiazione di un anticatodo di rame, filtrata con un foglio di nichel, usando all'uscita dei raggi una fenditura di $1/4^\circ$ e rapporti di amplificazione variabili a seconda dell'assorbimento del campione (in generale 200 count per secondo a fondo scala). La costante di tempo usata è stata di 4 secondi: un compromesso per avere contemporaneamente una buona risoluzione ed un buon « fondo ».

Gli spettri sono stati eseguiti in generale per riflessione, su campioni stampati, ricotti a 200°C senza pressione e lasciati poi lentamente raffreddare, oppure su polvere. Solo eccezionalmente si sono effettuati spettri per trasparenza, con analoghi risultati.

Riferiamo dettagliatamente in questa nota sui risultati ottenuti con i polipropileni.

Gli spettri Geiger di campioni diversi di polipropilene parzialmente cristallino (fig. 1) presentano tutti 4 caratteristici picchi, nell'intervallo di 2ϑ compreso tra 10° e 25° , dovuti alla parte cristallina, le cui intensità relative, misurate dall'area con un planimetro di Amsler, stanno approssimativamente nei seguenti rapporti, per campioni completamente disorientati:

Picco	C_1	C_2	C_3	C_4
Indici (hkl)	110	040	130	111 $\left\{ \begin{array}{l} 13\bar{1} \\ 041 \end{array} \right.$
2ϑ per Cu $K\alpha$	14,0	17,0	18,8	21,2 21,9
$\frac{I_{hkl}}{I_{040}}$	2	1	0,80	2

Approssimativamente sotto lo stesso intervallo angolare cade la banda dell'amorfo, con massimo d'intensità per $2\theta = 16,3^\circ$. La forma della banda dell'amorfo è asimmetrica, a differenza di quella del polietilene ed analogamente a quella di altre poli-alfa-olefine. Essa inizia $6-7^\circ$ prima, e termina $10-11^\circ$ dopo il punto di massimo.

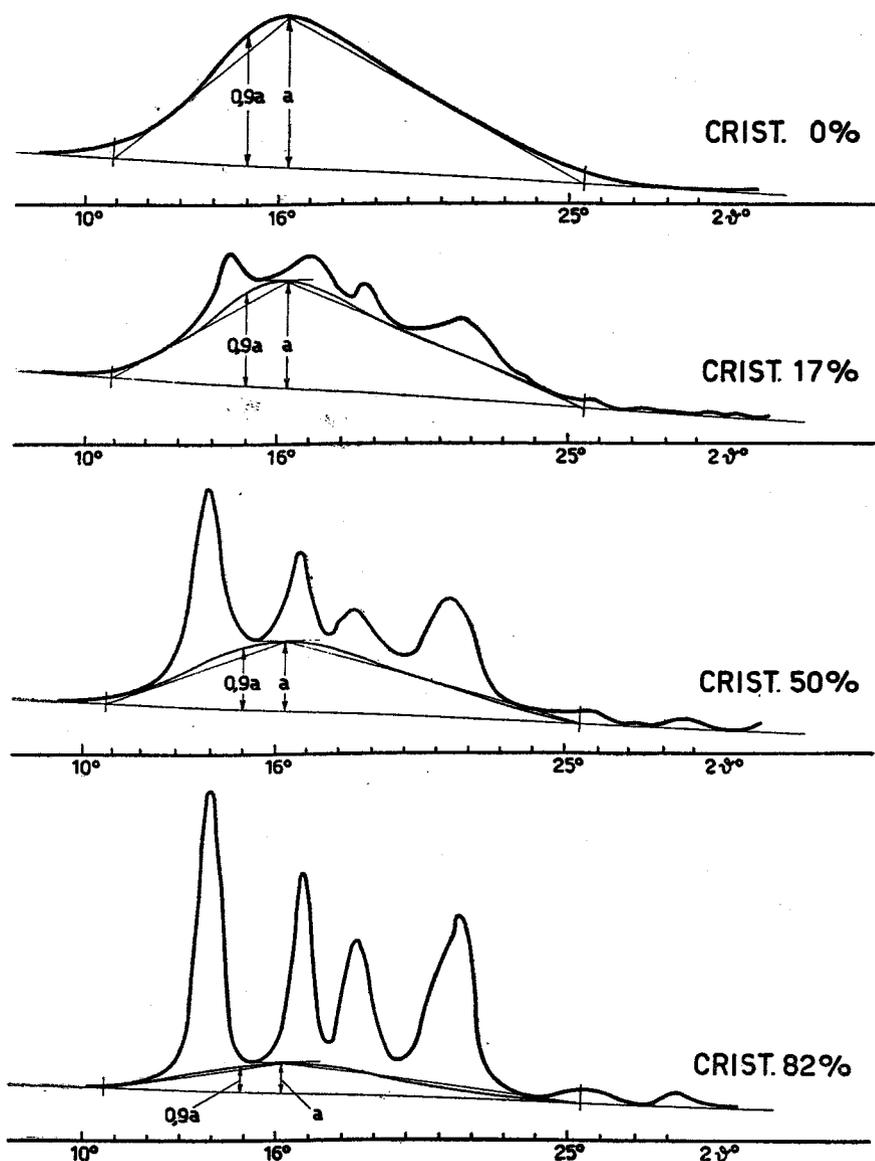


Fig. 1. - Spettri di Geiger di campioni di polipropilene aventi differenti cristallinità.

