

~~220~~  
224

~~190~~

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE  
COMITATO NAZIONALE PER LA CHIMICA

---

GIULIO NATTA, PAOLO CORRADINI  
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano

Studi roentgenografici sulla cristallinità e sulla  
struttura di idrocarburi a alto peso molecolare

ESTRATTO DAGLI ATTI DEL :  
« SIMPOSIO INTERNAZIONALE DI CHIMICA MACROMOLECOLARE »  
SUPPLEMENTO A « LA RICERCA SCIENTIFICA »  
ANNO 25° - 1955

**CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE**  
**COMITATO NAZIONALE PER LA CHIMICA**

---

**GIULIO NATTA, PAOLO CORRADINI**  
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano

**Studi roentgenografici sulla cristallinità e sulla  
struttura di idrocarburi a alto peso molecolare**

**ESTRATTO DAGLI ATTI DEL:**  
**« SIMPOSIO INTERNAZIONALE DI CHIMICA MACROMOLECOLARE »**  
**SUPPLEMENTO A « LA RICERCA SCIENTIFICA »**  
**ANNO 25° - 1955**



**Riassunto:** È stata determinata la cristallinità di polimetilene altamente cristallini in funzione della temperatura. La variazione di cristallinità è confrontata con quella di polietilene più o meno ramificati.

I polimetilene lineari mantengono la loro elevata cristallinità fino a 110° mentre per i polietilene ramificati si osserva una graduale variazione della cristallinità. Questi risultati si accordano con il comportamento dilatometrico.

Strisce di polimetilene altamente cristallini preparate per compressione a temperatura inferiore a quella di fusione roentgenografica, sono orientate con l'asse c dei cristalli parallelo al piano della striscia stessa.

Fibre stirate di polimetilene cristallini hanno una resistenza alla trazione molto più alta di quella di polietilene parzialmente cristallini.

La struttura planare zig-zag della catena può modificarsi per azione di deformazioni meccaniche. Il fatto è dimostrato dalla comparsa di nuove righe nei roentgenogrammi, che possono essere attribuite ad una isomerizzazione dovuta a rotazioni attorno a legami carbonio-carbonio. Polimetilene cristallini macinati danno una riflessione a 4,55 Å della stessa intensità della riflessione (110) della struttura ortorombica normale.

Polietilene completamente amorfi sono stati ottenuti innestando un gruppo etilico ogni venti atomi di carbonio di un polietilene di media cristallinità. Confrontando i roentgenogrammi dei polietilene amorfi con quelli di altri polimeri lineari amorfi, si può osservare che la posizione del massimo dell'amorfo è determinata dalla distanza tra le catene. Tale massimo varia da 4,5 Å per i polietilene, a 5,4 Å per i polipropilene, a 6,3 Å per i polioisobutilene.

I polimeri aventi catene del tipo  $(CH_2-CHR)_n$  se R ha dimensioni maggiori del fluoro sono generalmente amorfi. Ci si può attendere una struttura cristallina solo quando ci sia una regolarità nella configurazione sterica degli atomi di carbonio asimmetrici (\*).

La massima parte dei lavori apparsi in letteratura sulle proprietà fisiche e strutturali dei polietilene riguardano i prodotti ottenuti per polimerizzazione dell'etilene ad alta temperatura con i processi della I.C.I. Con polietilene I.C.I. vengono qui indicati polietilene ottenuti per polimerizzazione ad altissime pressioni con meccanismo a radicali liberi quale il Fertene prodotto dalla Società Montecatini. Tali polietilene sono costituiti da una parte cristallina e da una parte amorfa; quest'ultima potrebbe derivare dalla presenza nel prodotto di un certo numero di ramificazioni corte, che ostacolano in determinate zone del polimero l'ordinamento delle catene paraffiniche in un reticolo regolare.

Era stato messo in evidenza [1] in una serie di lavori eseguiti nei Laboratori di ricerca della Du Pont la stretta dipendenza dalla percentuale di cristallinità delle principali proprietà fisiche dei polietilene.

Abbiamo ritenuto interessante studiare ai raggi X le caratteristiche strutturali dei polimeri lineari paraffinici non ramificati e di confrontarle con quelle dei comuni polietilene contenenti ramificazioni.

(\*) Sulla cristallinità dei polimeri del tipo  $(CH_2-CHR)_n$  verrà presentata una nota nella seduta del dicembre 1954 dell'Accademia Nazionale dei Lincei.

Sono stati esaminati dei campioni di politene non ramificato a basso peso molecolare (1000-3000) ottenuti in questo Istituto da R. Magri e P. Chini per polimerizzazione dell'etilene in presenza di alluminio etile a 100°, secondo un processo Ziegler[2]. Tali polimeri, dopo purificazione, risultano costituiti da una miscela di idrocarburi paraffinici ed olefinici e all'esame infrarosso risultano esenti da ramificazioni.

Sono stati inoltre esaminati dei polimetilene lineari preparati presso questo Istituto da P. Pino e F. Calderazzo per decomposizione di diazometano con fluoruro di boro. Anch'essi sono esenti da ramificazioni ed il loro peso molecolare, determinato viscosimetricamente da G. Moraglio è risultato per i diversi campioni compreso tra 500.000 e 2.000.000.

Con i polimetilene ad altissimo peso molecolare è stato possibile studiare certe isomerie strutturali della catena paraffinica provocate da deformazioni meccaniche, e certi fenomeni di orientamento che presentano aspetti più marcati che nei comuni polietilene.

È stato ad esempio possibile preparare lamine con gli assi *c* giacenti nel piano della lamina aventi particolari proprietà meccaniche e fili di eccezionale resistenza a trazione.

I risultati ottenuti con tali polimetilene possono venire estesi a certi polietilene non ramificati ad alta cristallinità e ad alto peso molecolare ottenuti per polimerizzazione dell'etilene a bassa temperatura che presentano identiche caratteristiche strutturali.

Oltre a tali polimeri completamente cristallini sono stati studiati infine dei polietilene completamente amorfi che sono stati preparati nel nostro Istituto, con la collaborazione di P. Pino e E. Giachetti, innestando al politene comune un certo numero di ramificazioni etiliche.

#### *Cristallinità e sua variazione con la temperatura.*

La cristallinità, ossia la frazione di parte cristallina contenuta nel polimero totale, è stata determinata con metodi roentgenografici impiegando un apparecchio Philips munito di un contatore di Geiger.

