
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ENZO FERRONI, GABRIELLA GABRIELLI

Transizione di fase nei film di adsorbimento di polietilene lineare

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.6, p. 844–850.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_6_844_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Transizione di fase nei film di adsorbimento di polietilene lineare* (*). Nota di ENZO FERRONI e GABRIELLA GABRIELLI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

In una Nota precedente ⁽¹⁾ si sono illustrati i risultati sperimentali di uno studio condotto sulla transizione di fase (fusione) di una paraffina commerciale (p.f. 62°C) in film di adsorbimento. Allo scopo di trarre ulteriori risultati sulle proprietà e la struttura di film di sostanze macromolecolari ⁽²⁾ si è ritenuto opportuno condurre uno studio sulle proprietà superficiali di soluzioni di polietilene lineare (Marlex 50) sempre in olio di vasellina, cioè su soluzioni di macromolecole idrocarburiche apolari in solventi pure idrocarburici.

La misura della tensione superficiale è stata effettuata con il metodo dell'anello in quanto, come si è avuto modo di sottolineare più volte, tale metodo ci permette di seguire, con soddisfacente riproducibilità, la variazione della tensione superficiale al variare dei suoi parametri (tempo, temperatura).

Le tensioni superficiali delle soluzioni di Marlex in olio di vasellina hanno valori più bassi della tensione superficiale del solvente puro. Questo fatto conferma sperimentalmente l'adsorbimento positivo del soluto e quindi l'esistenza di film di adsorbimento alla interfase.

TENSIONE SUPERFICIALE - TEMPO.

Com'era da attendersi per l'alta viscosità delle soluzioni e per il notevole ingombro delle molecole solute, la cinetica di formazione del film di adsorbimento è lenta ed assai più lenta di quella relativa alla formazione del film di adsorbimento di una paraffina di basso peso molecolare. A titolo di esempio riportiamo nella fig. 1 le variazioni della tensione superficiale nel tempo di una soluzione (0,1 gr %) di Marlex 50 e di una soluzione di paraffina p. f. 62°C) della stessa concentrazione, nello stesso solvente (Olio di paraffina) ed alla stessa temperatura (124°C). Come si può constatare, il raggiungimento dell'equilibrio superficiale (ovvero della tensione superficiale statica) è assai più lento per le soluzioni di Marlex cioè per le soluzioni di macromolecole lineari di più alto peso molecolare. Più precisamente la tensione super-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico dell'Univ. di Cagliari con il contributo della Sezione I del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.

(**) Nella seduta del 10 giugno 1964.

(1) « Rendiconti Accad. Naz. Lincei » (in corso di stampa).

(2) « Rendiconti Accad. Naz. Lincei », 26, 774, (1959); 28, 371, (1960).

ficiale statica è raggiunta dopo circa 6 minuti primi a partire dall'immissione del liquido nella vaschetta di misura per le soluzioni di paraffina e dopo circa 15 minuti primi per le soluzioni di polietilene.

Questo fatto giustifica pienamente la necessità di non alterare, con la misurazione, l'equilibrio superficiale lentamente raggiunto nel tempo e quindi la opportunità di seguire la variazione della tensione superficiale con un

