

GIULIO NATTA, MARIO PEGORARO, MARIO PERALDO

Centro di studio per la chimica industriale - Milano

293

## Frazionamento cromatografico di polimeri a stereoblocchi

ESTRATTO DA: « LA RICERCA SCIENTIFICA »

Anno 28° - N. 7 - Luglio 1958

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE  
ROMA

---

**Riassunto:** Prove di frazionamento di polipropilene a stereoblocchi, a bassa cristallinità, sono state eseguite secondo la tecnica cromatografica con diversi materiali adsorbenti.

Particolari effetti di separazione molto efficaci sono stati notati, usando come materiale adsorbente polipropilene ad alto peso molecolare, altamente isotattico e cristallino, usato allo stato puro in granuli, o precedentemente adsorbito su supporto amorfo. Si sono così potute separare le frazioni successive in funzione della loro cristallinità, quasi indipendentemente dal peso molecolare, poiché le frazioni del polimero a stereoblocchi a cristallinità maggiore risultano più tenacemente adsorbite di quelle a cristallinità minore.

Il frazionamento dei polimeri cristallini, come è noto, presenta maggiori difficoltà di quello dei polimeri amorfi. Mentre questi ultimi possono essere separati facilmente, in funzione del loro peso molecolare, mediante l'impiego di solventi a punto di ebollizione crescente, oppure mediante precipitazione frazionata, il frazionamento dei polimeri cristallini con solventi può fornire una efficace separazione in funzione del peso molecolare solo quando si operi a temperatura superiore alla temperatura di fusione dei cristalli.

Non risulta dalla letteratura che il frazionamento degli omeopolimeri a stereoblocchi, contenenti in ogni singola molecola tratti relativamente corti di catene cristallizzabili intercalati con tratti non cristallizzabili di diversa configurazione sterica, sia stato prima d'ora sottoposto a uno studio sistematico.

In precedenti lavori [1] era stato descritto il frazionamento di miscele di polimeri di alfa-olefine aventi diversa composizione stereoisomera mediante solventi più o meno selettivi. Tale frazionamento consente di separare, qualora venga usata una serie di liquidi aventi proprietà solventi crescenti, ad esempio una serie di solventi della stessa natura ma usati a temperatura crescente, i polimeri completamente isotattici da quelli prevalentemente isotattici, aventi cristallinità compresa tra il 60 % ed il 65 %, da quelli a stereoblocchi, aventi cristallinità compresa tra il 5 % ed il 50 % e da quelli amorfi.

In tale frazionamento il fattore predominante è la variazione di solubilità con la temperatura, che è in stretta relazione con la temperatura di fusione dei cristalli, decrescente col diminuire della purezza stereoisomera. Nel caso però dell'estrazione di frazioni, costituite da stereoblocchi poco cristallini, effettuata a temperatura inferiore a quella di fusione dei cristalli, si è osservato un effetto competitivo di due fattori distinti:

- 1) una diminuzione di solubilità con l'aumentare del peso molecolare, a pari cristallinità;

2) un aumento di solubilità a parità di peso molecolare, con il diminuire della cristallinità.

Si deve quindi prevedere che una frazione, sia pure ristretta, ottenuta per estrazione con solvente, possa essere costituita da una miscela di individui chimici aventi peso molecolare e cristallinità molto diversi.