La percentuale di cristallinità è stata determinata dal confronto tra l'intensità attribuita alla riga (110) della parte cristallina e l'intensità attribuita alla banda dell'amorfo.

Tale metodo fornisce dei risultati approssimativi (entro il 5%) dipendenti anche dai trattamenti termici subiti dai campioni.

Per lo studio a temperature superiori all'ambiente il campione, sotto forma di lamina, veniva introdotto in un supporto, da noi appositamente costruito, termostattizzato con una camicia di liquido circolante e protetto da sottili finestre di mica permettenti l'ingresso e l'uscita del raggio primario e dei raggi diffratti.

La costanza della temperatura del campione era assicurata a meno di 2° C.

I polietilene non ramificati a peso molecolare compreso tra 1000 e 3000, a differenza dei prodotti a peso molecolare molto alto, sono risultati completamente cristallini a temperatura ambiente e costituiti da cristalli relativamente più grossi di quelli dei comuni polietilene (di dimensioni superiori ai 500 Å).

Nella Fig. 1 è mostrata la registrazione con contatore Geiger della intensità dei raggi X diffratti da tali polietilene.

I polimetilene lineari a peso molecolare altissimo ( $M_n > 100.000$ ) non appaiono invece completamente cristallini anche se all'esame infrarosso risultano esenti da gruppi metilici e quindi da ramificazioni.

Nella Fig. 2 è riprodotta la registrazione con contatore di Geiger della intensità diffratta da un polimetilene ad alto peso molecolare confrontato con un polietene ra-

mificato (Fertene grado 0,1), in cui si nota una maggiore intensità della banda dovuta alla sostanza amorfa pur trattandosi di un tipo di politene il cui basso grado denota una relativamente alta cristallinità.

Qualora la lunghezza della catena aumenti oltre un certo limite la cristallizzazione completa diventa più difficile, poiché la lunghezza delle singole molecole è superiore a quella dei cristalli, e si osserva una certa proporzione di parti amorfiche che può

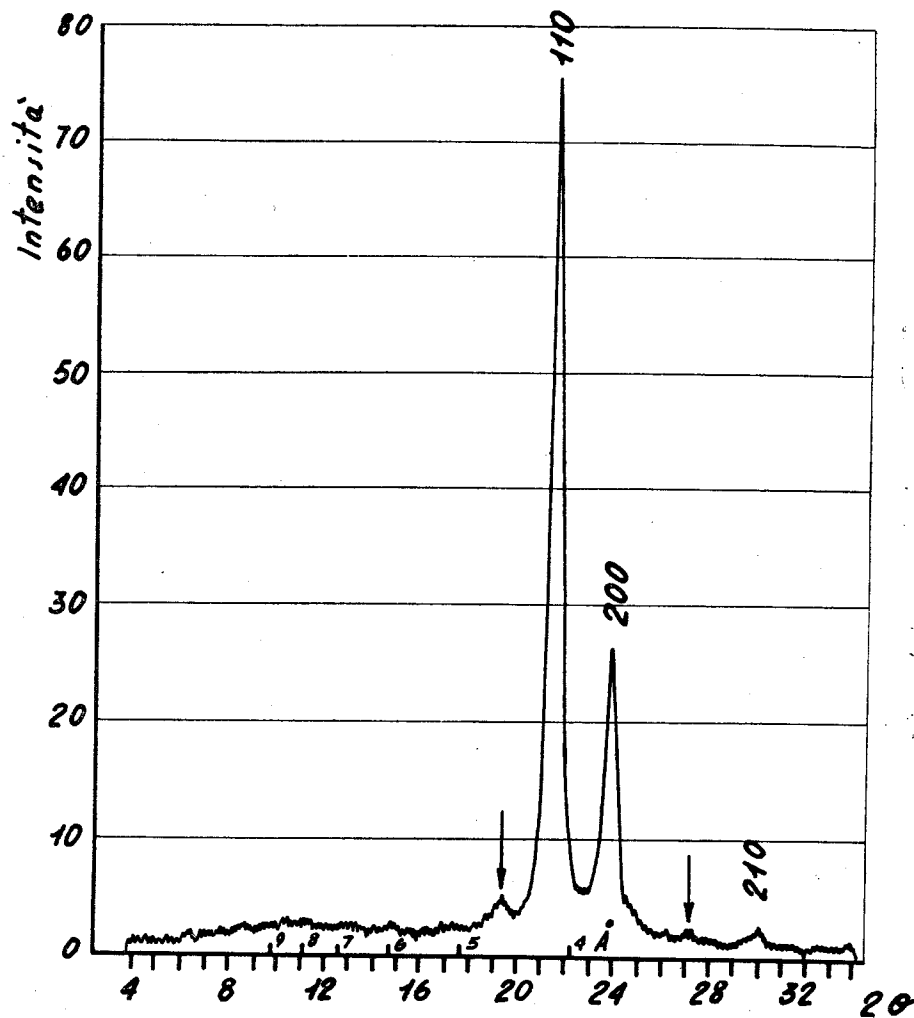


FIG. 1.

essere dovuta, in polimeri che non contengono ramificazioni, alle parti di molecole che si trovano interposte tra cristalli diversi. Poiché nel caso di polimeri alti i cristalliti sono piccoli, ne consegue che tali parti roentgenograficamente amorfiche possono raggiungere valori del 10-20 % anche per polimeri non ramificati.

All'esame delle variazioni di cristallinità con la temperatura, si è osservato che mentre i polimetilene lineari mantengono il loro alto grado di cristallinità fino ad una temperatura di circa 120°, i politeni ramificati presentano invece una graduale variazione di cristallinità con la temperatura (Fig. 3,4).

Questi risultati si accordano abbastanza bene con il comportamento dilatometrico degli stessi campioni determinato da G. Moraglio presso questo Istituto.

Confrontando gli andamenti delle curve dilatometriche in funzione della temperatura si osserva che la scomparsa della forma cristallina, accompagnata da una

variazione del coefficiente di dilatazione, avviene a temperature più alte ed in modo più netto per i polimetileni lineari che per i politeni ramificati.

