

## Comparaison des Méthodes de Fractionnement par Chromatographie de Perméation et par Gradient d'Elution pour la Détermination des Répartitions Moléculaires des Polypropylènes

P. CROUZET, F. FINE, et P. MANGIN, *Société Naphtachimie,  
Laboratoire de Recherches, 13, Lavera, France*

### Synopsis

Molecular weight distributions for polypropylene samples have been determined by a permeation fractionation method (GPC). Porous silica beads were used as a packing material for the columns. The set of columns allows a good separation of the polypropylene macromolecular chains in a range of molecular weights from 5000 to  $1.5 \times 10^6$ , and the thermal and mechanical stabilities of these beads are very good. The calibration has been carried out with fractions of polypropylene of narrow molecular weight distribution prepared by a large-scale column fractionation. The molecular weights  $\bar{M}_w$  and  $\bar{M}_n$  and the ratios  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  calculated from the GPC curves show, in general, good agreement with the ones calculated from the column fractionation curves. However, the  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  ratios are always higher in the case of GPC fractionation. This could be due to diffusion phenomena.

### INTRODUCTION

L'application de la chromatographie par perméation et, plus particulièrement, par perméation de gel (GPC) à la détermination des répartitions moléculaires a connu un essor particulier ces dernières années. Cette technique a été utilisée pour l'étude de nombreux types de polymères.<sup>1</sup> Il existe, cependant, un polymère, pourtant bien connu par ailleurs, pour lequel l'application de la GPC à la détermination de sa structure n'a pratiquement pas été décrite: c'est le polypropylène.

Ouano et Mercier<sup>2</sup> ont déterminé les répartitions moléculaires d'échantillons de polypropylène par GPC et ont comparé les masses moléculaires moyennes  $\bar{M}_w$  et  $\bar{M}_n$  calculées à celles mesurées, respectivement, par diffusion de la lumière et osmométrie, de même que les valeurs  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  obtenues dans les deux cas. La détermination du rapport  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  à partir de deux valeurs mesurées  $\bar{M}_w$  et  $\bar{M}_n$  est cependant une méthode incomplète pour la connaissance de la structure du polymère et il est possible d'obtenir plus de renseignements en comparant les répartitions moléculaires obtenues par GPC à celles obtenues par une autre méthode de fractionnement.<sup>3,4</sup> D'autre part, ces auteurs ont étalonné leurs colonnes de GPC

avec des échantillons de polystyrène de répartition moléculaire étroite. Ils ont dû, alors, déterminer un facteur de conversion  $Q$  pour calculer les masses moléculaires du polypropylène. Il semble donc plus intéressant d'utiliser un étalonnage direct à partir de fractions de polypropylène de répartition moléculaire étroite.

L'étude, présentée ici, porte sur la détermination de la répartition moléculaire du polypropylène par GPC et la comparaison des résultats à ceux obtenus par fractionnement par gradient d'élution.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Echantillons

Les échantillons de polymère utilisés pour cette étude sont des polypropylènes commercialisés (Napryl, polypropylène produit par Naphtachimie et commercialisé par Péchiney Saint-Gobain) ou expérimentaux, ayant des masses moléculaires moyennes viscosimétriques comprises entre  $2 \times 10^5$  et  $6 \times 10^5$  et des indices de fluidité ( $230^\circ\text{C}$ , 2, 16 kg) correspondants compris entre 0,2 et 10.

### Fractionnement par Gradient D'Elution

Les fractionnements par gradient d'élution ont été faits suivant une technique dérivée de celle de Shyluk.<sup>5</sup> Le dépôt sélectif du polymère sur le support inerte (brique pilée) contenu dans la colonne de fractionnement se fait par abaissement lent de la température ( $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à partir d'une solution à 1,5% du polymère dans le *p*-xylène. La température de fractionnement est  $156^\circ\text{C}$ . Le couple solvant-non solvant est une fraction de pétrole (eb.  $190\text{--}220^\circ\text{C}$ ) et un mélange de 2-butoxyéthanol (90%) et de monoéthyléneglycol (10%). Le poids d'échantillon utilisé est environ 2 g. L'élution se fait de bas en haut avec un gradient de solvant logarithmique.

