

LA CHIMICA E L'INDUSTRIA

GIORNALE DI CHIMICA INDUSTRIALE ED APPLICATA - L'INDUSTRIA CHIMICA

GIULIO NATTA, ENZO FERRONI, GABRIELLA GABRIELLI

Proprietà e fenomeni di transizione dei film di adsorbimento superficiale nelle soluzioni di alti polimeri

I metodi statici di misura della tensione superficiale (σ) di soluzioni di polimeri idrocarburici, in funzione della temperatura (t), consentono di mettere in evidenza le variazioni di stato e di conformazione delle macromolecole che si trovano nello strato di adsorbimento.

Le curve $\sigma-t$ delle soluzioni dei polimeri presentano andamento circa parallelo a quello del solvente puro e valori inferiori: ciò dimostra che le macromolecole hanno nello strato superficiale una concentrazione maggiore che nella soluzione.

In corrispondenza alle temperature di transizione di primo ordine del polimero massivo, si osservano massimi relativi di σ se le soluzioni sono abbastanza concentrate, o gradini se le soluzioni sono molto diluite. Si passa da un gradino a un massimo quando si passa da un film superficiale monomolecolare a uno strato plurimolecolare.

In soluzione diluita la temperatura di inizio del gradino è funzione della concentrazione: applicando alle σ dedotte con le precedenti osservazioni l'equazione di CLAPEYRON valida per gli strati bidimensionali si ricava il ΔH della transizione se è nota la variazione di area molecolare ΔA ; noto ΔH si può ricavare invece ΔA e arrivare a interessanti conclusioni sulla conformazione delle macromolecole nello strato superficiale.

Anche le temperature di transizione del secondo ordine vengono rivelate da massimi di σ .

E' noto come lo studio delle proprietà fisiche delle soluzioni di sostanze macromolecolari abbia apportato un contributo fondamentale alla conoscenza della struttura delle macromolecole lineari. Relativamente scarsi sono però i lavori sulle proprietà superficiali di tali soluzioni. E' noto che, analogamente a quanto succede per le sostanze polari a basso peso molecolare, pure quelle macromolecolari polari si orientano sulla superficie del liquido disponendo la loro parte liofila verso l'interno del liquido e la parte liofoba verso l'esterno.

Molto meno studiate sono le proprietà superficiali di soluzioni di macromolecole apolari (come per es. quelle di alti polimeri idrocarburici) in solventi pure apolari (per es. idrocarburici).

Recentemente una serie di misure sistematiche effettuate da E. FERRONI e G. GABRIELLI sulla tensione superficiale di soluzioni di macromolecole lineari, svolte in collaborazione alla Sezione I (presso l'Istituto di Chimica industriale del Politecnico di Milano) del Centro Macromolecole del CNR, hanno

portato a dei risultati interessanti per i singoli sistemi esaminati, tanto che ora riteniamo utile riferire sull'argomento in modo riassuntivo allo scopo di trarre delle conclusioni di carattere generale sulle proprietà dei film di adsorbimento superficiale delle soluzioni delle sostanze macromolecolari.

PARTE SPERIMENTALE

Metodologia sperimentale.

La misura della tensione superficiale è stata effettuata con il metodo dell'anello usufruendo di un tensiometro bifilare (1). L'anello del diametro di 2 cm era un filo di platino di diametro 0,6 mm, privo di saldature, e reso perfettamente planare.

Per quanto riguarda la metodologia della misura sono essenziali i seguenti accorgimenti: l'anello previamente pulito per arroventamento deve essere sempre mantenuto immerso. Le misure devono essere effettuate dopo un tempo superiore a quello necessario per raggiungere valori praticamente corrispondenti all'equilibrio di adsorbimento (generalmente almeno una

quindicina di minuti dall'immissione del liquido nella vaschetta di misura).

Nella misura, si abbassa lentamente il piattello del tensiometro su cui è alloggiata la vaschetta (e quindi il menisco della soluzione) mentre contemporaneamente si agisce sul meccanismo di torsione del tensiometro in modo da sollevare lentamente con l'anello il menisco fino a porre il tensiometro in equilibrio. Questa manovra viene proseguita fino a raggiungere l'inizio del rilassamento del menisco (rilevabile dal fatto che un ulteriore minimo abbassamento del piattello — e quindi del menisco della soluzione — non è atto a produrre un ulteriore abbassamento, anche minimo, dello sforzo applicato all'anello); si solleva poi rapidamente il piattello in modo da immergere di nuovo l'anello evitando pertanto la rottura del menisco.

Se fortuitamente, nella sequenza delle misure con gradiente termico, si verifica lo strappamento del menisco da parte dell'anello è opportuno interrompere le misure ed iniziare ex novo l'esperienza. Nel caso invece che tale inconveniente capiti nella sequenza delle misure effettuate a temperatura costante è sufficiente attendere (una volta rimesso l'anello nella soluzione) il tempo necessario al raggiungimento pratico dell'equilibrio di adsorbimento.

Il tensiometro bifilare presenta, com'è noto, il vantaggio di agire su due fili di torsione: uno di sezione più grande ed uno di sezione molto più piccola. Ciò permette — una volta individuato con esperienze orientative l'intervallo di tensione superficiale da indagare — di imporre al filo superiore (di sezione maggiore) la trazione corrispondente a circa $3/4$ della trazione massima, in modo da poter agire, per la misura, su un filo di sezione molto più piccola, pur rimanendo nel campo delle sollecitazioni elastiche ed impiegando un tempo relativamente breve. Ne consegue che il menisco risulta deformato per il tempo più breve possibile. L'intervallo di tempo fra una misura e l'altra è sufficiente ad assicurare il completo riassetto del menisco dopo la breve deformazione conseguente alla misura della tensione superficiale.

Per la scelta dei solventi si è tenuto conto sia della solubilità dei polimeri in esame, sia della tensione di vapore nonché della loro tensione superficiale, in modo da osservare le massime variazioni della tensione superficiale conseguenti all'adsorbimento, evitando d'altra parte variazioni nella concentrazione delle soluzioni durante il riscaldamento per effetto dell'evaporazione, nonché eventuali fenomeni di condensazione sul goglio del tensiometro che altererebbero la precisione della misura.

Il metodo seguito era stato già in passato utilizzato per la misura della tensione superficiale di soluzioni colloidalì (?). Tutte le misure su cui riferiremo in questa comunicazione sono state effettuate con questo metodo che ha fornito risultati ben riproducibili. Altri metodi comunemente usati per la misura della tensione superficiale di soluzioni di sostanze aventi basso peso molecolare, quali quello della goccia o del capillare, forniscono risultati diversi e non significativi, poichè con il metodo della goccia il tempo di formazione e di distacco della goccia è troppo rapido perchè possa raggiungersi un equilibrio di concentrazione, mentre col metodo del capillare il volume del liquido in esso contenuto risulta limitato e la sua concentrazione alterata per effetto di parete.

