

203

~~105~~

~~105~~

ATTI DELL'ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

(ANNO CCCLII - 1955).

SERIE VIII. — VOLUME IV. — SEZ. II<sup>a</sup>, FASCICOLO 5.

---

Sulla struttura cristallina  
di un nuovo tipo di polipropilene

MEMORIA

DI

G. NATTA e P. CORRADINI



Vedere il lavoro 216

rendiconto

Serie VIII vol XXI fasc. 6 Dicembre 1956

ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1955

---

---

## Sulla struttura cristallina di un nuovo tipo di polipropilene (\*)

Memoria (\*\*) del Socio G. NATTA e di P. CORRADINI

---

RIASSUNTO. — Vengono descritti ed interpretati gli spettri ai raggi X di un nuovo tipo di polipropilene lineare avente struttura « isotattica ».

Si conferma in base ai risultati dell'interpretazione di tali spettri che le singole macromolecole contengono successioni di atomi di carbonio asimmetrici aventi la stessa configurazione sterica.

In altra Memoria presentata a questa Accademia si è accennato alla preparazione ed all'identificazione di polimeri cristallini di  $\alpha$ -olefine. Si è attribuito a tali polimeri, in base all'esame roentgenografico ed a quello degli spettri infrarossi, una struttura lineare con una regolare successione di atomi di carbonio asimmetrico, aventi, almeno per lunghi tratti di ogni singola molecola, eguale configurazione sterica <sup>(1)</sup>. Alle molecole aventi una tale regolarità è stato proposto l'attributo di *isotattiche*.

Riportiamo più dettagliatamente in questa Memoria i risultati dell'esame roentgenografico di polipropileni, sia cristallini (isotattici) sia amorfi non cristallizzabili (anisotattici) e delle loro miscele. Ci riserviamo di pubblicare in Note separate i risultati dell'esame di altre poli- $\alpha$ -olefine, quali i polibutileni e i polistiroli cristallini.

Nel descrivere i risultati ottenuti seguiamo un ordine storico, ossia descriviamo le fasi attraverso cui, dai primi di marzo ad oggi, siamo giunti ad una migliore conoscenza delle caratteristiche strutturali dei polimeri isotattici.

### 1. SPETTRI ESEGUITI CON CONTATORE GEIGER.

I primi polimeri greggi esaminati, ottenuti con particolari procedimenti <sup>(2)</sup>, erano costituiti da miscele di polimeri di diversa solubilità e fornivano degli spettrogrammi ai raggi X (anticatodo Cu) che rivelavano, insieme ad una

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano col contributo della Società Montecatini.

Alle spese della stampa della presente Memoria ha generosamente concorso il Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(\*\*) Presentata nella seduta dell'11 dicembre 1954.

(1) G. NATTA - Lavoro presentato l'11 dicembre 1954 all'Accademia dei Lincei.

(2) In corso di brevettazione.

notevole percentuale di sostanza amorfa, la presenza di prodotto ordinato in un reticolo cristallino, entro un raggio di ordine di una cinquantina di Å. Come si vede dallo spettrogramma, riprodotto nella fig. 1 *a*, sull'intensità di « fondo », che presenta un massimo nella regione intorno a  $2\vartheta = 16^\circ$ , si elevano quattro « picchi » relativamente intensi e piuttosto allargati.

L'innalzamento del fondo nella regione citata implica la presenza di sostanza amorfa, in cui, come verrà discusso in seguito, le molecole conservino tra loro ancora un apprezzabile grado di ordine. I « picchi » presenti nello spettrogramma dimostrano l'esistenza di prodotto cristallino e la loro larghezza fornisce un mezzo per misurare in modo orientativo la dimensione media dei cristalli che hanno fornito quei riflessi.