Si può attribuire il diverso comportamento dei politeni ramificati al fatto che le

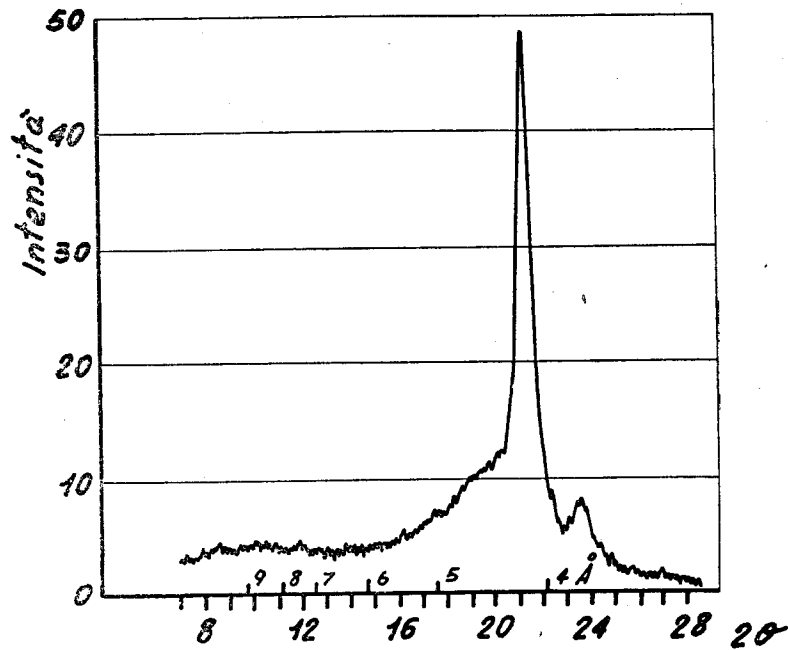


FIG. 2.

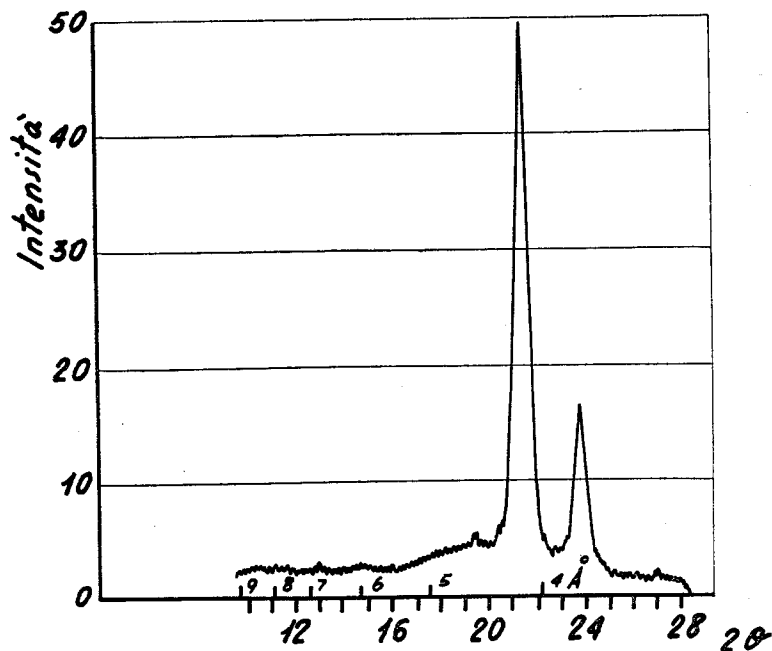


FIG. 2 bis.

parti amorfe, causate dalle ramificazioni corte, agiscono da fondente o da plastificante della parte cristallina.

Per tali politeni la variazione di caratteristiche con la temperatura presenta l'andamento tipico di una transizione di I ordine diffusa secondo la definizione data da Flory.

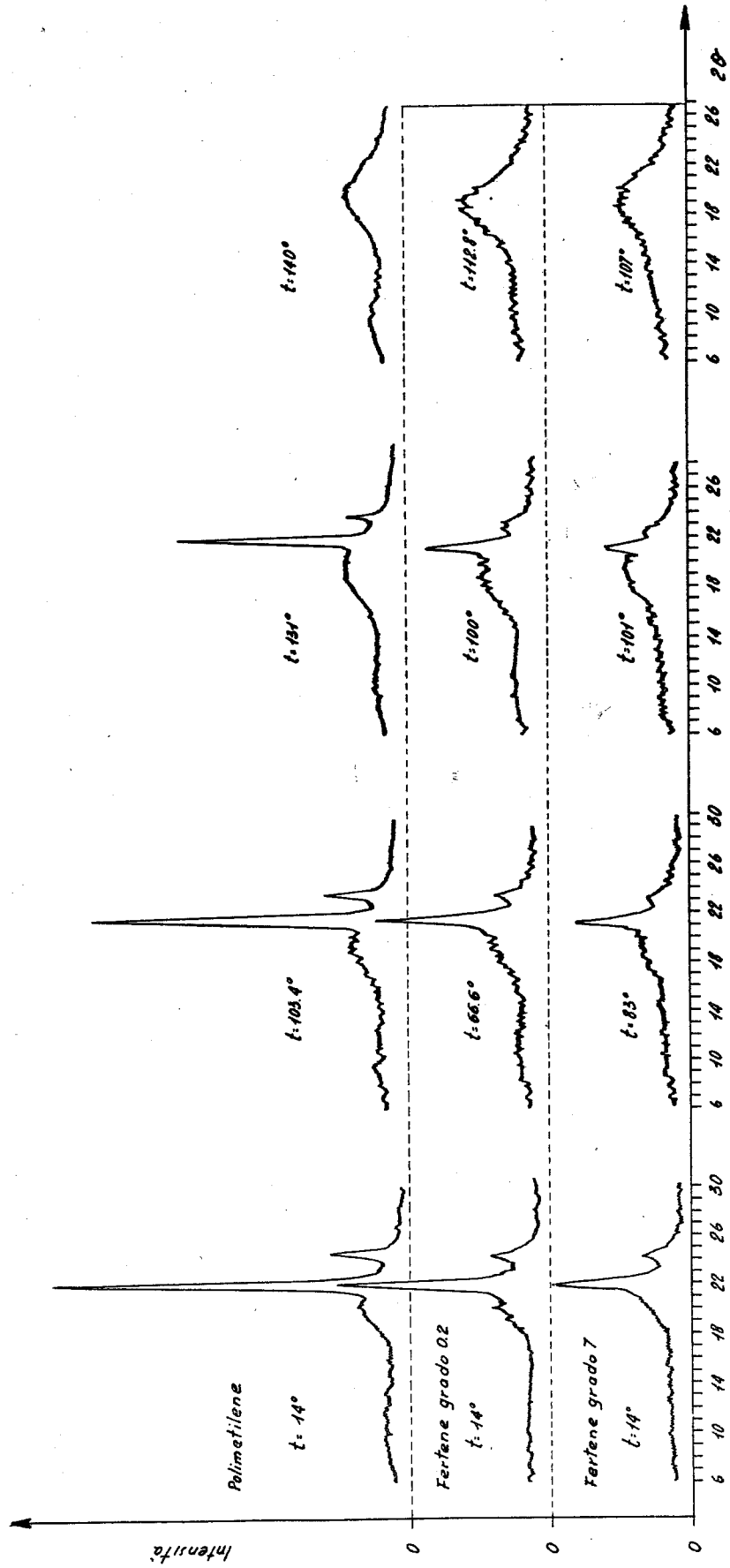


FIG. 3.