La termostatazione della soluzione in esame è stata ottenuta con i seguenti metodi:

a) Per temperature $< 0^{\circ}\text{C}$.

La soluzione in esame viene posta in una vaschetta a doppia parete nella cui intercapedine si pone una miscela frigorifera costituita da CO_2 solida e dallo stesso solvente usato nella soluzione (CO_2 + esano, CO_2 + xilene, ecc.). Azoto secco viene insufflato lenta-

mente al disopra del menisco in modo da evitare la condensazione di vapor d'acqua all'interfase. La temperatura, corrispondente alla misura della tensione superficiale, viene letta su un termometro di precisione avente il bulbo immerso nella soluzione, una volta raggiunto il valore della trazione massima corrispondente al rilassamento del menisco.

b) Per temperature superiori alla temperatura ambiente.

I) La soluzione viene posta in una vaschetta a doppia parete nella cui intercapedine circola il liquido di un ultratermostato, cioè lo stesso solvente usato per la soluzione. La misura della tensione superficiale risulta dalla media di una serie di misure effettuate a temperatura costante, dopo essersi assicurati della effettiva termostatazione della soluzione. Il termostato viene posto su un supporto isolato in modo da non trasmettere vibrazioni meccaniche all'apparecchio di misura. Il collegamento fra il termostato e l'intercapedine della vaschetta avviene mediante tubi flessibili e termicamente isolati. Lo scorrimento del liquido nell'intercapedine crea una debole oscillazione della superficie riducibile ma non eliminabile, tanto che è preferibile spesso usare un fornetto verticale ed effettuare le misure con gradiente termico preordinato.

II) Per misure in riscaldamento continuo con gradiente termico definito (in genere 1°C al minuto primo), la soluzione viene posta in un recipiente alloggiato in un fornetto verticale riscaldato con resistenze elettriche. L'intensità della corrente viene variata con continuità e controllata con un milliamperometro. Per ogni soluzione viene effettuata una specifica taratura, in modo da fornire alla soluzione in esame un riscaldamento continuo, ad es. con un gradiente termico omogeneo di $1^{\circ}\text{C}/1 \text{ min}$.

E' opportuno effettuare le esperienze in ambiente privo di vapori di qualsiasi natura che possono inquinare la superficie. Per questa ragione è preferibile usare per le miscele frigorifere e per i liquidi di riscaldamento gli stessi solventi usati nelle soluzioni in esame. L'insufflamento di azoto secco, che è indispensabile alle basse temperature per allontanare il vapor d'acqua dall'atmosfera sovrastante la soluzione, è opportuno anche — a temperature superiori a quella ambiente — soprattutto per le soluzioni di quei poli-

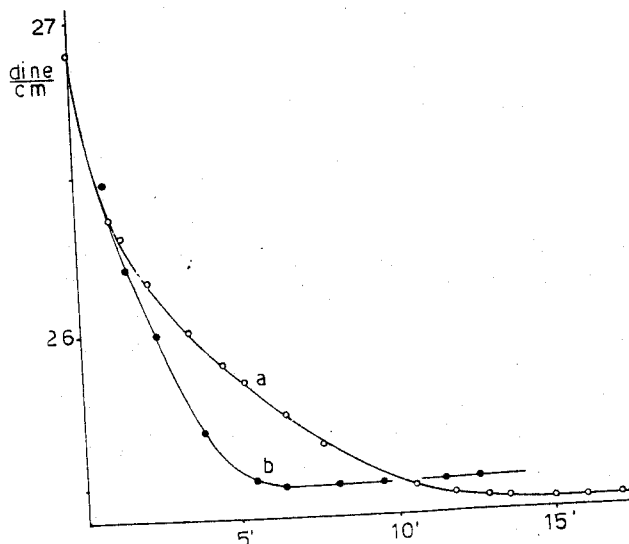


Fig. 1 - Variazione della tensione superficiale in funzione del tempo di soluzioni 0,1 g % di: a) Martex 50; b) paraffina commerciale (p.f. $60-62^{\circ}\text{C}$) in olio di vaselina, a 124°C .

meri che possono alterarsi nel riscaldamento in aria. Si è avuto cura che l'insufflamento di azoto fosse lento e continuo in modo da non provocare oscillazioni del menisco ed evitare disturbi meccanici sul sostegno dell'anello. Per quanto riguarda la concentrazione delle soluzioni esaminate, questa è espressa in g % in volume.

Cinetica della formazione di film di adsorbimento superficiale.

L'elevata viscosità delle soluzioni delle macromolecole lineari causa, in confronto alle soluzioni di sostanze a basso peso molecolare, una maggior lentezza nella diffusione delle macromolecole disciolte e conseguentemente una maggior lentezza nel raggiungimento delle condizioni di equilibrio fra la concentrazione della soluzione e quella dello strato di adsorbimento superficiale (1). Il fenomeno è stato chiaramente rilevato in un nostro precedente lavoro (4). Partendo da soluzioni ben omogeneizzate per agitazione si è osservata una diminuzione di

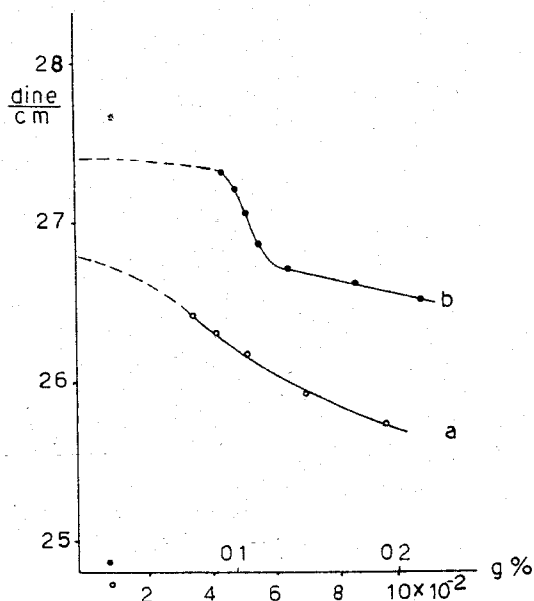


Fig. 2 - Diminuzione della tensione superficiale all'aumentare della concentrazione di soluzioni: a) *Marlex 50* in olio di vaselina a 125°C; b) polistirolo in xilene a 70°C.

tensione superficiale con il tempo. Tale diminuzione risulta facilmente misurabile solo nel caso che la misura di tensione superficiale venga effettuata con un metodo «statico» come sopra accennato e non con un metodo dinamico, perchè la rottura dello strato superficiale provocherebbe una rottura dell'equilibrio fra la concentrazione interna del liquido e quella di superficie.