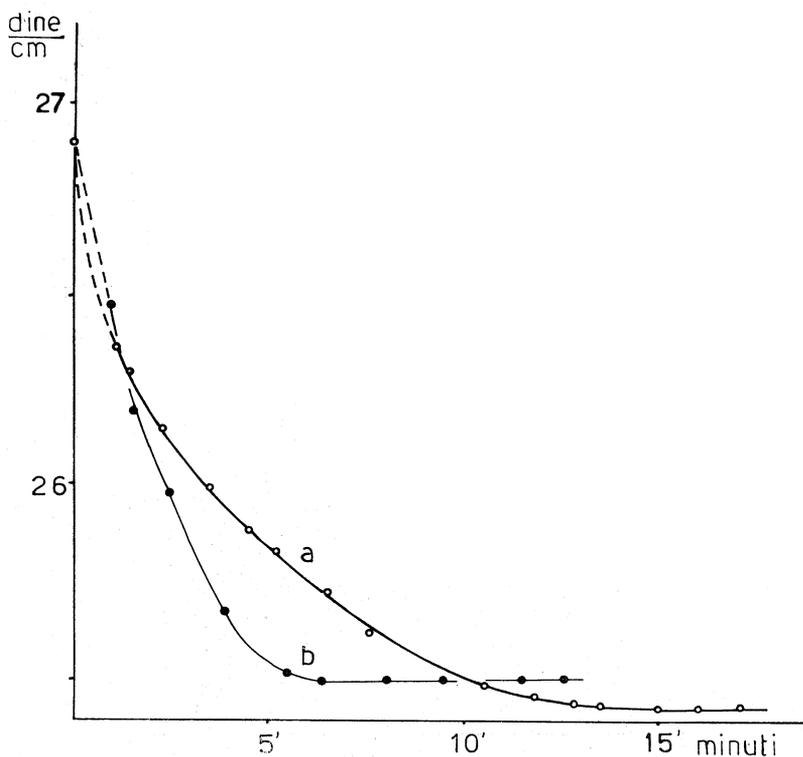


Fig. 1. - Variazione della tensione superficiale, in funzione del tempo di soluzioni 0,1 gr% di: a) Marlex (50), b) Paraffina commerciale (PF 60-62°C) in olio di vaselina, a 124°C.

metodo, come quello dell'anello; che (se si ha l'accorgimento di non strappare con l'anello il menisco) non altera sensibilmente l'equilibrio superficiale e l'inidoneità dei metodi dinamici di misura, quale il metodo della goccia pendente⁽³⁾. La lenta cinetica d'adsorbimento giustifica altresì l'accorgimento di attendere (con l'anello immerso) il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio superficiale prima di iniziare le misure di tensione superficiale al variare per esempio della temperatura e di attendere lo stesso tempo se, per caso nella trazione dell'anello, si verifica lo strappamento del menisco e quindi la rottura improvvisa dell'equilibrio di adsorbimento.

(3) R. G. MEISENHEIMER e T. F. SCHATZKI, « J. Polymer Sci. », 52, S 113 (1962); E. FERRONI e G. GABRIELLI, « J. Polymer Sci. », 53, 51, (1964).

TENSIONE SUPERFICIALE - TEMPERATURA.

Le soluzioni sono poste in una vaschetta a doppia parete nella cui intercapedine circola, come liquido termostattizzante, lo stesso olio di vasellina usato per le soluzioni. Ciò evita la formazione nell'ambiente di vapori estranei che potrebbero inquinare, per adsorbimento, l'interfase soluzione-aria.

Nella Tabella I si riportano i valori della tensione superficiale delle soluzioni di Marlex delle seguenti concentrazioni: 0,0453, 0,0415, 0,0400, 0,0380,

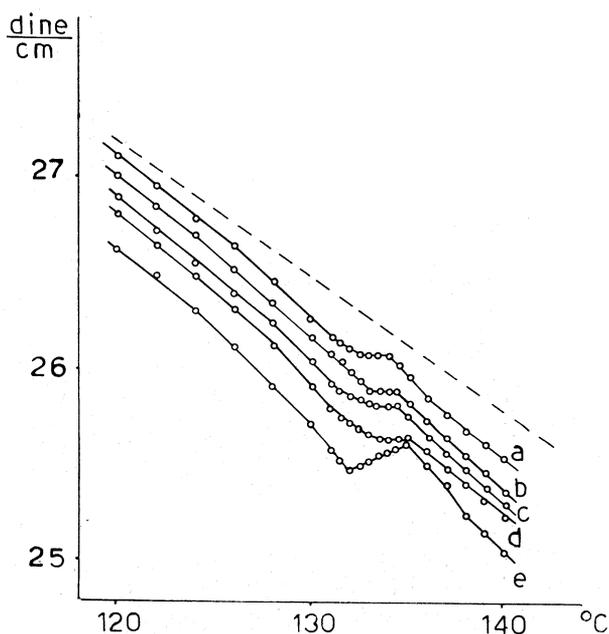


Fig. 2. - Variazione della tensione superficiale, in funzione della temperatura, di soluzioni di Polietilene (Marlex 50) in Olio di vasellina delle seguenti concentrazioni: *a*) 0,0453, *b*) 0,0415, *c*) 0,0400, *d*) 0,0380, *e*) 0,0360 gr %. La linea tratteggiata rappresenta la dipendenza tensione superficiale - temperatura del solvente puro.