Pour obtenir, en quantité suffisante, des fractions de polypropylène de répartition moléculaire étroite destinées à l'étalonnage des colonnes de GPC, on a utilisé un fractionnement par gradient d'élution préparatif suivant une technique dérivée de celle de Francis et al.,<sup>6</sup> utilisant le même couple solvant-nonsolvant que précédemment. On obtient environ 15 fractions de 0,5 à 1 g.

Dans les deux cas la détermination de la masse moléculaire des fractions est faite à partir d'une mesure de viscosité spécifique (décaline  $135^\circ\text{C}$ )<sup>7,8</sup> et de la formule:

$$[\eta] = 1,10 \times 10^{-4} M^{0,80}$$

Les masses moléculaires des fractions obtenues varient de 5000 à  $3 \times 10^6$ . Les masses moléculaires en poids et en nombre pour chaque échantillon sont alors calculées et la répartition moléculaire est obtenue par la sommation de Schulz.

### Fractionnement par GPC

L'appareil utilisé pour cette étude est le chromatographe GPC 200 de Waters Associates Inc.<sup>9</sup> Le circuit de mesure utilisé comporte quatre colonnes de quatre pieds chacune, remplies de microbilles de silice poreuses, Sphérosil, fabriquées par Pêchiney Saint-Gobain, commercialisées sous le nom de Porasil par Waters Associates Inc., Framingham, Massachusetts. Ces billes de silice ont des répartitions de pores étroites pour chaque type de porosité donnée.<sup>10-12</sup> Elles ont l'avantage d'avoir une bonne stabilité chimique vis-à-vis des solvants et solutés et une bonne stabilité thermique et mécanique qui les rend insensibles à une dégradation thermique ou à un écrasement, ce qui évite, en particulier, les bouchages des colonnes. Le remplissage des colonnes est fait à sec en faisant vibrer la colonne. Le solvant est ensuite pompé lentement à chaud de bas en haut à travers la colonne.

Le Tableau I donne les caractéristiques des billes de silice utilisées et la Figure 1 donne la répartition des tailles des pores, déterminée à l'aide d'un porosimètre à mercure Carlo Erba, pour l'ensemble du remplissage. Cette courbe montre que l'on doit obtenir une bonne séparation des macromolécules dont la taille est comprise entre 100 et 1500 Å. Le solvant utilisé est le 1,2,4-trichlorobenzène. La température des colonnes est 135°C et le débit du solvant 1 ml/min.

Comme pour le fractionnement par gradient d'éluion, la répartition moléculaire est obtenue par la méthode de Schulz:

$$W_i = \sum_1^{i-1} H_j + \frac{1}{2} H_i$$

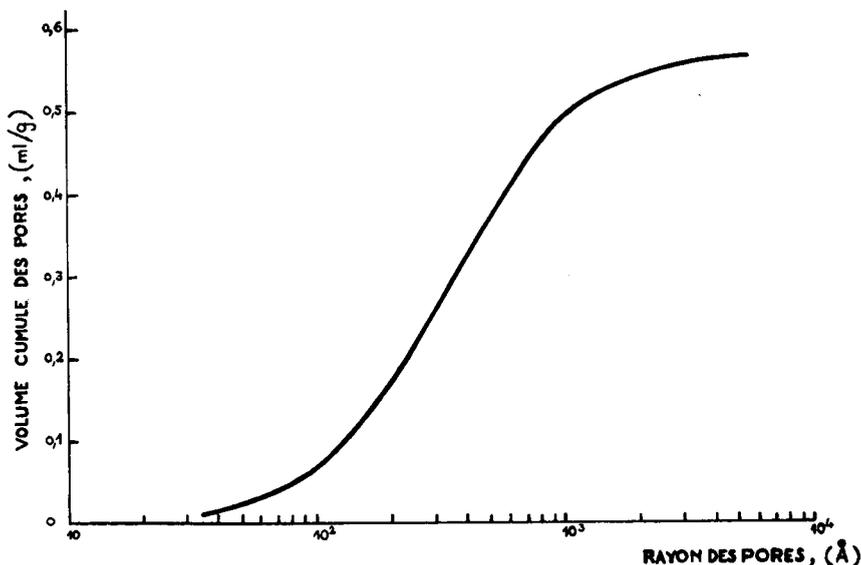


Fig. 1. Répartition des tailles des pores, déterminée au porosimètre à mercure, pour l'ensemble du remplissage des colonnes de GPC.