Nella fig. 1a sono riportate in funzione del tempo le variazioni di tensione superficiale di una soluzione di polietilene lineare ad alto peso molecolare (*Marlex 50*, p.f. 135°C) in olio di vaselina e si osserva che la tensione superficiale raggiunge praticamente valori di equilibrio soltanto in un tempo circa triplo di quello necessario per raggiungere l'equilibrio in una soluzione di una paraffina lineare a basso peso molecolare medio (340) ed avente temperatura di fusione 60,8°C (fig. 1b).

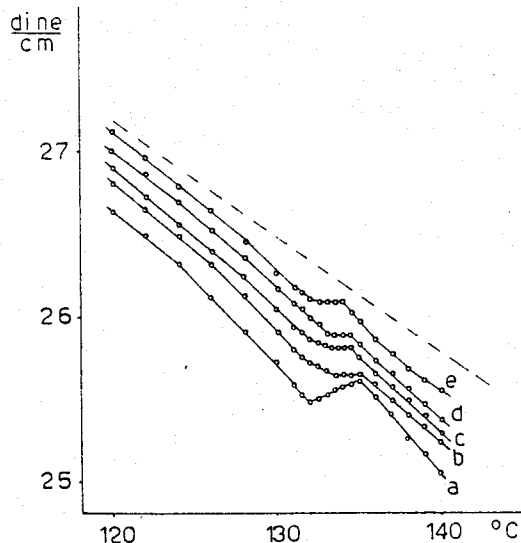


Fig. 3 - Variazione della tensione superficiale in funzione della temperatura di soluzioni di polietilene (*Marlex 50*) in olio di vaselina delle seguenti concentrazioni: a) 0,0453; b) 0,0415; c) 0,0400; d) 0,0380; e) 0,0360 g %. La linea tratteggiata rappresenta la funzione tensione superficiale - temperatura del solvente puro.

Variazione di σ con la concentrazione delle soluzioni e con la temperatura.

La tensione superficiale d'equilibrio diminuisce con l'aumentare della concentrazione delle soluzioni. Nella fig. 2 è rappresentata la diminuzione della tensione superficiale rispetto a quella del solvente puro in funzione della concentrazione per i due polimeri esaminati. Variazioni analoghe si sono osservate per tutti i diversi tipi di polimeri idrocarburici e da noi esaminati (polietilene, polistirolo atattico ecc.).

Il fenomeno è del tutto generale ed indipendente dal peso molecolare per alti valori di quest'ultimo ed, entro certi limiti, dalla natura del solvente usato. L'andamento è quello tipico delle sostanze aven-

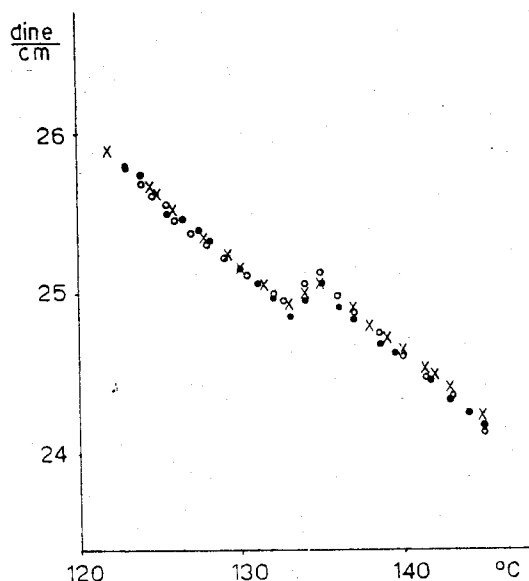


Fig. 4 - Variazione della tensione superficiale di una soluzione di polietilene (*Marlex 50*: g 0,0876%) in olio di vaselina, in funzione della temperatura, al variare del gradiente termico di riscaldamento: x) 1°C/30"; ●) 1°C/60"; ○) 1°C/90".

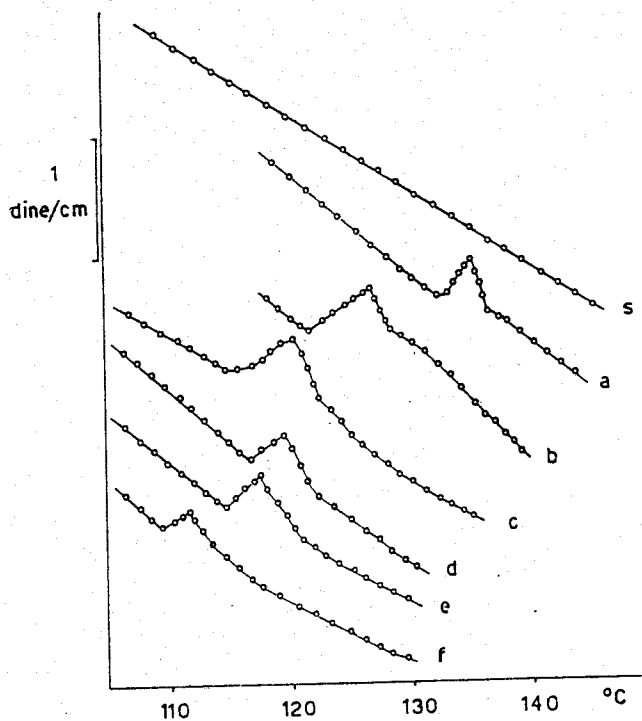


Fig. 5 - Variazione della tensione superficiale con la temperatura di soluzioni di polietilene di diversa origine e di diverso grado di ramificazione, in olio di vaselina.

ti adsorbimento positivo che permette fra l'altro di individuare l'intervallo di concentrazione corrispondente alla formazione di film di adsorbimento monomolecolari condensati e quindi la concentrazione oltre la quale i film diventano plurimolecolari. Tale concentrazione limite è individuata dal valore corrispondente al punto di flesso del diagramma tensione superficiale-concentrazione.

Transizione di 1° ordine (solido-liquido).

Come risulta dai nostri precedenti lavori (^{4,5}) è particolarmente interessante la misura della variazione della tensione superficiale con la temperatura. Essa permette di osservare variazioni delle proprietà fisiche delle sostanze macromolecolari nello strato di adsorbimento in generale ad una temperatura, in corrispondenza della quale si manifestano fenomeni di transizione (anche se poco evidenti) della sostanza macromolecolare esaminata allo stato massivo.