### Fenomeni di orientamento.

La lavorazione meccanica (trafilatura, stampaggio ecc.) dei polimetilene ad alto peso molecolare, effettuata a temperature superiori a  $150^{\circ}$ , alle quali il materiale risulta facilmente stampabile, fornisce in generale dei prodotti che, dopo raffreddamento, sono costituiti da cristalli completamente disorientati. Ciò è dovuto al fatto che la temperatura di formatura è superiore a quella di fusione dei cristalli.

Operazioni di stiro a freddo di lamine o di filo forniscono, analogamente a quanto avviene per i polietilene I.C.I. ad alta cristallinità, dei materiali orientati, con la differenza che la più elevata cristallinità e l'altissimo peso molecolare conferiscono ai pro-

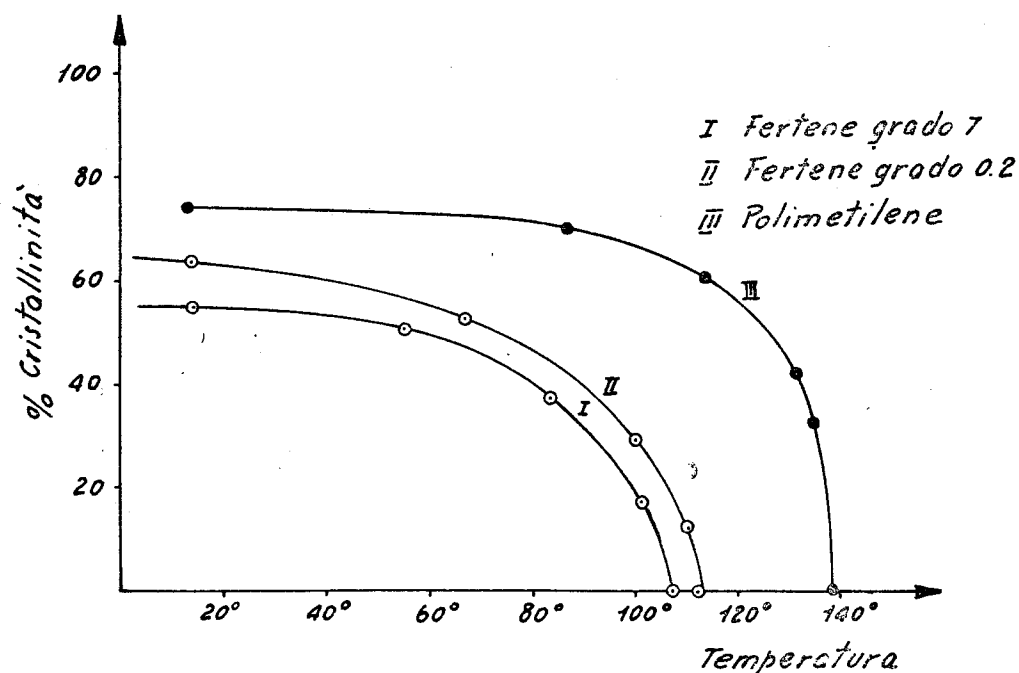


FIG. 4.

dotti una resistenza alla trazione che può raggiungere i  $35 \text{ kg/mm}^2$  riferiti alla sezione finale del materiale orientato.

Nella Fig. 5 è mostrato lo spettro di diffrazione (registrazione equatoriale) di un polimetilene cristallino orientato in confronto con lo spettro dello stesso materiale non orientato (Fig. 5 bis).

A differenza di quanto si verifica per le fibre di altri alti polimeri per i quali (come il Nylon) si hanno elevate forze coesive tra le molecole, nel caso dei polimetilene, per i quali tali forze coesive sono molto più deboli, l'ottenimento di fibre con discrete caratteristiche meccaniche, è possibile soltanto qualora una grande lunghezza delle singole molecole lineari orientate (superiore ai  $3\text{-}4000 \text{ \AA}$ ) impedisca lo scorrimento delle molecole stesse.

Quando i polimetilene ad alto peso molecolare vengono stampati ad una temperatura (circa  $130^{\circ}$ ) di pochi gradi inferiore alla temperatura di completa fusione dei cristalli, operando in modo da consentire uno scorrimento del materiale tra le piastre della pressa, le lastre così ottenute presentano elevati carichi di rottura a tra-

zione secondo direzioni parallele al piano delle lastre, ma scarsi allungamenti, paragonabili a quelli dei materiali stirati a freddo, ed una sorprendente facile sfaldabilità parallelamente al piano della lamina.

Se si esaminano tali lamine ai raggi X con il goniometro ad alto angolo associato al contatore di Geiger e Müller, si trovano le righe (110) e (200) del politene e, in generale, tutte le righe equatoriali rispetto all'asse  $c$  estremamente più intense del normale.