Nel caso di polimeri lineari di idrocarburi non saturi il confronto della forma delle diverse curve di bande dell'amorfo (fig. 2) ci ha permesso infatti di osservare che quest'ultime possono essere risolte in generale in due bande simmetriche, l'una (I) a $19^\circ 5'$ attribuibile alle distanze di Van der Waals che più frequentemente si ripetono e l'altra (II) con posizione ed intensità relativa variabile da un polimero all'altro (nel caso del polipropilene a circa 16°), attribuibile alla distanza che si calcolerebbe se le posizioni relative più frequenti delle catene fossero quelle corrispondenti a zone

La costante K sarebbe teoricamente eguale a 1 qualora le intensità I_a e I_c fossero calcolate su tutto lo spettro.

Per il polietilene (3) la costante K , pur limitandosi la regione su cui vengono calcolati I_c e I_a ai primi $2\theta = 30^\circ$ dello spettro, è risultata aggirarsi ugualmente tra 0,9 e 1,1 ed è stata quindi assunta uguale ad 1.

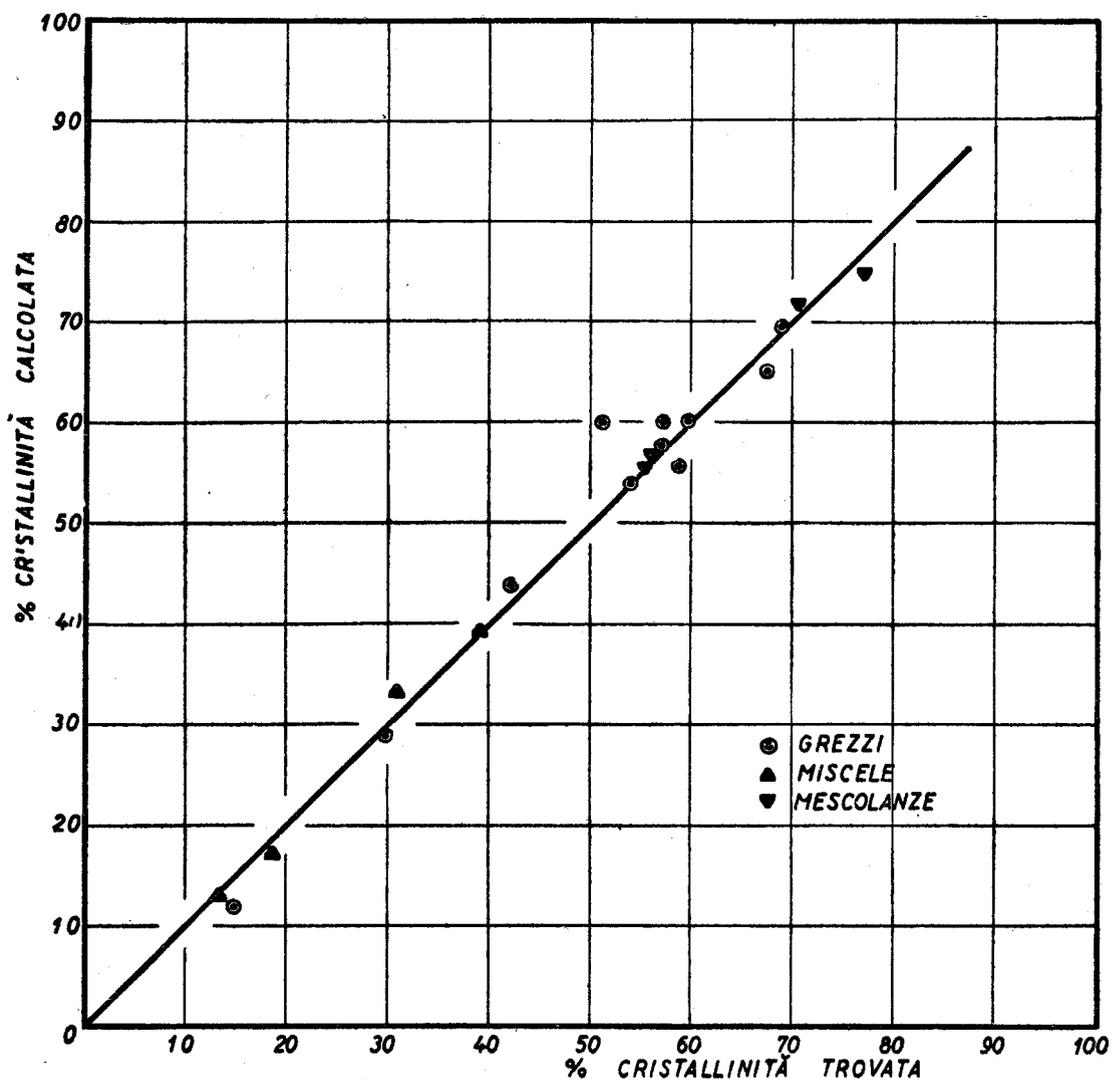


Fig. 3. - Grafico dell'accordo tra cristallinità calcolate e trovate in alcune serie di miscele.

Nel caso del polipropilene, qualora si sommi l'intensità diffratta dalla parte cristallina entro i primi 30° (2θ) (oltre quest'angolo non si osservano più rilevanti picchi al contatore di Geiger) e si confronti con quella diffratta dalla parte amorfa, la migliore costante K , che accorda i dati ricavabili da serie di miscele artificiali a composizione nota, risulta pure uguale a 1,0.

Siccome abbiamo preferito in pratica misurare I_c diffratta dai soli primi 4 picchi cristallini, trascurando gli ultimi 2 picchi non sempre facilmente misurabili, abbiamo adottato un valore di K eguale a 0,9.

La validità del metodo da noi usato è stata confermata in molti modi ed in particolare mediante l'esame di miscele artificiali. Abbiamo in tali

raffronti assunto, e la correlazione dei risultati lo giustifica, che non esista solubilità del prodotto cristallizzato nel prodotto amorfo.

Le miscele artificiali sono state ottenute per miscela di un polipropilene parzialmente cristallino (residuo all'estrazione eterea) con un polimero completamente amorfo. Le miscele sono state preparate per coprecipitazione introducendo una soluzione dei due polimeri in benzene in un eccesso di metanolo e ghiaccio secco ed hanno subito una ricottura durante l'essiccamento.