Nella fig. 3 è rappresentata la variazione della tensione superficiale con la temperatura di soluzioni di polietilene lineare (*Marlex 50*) aventi diversa concentrazione (le misure sono state effettuate ciascuna a temperatura costante). Le curve presentano per larghi intervalli di temperatura un andamento circa parallelo a quello del solvente puro dal quale dista maggiormente quello corrispondente a più alta concentrazione. Se si considera però un intervallo che comprende la temperatura di fusione caratteristica del polimero allo stato massivo, si osserva un forte scostamento della curva dal suo andamento normale. Tale anomalia presenta aspetti diversi a seconda della concentrazione della soluzione.

Per soluzioni più concentrate e più precisamente per concentrazioni a cui verosimilmente competono film di adsorbimento plurimolecolari, si osserva un massimo relativo ad una temperatura ben definita, indipendente dalla concentrazione della soluzione, mentre per concentrazioni minori si osserva un gradino.

Nel caso in cui la curva presenta un massimo, la temperatura di tale massimo, indipendente dalla concentrazione, corrisponde con buona approssimazione, alla temperatura di fusione che il polimero presenta allo stato massivo. La posizione del massimo e quindi la temperatura di fusione del polimero in film di adsorbimento risulta invariata con il gradiente termico prefissato nel riscaldamento della soluzione (fig. 4) (⁶).

Nella fig. 5 sono confrontati polietilene di diversa origine. Essi sono caratterizzati da una struttura più o meno ramificata e presentano temperature di fusione tanto minori quanto maggiore è il grado di ramificazione.

Sono stati presi in considerazione: a) polimeri aventi struttura perfettamente lineare ottenuti con particolari catalizzatori del tipo ZIEGLER a base di $TiCl_3$ cristallino violetto e di alluminio alchile (⁷); b) polimeri a bassa ramificazione ottenuti col normale processo ZIEGLER con catalizzatori a base di $TiCl_4$ ed alluminio alchile (⁸); c) e d) polimeri ad alta ramificazione ottenuti con processi radicalici ad alta pressione; e) polimeri lineari a basso peso molecolare da frazionamento di polietilene ottenuti con $TiCl_4$ e $[(C_2H_5)_2TiAl(C_2H_5)_2]_2$; f) polimeri a basso peso molecolare (700) estratto etero (⁹).

Nella tabella 1 sono indicate le temperature dei massimi osservati nelle curve delle tensioni superficiali e le temperature di fusione osservate sul polimero cristallino al microscopio polarizzatore (velocità di riscaldamento $0,3^\circ C$ al minuto) e si osserva che le corrispondenti temperature (relative ai massimi) diminuiscono con l'aumentare delle ramificazioni e con il diminuire del peso molecolare e corrispondono a valori molto vicini a quelli della temperatura di fusione dei singoli polimeri esaminati allo stato massivo.

TABELLA 1

Polietilene	temp. di fusione, °C	
	tensione superficiale	microscopio polarizzatore
Lineare, alto P.M., alta cristallinità	136	137-138
Poco ramificato, alto P.M.	127,5	130
Alta pressione (<i>Fertene 2</i>)	121	108
Alta pressione, molto ramificato (<i>Fertene 20</i>)	120	n.d.
Lineare, basso P.M.	116,5	125

Soluzioni di altri polimeri cristallini esaminate nello stesso modo hanno confermato i risultati sopra descritti, ossia si è osservato in tutti i casi un massimo o un gradino (a seconda della concentrazione).

Tutti i fattori strutturali che portano ad una variazione della temperatura di fusione nel polimero

TABELLA 2

Polipropilene	Cristallinità e struttura del polimero	Temp. del massimo, °C
Estratto etereo	amorfo ai raggi X	98,2
» pentanico	a stereoblocchi isotattico	111,0
» esanico	» » »	138,5
» eptanico	» » »	153,5
Residuo all'estr. eptanica	isotattico	169,0

massivo, provocano una corrispondente variazione della temperatura relativa al massimo nella curva della tensione superficiale della soluzione del polimero, e ciò indipendentemente dal solvente usato e entro certi limiti dal gradiente termico prestabilito nel riscaldamento della soluzione. Per es. misure effettuate sui polipropilene aventi diversa purezza sterica di tipo isotattico, hanno confermato una diminuzione della temperatura del massimo con la diminuzione della purezza sterica. La temperatura di tale massimo corrisponde, per i polimeri che presentano cristallinità ai raggi X, alla temperatura di fusione dei polimeri massivi.

Sono state esaminate le diverse frazioni di un polimero grezzo ottenuto con catalizzatore avente stereospecificità non eccezionale ($\alpha\text{-TiCl}_3$ e alluminio trietile) e costituito da miscele di macromolecole aventi diversa purezza sterica.

Tale frazionamento ha consentito di isolare (¹⁰):

- 1) una frazione solubile in etere etilico bollente costituita da polimero amorfo;
- 2) frazioni estratte dal *n*-pentano, *n*-esano e *n*-eptano bollenti, chiamate « frazioni a stereoblocchi », aventi temperature di fusione comprese fra 110 e 160 °C;
- 3) un residuo all'estrazione eseguita con *n*-eptano bollente chiamato « polimero isotattico » con temperatura di fusione di circa 170 °C.

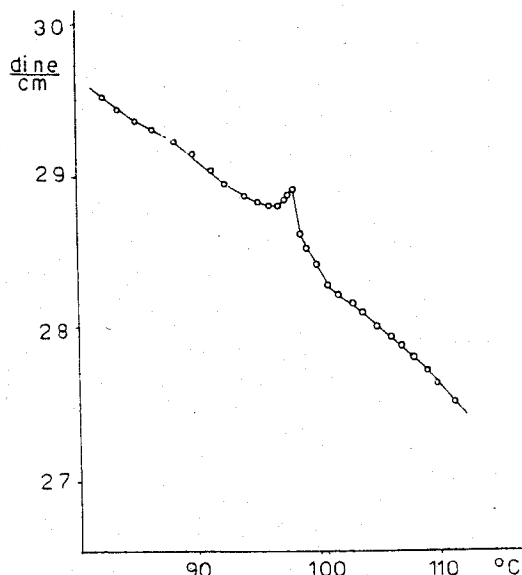


Fig. 6 - Variazione della tensione superficiale con la temperatura di una soluzione di una frazione di polipropilene amorfo, estratto etereo, in olio di vaselina.

L'esame con il metodo della tensione superficiale delle diverse frazioni ha fornito dei massimi relativi a temperature corrispondenti a quelle di fusione sopra indicate (tabella 2).