en prenant les hauteurs  $H_j$  à la moitié de chaque intervalle et à chaque intervalle déterminé par l'écoulement du siphon, pour avoir une précision suffisante.

TABLEAU I  
Caractéristiques des Billes de Silice Sphérosil  
Utilisées pour le Fractionnement par GPC

Caractéristiques	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 4		
Type de Sphérosil	F	F	E	D	C	B
Pourcentage en volume,	50	50	100	100	50	50
Granulométrie, $\mu$	100-125	100-125	100-125	100-125	100-125	100-125
Diamètre des pores, $\text{Å}$	3600	1700	1200	640	340	180
Surface spécifique, $\text{m}^2/\text{g}$	$\sim 5$	$\sim 10$	20	33	64	148

### Étalonnage et Efficacité des Colonnes de GPC

L'étalonnage des colonnes de GPC a été réalisé à partir de fractions de polypropylène obtenues par fractionnement par gradient d'éluion préparatif. Ces fractions ont des répartitions moléculaires étroites comme le montrent les valeurs obtenues:  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1,02$  pour quelquesunes d'entre elles refractionnées par gradient d'éluion.

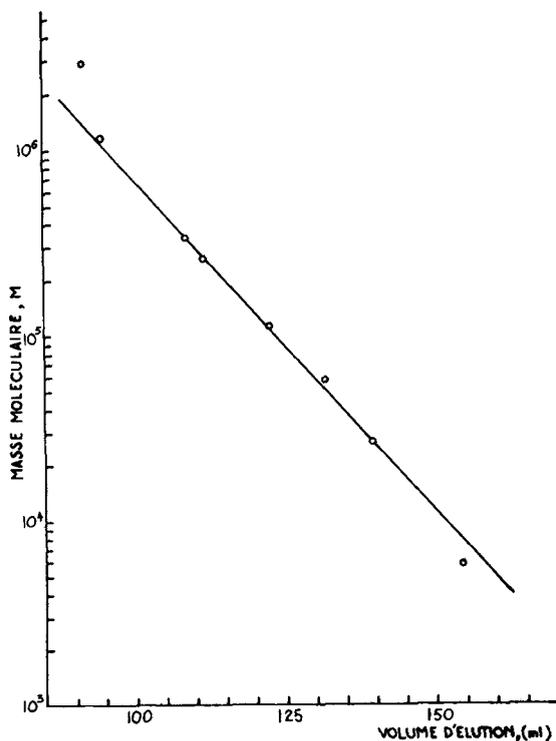


Fig. 2. Courbe d'étalonnage GPC obtenue à partir de fractions de polypropylène.

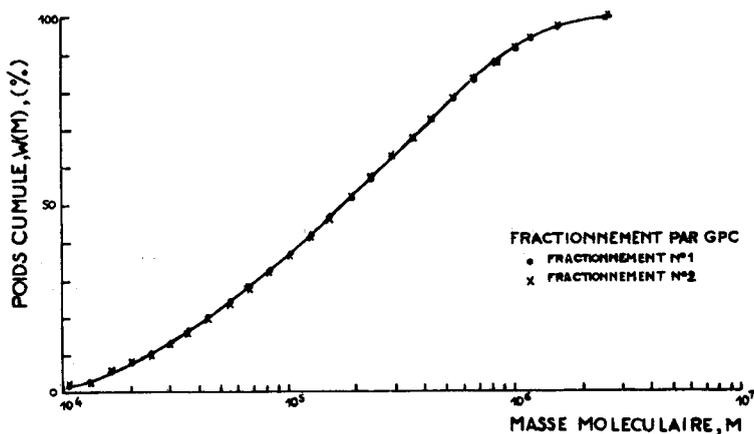


Fig. 3. Reproductibilité du fractionnement par GPC.

