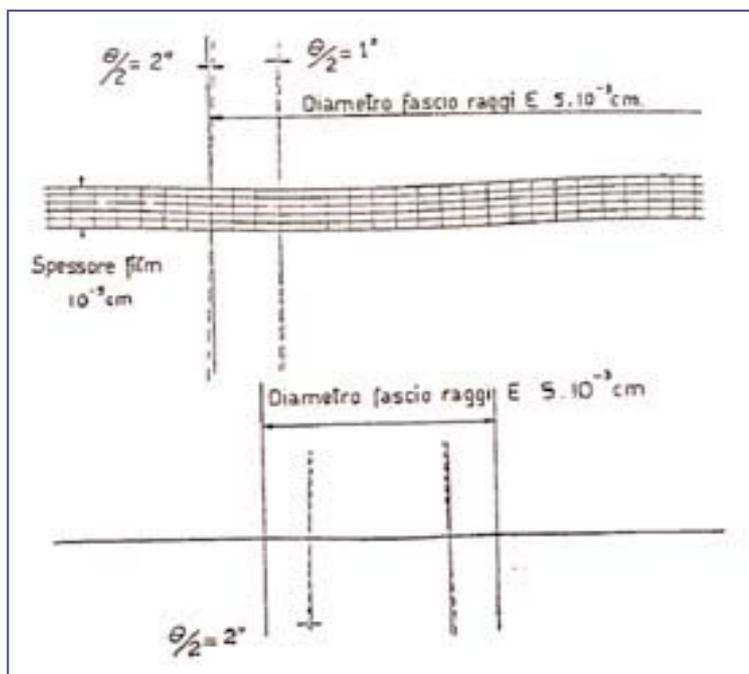


Polimeri organici ad alto peso molecolare

Il contributo della diffrazione ai raggi E



Dimostrazione della piccola inclinazione della lamina, occorrente per ottenere interferenze con raggi E monocromatici di $\lambda=0,05 \text{ \AA}$, supposta la lamina un cristallo unico orientato con un asse parallelo ai raggi E

di Giulio Natta

Viene riportato l'utilizzo dello studio dell'interferenza di elettroni veloci nell'attraversare lamine sottili di polimero per l'analisi della loro struttura. Questa nota evidenzia non solo come gli interessi di Natta nel campo delle macromolecole erano iniziati già vent'anni prima delle ricerche che hanno portato poi al Nobel, ma anche la sua forte curiosità scientifica e passione per le analisi strumentali. Viene riportata solo una parte di un lungo articolo (pubblicato su *Giornale di chimica industriale ed applicata*, 1934, **16**(6), 285) dove Natta fa il punto sulle conoscenze sugli alti polimeri, riassumendo e commentando le conferenze plenarie che si erano tenute al congresso internazionale di Chimica pura e applicata di Madrid. Al convegno avevano parlato le figure più rappresentative della scienza dei polimeri del suo tempo come Staudinger (futuro premio Nobel), Meyer, Mark, Baekeland, Lichtenberger e Natta stesso.

I raggi X hanno permesso lo studio completo della struttura solo per uno scarso numero di alti polimeri. Per quelli che già in natura si trovano bene orientati secondo strutture fibrose (cellulosa del ramié), per quelli che si orientano per effetto di azioni meccaniche (il caucciù) e per alcuni eccezionali polimeri artificiali (polioossimetilene) i metodi roentgenografici diedero qualche risultato. Si deve però osservare che molti fotogrammi presentano solo delle bande o delle macchie non nitide che permettono la determinazione delle costanti reticolari solo con una certa approssimazione. Spesso si è giunti, dagli scarsi dati sperimentali roentgenografici, a delle conclusioni sulla struttura reticolare basandosi per la massima parte su analogie o su fatti chimici precedentemente noti. Molte deduzioni ed affermazioni così fatte nel campo strutturistico per quanto siano attendibili non si possono perciò ritenere assolutamente sicure. Si comprende quindi l'importanza che potrebbero presentare nuovi metodi che veramente ri-

sultassero di applicazione più vasta e potrebbero fornire dei dati sperimentali più sicuri. A tale scopo ho intrapreso l'esame di numerosi polimeri con metodi basati sull'impiego dei raggi di elettroni.