0,0360 gr %. Ogni valore riportato è la media di una serie di misure effettuate a temperatura costante, dopo aver atteso il raggiungimento dell'equilibrio superficiale, alla temperatura del termostato. Gli scarti nella misura della tensione superficiale sono compresi tra $\pm 0,01$ dine/cm. I valori riportati non sono corretti con i fattori di W. Hardins e H. Jordan ⁽⁴⁾ in quanto l'applicazione di tali fattori è valida solo nel caso di liquidi puri. I valori della Tabella I sono diagrammati nella fig. 2.

(4) « J. Am. Chem. Soc. », 52, 1751 (1930).

TABELLA I.

Temperatura °C	Concentrazione gr %				
	0,0453	0,0415	0,0400	0,0380	0,0360
	Tensione superficiale dine/cm				
120,0	26,63	26,80	26,90	27,00	27,11
122,0	26,50	26,65	26,73	26,85	26,96
114,0	26,30	26,50	26,56	26,71	26,80
126,0	26,12	26,33	26,40	26,53	26,65
128,0	25,92	26,14	26,24	26,38	26,46
130,0	25,73	25,92	26,05	26,20	26,28
131,0	25,60	25,81	25,94	26,10	26,20
131,5	25,54	25,78	25,90	26,06	26,16
132,0	25,50	25,74	25,87	26,00	26,14
132,5	25,51	25,71	25,85	25,95	26,10
133,0	25,53	25,70	25,84	25,90	26,10
133,2	—	—	25,81	—	—
133,5	25,55	25,65	25,81	25,90	26,10
134,0	25,57	25,65	25,81	25,90	26,10
134,5	25,60	25,65	25,81	25,90	26,04
135,0	25,62	25,65	25,76	25,84	25,97
136,0	25,52	25,60	25,66	25,74	25,87
137,0	25,42	25,50	25,57	25,66	25,78
138,0	25,25	25,42	25,50	25,57	25,70
139,0	25,17	25,34	25,40	25,48	25,63
140,0	25,05	25,26	25,30	25,38	25,56

Come si può constatare dalla figura, l'andamento relativo alla soluzione più concentrata mostra un massimo relativo alla temperatura di 135°C, in buon accordo con la temperatura di fusione del Marlex misurata da altri Autori con metodi diversi ⁽⁵⁾. Gli andamenti relativi alle soluzioni più diluite

(5) F. DANUSSO, G. MORAGLIO, W. GHIGLIA, L. MOTTA e G. TALAMINI, « La Chimica e l'Industria », 41, 748 (1959).

invece mostrano un « gradino » il cui estremo inferiore si sposta verso temperature più basse al diminuire della concentrazione. Più precisamente le temperature relative agli inizi dei « gradini » variano al variare della concentrazione, come mostrato in Tabella II.

TABELLA II.

Temperatura « gradino » °C	Concentrazione gr %
133,5	0,0415
133,2	0,0400
133,0	0,0380
132,5	0,0360

TABELLA III.

$\pi_s (\Delta\sigma)$ dine/cm	T_s °C
0,60	133,5
0,45	133,2
0,38	133,0
0,18	132,5

Com'è noto, per soluzioni diluite, la differenza fra il valore della tensione superficiale del solvente puro e quello della soluzione individua la pressione superficiale π . I valori sperimentali dimostrano pertanto che la temperatura relativa agli inizi dei « gradini » si sposta verso temperature più basse al diminuire della pressione superficiale. In analogia a quanto avviene nello stato massivo sulla temperatura di equilibrio per effetto della pressione quando la fusione è accompagnata (come nel caso del Marlex) da un incremento di volume; nel film di adsorbimento, in quanto ad una diminuzione della pressione superficiale corrisponde uno spostamento della temperatura di fusione verso temperature più basse, verosimilmente la transizione di fase (fusione) avviene con incremento di area.

Dai dati sperimentali si può valutare il valore di $d\pi_e/dT_e$ essendo π_e la pressione superficiale di equilibrio, cioè la differenza $\sigma_{\text{solvente}} - \sigma_{\text{soluzione}}$ misurata in corrispondenza delle temperature relative agli inizi dei « gradini », assunte come temperature di equilibrio T_e .