E' interessante rilevare che anche la frazione amorfa che non presenta cristallinità rilevabile ai raggi X, presenta un massimo della tensione superficiale ad una temperatura inferiore a quella di fusione delle frazioni cristalline a stereoblocchi (fig. 6 e tabella 2). Si può interpretare questo risultato ammettendo che le frazioni solubili in etere non siano costituite esclusivamente da molecole idealmente atattiche, ma, almeno in parte, da molecole a stereoblocchi con tratti isotattici di lunghezza inferiore a quella necessaria a determinare una cristallinità rilevabile ai raggi X.

Questa interpretazione viene confermata dall'esame I.R. che consente di rilevare nella stessa frazione (estratto etereo) delle bande molto deboli attribuibili alla cristallinità del polimero stesso. Ciò dimostra che le proprietà dei film superficiali sono più sensibili alle variazioni di struttura di quanto non lo siano certe proprietà termiche e cristallografiche del polimero massivo. E' ben noto che la temperatura di fusione diminuisce, a parità di costituzione chimica e purezza sterica, con il diminuire del peso molecolare, quando si considerano dei polimeri molto bassi, per es. a peso molecolare inferiore a 10.000, mentre per polimeri a peso molecolare superiore a qualche diecina di migliaia, la temperatura di fusione è praticamente indipendente dal peso molecolare, ma dipende dalla regolarità della struttura chimica e sterica. Per esempio, per demolizione termica del polipropilene a peso molecolare alto, sono state ottenute delle frazioni aventi praticamente la stessa purezza sterica media, ma temperatura di fusione diversa a seconda del peso molecolare (¹¹).

La fig. 7 illustra le tensioni superficiali di soluzioni di polipropilene ottenute per degradazione ter-

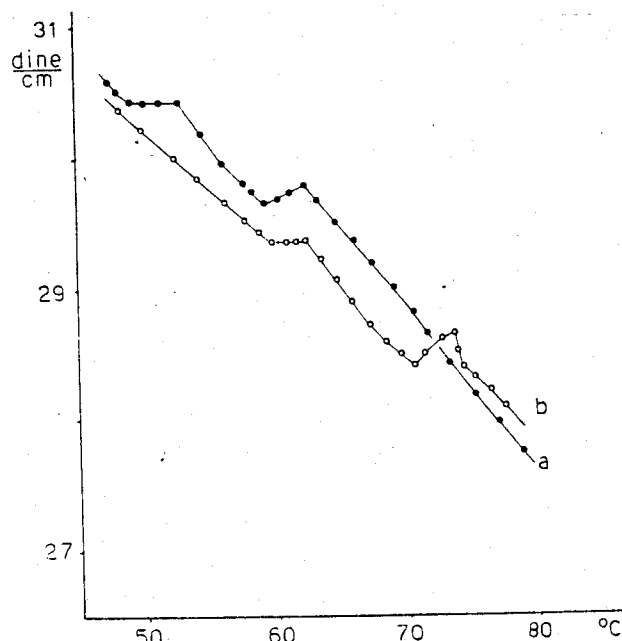


Fig. 7 - Variazione della tensione superficiale con la temperatura di soluzioni in olio di vaselina di polipropilene a basso peso molecolare: a) estratto metanolico; b) residuo estrazione metanolica.

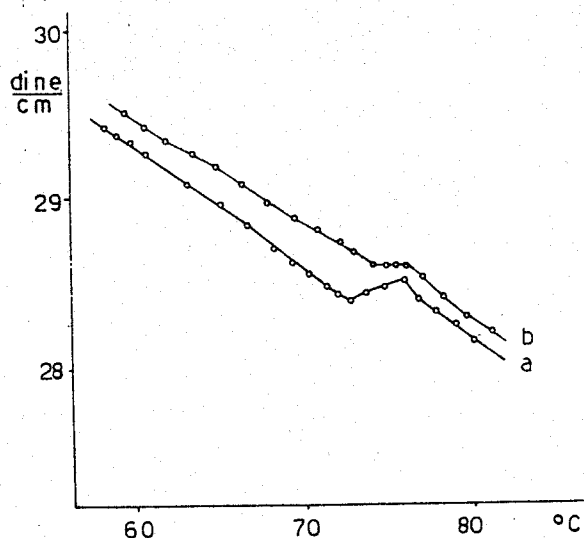


Fig. 8 - Variazione della tensione superficiale con la temperatura di soluzioni di polibutadiene 1,4 *trans* in decalina: a) 0,067%; b) 0,056%.

mica di un grezzo cristallino e successivo frazionamento del polimero degradato avente basso peso molecolare: a) estratto metanolico, b) residuo estrazione metanolica. E' constatabile che la soluzione del campione b) presenta un massimo relativo a 74°C e un gradino avente per estremi 60-63°C mentre la soluzione del campione a) presenta un massimo relativo a 62,5°C.

Poichè il grezzo iniziale è costituito, tra l'altro, da macromolecole a stereoblocchi, le diverse frazioni (ottenute per frazionamento con solventi dal prodotto degradato) potranno essere costituite da molecole che pur avendo la stessa solubilità possono differire tra di loro per il peso molecolare oppure per la purezza sterica: infatti possono pre-

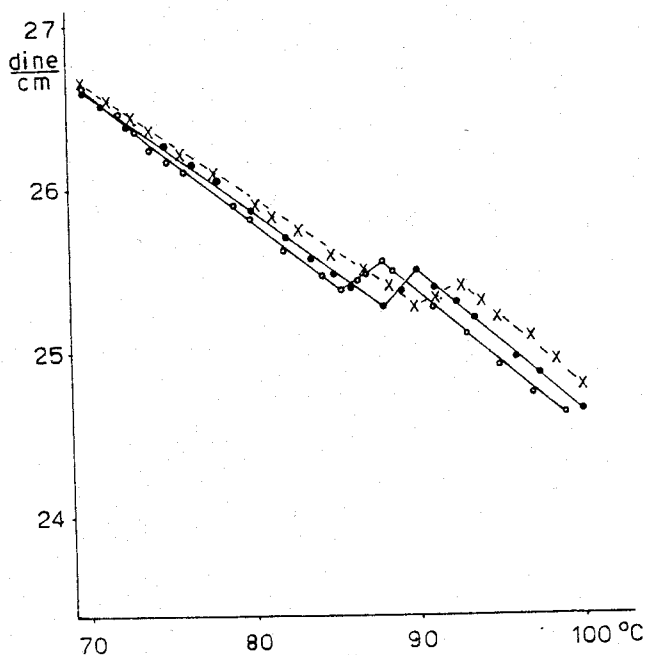


Fig. 9 - Variazione della tensione superficiale di una soluzione di polistirolo (g 0,153%) in xilene, in funzione della temperatura, al variare del gradiente termico di riscaldamento: x) 1°C/30''; ●) 1°C/60''; ○) 1°C/90''.

sentare la stessa solubilità i prodotti stericamente più puri aventi basso peso molecolare o quelli stericamente meno puri, aventi maggiore peso molecolare. Ciò appare confermato dalla curva della tensione superficiale del residuo all'estrazione metanolica (curva b): la presenza di un massimo a 74°C e di un gradino a 60-63°C è probabilmente dovuta a una inomogeneità della frazione stessa.