Sono stati presi inoltre in esame diversi polipropileni grezzi ed i loro componenti separati per estrazione. Si è trovato in generale un buon accordo, tra cristallinità determinata direttamente dal grezzo e cristallinità calcolata in base a quella delle singole frazioni separate per estrazione, secondo la relazione

$$x_1 c_1 + x_2 c_2 + x_3 c_3 = c_g$$

dove

c_g cristallinità del grezzo

x_1, x_2, x_3 percenti all'estrazione di estratto etereo, eptanico e residuo all'estrazione eptanica

c_1, c_2, c_3 rispettive cristallinità.

Come risulta dalla fig. 3 l'accordo tra i valori sperimentali e quelli calcolati è molto soddisfacente.

Sono state infine esaminate mescolanze di polveri di polimeri aventi diversa cristallinità ed anche in questo caso si sono ottenuti risultati più che soddisfacenti nel confronto tra le intensità calcolate e quelle sperimentali.

Per concludere, possiamo affermare che il metodo, proposto da Bryant per la determinazione della cristallinità nel polietilene, è di validità generale e può essere esteso ad altri polimeri cristallini, quali i polimeri isotattici.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] C. A. SPERATI, W. A. FRANTA e H. W. STARKWEATHER, Jr., « J.A.C.S. », 75, 6127 (1953).
- [2] G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI et al., « J.A.C.S. », 77, 1708 (1955); G. NATTA, P. CORRADINI, « Atti Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. 4, sez. II, fasc. 5, p. 73 (1955); G. NATTA, P. CORRADINI, « Makrom. Chemie », 16, 77 (1955); G. NATTA, I. W. BASSI, P. CORRADINI, « Makrom. Chemie », 19, 455 (1956); G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Pol. Sci. », 20, 251 (1956); G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Makrom. Chemie », 21, 240 (1956).
- [3] W. M. D. BRYANT, J. P. TORDELLA, R. H. H. PIERCE, Jr., lavoro presentato al A.C.S. Meeting, Chicago 1950; G. NATTA, P. CORRADINI, Simposio di Chimica Macromolecolare, Milano-Torino 1954. Suppl. « Ric. Sci. » 25, 695 (1955).