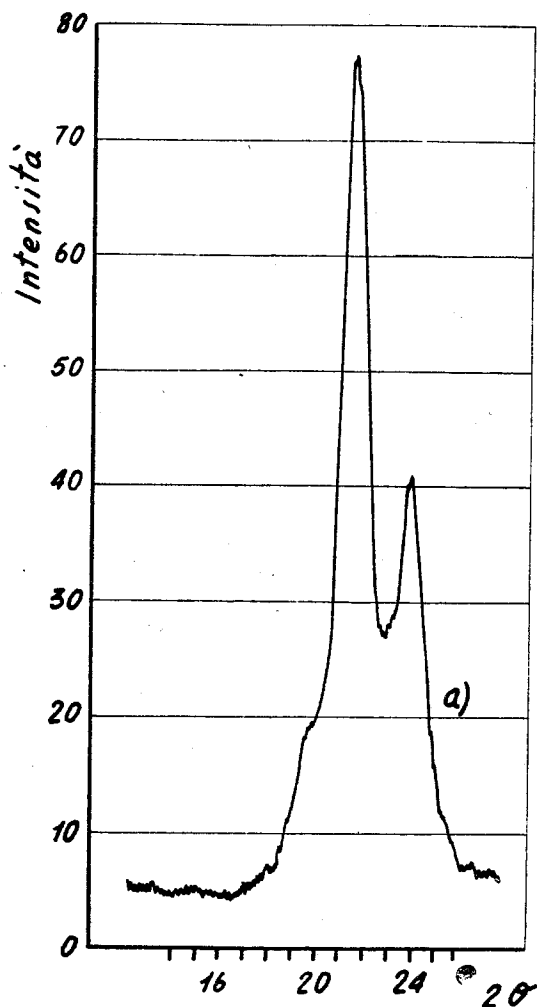


FIG. 5.

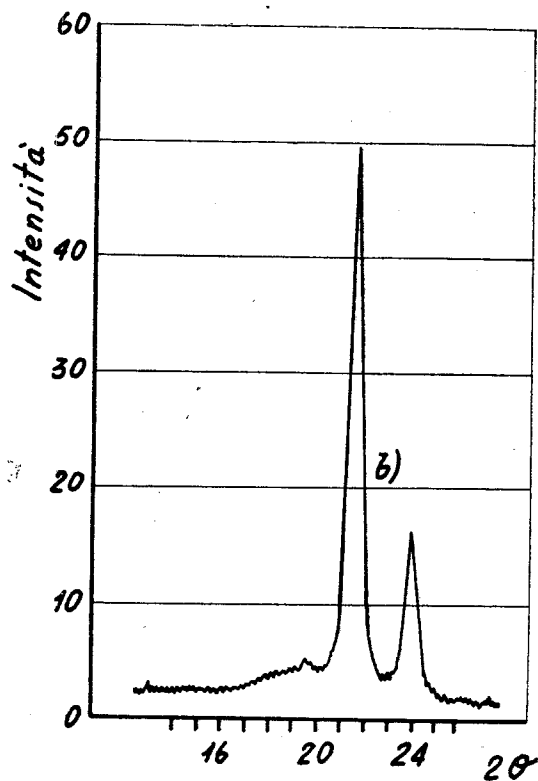


FIG. 5 bis.

L'esame ai raggi X rivela inoltre in generale un allargamento dei riflessi dovuto ad un frantumamento dei cristalli.

Tali fenomeni possono essere interpretati ammettendo che molti più cristalli rispetto a quanto consentito da leggi di distribuzione puramente statistiche hanno i loro assi  $c$  paralleli al piano della lamina. Questa può essere paragonata perciò ad un feltro di fibre orientate nel piano della lamina in presenza di poco polimero disorientato. Da qui derivano le caratteristiche meccaniche inusuali presentate dalle lamine nelle direzioni parallele al piano della lamina stessa e la loro facile sfaldabilità, ed inoltre la comparsa di una diffusa banda anormale intorno ai 10 Å che potrebbe venire attribuita ad una più frequente distanza tra i cristalli laminari intorno a tale valore.

*Fenomeni di isomeria allo stato solido nei polimetileni lineari.*

Già nelle paraffine lineari, ottenute per polimerizzazione dell'etilene in presenza di  $Al(Et)_3$  a  $100^\circ$ , la completa assenza di parte amorfa permette di individuare la presenza di un riflesso debolissimo a  $4.55 \text{ \AA}$ . Tale riflesso non è attribuibile al reticolo rombico delle paraffine [3].

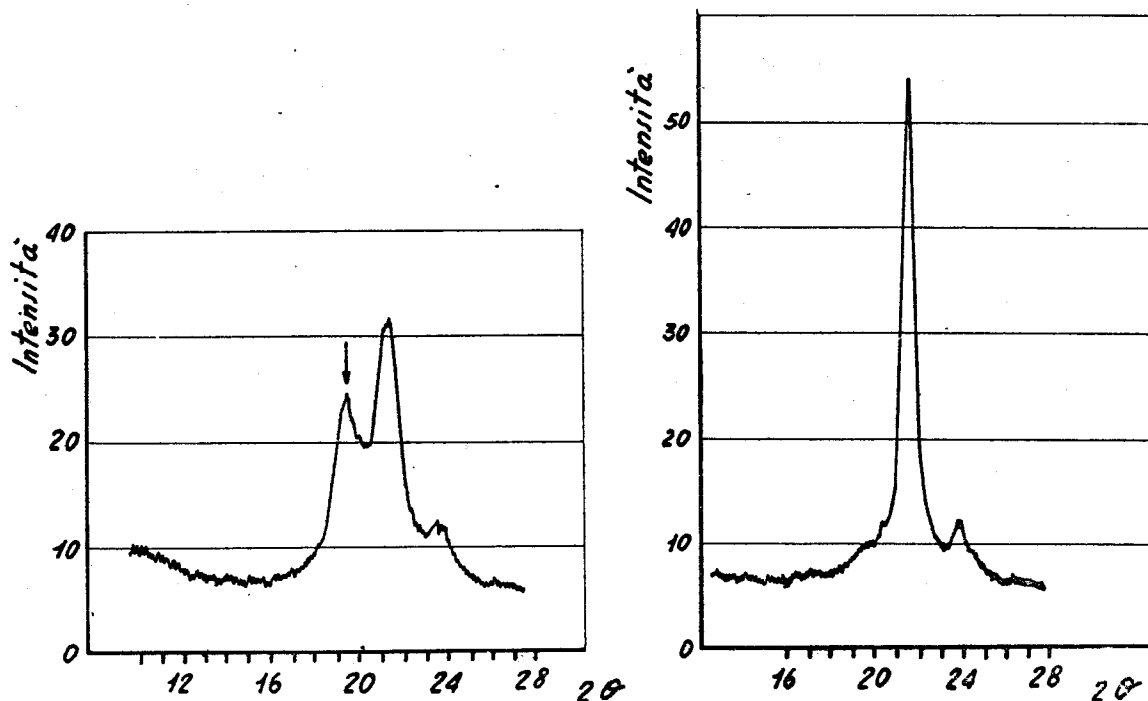


FIG. 6.