La courbe d'étalonnage masse moléculaire volume d'éluion est une droite pour la plus grande partie du domaine de masses moléculaires étudié (Fig. 2). Ce domaine est d'ailleurs celui le plus généralement rencontré pour les polypropylènes commercialisés. Les fractions de masse moléculaire faible s'écartent de cette droite, de même que l'*o*-dichlorobenzène (ODCB). On voit aussi que la séparation n'est plus bonne au-delà d'une masse moléculaire de  $1,5 \times 10^6$ .

L'efficacité de l'ensemble des colonnes utilisées est donnée par le nombre de plateaux théoriques calculés à partir de l'écart-type de la courbe obtenue assimilée à une courbe de Gauss. Le nombre de plateaux théoriques trouvé pour le pic de l'ODCB est de 4000. On peut étendre ce résultat à toutes les masses moléculaires séparées au cours du fractionnement bien que ce soit assez arbitraire.

En fait, l'efficacité des colonnes est aussi bien représentée par l'intervalle de poids moléculaire couvert par la droite d'étalonnage et la pente de cette droite; plus ceux-ci sont élevés, meilleure est la séparation.

La bonne reproductibilité des résultats obtenus avec cet ensemble de colonnes est illustrée par la Figure 3 donnant les deux répartitions moléculaires obtenues pour un même échantillon à une semaine d'intervalle chacune.

### COMPARAISON DES REPARTITIONS MOLECULAIRES OBTENUES PAR GRADIENT D'ELUTION ET GPC

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau II. De façon générale, on note une bonne correspondance entre les valeurs obtenues par fractionnement par GPC et par gradient d'éluion pour les polypropylènes de masses moléculaires moyennes en poids comprises entre 200000 et 450000 qui sont les produits le plus souvent commercialisés. Les différences ne se distinguent pas essentiellement de l'erreur expérimentale de

TABLEAU II  
 Comparaison des Résultats Obtenus par Fractionnement  
 par Gradient d'Elution et par GPC

Polypropylène	Fractionnement par gradient d'élution			Fractionnement par GPC		
	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Echantillon A	172000	55200	3,1	220000	65900	3,3
Echantillon B	286000	82900	3,5	354000	79200	4,5
Echantillon C	314000	76900	4,1	321000	65300	4,9
Echantillon D	310000	60200	5,1	353000	65400	5,4
Echantillon E	393000	71000	5,5	387000	68400	5,7
Echantillon F	436000	93300	4,7	431000	83600	5,1
Echantillon G	527000	55400	9,5	431000	58000	7,1

l'une ou l'autre méthode. Les valeurs obtenues pour les polypropylènes de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 300000 ou supérieure à 450000 concordent moins bien. Ceci semblerait indiquer que la répartition des pores du support utilisé ne permet pas une aussi bonne séparation des chaînes macromoléculaires hors du domaine des masses moléculaires habituellement rencontrées pour le polypropylène. En particulier, un mauvais fractionnement des chaînes de haut poids moléculaire peut entraîner une valeur de masse moléculaire moyenne en poids nettement par défaut. D'autre part, dans le domaine des petites molécules, la détection des impuretés du solvant et des adjuvants du polymère entraîne quelquefois une incertitude sur le retour à la ligne de base du chromatogramme, c'est-à-dire sur la fin exacte du fractionnement. Ce phénomène est d'autant plus sensible que la masse moléculaire moyenne en poids du polypropylène analysé est faible ou que sa répartition moléculaire est large.