Descrizione del metodo

Accenniamo qui brevemente alle principali caratteristiche del nuovo metodo fondato sull'interpretazione delle interferenze prodotte dai raggi E. Esso, pur basandosi, sugli stessi principi fondamentali dei metodi roentgenografici, ne differisce notevolmente, sia per la tecnica sperimentale che per i risultati. La radiazione corpuscolare di elettroni, di cui si studiano le interferenze prodotte per opera dei reticoli cristallini, possiede secondo la relazione di de Broglie una lunghezza d'onda, che è funzione della costante di Planck, della massa e della carica dell'elettrone e della tensione applicata agli elettrodi:

$$\lambda = h / (2meV)^{1/2}$$

A causa dello scarso potere penetrante dei raggi degli elettroni, il preparato deve avere uno spessore molto piccolo, se si usa il metodo dell'esame per trasparenza e precisamente di 10^{-5} - 10^{-6} cm. Occorrono quindi preparati aventi una spessore da 100 a 100.000 volte più piccoli di quelli usati ordinariamente coi raggi X. La preparazione delle sostanze richiede quindi una tecnica speciale. La resa del processo di diffrazione è almeno 10.000 volte superiore che coi raggi X e perciò occorrono nella presa dei fotogrammi tempi di esposizione di pochi secondi o di frazione di secondo, invece delle ore richieste dal metodo Debye coi raggi X. Per la stessa ragione si possono impiegare fasci di raggi del diametro di centesimi di millimetro ed ottenere così fotogrammi estremamente nitidi. Per la facilità con cui i raggi E vengono assorbiti, anche da gas rarefatti, tutta l'apparecchiatura deve essere tenuta nel vuoto catodico e perciò anche i preparati e le lastre fotografiche.

Esame dei polimeri

Ebbi già casualmente occasione di rilevare che certi alti polimeri forniscono coi raggi E, in determinate condizioni, dei chiarissimi effetti di interferenza, quando avevo cercato di adoperare delle lamine esilissime di derivati della cellulosa, come supporto amorfo per l'esame di polveri finissime. Osservai allora che tale metodo era molto pericoloso perché molte lamine anche se amorse appena preparate, diventano con il tempo cristalline, e danno interferenze che possono talvolta mascherare quelle della sostanza in esame. La facoltà del collodio di fornire dei film che risultano in alcuni punti cristallini era già stata osservata da Thomson e da Kirchner che però non avevano messo in relazione tale fenomeno col tempo di invecchiamento. Lo stesso fenomeno lo osservai in modo ancor più evidente per il polivinil acetato e per alcuni campioni di polistirolo a peso molecolare noto, avuti dal prof. Staudinger. È da notarsi che si tratta di sostanze che ai raggi X sono sempre risultate amorse. Pure con i raggi E le lamine sottili di tali sostanze sono risultate, appena preparate, più o meno completamente amorse ma col tempo e tanto più rapidamente, quanto più alto è il peso molecolare, le molecole tendono ad orientarsi.

A ciò deve contribuire la tensione superficiale nella formazione delle lamine sottili e la eliminazione favorita dall'alto vuoto catodico, delle ultime tracce di solvente, che rigonfiando il polimero ne impedivano la cristallizzazione. Ad esempio lamine sottili di spessore 10^{-5} - 10^{-6} Å di polivinilacetato che, appena preparate, diedero all'esame per trasparenza con i raggi E solo degli aloni di interferenza a dimostrazione della loro struttura amorfa, dopo qualche giorno fornirono numerose linee nitide di interferenza rivelando la presenza di cristalli minuti. Dopo settimane fornirono delle linee punteggiate o addirittura di fotogrammi di punti ordinati, analoghi a fotogrammi di Laue, denotanti la presenza di grossi cristalli.

Causa delle differenza di risultati con i raggi X e con i raggi E

Oltre alla maggiore facilità di orientamento delle molecole nelle lamine sottili altri fatti contribuiscono a spiegare i maggiori risultati ottenuti con i raggi E, rispetto a quelli ottenuti con i raggi X. Innanzi tutto la minore lunghezza d'onda dei raggi E, che li rende più adatti allo

studio di cristalli minuti. La grande frequenza delle radiazioni E è infatti causa della maggiore nitidezza delle linee di fotogrammi delle polveri, anche per sostanze costituite da cristalliti talmente piccole da apparire rispetto ai raggi X completamente amorse. Infatti la larghezza delle linee di un fotogramma delle polveri è data per il sistema cubico dalla nota relazione:

$$B = b + 2(\ln 2/\pi)^{1/2} \lambda (\omega \cos \delta_{hkl})$$

dove δ_{hkl} è l'angolo di riflessione della faccia hkl, λ è la lunghezza d'onda, ω è la larghezza media del lato delle particelle e b è la larghezza propria del preparato. Per i raggi di elettroni veloci λ è nel nostro caso uguale a 0,04-0,05 Å. Se tale formula potesse senz'altro applicarsi oltre che ai raggi X anche per i raggi E, dovremmo aspettarci con questi delle larghezze delle linee molto più piccole che coi raggi X, come in realtà è confermato dalla pratica. Bastano aggregati di poche molecole per fornire linee di interferenze, mentre le molecole libere danno delle bande. Acidi stannici, ad esempio, precipitati a freddo e seccati alla temperatura ordinaria, danno coi raggi X solo qualche banda sfumata non misurabile, coi raggi E danno invece tutte le linee prevedibili della cassiterite. Anche l'estrema sottigliezza delle lamine (100-2.000 Å) può essere la causa dei risultati positivi ottenuti con i raggi E. Una lamina di 1.000 Å di spessore presenta ai raggi X lo stesso potere assorbente di 0,1 mm di aria. Sarebbe perciò impossibile quindi ottenere in pratica coi raggi X ordinari interferenze con lamine sottili almeno con i tempi di esposizione ordinari. Inoltre l'orientamento bidimensionale di film non permetterebbe di usare il metodo delle polveri dei raggi X, ma richiederebbe quello di Laue o del cristallo rotante. Ha anche importanza la grande sottigliezza del fascio dei raggi E (diametro di qualche centesimo o decimo di millimetro) che permette di individuare cristalli singoli molto piccoli.

Polivinil derivati e derivati del caucciù

Riporto qui i periodi di identità da noi ottenuti dall'esame di alcuni polimeri a catena paraffinica ed olefinica (Tabella). Tutti i polimeri a catena paraffinica sono caratterizzati dallo stesso periodo di identità nella direzione delle catene: 4,99 Å. Solo il

Valori dei periodi di identità calcolate con le interferenze ai raggi E (in Å)

| | a | b | c |
|---------------------|------|---------|-----------|
| Polivinil acetato | 7,53 | 7,53 | 4,99 |
| Polivinilcloruro | 7,53 | 6,27 | 4,99 |
| Polivinil bromuro | 7,56 | - | 5,04 |
| Polistirolo | 7,47 | (8,20?) | 4,98 |
| Idrocaucciù | 7,50 | (7,50?) | 5,00 |
| Caucciù non stirato | - | - | 8,20-8,30 |
| Duprene | 7,54 | - | 8,30 |

polivinilbromuro presenta un periodo di identità poco maggiore: 5,04. Il caucciù ed il duprene, a causa del doppio legame, presentano un periodo di identità diverso che è caratteristico per la catena olefinica (-C-C=C-) a configurazione cis. Anche l'altro periodo di identità, giacente nel piano di film, risulta praticamente lo stesso per tutti i polivinilderivati. Differenze però sussistono nelle intensità delle singole riflessioni che potranno servire alla determinazione del gruppo spaziale e della posizione degli atomi nella cella.

Per il polivinilderivato avuto da Staudinger a diverso peso molecolare si nota per lo più per gli emicollidi una maggiore difficoltà di orientamento, rivelata dai fotogrammi meno chiari, con un minor numero di linee spesso degeneranti in aloni. Gli eucollidi invece forniscono i migliori fotogrammi più ricchi di punti o di linee. È interessante notare che abbassandosi il peso molecolare al di sotto del campo degli emicollidi sino agli ordinari composti organici a basso peso molecolare, ritorna la facilità di dare cristalli, che però non corrispondono più alla costituzione fibrosa o laminare degli alti polimeri.

Conclusione

I risultati sinora ottenuti lasciano prevedere vaste possibilità di applicazione dei metodi basati sullo studio delle interferenze dei raggi di elettroni che ci permettono di indagare campi nei quali i raggi X erano risultati insoddisfacenti. Nelle lamine sottili le molecole organiche, soprattutto quelle degli alti polimeri, si orientano secondo dei reticoli a notevole sviluppo bidimensionale, i cui periodi di identità possono rivelarci con grande esattezza le distanze tra gli atomi e le dimensioni degli aggruppamenti costitutivi. Questi dati possono risultare preziosi al chimico organico per la determinazione della intima struttura delle sostanze organiche costituite da lunghe molecole.