Transizioni di 1° ordine (solido-solido).

E' interessante inoltre rilevare come le soluzioni dei polimeri cristallini polimorfi, capaci cioè di possedere modificazioni con struttura cristallina diversa, presentino per quanto riguarda la curva della loro tensione superficiale delle irregolarità (per es. dei massimi relativi) in corrispondenza delle loro temperature di trasformazione polifasica (solido-solido) perfettamente simili nell'aspetto a quelle che si osservano alla temperatura di trasfor-

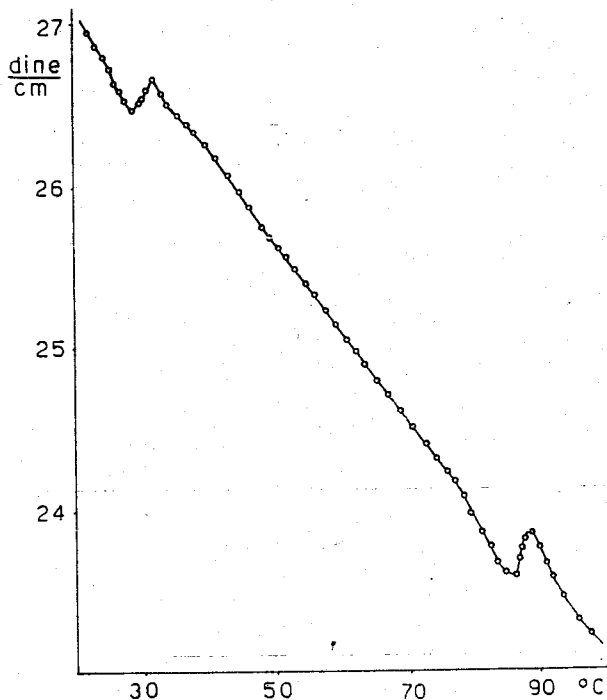


Fig. 10 - Variazione della tensione superficiale con la temperatura di una soluzione di polistirolo in decalina, (2%).

mazione solido-liquido (fusione). Ciò è confermato dalle curve di tensione superficiale determinate per il polibutadiene 1,4 *trans* che presenta una transizione enantiotropica⁽¹²⁾ a circa 76°C accompagnata da una variazione di conformazione della catena che causa un accorciamento dell'asse *c* dei cristalli parallelo all'asse della catena ed una dilatazione nelle direzioni equatoriali (fig. 8).

Fenomeni di transizione del 2° ordine.

Le curve della tensione superficiale delle soluzioni più concentrate di polimeri amorfi presentano un andamento simile a quello delle soluzioni di polimeri cristallini e denotano un massimo a temperature che corrispondono all'incirca ai punti di

transizione del 2° ordine dei corrispondenti polimeri massivi.

A differenza delle transizioni del 1° ordine ed in perfetta analogia con quanto avviene nello stato massivo, le esperienze condotte sulla variazione della tensione superficiale in funzione della temperatura di soluzioni di polistirolo in xilene ci hanno dimostrato che il massimo si sposta al variare del gradiente termico usato nel riscaldamento della soluzione. Più precisamente la temperatura relativa al massimo della tensione superficiale risulta più alta qualora si operi nel senso dell'aumento della velocità di riscaldamento (fig. 9).

Il fatto che le misure di tensione superficiale di soluzioni di polistirolo in decalina effettuate da MEISENHEIMER e SCHATZKI (13) non abbiano riprodotto i risultati precedentemente pubblicati da alcuni di noi (3*) è dovuto all'impiego di metodi dinamici di misura di tensione superficiale che, come abbiamo accennato all'inizio del presente lavoro, e come è stato da noi pubblicato (4), risultano inadatti per ottenere valori significativi e riproducibili nella misura della tensione superficiale di soluzioni di sostanze macromolecolari.

E' interessante notare che le misure più accurate effettuate in un più largo intervallo di temperatura (con il gradiente di 1°C/1 min.), riportate in quest'ultima pubblicazione (fig. 10) hanno consentito di rilevare oltre alla più nota temperatura di transizione (a circa 85-90°C), una seconda meno nota temperatura di transizione corrispondente a quella precedentemente osservata da REISS e BENOIT (14) e confermata da DANUSSO (15).

Quando un polimero cristallino presenta oltre ad una temperatura di transizione di 1° ordine, anche una transizione di 2° ordine a temperatura diversa, generalmente inferiore, la curva della tensione superficiale delle soluzioni presenta a tali temperature lo stesso fenomeno già descritto precedentemente per le transizioni di 1° e di 2° ordine in modo perfettamente indipendente dalla presenza dell'altra transizione, nel senso che la temperatura della transizione di 2° ordine di un polimero cristallino ha lo stesso valore di quello che si avrebbe per un polimero lineare amorfo dello stesso monomero avente la stessa struttura chimica.

Struttura dei film di adsorbimento di sostanze macromolecolari lineari.

Le proprietà delle soluzioni di sostanze macromolecolari lineari sopra descritte, consentono di trarre delle deduzioni sulla struttura degli strati di adsorbimento sulla superficie delle loro soluzioni. Tali proprietà sono compatibili soltanto con l'esistenza di uno strato compatto della sostanza macromolecolare che non contenga miscelato del solvente, almeno nel caso di soluzioni più concentrate aventi andamento a massimo della tensione superficiale.

Ciò è dimostrato dal fatto che il massimo, corrispondente alla temperatura di transizione, si osserva ad una temperatura indipendente dalla concentrazione della soluzione (per valori di questa relativamente alti) e dalla natura del solvente, e corrisponde alla temperatura di transizione del polimero massivo. Nel caso che siano presenti transi-

zioni del primo ordine è possibile rendersi conto, in base a criteri termodinamici, della struttura delle macromolecole nel film di adsorbimento.

Le proprietà dello strato di adsorbimento variano notevolmente quando si passa dallo strato plurimolecolare a quello monomolecolare. A tale modificazione di proprietà corrisponde nella curva della tensione superficiale un cambiamento del massimo in gradino (16). Che in effetti all'andamento a massimo relativo sia associabile un film plurimolecolare e che agli andamenti a gradino siano associabili film monomolecolari di diversa struttura è sperimentalmente dimostrato dalle isoterme di adsorbimento.