Les valeurs de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  sont voisines dans les deux cas, mais elles sont systématiquement plus élevées dans le cas de la GPC. Ceci est vraisemblablement dû à un phénomène de diffusion qui provoque un élargissement des pics.<sup>13</sup> Ceci est confirmé par les résultats obtenus sur des fractions ayant servi à l'étalonnage de la GPC. Le Tableau III montre que les rapports  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  obtenus par GPC sont nettement plus élevés que ceux obtenus par gradient d'élution. En adoptant le principe d'additivité des facteurs correctifs de diffusion proposé par Hendrickson<sup>14</sup> et en reprenant le calcul

TABLEAU III  
 Comparaison des Rapports  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  Obtenus pour  
 des Fractions par Gradient d'Elution et GPC

Fractions de polypropylène	Fractionnement par gradient d'élution		Fractionnement par GPC	
	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
P 28-3	26500	≈1,02	26150	1,26
P 28-6	57000	≈1,02	55550	1,39

proposé par Tung et simplifié par De Vries,<sup>11</sup> nous pouvons, en première approximation, utiliser la relation:

$$(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{\text{GPC}} = (\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{\text{élution}}(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{\text{GPC}} \text{ pour un produit pur}$$

en admettant que la valeur de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  obtenue par gradient d'élution est très proche de la valeur réelle du polymère.

Pour l'ODCB, nous avons trouvé  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,07$ . Cette valeur rend compte, dans une certaine mesure, de l'accroissement du rapport  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  observé dans le cas de la GPC.

Les répartitions moléculaires de quelques échantillons de polypropylène étudiés sont représentées graphiquement. Les valeurs obtenues par la sommation de Schulz sont portées en ordonnées et on a porté en abscisse le logarithme de la masse moléculaire correspondante (Figs. 4-6). La com-

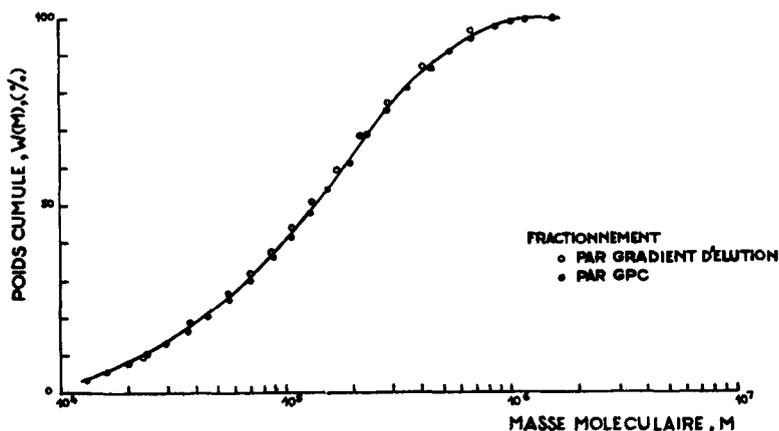


Fig. 4. Répartition moléculaire du polymère A obtenue par gradient d'élution et par GPC.

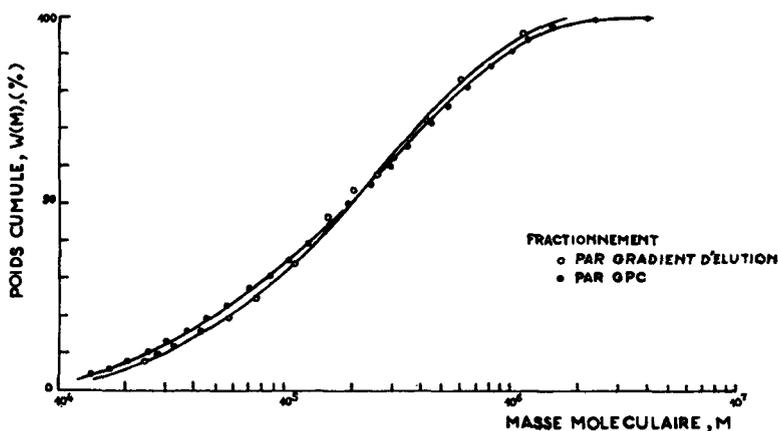


Fig. 5. Répartition moléculaire du polymère D obtenue par gradient d'élution et par GPC.