RENDICONTI - Gennaio 1957

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 12 gennaio 1957

INDICE

NOTE DI SOCI

COLONNETTI G., Su l'equilibrio elasto-plastico delle pareti sottili. Nota I	Pag. 3
NOBILE V., Il problema del riferimento pei moti stellari e la sua essenziale connessione con quello della ricerca del potenziale galattico. La soluzione rigorosa del complesso dei due. Nota III	» 6
NATTA G., CORRADINI P. e CESARI M., Determinazione quantitativa della cristallinità del polipropilene (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	» 11
ROSSI-FANELLI A., CAVALLINI D. e DE MARCO C., Ricerche sulla mioglobina fetale (pres. dal Corrisp. <i>A. Rossi-Fanelli</i>)	» 18

NOTE PRESENTATE DA SOCI

APARO E., Sulle equazioni algebriche matriciali (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	» 20
MARCUS S., Sur certaines classes de fonctions continues de deux variables réelles et leurs ensembles de niveau. Nota I (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	» 24
HALANAY A., Solutions périodiques des systèmes non linéaires à petit paramètre (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	» 30
TRUESDELL C., Sulle basi della termomeccanica. Nota I (pres. dal Corrisp. <i>D. Graffi</i>)	» 33
CARINI G., Sulle soluzioni stazionarie delle equazioni della magneto-idrodinamica (pres. dal Corrisp. <i>B. Finzi</i>)	» 38
CHIORBOLI P. e TEDESCHI E., Spettro Raman del cobalticianuro di potassio in soluzione acquosa e allo stato cristallino (pres. dal Socio <i>G. B. Bonino</i>)	» 44
DANUSSO F. e PAJARO G., Analisi di ¹⁴ C in etilene o polietilene marcati (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	» 48
CASNATI G., Sulla rigenerazione dei composti carbonilici dai loro dinitro-fenilidrazoni (pres. dal Socio <i>A. Quilico</i>)	» 54
BIOCCA E. e LE ROUX P., Su un nuovo genere (<i>Angulocirrus</i> gen. nov.) e su due nuove specie di tricostrongilidi (<i>Angulocirrus orycteropi</i> sp. nov., <i>Angulocirrus minor</i> sp. nov.) parassiti di mammiferi africani (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>).	» 57
COLOMBO G., Sulla struttura e funzione della cromatura delle cellule nutrici e degli oociti nella oogenesi del baco da seta (« <i>Bombyx mori</i> L. », Lepidoptera). (pres. dal Corrisp. <i>U. D'Ancona</i>)	» 64
NICOLETTI B. e SOLIMA A., Velocità di sviluppo e ritmicità di sfarfallamento in « <i>Drosophila melanogaster</i> » (pres. dal Corrisp. <i>G. Montalenti</i>)	» 71
ARRIGONI O., Ricerche sulla fisiologia dell'acido ascorbico. - XX. Effetto dell'acido ascorbico e dell'acido deidroascorbico sull'attività fosfoglucomutasi (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	» 77

MARRÈ E., ARRIGONI O. e FORTI G., Reazioni metaboliche all'auxina. - II. Effetto di concentrazioni sopraottimali di auxina sui sistemi del glutatione e dell'acido ascorbico, e sul metabolismo energetico in segmenti di internodio di pisello (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	Pag. 85
MARRÈ E. e SERVETTAZ O., Ricerche sull'adattamento proteico in organismi termoresistenti. - II. Sulla termoresistenza « in vitro » del sistema citocromo riduttasico di Cianofitocce termali (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	» 91
ARDUINI A. e POMPEIANO O., Modificazioni dell'attività di singole unità nel nucleo del tetto per stimolazioni della corteccia cerebellare e della periferia sensitiva (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	» 98
POMPEIANO O., Analisi degli effetti della stimolazione elettrica del nucleo rosso nel Gatto decerebrato (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	» 100
COTTI E., CRÉPAX P. e SILVESTRINI B., Analisi elettroencefalografica dell'effetto Rossi ottenuto in Cani predisposti e non predisposti alla epilessia riflessa (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	» 103
BAFFONI G. M. e ELIA E., L'attività mitotica durante la morfogenesi cerebellare in un Anfibio anuro (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	» 109

COMMEMORAZIONI

ALOISI M., Commemorazione del Socio Guido Vernoni	» 114
Personale accademico	» 118
Plichi suggellati	» 118
Presentazione di libri	» 120
Comunicazioni varie	» 121
Presentazione di Note e Memorie	» 122
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 12 gennaio 1957	» 123

ABBONAMENTI

Il prezzo dell'abbonamento per i Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali per l'anno 1957 è il seguente:

Italia: **L. 12.000** — Estero: **L. 13.000**

Gli abbonati possono chiedere l'invio raccomandato dietro aggiunta di lire 350 per l'Italia e di L. 700 per l'Estero.

Per i singoli fascicoli e per l'annate arretrate, rivolgersi all'Accademia Nazionale dei Lincei - Ufficio Pubblicazioni - Via della Lungara, 10 - Roma - Tel. 552-425.

R. Morghen, Cancelliere dell'Accademia, Direttore responsabile.

Autorizzazione del Tribunale di Roma n. 2113 del 24-4-1957.
Spedizione in Abbonamento Postale Gruppo III.