Si deve ritenere che le proprietà dello strato di adsorbimento dipendano dalla libertà di movimento delle catene polimeriche e che quest'ultime, come nei polimeri indisciolti, dipendano dalla conformazione delle singole catene.

Com'è noto, la differenza più significativa fra una transizione di 1° ordine rispetto a una di 2° ordine sta nel fatto che la prima è sempre accompagnata da una variazione di energia interna, e che è caratterizzata da una tonalità termica. Nel caso perciò che lo strato superficiale di adsorbimento subisca una trasformazione assimilabile ad una transizione di 1° ordine, essa deve essere accompagnata da una variazione di entalpia, da cui dipendono le variazioni della temperatura di fusione o di transizione per effetto delle altre variabili che influiscono su tale equilibrio. Infatti, al variare della concentrazione della soluzione e quindi della tensione superficiale si può prevedere uno spostamento del gradino verso temperature maggiori o minori a seconda che la transizione avvenga con contrazione o aumento di area.

Come si può constatare nella fig. 3 riferentesi a soluzioni di polietilene, al crescere della concentrazione e quindi della pressione superficiale (che per soluzioni diluite è data dalla differenza fra la tensione superficiale del solvente e quella della soluzione), la temperatura d'inizio del gradino, assunta quale temperatura di equilibrio della transizione, aumenta.

La curva tensione superficiale-temperatura è costruita diagrammando i valori medi delle tensioni superficiali misurate a temperatura costante; il valore $d\pi_e/dT_e$ può essere valutato dalla pendenza (qualora si verifichi l'allineamento) del diagramma $\pi_e - T_e$, essendo T_e le temperature d'inizio dei gradini e π_e le pressioni superficiali ($\sigma_{solvente} - \sigma_{soluzione}$) corrispondenti a dette temperature di equilibrio.

Applicando l'equazione di CLAUSIUS-CLAPEYRON, valida per gli strati bidimensionali (16, 17):

$$\frac{d\pi_e}{dT_e} = \frac{\Delta H}{T(\Delta A)}$$

è possibile ricavare la variazione di entalpia della transizione nel film di adsorbimento.

Nel caso di film di adsorbimento di una paraffina commerciale (P.M. 340), il valore di ΔA è stato desunto dalle isoterme di adsorbimento effettuate a temperature inferiori e superiori al punto di fusione (62°C) applicando l'equazione di GIBBS la cui validità è stata confermata anche nel caso dell'adsorbimento di sostanze macromolecolari (1). Usu-

fruendo dell'equazione sopra scritta, è stato ricavato per l'entalpia di fusione della paraffina considerata in film di adsorbimento il valore di 12.100 calorie/mole.

Nel caso di film di polietilene, non si è ritenuto opportuno ricavare il ΔA dalle isoterme di adsorbimento con la stessa procedura. Il valore di ΔA è deducibile dalla variazione del volume specifico qualora si supponga che nello strato di adsorbimento le macromolecole lineari del polietilene siano ripiegate su se stesse (in modo analogo a quanto si verifica nel polietilene cristallino solido) con l'asse dei singoli tratti di catena normali all'interfase.

Com'è noto, per gli altri polimeri lineari in generale la lunghezza della catena resta praticamente la stessa prima e dopo la fusione mentre variano le dimensioni normalmente alla catena principale. Il valore di ΔV per il *Marlex* è noto ⁽¹⁹⁾: 0,381 cm³/g ovvero 10,66 cm³/u.m. Visto che la cella elementare del polietilene contiene due catene (cioè 4 metileni) ed ha per dimensioni $a=7,4$, $b=4,93$, $c=2,53$ Å (essendo c l'asse della catena e tutti gli angoli retti), nella validità dell'ipotesi che i tratti di catena nel film di adsorbimento risultino normali all'interfase, il valore di ΔA risulta uguale a $\Delta V/c$ ovvero 6,95 Å² ⁽²⁰⁾.

Per applicazione dell'equazione sopra scritta, l'entalpia di fusione per unità monomerica, ΔH_u , del *Marlex 50* in strato di adsorbimento risulta circa 1,9 kcal/u.m., che corrisponde con buona approssimazione al calore di fusione noto del polietilene massivo.

Si deve perciò ammettere che lo strato di adsorbimento sia costituito da macromolecole aventi la conformazione delle catene che è caratteristica per il polietilene solido e che tali catene risultino associate come nel caso di un cristallo.

Poichè è noto che nei cristalli, le catene lineari del polietilene ⁽²¹⁾ sono ripiegate su se stesse in modo da realizzare una associazione parallela tridimensionale per ripiegamento su se stessa di tratti diversi della stessa catena, si può essere indotti ad ammettere che, anche nello strato superficiale di adsorbimento, le molecole del polietilene siano disposte ripiegate su se stesse, ma con l'asse dei singoli tratti cristallini di catena normale alla interfase.

L'esistenza e lo spostamento del gradino nella curva della tensione superficiale appaiono sino a che tutta l'interfase è ricoperta da uno strato così costituito. Quando per concentrazione più alta della soluzione si ha formazione di uno strato più spesso, plurimolecolare, si ha invarianza della temperatura corrispondente alla transizione e lo strato superficiale, che può essere considerato come cristallino, possiede una struttura comparabile a quella di un aggregato cristallino. Quest'ultimo è costituito verosimilmente da cristalli aventi maggiori dimensioni nella giacitura parallela alla superficie del liquido e normale all'asse delle catene.

Tale ipotesi, che richiede una disposizione di tratti di catena normali alla superficie del liquido, risulta confermata dalla variazione di area molecolare della macromolecola che accompagna la trasformazione nello strato superficiale. Infatti la concordanza tra il valore del calore di transizione

dello strato superficiale con quello di fusione del polimero massivo, si osserva nel caso del polietilene, solo se si ammette la variazione di area che risulta supponendo che alla temperatura di fusione le catene mantengano circa inalterata la loro lunghezza e che l'aumento di volume nella fusione avvenga praticamente solo per variazione delle dimensioni normali alla catena stessa.

Conclusioni.

L'esame delle tensioni superficiali di soluzioni di alti polimeri lineari aventi struttura non polare in solventi pure non polari (quali per es. i polimeri idrocarburici in solventi pure idrocarburici) hanno permesso di giungere a delle importanti conclusioni sulla struttura degli strati superficiali di adsorbimento che si formano sulla superficie del liquido.