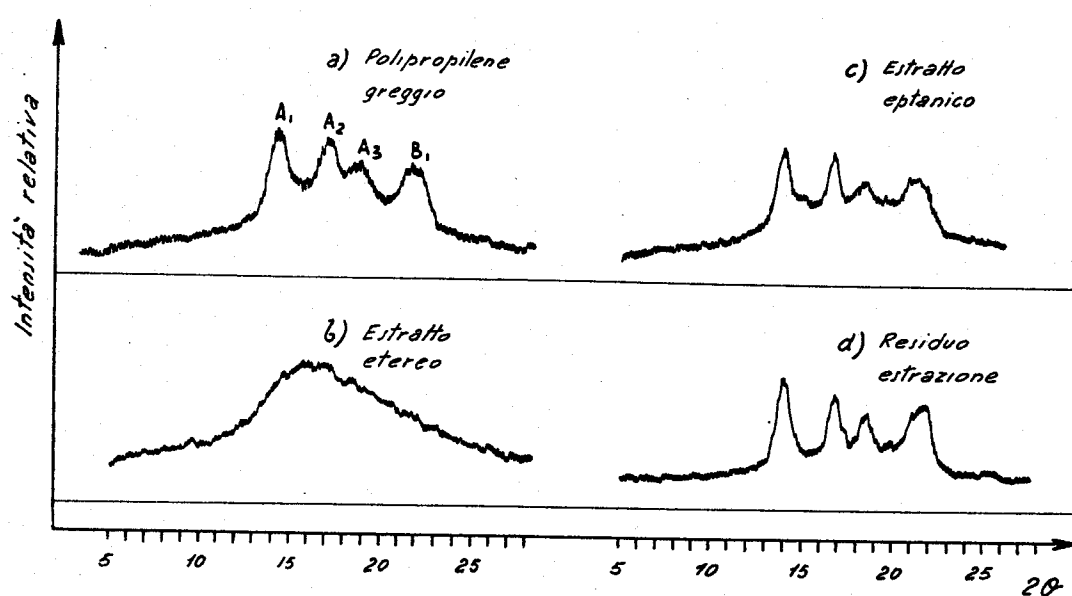


Fig. 1. - Registrazione con contatore di Geiger degli spettri ai raggi X ( $\text{CuK}\alpha$ ) di frazioni diverse di un polimero greggio del polipropilene.

Il polimero greggio può essere frazionato, per estrazione con solventi bollenti, in diverse frazioni, di cui una, insolubile in acetone e solubile in etere, risulta amorfa, ed un'altra, insolubile in etere ed in eptano, risulta cristallina.

Le caratteristiche morfologiche del prodotto insolubile in etere e solubile in eptano sono intermedie tra quelle dell'estratto eterico e del residuo alla estrazione eptanica.

Alcuni caratteri strutturali, distintivi per i diversi prodotti, appaiono chiaramente dall'esame dei corrispondenti roentgenogrammi.

L'estratto eterico, a peso molecolare medio compreso tra 20.000 e 30.000, dà uno spettro ai raggi X, con tubo ad anticatodo di rame, che presenta una banda intensa molto allargata per  $2\vartheta = 16^\circ$  corrispondente a  $5,3 \text{ \AA}$  (fig. 1 *b*).

Come si vedrà in seguito, è stato possibile calcolare la sua posizione in base a dati esclusivamente teorici.

Un campione dell'estratto eterico, vulcanizzato dopo introduzione per solfochlorurazione di circa 1% di zolfo, presenta le caratteristiche di un elasto-

mero. Se esso viene mantenuto stirato ed esaminato coi raggi X normalmente alla direzione di stiro, fornisce fotogrammi che presentano la banda più intensa dell'amorfo, corrispondente a  $5,3 \text{ \AA}$ , sull'equatore del fotogramma. Tale riflessione dipende perciò dalla distanza tra le catene e dimostra un ordinamento delle stesse parallelamente alla direzione di allungamento per stiro unidirezionale della frazione gommosa.

L'estratto eptanico, che presenta in generale pesi molecolari compresi tra 30.000 e 40.000, dà uno spettro ai raggi X che mostra, nella regione tra  $10^\circ$  e  $25^\circ$  (fig. 1 c), sovrapposte alla banda dell'amorfo, alcune righe dovute a sostanza cristallina, che abbiamo contraddistinto a partire dagli angoli più bassi con  $A_1, A_2, A_3, B_1$ . I rapporti d'intensità tra queste bande possono variare in funzione dei trattamenti termici e meccanici subiti dal campione, per esempio in dipendenza dalle condizioni di stampaggio in pressa.