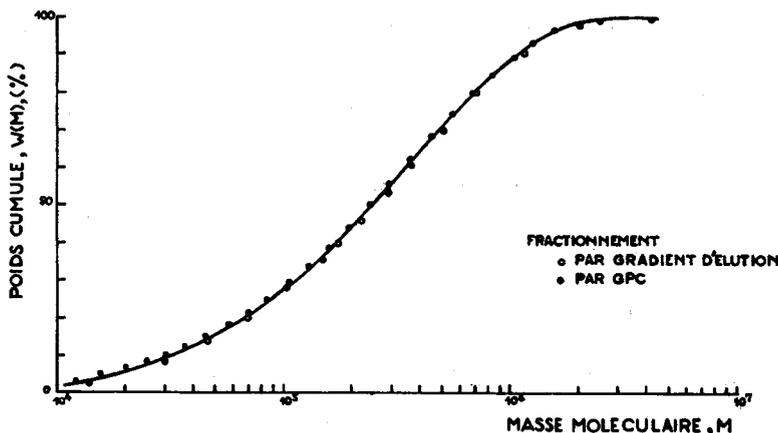


Fig. 6. Répartition moléculaire du polymère F obtenue par gradient d'éluion et par GPC.

paraison sur le même graphique des courbes de répartition moléculaire obtenues par fractionnement par gradient d'éluion et GPC, illustre la bonne correspondance des valeurs obtenues par ces deux méthodes.

### CONCLUSIONS

Le polypropylène peut être fractionné par chromatographie de perméation (GPC). L'utilisation de microbilles de silicé poreuses comme remplissage des colonnes assure en même temps qu'une bonne efficacité, une résistance thermique et mécanique indispensable au travail à température élevée. Le calcul des masses moléculaires peut être fait directement à partir d'un étalonnage avec des fractions de polypropylène de répartition moléculaire étroite.

Les masses moléculaires  $\bar{M}_w$  et  $\bar{M}_n$  obtenues par GPC sont généralement en bon accord avec celles obtenues par fractionnement par gradient d'éluion. Les rapports  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  sont eux aussi voisins mais systématiquement plus élevés dans le cas de la GPC. Une meilleure connaissance des phénomènes de diffusion inhérents à cette technique permettra d'améliorer encore les résultats obtenus.

La GPC peut donc être utilisée pour la détermination de la répartition moléculaire du polypropylène en remplacement de la méthode de fractionnement par gradient d'éluion sur laquelle elle a une grande supériorité de facilité d'exploitation et de rapidité.

### Références

1. M. J. R. Cantow, *Polymer Fractionation*, Academic Press, New York, 1967.
2. A. C. Ouano et P. L. Mercier, American Chemical Society Meeting, Chicago, 1967; *Polymer Preprints*, **8**, 1389 (1967).
3. M. J. R. Cantow, R. S. Porter, et J. F. Johnson, *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague (J. Polym. Sci. C, 16)*, O. Wichterle and B. Sedláček, Eds., Interscience, New York, 1967, p. 13.

4. T. Takagi, 3ème Séminaire International de GPC, Genève, 1966.
5. S. Shyluk, *J. Polym. Sci.*, **62**, 317 (1962).
6. P. S. Francis, R. C. Cooke, et J. H. Elliot, *J. Polym. Sci.*, **21**, 453 (1958).
7. J. B. Kinsinger et R. E. Hughes, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2002 (1959).
8. R. Chiang, *J. Polym. Sci.*, **28**, 235 (1958).
9. L. E. Maley, *Analysis and Fractionation of Polymers* (*J. Polym. Sci. C*, **8**), J. Mitchell, Jr., and F. W. Billmeyer, Jr., Eds., Interscience, New York, 1965, p. 253.
10. A. J. De Vries, M. Le Page, R. Beau et C. L. Guillemin, *Anal. Chem.*, **39**, 935 (1967).
11. M. Le Page, R. Beau, et A. J. de Vries, Polymer Preprints, American Chemical Society Meeting, Chicago, 1967; *Polymer Preprints*, **8**, 124 (1967).
12. R. Beau, M. Le Page, et A. J. de Vries, Symposium Battelle, 1967.
13. F. W. Billmeyer et R. M. Kelley, 4ème Séminaire International de GPC, Miami, 1967.
14. J. G. Hendrickson, 4ème Séminaire International de GPC, Miami, 1967.

Received July 22, 1968