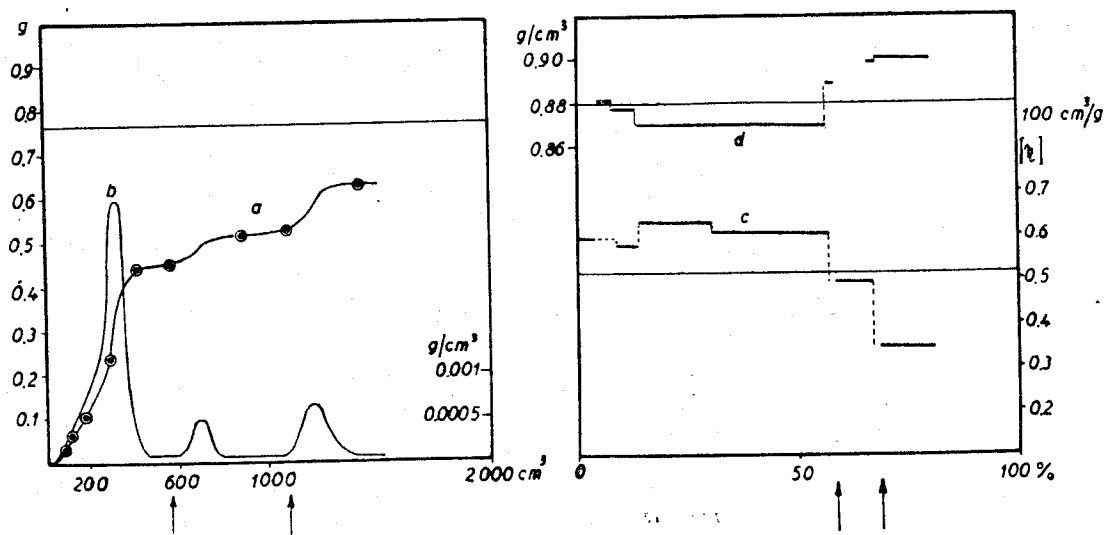


FIG. 1. - Frazionamento di polipropilene a stereoblocchi su adsorbente amorfo  $\text{SiO}_2$ . (Le frecce corrispondono alle variazioni di temperatura indicate in tabella 1).  
 a) Curve integrale di eluzione;  
 b) Curva derivata della precedente;  
 c) Distribuzione delle viscosità intrinseche delle frazioni eluite;  
 d) Distribuzione delle densità delle frazioni eluite.

Prove di frazionamento sono state da noi eseguite col metodo della cromatografia su di un polipropilene a stereoblocchi, avente una bassa cristallinità, che era

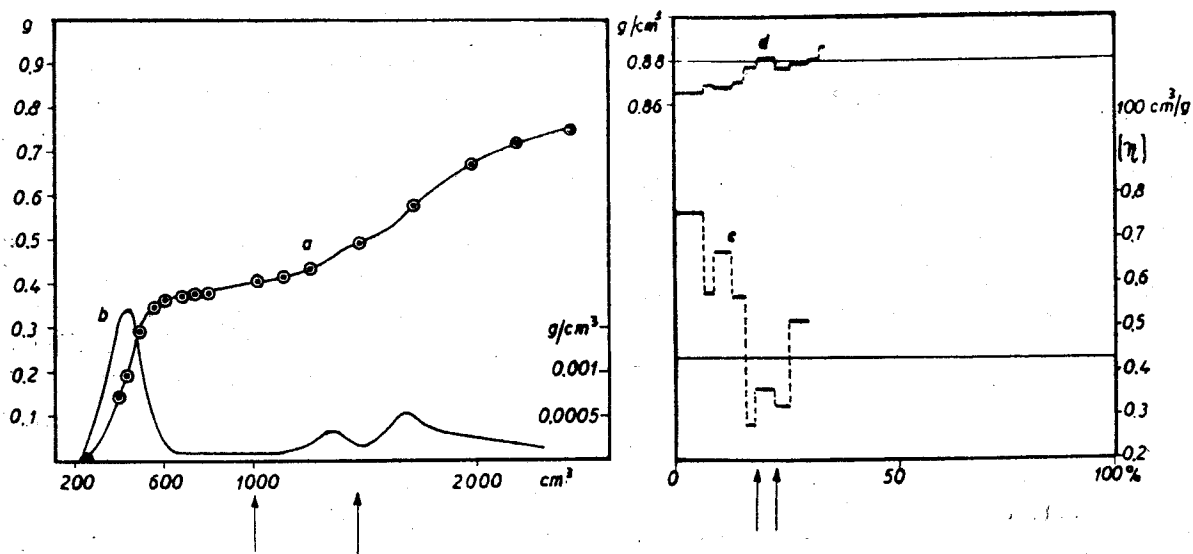


FIG. 2. - Frazionamento di polipropilene a stereoblocchi su adsorbente costituito da polipropilene altamente cristallino. (Le frecce corrispondono alle variazioni di temperatura indicate in tabella 2).  
 a) Curva integrale di eluzione;  
 b) Curva derivata della precedente;  
 c) Distribuzione delle viscosità intrinseche delle frazioni eluite;  
 d) Distribuzione delle densità delle frazioni eluite.