Il residuo all'estrazione, in generale a peso molecolare superiore a 40.000 appare ai raggi X (fig. 1 d) quasi completamente cristallino, seppure la presenza di una piccola quantità di parte amorfa è ancora rilevabile da un rialzamento del fondo nella regione dello spettro corrispondente a  $5,3 \text{ \AA}$ . Essa non è necessariamente dovuta ad una eterogeneità di costituzione del polimero, ed infatti nei polimeri cristallini di sostanze ad altissimo peso molecolare le singole molecole fanno parte in generale di più cristalli diversi, in cui si dispongono successivamente attraversando zone di materia disordinata. Tale fenomeno è stato da noi particolarmente studiato nel caso dei polimetilene<sup>(3)</sup> per i quali i singoli cristalli hanno dimensioni più piccole della lunghezza delle singole molecole.

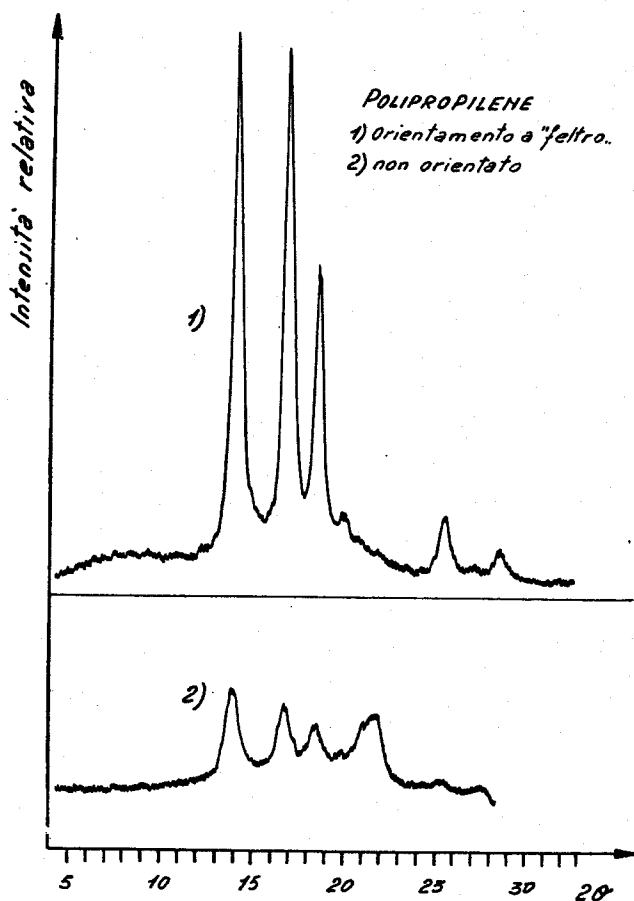


Fig. 2. - Registrazione con contatore di Geiger dello spettro ai raggi X ( $\text{CuK}\alpha$ ) di una lamina di polipropilene orientata a «feltro» in confronto con polipropilene cristallino non orientato.

(3) G. NATTA, P. CORRADINI, Lavoro in corso di stampa sulla « Ricerca Scientifica » presentato al Simposio di Chimica Macromolecolare di Milano-Torino del 1954.

Per stampaggio tra piastre piane a temperature leggermente inferiori a quella di transizione di I ordine si possono ottenere, analogamente a quanto già constatato per i polimetileni, lamine che presentano fenomeni di orientamento, attribuibili al fatto che gli assi  $c$  di singoli cristalli tendono a giacere nel piano della lamina. In tali orientamenti « a feltro » le bande  $A_1, A_2, A_3$  sono molto più intense del normale (fig. 2) e la banda  $B_1$  può al limite addirittura essere assente poiché proviene da un piano inclinato rispetto all'asse  $c$ .

## 2. SPETTRI DI FIBRE E LORO INTERPRETAZIONE GEOMETRICA.

I primi tentativi di ottenere spettri di fibre sono stati eseguiti su lamine stampate e stirate che fornivano dei fotogrammi in cui si notava un certo grado di orientamento. I singoli riflessi però non si « separavano » nettamente; ma restavano uniti da una linea di Debye. Ciò è dovuto al fatto che il processo di stiramento è accompagnato, nel polipropilene, da un processo di frantumamento e forse anche di fusione dei cristalli.