L'extralinea a  $4.55 \text{ \AA}$  risulta molto più marcata nei campioni di polimetileni lineari ad alto P. M. se essi sono stati sottoposti a deformazioni meccaniche.

Se per es. si assoggetta il polimetilene in polvere a prolungata macinazione oppure a ripetute numerose compressioni a freddo, lo spettro di diffrazione presenta intensissima la riflessione a  $4.55 \text{ \AA}$  che risulta quasi altrettanto forte come la (110) della struttura rombica e presenta la stessa larghezza. Questa riga, che sparisce per debole riscaldamento sopra la temperatura ambiente, non può essere attribuita che ad una modificazione di struttura del polimetilene.

In Fig. 6 è riprodotta la registrazione con contatore di Geiger dello spettro di un polimetilene a peso molecolare superiore a 200.000 sottoposto a prolungata macinazione, in confronto con lo spettro dello stesso campione dopo ricottura sopra  $100^\circ C$ .

È possibile osservare una linea equatoriale a  $4.55 \text{ \AA}$  anche negli spettri di fibre ottenute stirando una lamina di polimetilene.

Tale nuova struttura, caratterizzata da distanze, tra gli assi delle catene, maggiori che per la normale struttura ortorombica, potrebbe essere attribuita a uno spiralizzarsi della catena paraffinica, dovuto a rotazioni attorno ai legami carbonio-carbonio.

Un massimo a  $4.55 \text{ \AA}$  era già stato previsto teoricamente ma non osservato sperimentalmente da L. J. Point [4]. Questo autore interpreta i diagrammi dei polietileni stirati debolmente (per es. del 50 %) ammettendo che, in una prima fase di orientamento, si sia in presenza di cristalli geminati sulla faccia (011) con modifica-

zione della struttura zig-zag della paraffina nella zona di geminazione in una struttura accorciata che si avvicina ad una configurazione « gauche ».

Tali geminati avrebbero paralleli tra loro i rispettivi piani (200). Qualora la rotazione di circa  $120^\circ$  avesse luogo ogni 2 atomi di carbonio successivi di ogni singola catena, per alcuni tratti di essa, si genererebbe una nuova struttura a cui corrisponde un riflesso intenso per una distanza reticolare di  $4,55 \text{ \AA}$ .

#### *Polietileni amorfi.*

La parte amorfa dei polietileni, sottoposti a temperatura ordinaria alla indagine coi raggi X, fornisce una serie di aloni corrispondenti a distanze calcolate con la formula di Bragg di  $1,2, 2,2, 4,5 \text{ \AA}$ .

Un campione di polietilene completamente amorfo è stato ottenuto presso que-

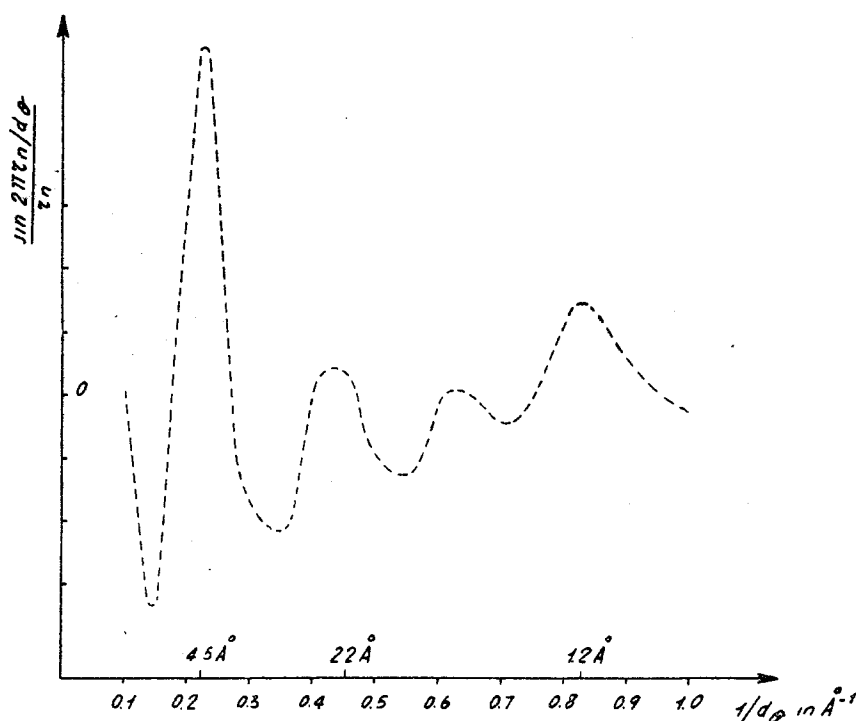


FIG. 7.

sto Istituto da Pino e Giachetti introducendo, previa clorurazione e sostituzione del cloro con gruppi etilici, circa un gruppo  $C_2H_5$  ogni 20 atomi di carbonio del politene originario. Il politene clorurato, che all'indagine coi raggi X risultava completamente amorfo, era stato preparato da un politene ottenuto col processo I.C.I. con il 50 % circa di sostanza cristallina (Fertene grado 7). All'indagine coi raggi X questo politene amorfo, fornisce una serie di aloni corrispondenti a distanze calcolate con la formula di Bragg di  $1,2, 2,2, 4,6 \text{ \AA}$ .

L'alone a  $4,5 \text{ \AA}$ , estremamente intenso, è indice dell'ordine che ancora sussiste nel polimero allo stato non cristallino, e può essere interpretato come dovuto alla diffrazione di zone costituite da piccoli fasci di catene, quasi parallele tra loro, con coordinazione esagonale entro un raggio d'ordine di qualche  $\text{\AA}$ .

Se chiamiamo  $a$  la distanza tra due tronchi di catena, la funzione di interferenza

dovuta all'interazione tra le due catene avrà dei massimi equatoriali rispetto all'asse delle catene in corrispondenza dei massimi della funzione di Bessel [4]:  $J_0 \left( \frac{2 \pi a}{d_{\theta}} \right)$  e cioè per  $\left( \frac{2 \pi a}{d_{\theta}} \right) = 7.02, 13.32$  ecc.; nel caso del politene ponendo  $a = 5.0 \text{ \AA}$  (in accordo coi valori di densità) si ha  $d_{\theta} = 4.5 \text{ \AA}$ .