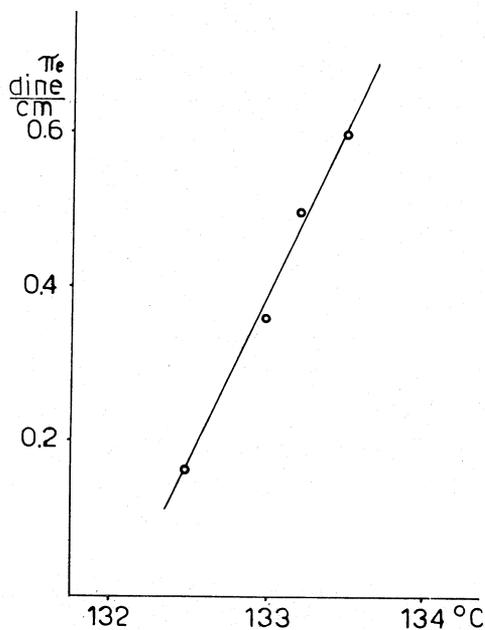


Fig. 3. - Dipendenza della pressione superficiale π_e dalla temperatura di equilibrio T_e .

Nella Tabella III si riportano i valori di π_e ($\Delta\sigma$) e di T_e la cui dipendenza, con soddisfacente approssimazione, si dimostra lineare (fig. 3). L'allineamento dei valori permette di calcolare la pendenza ossia il valore di $d\pi_e/dT_e$ che risulta uguale a $0,46 \text{ dine} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$.

VALUTAZIONE DELL'ENTALPIA DI FUSIONE.

La possibilità di calcolare l'entalpia di fusione per unità monomerica (ΔH_u) per la transizione del Marlex in film di adsorbimento, in base alla nota equazione di Clausius-Clapeyron valida per gli stati bidimensionali:

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

è vincolata al valore di ΔA (variazione di area molecolare che accompagna la transizione).

Nel caso di film di adsorbimento di paraffina (P.M. 340), il valore di ΔA è stato desunto dalle isoterme di adsorbimento effettuate a temperature

inferiori e superiori a quella di fusione del soluto (62°C) applicando la nota equazione di Gibbs. In questo caso però non si è ritenuto opportuno seguire questo metodo per il relativamente alto valore della temperatura di fusione (135°C) e la conseguente difficoltà di riprodurre una rigorosa termostattizzazione e per l'alto valore della tensione di vapore delle soluzioni nell'intorno di tale temperatura.

Il valore di ΔA è valutabile in base ai dati volumetrici del polietilene, qualora si consideri verosimile che nello strato di adsorbimento superficiale le macromolecole lineari del polietilene siano ripiegate su sé stesse (in modo analogo a quanto si verifica nel polietilene solido cristallino) con l'asse dei singoli tratti di catena normali all'interfase. Com'è noto per gli alti 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 è noto: per il polietilene secondo J. B. Jackson, P. J. Flory e R. Chiang ⁽⁶⁾, $\Delta V = 0,381 \text{ cm}^3/\text{gr}$ ed $\Delta H = 1940 \text{ calorie/u. m.}$ Com'è noto, la cella elementare del polietilene contiene due catene (cioè 4 metilene) ed ha per dimensioni $a = 7,4$, $b = 4,93$ e $c = 2,53 \text{ \AA}$ essendo c l'asse della catena e gli angoli tra a , b e c tutti retti ⁽⁷⁾. Pertanto, nella validità dell'ipotesi che i tratti di catena nel film di adsorbimento risultino normali all'interfase, il valore di ΔA sarà uguale a $\Delta V/2,53$, ovvero $6,95 \text{ \AA}^2$.

Per applicazione dell'equazione sopra scritta, l'entalpia di fusione per unità monomerică, ΔH_u , del Marlex 50 in strato di adsorbimento, risulta uguale a circa $1,9 \text{ Kcal/u. m.}$, il valore da noi ricavato è da ritenersi pienamente attendibile. Ciò convalida l'ipotesi avanzata sull'orientamento dei tratti di catena nel film di adsorbimento.

Gli Autori vivamente ringraziano il Ch.mo sig. prof. G. Natta ed i Suoi Collaboratori per la preziosa guida offertaci nello svolgimento del presente lavoro.

(6) «Trans. Faraday Soc.», 59, 1966 (1963).

(7) A. I. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, Ed. Consultants Bureau, New York 1961, p. 321.