Il primo buon fotogramma di fibra (Tav. I, fig. 1) è stato ottenuto estrudendo un filo di polipropilene al di sopra della temperatura di fusione, e stirando a freddo il filo ottenuto. Il collocarsi delle riflessioni in zone coniche coassiali alla fibra dimostra un perfetto orientamento delle molecole. I riflessi  $A_1, A_2, A_3$  presenti nello spettro registrato con contatore di Geiger sono presenti sull'equatore del fotogramma (strato 0). Il riflesso  $B_1$ , compare nel 1° strato. Questi riflessi sono estremamente diffusi e denotano dimensioni molto piccole delle zone ordinate lateralmente all'asse della fibra. Questo fatto indica che la diffrazione diffusa può essere interpretata come la trasformata di Fourier, nello spazio reciproco, della densità elettronica di una singola molecola o di fasci di molecole ben orientate lungo l'asse  $c$ , ma di piccole dimensioni trasversali. Per ricottura dello stesso campione, a una temperatura di 130° per circa 1 h sotto tensione, si ottiene una fibra i cui cristalli presentano un ordinamento laterale molto migliore, pur conservando sempre elevato l'ordinamento longitudinale (Tav. I, fig. 2). Per tali ragioni le riflessioni da essi fornite nella direzione equatoriale, diventano molto più nette. I riflessi di tipo (001) sono « proibiti » su questo tipo di fotogramma, ma possono essere ottenuti oscillando la fibra in maniera che essa si mantenga perpendicolare all'asse della camera (Tav. I, fig. 4). Compagnano allora sull'equatore i riflessi: 002 medio, 003 intenso, 004 debole. Per taratura con uno spettro di rame metallico si ricava una periodicità  $d_{001} = 6,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Lo « sparpagliamento » di questi riflessi a 90° dell'equatore indica una inclinazione di una decina di gradi di  $c$  (reticolo diretto), rispetto a  $c^*$  (reticolo reciproco). Dagli spettri di fibre si ricava infatti  $c = 6,50 \pm 0,05 \text{ \AA}$ , da cui si calcola una inclinazione di circa 13° di  $c^*$  su  $c$ . Si è tentato allora di trovare le dimensioni della proiezione della cella elementare su di un piano normale a  $c$  allo scopo di ricavare ulteriori informazioni sulla forma e struttura della molecola.

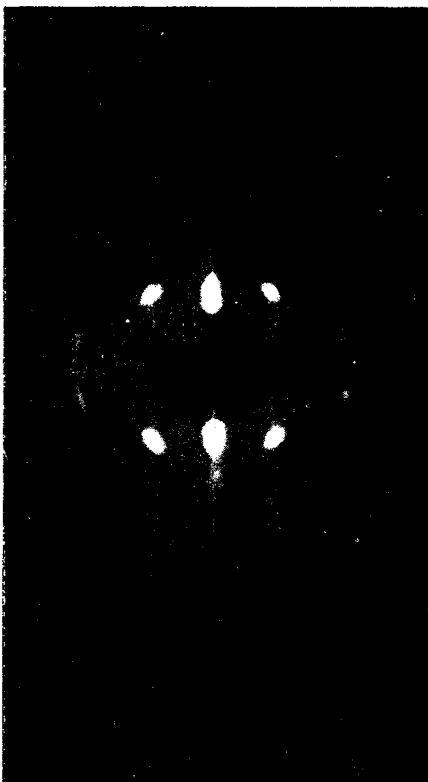


Fig. 1. Spettro di fibra di polipropilene stirato a freddo.