Una tale previsione ha un valore approssimato a causa del modello semplicistico attribuito alla struttura; calcoli più rigorosi, che verranno comunicati da uno degli  $\text{\AA}$ . in altra sede, confermano questi risultati [6].

In Fig. 7 è rappresentata la curva, calcolata teoricamente in base a tale ipotesi, per l'intensità diffratta dal polietilene amorfo in funzione della distanza di Bragg. Essa giustifica la posizione dei principali massimi osservati.

Dall'esame dei polimeri amorfi, ottenuti da monomeri diversi, si osserva che la posizione dell'alone principale assume valori diversi:  $4,5 \text{ \AA}$  per il politene e il polibutadiene trans,  $5,4 \text{ \AA}$  per il polipropilene, a  $6,3 \text{ \AA}$  per il poliisobutilene. Questa variazione può venire attribuita alla diversa distanza tra le catene principali.

La posizione dell'alone a  $1.2 \text{ \AA}$  dipenderebbe invece dalla distanza C-C nella catena ed è infatti presente in tutti i polimeri amorfi da noi esaminati, contenenti catene paraffiniche. L'alone a  $2.2 \text{ \AA}$ , comune pure ad altri polimeri risulterebbe, nel politene, dovuto alle riflessioni di second'ordine corrispondenti al massimo principale a  $4.5 \text{ \AA}$ . (\*)

(\*) Durante una discussione privata col Dr. Charlesby è stato rilevato che tale alone a  $2.2 \text{ \AA}$  che è presente pure con diversa intensità in altri polimeri vinilici, può essere attribuito per essi alla periodicità di ripetizione dei sostituenti nella catena (dato che la polimerizzazione avviene soprattutto testa-coda)

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] SPERATI C. A., FRANTA W. A., STARKWEATHER H. W. jr., « J. Am. Chem. Soc. » 54, 6127, (1953); BRYANT W. M. D. E VOTER, « J. Am. Chem. Soc. », 54, 6113, (1953); F. W. BILLMEYER Jr., « J. Am. Chem. Soc. », 54, 6118, (1953).
- [2] Domanda di brevetto tedesca, Z. 771 (21.6.1950).
- [3] BUNN C. W., « Trans. Far. Soc. », 482, (1939); BUNN C. W. E ALCOCK, « Trans. Far. Soc. », 317 (1945); BRYANT W. M. D., « J. Polym. Sci. », 2, 574, (1947).
- [4] POINT L. J., « J. Chim. Phys. », 76, (1953).
- [5] FLORY P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, « Cornell University Press », Ithaca, New York, 1953, p. 417.
- [6] CORRADINI P., lavoro in corso di stampa.

#### RÉSUMÉ

*Etudes aux rayons sur la cristallinité et la structure d'hydrocarbures de haut poids moléculaire.*

La cristallinité des polyméthylènes linéaires fortement cristallins a été déterminée en fonction de la température. La variation de la cristallinité a été comparée avec celle de polyéthylènes plus ou moins fortement ramifiés.

Les polyméthylènes linéaires gardent leur haut degré de cristallinité jusqu'à  $110^{\circ}\text{C}$ , tandis que l'on observe une variation graduelle de la cristallinité avec la température dans les polyéthylènes ramifiés. Ces résultats concordent avec le comportement dilatométrique de mêmes échantillons. Des feuilles de polyméthylènes fortement cristallins préparées par pressage à une température inférieure à celle de fusion aux rayons X, sont orientées avec l'axe  $c$  des cristaux parallèle au plan de la feuille. Des fibres étirées de polyméthylènes cristallins ont une résistance à la traction beaucoup plus élevée que celle de polyéthylènes partialement cristallins.

La structure plane à zig-zag des chaînes paraffiniques peut être modifiée par action des déformations mécaniques. Ce fait est observé par l'examen aux rayons X de l'apparition dans le spectre de nouvelles lignes, lesquelles peuvent être attribuées à une isomérisation due à la rotation sur des liaisons carbone-carbone. Les polyméthylènes cristallins broyés engendrent une réflexion à 4,55 Å qui peut être aussi forte que la ligne (110) de la structure normale orthorombique.

Des polyéthylènes complètement amorphes ont été obtenus en insérant un groupe  $C_2H_5$  environ tous les vingt atomes de carbone dans un polyéthylène de cristallinité moyenne. Par comparaison des effets de diffraction de rayons X dus aux polyéthylènes amorphes avec ceux d'autres polymères linéaires amorphes d'hydrocarbures, on peut observer que la position de la pointe de l'amorphe la plus haute est déterminée par la distance entre les chaînes. La position de cette pointe varie de 4,5 Å pour les polyéthylènes à 5,4 Å pour les polypropylènes et à 6,3 Å pour les polyisobutylènes.

Si dans les chaînes comme  $(CH_2-CHR)_n$  les groupes R ont une dimension plus grande que celle du fluore, les polymères sont généralement amorphes. On peut s'attendre à une structure cristalline dans ces cas, seulement s'il y a une régularité dans la configuration stérique des atomes de carbone asymétriques (\*).

(\*) Une note sur la cristallinité des polymères du type  $(CH_2-CHR)_n$  sera présentée à la séance du mois de Décembre 1954 de «l'Accademia dei Lincei».

#### SUMMARY

*X-ray studies on crystallinity and structure of high molecular weight hydrocarbons.*

The crystallinity of highly crystalline linear polymethylenes has been determined as a function of the temperature. The variation of crystallinity has been compared with the one of more or less branched polythenes.

Linear polymethylenes keep their high degree of crystallinity up to temperatures of about 110°C while a gradual variation of crystallinity with temperature is observed for branched polythenes. These results agree with the dilatometric behaviour of the same samples.

Sheets of highly crystalline polymethylenes prepared by compression at a temperature lower than the roentgenographic melting temperature, are oriented with the *c*-axis of the crystals parallel to the plane of the sheet.

Drawn fibers of crystalline polymethylenes have a tensile strength much higher than that one of only partially crystalline polythenes.

The planar zig-zag structure of the paraffinic chains may be modified by the mechanical deformations. This fact is observed by X-ray examination from the appearance of new lines in the spectrum, which may be attributed to an isomerization of the chain, due to a rotation on carbon-carbon bonds. Milled crystalline polymethylenes give rise to a reflection at 4,55 Å which may be as strong as the (110) line of the normal orthorombic structure.