A causa della lentezza della diffusione della macromolecola disciolta e della piccola differenza nella natura delle interazioni (forze di VAN DER WAALS) l'equilibrio di adsorbimento viene raggiunto solo dopo lungo tempo. Conseguentemente misure riproducibili e significative della tensione superficiale possono essere effettuate soltanto con metodi « statici » che non provochino la rottura della superficie e quindi dell'equilibrio di adsorbimento che è lento a stabilirsi. Non sono quindi adatti i metodi « dinamici » che modificherebbero l'equilibrio superficiale e che sono usati abitualmente per le soluzioni di sostanze a basso peso molecolare.

Le proprietà dei film superficiali, ed in particolare il valore assunto dalla tensione superficiale, risentono fortemente delle variazioni di conformazione delle macromolecole che costituiscono lo strato di adsorbimento, a temperature corrispondenti a quelle a cui hanno luogo analoghe modificazioni per le stesse sostanze macromolecolari allo stato massivo. Generalmente le curve della tensione superficiale in funzione della temperatura presentano un andamento pressochè parallelo alla curva del solvente puro ma tanto più discosto verso il basso quanto maggiore è la concentrazione delle soluzioni; però in corrispondenza di temperature di transizione del polimero massivo si osservano delle irregolarità rappresentate, per soluzioni relativamente concentrate, dalla formazione di un massimo evidente, sia nel caso delle transizioni del 1° ordine che in quelle di 2° ordine.

Solo nel caso di transizioni del 2° ordine, il massimo si sposta leggermente al variare del gradiente termico usato nell'omogeneo riscaldamento della soluzione. Più precisamente la temperatura relativa al massimo appare più alta all'aumentare della velocità di riscaldamento.

Per tutti i tipi di transizioni di 1° ordine esaminati (sia trasformazioni solido-liquido, che solido-solido) si osserva che, a concentrazioni molto basse, tale massimo viene sostituito da un gradino. La temperatura di inizio del gradino risulta leggermente variata rispetto alla temperatura del massimo sopra indicato e tanto più discosta da quest'ultima quanto minore è la concentrazione, dimostrando — in analogia alla fenomenologia delle transizioni nello stato massivo — l'effetto della pressione superficiale sulla temperatura di equili-

brio in relazione alla variazione di area molecolare connessa alla transizione nello strato di adsorbimento e alla variazione di entalpia della transizione stessa.

La presenza di tale gradino, come dimostrato dalle isoterme di adsorbimento, corrisponde alla presenza di un film monomolecolare. Per concentrazioni superiori a quella necessaria al completamento di tale strato, si ha presenza di un massimo che riteniamo caratterizzi la formazione di uno strato plurimolecolare.

Se le misure di tensione superficiale sono effettuate ciascuna a temperatura costante, dalla variazione della temperatura di inizio del gradino con la concentrazione e quindi con la pressione superficiale, si può determinare (nota la variazione di area molecolare) la variazione di entalpia che accompagna la transizione di 1° ordine applicando l'equazione di CLAUSIUS-CLAPEYRON valida per gli strati bidimensionali.

Viceversa è possibile ricavare la variazione di area molecolare, una volta noto il valore della variazione di entalpia per unità monomerica. Nel caso della transizione di 1° ordine del polietilene (*Marlex 50*) la variazione di area molecolare corrisponde a quella che si può calcolare ammettendo che lo strato di adsorbimento sia costituito da macromolecole — probabilmente ripiegate su se stesse — i cui tratti di catena principale siano disposti in associazione parallela con l'asse della catena normale alla superficie dello strato.

La sensibilità del metodo è notevole e tale da consentire anche il rilevamento di variazioni di struttura così piccole da essere difficilmente rilevabili con metodi precedentemente noti. Ciò è stato confermato dall'esame di soluzioni di frazioni di polimeri a stereoblocchi isotattici di polipropilene, per le quali la temperatura di transizione di 1° ordine si abbassa al diminuire della lunghezza dei tratti isotattici. Per tratti molto corti per i quali si calcolerebbe teoricamente una temperatura

di fusione minore di 100°C nessuna transizione di 1° ordine è rilevabile con i metodi più usati, quali ad es. la misura della cristallinità con i raggi X, tanto che le corrispondenti frazioni erano considerate atattiche. Per esse la misura della tensione superficiale ha segnalato temperature di transizione inferiori a 100°C.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

Istituto di Chimica fisica dell'Università, Cagliari.

G. NATTA, E. FERRONI, G. GABRIELLI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. PICCARDI, *Brev. Ital.* n. 462.316 (18.XII.1950).
- (2) LECOMTE DU NOÛY: « Equilibres superficiels des solutions colloïdales ». Masson, Parigi, 1929.
- (3) A. SILBERBERG, *J. Phys. Chem.* 66, 1884 (1962).
- (4) E. FERRONI, G. GABRIELLI, *J. Polymer Sci. (Polymer Letters)* 2, 51 (1964).
- (5) E. FERRONI, G. GABRIELLI, *Rend. Accad. Naz. Lincei a* 26, 774 (1959); *b* 28, 371 (1960).
- (6) E. FERRONI, G. GABRIELLI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (in corso di stampa).
- (7) G. NATTA, *Brev. Ital.* n. 547.315 (9.XII.1955).
- (8) K. ZIEGLER, *Brev. Belg.* n. 533.362 (priorità 10.XI.1953).
- (9) G. NATTA, G. MAZZANTI, *Tetrahedron* 8, 86 (1960).
- (10) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, *Chimica e Industria* 39, 275 (1957).
- (11) G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI, G. GATTI, *Makromol. Chem.* 70, 191 (1964).
- (12) G. NATTA, G. MORAGLIO, *Rubber & Plastics Age* 44, 42 (1963).
- (13) R. G. MEISENHEIMER, T. F. SCHATZKI, *J. Polymer Sci.* 52, S 113 (1962).
- (14) C. REISS, H. BENOIT, *Comp. Rendus* 253, 268 (1961).
- (15) F. DANUSSO, G. MORAGLIO, V. BIANCHI, A. M. LIQUORI, F. ANADRIFOGLIO, *Polymer* 4, 445 (1963).
- (16) E. FERRONI, G. GABRIELLI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 34, 161 (1963).
- (17) J. GLAZER: « Changements de phases ». Press Univ., Paris, 468 (1952).
- (18) J. B. JACKSON, P. L. FLORY, R. CHIANG, *Trans. Faraday Soc.* 59, 1906 (1963).
- (19) F. DANUSSO, G. MORAGLIO, S. LEGHISIA, L. MOTTA, G. TALAMINI, *Chimica e Industria* 41, 748 (1959).
- (20) E. FERRONI, G. GABRIELLI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (in corso di stampa).
- (21) L. MANDELKERN: « Crystallization of Polymers ». McGraw-Hill, New York, 1964, p. 313.

Ricevuto il 2 ottobre 1964.