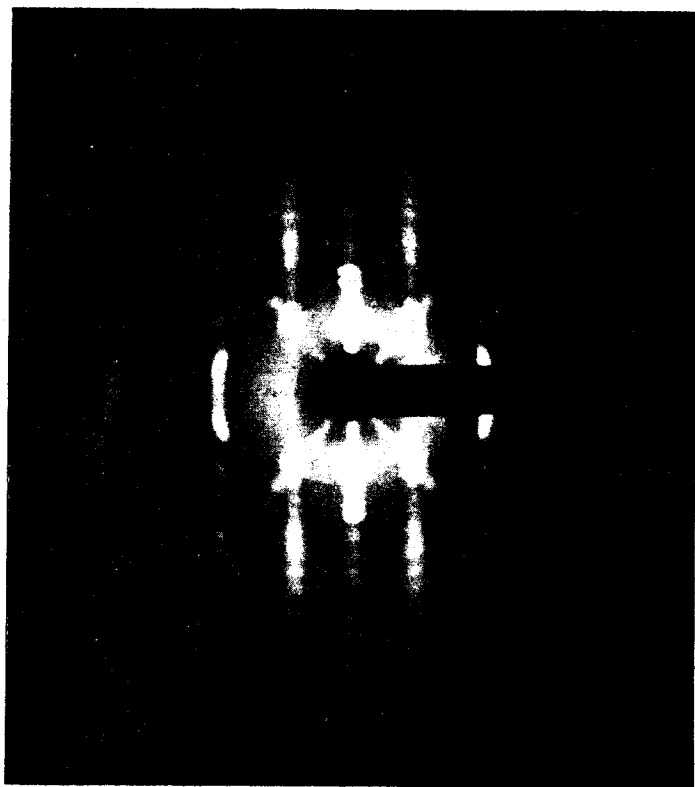


Fig. 2. Spettro di fibra del campione di fig. 1 dopo ricottura  
di un'ora a 130° sotto tensione.

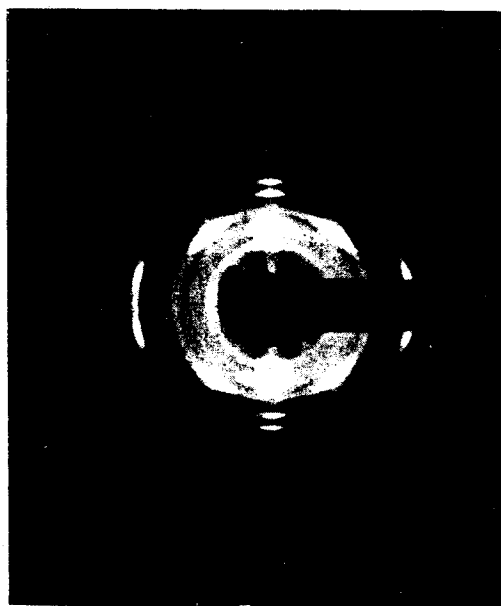


Fig. 3. Spettro di fibra del campione di fig. 2  
dopo ricottura di tre ore a 140° sotto tensione.

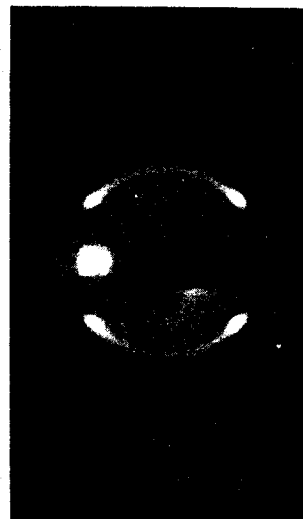


Fig. 4. Spettro del campione di polipropilene indicato in  
fig. 2 con l'asse della fibra perpendicolare all'asse della camera.

Era già noto<sup>(4)</sup>, che le fibre di polimeri cristallini danno spesso due o tre riflessi molto intensi da piani paralleli all'asse della fibra; infatti nella proiezione delle catene su un piano normale all'asse  $c$  appaiono compatti gruppi di atomi. Così nel politene ed in alcuni poliesteri, pei quali tale proiezione è rettangolare e contiene due catene, i riflessi (200) e (110) sono di gran lunga i più intensi. Gli atomi di carbonio ed ossigeno appaiono da questo punto di vista come concentrati presso gli angoli ed il centro della proiezione della cella. Nel polisobutilene, le riflessioni dei piani (200) e (110), che hanno le stesse distanze reticolari, appaiono sovrapposte, formando, nello spettro di fibre, una macchia di grande intensità. Quando i riflessi più intensi sono tre, la cella ha una proiezione su di un piano normale all'asse  $c$ , avente forma di parallelogramma non rettangolare ed i tre riflessi si possono considerare, in una prima impostazione, corrispondenti ai piani: (100), (110) e (010).