Completely amorphous polythenes have been obtained attaching one  $C_2H_5$  branch every twenty carbon atoms of a polythene having medium crystallinity. By comparing the X-ray diffraction effects due to amorphous polythenes with those of other linear amorphous polymers, it may be observed that the position of the highest amorphous peak is determined by the interchain distance. The position of this peak varies from 4,5 Å for polythene, to 5,4 Å for polypropylene, to 6,3 Å for the polyisobutylene.

When in chains such as  $(CH_2-CHR)_n$  R groups have a greater size than fluorine, the polymers are generally amorphous. A crystalline structure may be expected only when there is a regularity in the steric configuration of asymmetric carbon atoms. (\*)

(\*) A communication on the crystallinity of  $(CH_2-CHR)_n$  type polymers will be presented at the December 1954, meeting of the Accademia Nazionale dei Lincei.

#### ZUSAMMENFASSUNG

*Röntgenstrahlen-Studien über die Kristallinität und Struktur hochmolekularer Kohlenwasserstoffe.*

Die Kristallinität hochkristalliner, linearer Polymethylene wurde als Funktion der Temperatur bestimmt. Die Variation der Kristallinität wurde mit der von mehr oder weniger verzweigten Polythenen verglichen.

Lineare Polymethylene behalten ihren Kristallinitätsgrad bis zu Temperaturen von etwa 110°C, während für verzweigte Polythene allmähliche Änderung der Kristallinität mit der Temperatur beobachtet wird. Diese Ergebnisse stimmen mit dem dilatometrischen Verhalten der gleichen Proben überein.

Schichten von hochkristallinem Polymethylen, die durch Pressen bei einer unterhalb des roentgenographischen Schmelzpunkts gelegenen Temperatur hergestellt waren, sind mit der  $c$  = Achse der Kristalle parallel zur Schichtebene orientiert.

Gestreckte Fasern von kristallinen Polymethylenen haben eine Zugfestigkeit die viel höher ist als die von partiell kristallinen Polythenen.

Die planare Zickzack-Struktur der Parafinketten kann durch mechanische Deformationen modifiziert werden. Diese Tatsache wurde bei der Röntgenstrahlenuntersuchung durch das Auftauchen neuer Linien im Spektrum erkannt. Man kann diese einer Isomerisation infolge Rotation um die C-C Bindungen zuschreiben. Gemahlene kristalline Polymethylene lassen einen Reflex bei 4,55 Å entstehen, der ebenso stark sein kann wie die (110) Linie der normalen orthorhombischen Struktur.

Vollkommen amorphe Polythene wurden durch Anhängen einer  $C_2H_5$ -Verzweigung an etwa jedes zwanzigste Kohlenstoffatom der normalen Polythenkette erhalten. Bei Vergleich der Röntgenstrahlen-Streueffekte, verursacht durch amorphes Polythen, mit denen anderer amorpher linearer Kohlenwasserstoff-Polymerer, kann beobachtet werden, dass die Lage des Maximums des Amorphen durch den Zwischenkettenabstand bestimmt ist. Die Lage dieses Maximums variiert zwischen 4,5 Å für Polythene, 5, 4 Å für Polypropylene und 6,3 Å für Polyisobutylene.

Polymerer der Ketten vom Typ  $(CH_2-CHR)_n$  enthalten, in denen die R-Gruppe grösser ist als Fluor, sind im allgemeinen amorph. Eine kristalline Struktur kann in diesen Fällen nur dann erwartet werden, wenn eine Regelmässigkeit in der sterischen Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffs vorliegt.

## DISCUSSION I

**K. Wolf (Ludwigshaen)** – Ein Vergleich Polyäthylen/Polymethylen zeigt folgendes: Polymethylen zeigt nicht nur über den ganzen Temperaturbereich einen höheren kristallinen Anteil, auch die Energie des Zusammenhaltes des Kristallite ist grösser. Beim Polyäthylen der mechanisch guten handels-üblichen Qualitäten (M 50000) sind die Kristallite infolge ihres, durch die zahlreichen Verzweigungen verringerten Zusammenhaltes, bereits bei ca. 55° in voller Auflösung. Beim unverzweigten Polymethylen erst bei ca. 90-100°. Beim Polyäthylen wird die Substanz durch wenige energie-reichere Kristalle bis zum sog. Schmelzpunkt quasi gummiartig zusammengehalten.

**L. Kuechler (Frankfurt)** – Ist die Intensität des amorphen Untergrundes in Bezug auf die Bremsstrahlung korrigiert? Sind genaue quantitative Beziehungen zwischen dem roentgenographisch bestimmten kristallinen Anteil und mechanischen Eigenschaften (wie Sprödigkeit, Bruchdehnung u. s. w.) feststellbar?

**W. M. D. Bryant** – Professor Natta's papers appears in close agreement with X-ray work on polyethylene from our laboratories (Bryant, Tordella and Pierce, Chicago Meeting, American Chemical Society, September 1950). For example we obtained crystallinities of 55 to 60% for some commercial polymers, after applying proper corrections. Further, we found two strong crystalline X-ray interferences in mechanically stretched polyethylene at 4.23 and 4.55 Å respectively (Pierce, Tordella and Bryant, «J. Am. Chem. Soc.», **74**, 282 (1952)), which we assigned to a new crystalline modification. Professor Natta's proposal of a spiral structure for the new form is interesting and should be explored further.

**Natta** – I am glad that the results obtained by Dr. Wolf are in complete agreement with our work. I think however that the different behaviour of various polyethylenes cannot be accounted for by the fact that single crystallites of different polymers with comparable dimensions have higher or lower energy contents.

I think that the amorphous part, originated in polyethylene by short-chain branching, on diminution of its viscosity with temperature, acts as a plasticizer of the unbranched part and, hence, as a solvent of the crystalline polymer.

Answering to the first Dr. Kuechler's question, X-Ray diffraction intensity diagrams presented in this paper were obtained with  $CuK$  filtered radiation without any more corrections.

The relationship between mechanical properties and crystallinity has been studied only in an orientative manner. We found for crystalline polymethylenes tensile strenghts as high as 30-35 Kg/mm<sup>2</sup>, much more than for branched polythenes.

I am glad that also the work of Dr. Bryant confirms our results thoroughly. It is worth while to add that the extralines already observed by Dr. Bryant appear in our polymethylene sheets without redrawing and are outstandingly intense in powdered milled polymethylenes.