stato separato da quelli a più alta cristallinità, estraendo con etere isopropilico una miscela di polimeri a stereoblocchi insolubile in etere etilico (e quindi esente di polimeri atattici) e solubile in *n*-eptano bollente (e quindi esente di polimeri altamente isotattici).

Tali prove hanno consentito di ottenere un ulteriore frazionamento, che è risultato diversamente efficace a seconda del materiale adsorbente impiegato. I materiali adsorbenti, normalmente usati nella cromatografia, sono risultati i meno adatti allo scopo. Usando ad esempio silice si è osservata dapprima l'estrazione di prodotti non ben differenziati (fig. 1), aventi cristallinità e peso molecolare poco diversi, e solo verso la fine, la separazione di circa il 40 % del materiale in frazioni successive a cristallinità via via crescente e a peso molecolare decrescente.

Un più efficace effetto di separazione è stato da noi osservato quando, invece dei materiali porosi, normalmente usati come adsorbenti nelle cromatografie, ab-

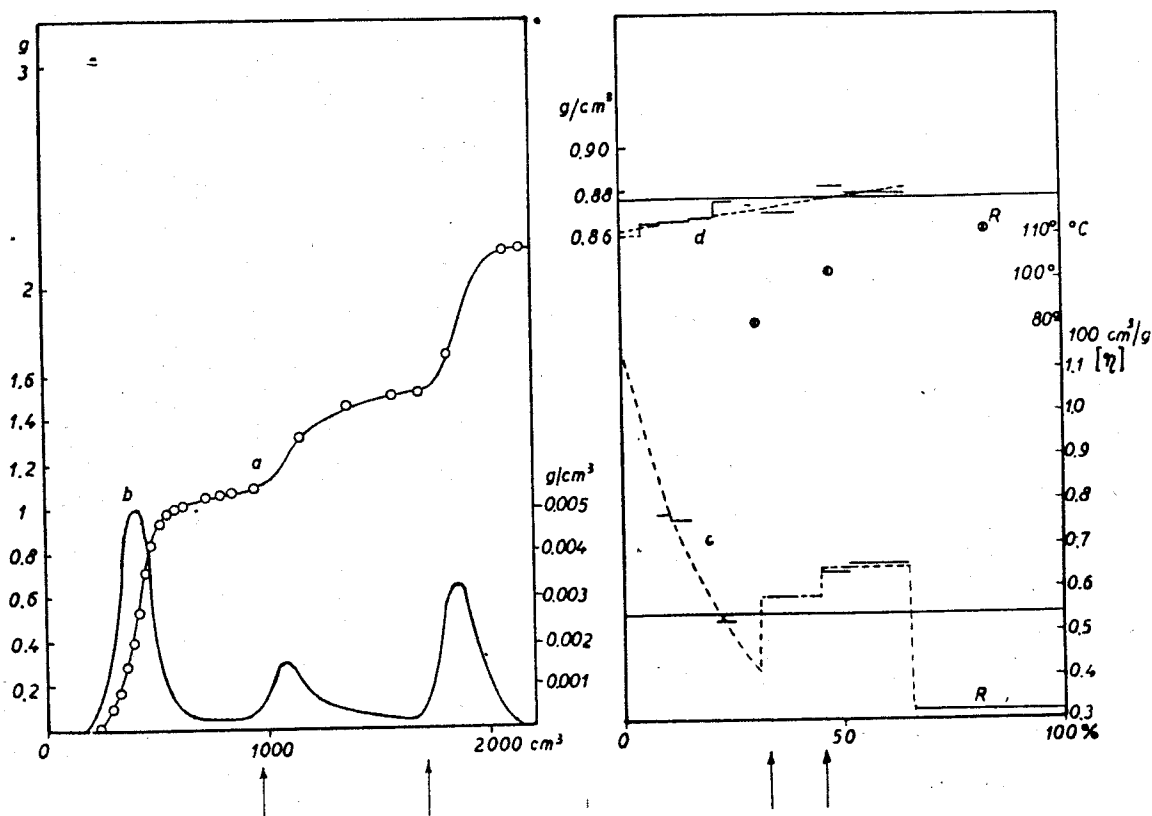


FIG. 3. — Frazionamento di polipropilene a stereoblocchi su adsorbente costituito da polipropilene altamente cristallino supportato su silice amorfa. (Le frecce corrispondono alle variazioni di temperatura indicate in tabella 3).

- a) Curva integrale di eluzione;
- b) Curva derivata della precedente;
- c) Distribuzione delle viscosità intrinseche delle frazioni eluite;
- d) Distribuzione delle densità delle frazioni eluite.
- Punti di fusione determinati al microscopio polarizzatore; R = residuo.

biamo impiegato come materiale adsorbente un polipropilene ad alto peso molecolare, altamente isotattico e perciò molto cristallino (residuo ad una estrazione prolungata in eptano bollente) (fig. 2). In tal caso si sono osservate proprietà adsorbenti più elevate per i polimeri a stereoblocchi che sono dotati di cristallinità maggiore rispetto a quelli meno cristallini.