Siccome nel polipropilene appaiono intensissimi tre riflessi equatoriali ( $A_1, A_2, A_3$ ) si può supporre, in attesa di ulteriore conferma, che essi abbiano gli indici suddetti. I riflessi  $A_1, A_2, A_3$  corrispondono a temperatura ambiente a distanze reticolari di 6,29, 5,24, 4,78 Å rispettivamente. Se ne ricava  $a' = 6,56 \pm 0,05$  Å;  $b' = 5,46 \pm 0,05$  Å (oppure  $b' = 10,92 \pm 0,1$  Å);  $\gamma' = 106^\circ 30'$ . Per confermare tale assunzione abbiamo costruito un reticolo reciproco di assi  $1/a, 1/b, \gamma'^* = 73^\circ 30'$ . Poiché tutti i riflessi osservati coincidono, nei limiti dell'errore sperimentale, con i punti del reticolo reciproco, si conclude che la proiezione della cella sul piano normale all'asse delle catene ha quelle dimensioni o loro multipli.

I valori di  $a'$  e  $b'$  così trovati corrispondono nel nostro caso alle distanze tra le catene e ci forniscono ulteriori dati circa la struttura della molecola.

Il volume del parallelepipedo caratterizzato dagli assi  $a', b', c$  e un angolo  $\gamma'$  tra  $a'$  e  $b'$  di  $106^\circ 30'$  risulta di  $223,4$  Å<sup>3</sup>. Supponendo che in tale volume siano contenute 3 unità monomeriche si calcola una densità (0,936), vicina a quella sperimentale (0,92).

Se la fibra di polipropilene, preparata come precedentemente descritto, viene ulteriormente ricotta, mantenendola sotto tensione, si ottengono fotogrammi in cui le linee sono, nella direzione equatoriale, sempre più nette mentre nella direzione longitudinale, sono più « sparpagliate » (Tav. I, fig. 3). La fibra, dopo ricottura per 3 h a  $140^\circ$ , diventa fragile e sfaldabile parallelamente all'asse di stiramento.

### 3. - VARIAZIONI DI CRISTALLINITÀ CON LA TEMPERATURA.

L'andamento della curva della cristallinità dei polipropileni in funzione della temperatura può essere agevolmente seguita per via roentgenografica.

È stato costruito all'uopo uno speciale portacampione adattabile al goniometro ad alto angolo in cui circola un fluido riscaldato nel quale l'ingresso e l'uscita dei raggi avviene attraverso sottili finestre di mica che riducono il

4 C. W. BUNN, *Chemical Crystallography*. Oxford University Press, p. 261, 1946.

raffreddamento del campione per convezione. Un refrigerante ad acqua impedisce il riscaldamento del mozzo di precisione del goniometro.

Sono stati fatti degli spettri a temperature via via crescenti e mantenute in ogni prova entro  $\pm 2^\circ$ . La velocità di raggiungimento dell'equilibrio del campione è assai elevata ed appare dell'ordine di qualche minuto primo. È risultato conveniente seguire l'andamento della cristallinità con la temperatura attraverso le variazioni di intensità della linea  $B_1$ , che è meno sensibile

ai più frequenti fenomeni di orientamento.

In fig. 3 sono confrontate le curve di cristallinità di un polipropilene cristallino a peso molecolare di circa 100.000 con un altro polipropilene <sup>(5)</sup> a peso molecolare di circa 2.500 ottenuto per degradazione termica del precedente.

La scomparsa della cristallinità avviene in modo abbastanza netto (trattandosi di un polimero polidisperso) tra i  $130^\circ$  e i  $160^\circ\text{C}$ . Le variazioni con la temperatura delle dimensioni delle costanti  $a'$  e  $b'$  della cella elementare risultano  $2,2 \cdot 10^{-3}$  e  $14,8 \cdot 10^{-3}/\text{grado}$  rispettivamente.

Il coefficiente angolare della retta, che indica la variazione della banda dell'amorfo in funzione della temperatura, che è piccolo sino a circa  $100^\circ$ , subisce una brusca variazione a partire da quella temperatura.

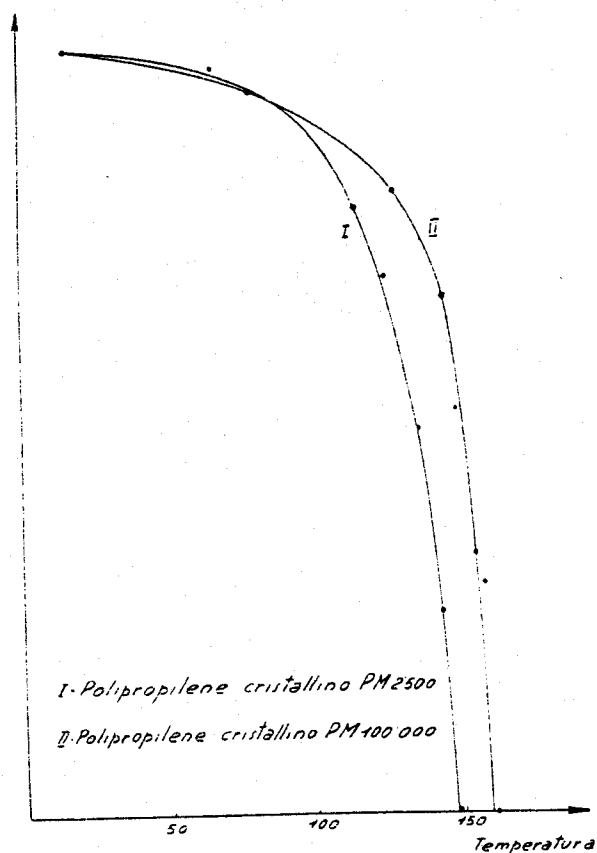


Fig. 3. Variazione della cristallinità con la temperatura per due campioni di polipropilene.

#### 4. - CONCLUSIONI CIRCA LA STRUTTURA DEI POLIPROPILENI.

Il lavoro relativo alla interpretazione dei dati sperimentali, pur essendo stato iniziato da poco e non ancora concluso, ci consente di trarre già alcune deduzioni sulla struttura tanto del polipropilene amorfo che del polipropilene cristallino.

*Polipropileni cristallini.* - L'esame della periodicità lungo l'asse della fibra consente di affermare che la catena principale del polipropilene cristallino non ha la normale configurazione zig-zag delle paraffine. Tre unità monomeriche porterebbero in tal caso a un periodo di identità di  $7,62 \text{ \AA}$  mentre si

<sup>(5)</sup> Preparato nel nostro Istituto da G. Mazzanti.



osserva  $c = 6,50 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . La catena deve essere quindi alquanto spiralizzata. La presenza di gruppi  $\text{CH}_3$ , di notevoli dimensioni, creerebbe d'altronde degli impedimenti sterici alla configurazione piana. Il coefficiente di dilatazione delle costanti  $a'$  e  $b'$  con la temperatura è 8 volte più grande per  $b'$  rispetto ad  $a'$ . Analogamente a quanto avviene per il polietene, si può concludere che le oscillazioni termiche della catena influenzano soprattutto  $b'$  e perciò in questa direzione sono da attendersi i più corti accostamenti di Van der Waals. Sembra che anche in questo caso, come nel polietene, le molecole tendano, con l'aumentare della temperatura, a impacchettarsi in un reticolo esagonale pur senza poter raggiungere tale stato prima della fusione. Comunque l'esame delle variazioni delle distanze equatoriali con la temperatura potrebbe costituire un metodo generale per la determinazione diretta degli indici dei riflessi. L'elevata intensità del riflesso  $003$  (Tav. I, fig. 4) è un chiaro indice della periodicità dei metili lungo l'asse della fibra, in accordo con l'ipotesi, già formulata, che lungo tale asse si ripetono 3 unità monomeriche.

Calcoli da poco iniziati, basati sulla trasformata di Fourier di un elica di atomi, mostrano che la struttura della catena non dovrebbe molto differire da quella mostrata in fig. 4.

Del resto il fatto che lungo l'asse  $c$  si devono ripetere per l'identità 3 unità monomeriche implica l'impossibilità di un alternarsi di atomi di carbonio  $d-l-d-l$  ecc.

e rappresenta, come è stato esposto nella Memoria precedente, l'argomento più probativo a favore di una struttura isotattica della catena.

*Polipropilene amorfo.* - In base ad una impostazione di calcolo analoga a quella già da noi seguita per il polietene amorfo<sup>(6)</sup>, si può ritenere che

(6) G. NATTA, P. CORRADINI, loc. cit. (3).

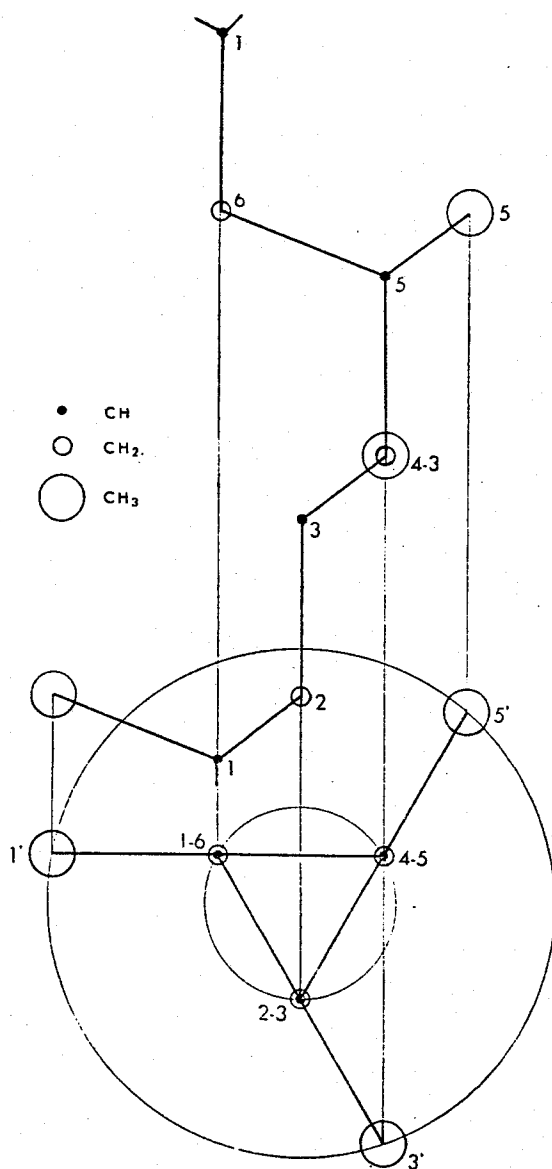


Fig. 4. - Proiezione su di un piano parallelo e su di uno normale all'asse della fibra di un tratto della catena corrispondente al periodo di identità del polipropilene cristallino.

il massimo dell'amorfo a  $5,3 \text{ \AA}$  è dovuto a una coordinazione esagonale di corti tratti di catene che mantengono ancora una certa linearità.

L'incapacità di cristallizzare potrebbe dipendere da frequenti lunghe ramificazioni presenti o da mancanza di isotassia o da entrambi questi fattori insieme. Che il massimo a  $5,3 \text{ \AA}$  sia una distanza tra catene è confermato dall'esame delle riflessioni equatoriali del prodotto amorfo vulcanizzato e stirato e concorda col dato da noi precedentemente previsto in base a considerazioni di analogia con quanto avviene per altri polimeri. Infatti il massimo per l'amorfo cade a  $4,5 \text{ \AA}$  per il politene, a  $4,9$  per il poliisoprene e a  $6,3$  per il poliisobutene ed è facile collocare in questa serie il valore di  $5,5 \text{ \AA}$  del polipropilene.

Il massimo secondario a  $2,2 \text{ \AA}$  dipende verosimilmente dalla periodicità di ripetizione dei metili.

Si deve perciò concludere che il nostro polipropilene amorfo non può presentare frequentissime ramificazioni, che sarebbero incompatibili con i risultati sperimentali.

Mentre le molecole del polipropilene cristallino (isotattico) sono molto rigide, come risulta dall'elevato punto di fusione, superiore a quello dei polietileni, non lo sono invece quelle del polipropilene amorfo, nel quale la presenza di disordine nelle configurazioni degli atomi di carbonio asimmetrici conferisce alle molecole un'altissimo numero di configurazioni ugualmente probabili.

Il prodotto amorfo non isotattico, a cui corrisponde un valore maggiore di entropia, è perciò più solubile, più fusibile, presenta proprietà di elastomero e può essere orientato (ma non cristallizzare) per stiramento unidirezionale.