Si deve attribuire il tenace adsorbimento così osservato ad un processo di interazione superficiale, per cui le parti isotattiche delle molecole a stereoblocchi si

segregano dalle loro soluzioni per associarsi al reticolo cristallino del polimero altamente isotattico usato come adsorbente.

L'energia reticolare è responsabile dell'adsorbimento selettivo delle parti isotattiche che avviene in modo poco dipendente dal peso molecolare. Usando come sostanza adsorbente un polipropilene altamente cristallino si è osservato che i po-

TABELLA 1

Separazione, eseguita su silice amorfa, di un polipropilene a stereoblocchi ( $g$  0,770, densità 0,880 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta$  51,5 cm<sup>3</sup>/g, cristallinità 21,5%). Eluente: isopropilene.

Frazione n°	Pesi frazioni successive espresse in % del peso del polimero introdotto	cm <sup>3</sup> eluiti	$\eta$ 100 cc/g in tetralina a 135°	Densità a 20° C g/cm <sup>3</sup>	Cristallinità I.R. %	t. eluzione °C
1	3.9	80	0.595			30
2	8.1	112		0.881	12.5	30
3	13.7	174	0.579	0.877		30
4	30.3	292	0.631	0.870	13.5	30
5	57.1	417	0.606	0.870		30
6	58.4	562		0.889		30
7	66.9	888	0.495		25	40
8	68.1	1090		0.899		40
9	80.9	1409	0.346	0.900		52
Residuo					29	

TABELLA 2

Separazione, eseguita su polipropilene altamente isotattico, di un polipropilene a stereoblocchi ( $g$  2,2, densità 0,880 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta$  43,1 cm<sup>3</sup>/g). Eluente: isopropilene.

Frazione n°	Pesi frazioni successive espresse in % del peso del polimero introdotto	cm <sup>3</sup> eluiti	$\eta$ 100 cc/g in tetralina a 135°C	Densità a 20° C g/cm <sup>3</sup>	t. eluzione °C
1	0.1	238			30
2	6.7	393	0.754	0.865	30
3	8.7	425	0.572	0.869	30
4	13.2	485	0.666	0.868	30
5	15.9	545	0.566	0.870	30
6	16.6	605			30
7	16.9	668			30
8	17.2	728	} 0.277	0.877	30
9	17.3	788			30
10	18.3	1009			30
11	18.9	1131			40
12	19.8	1251	} 0.358	0.881	40
13	22.4	1472			40
14	26.3	1716	0.319	0.876	52
15	30.5	1982	0.508	0.878	52
16	32.8	2178		0.880	52
17	34.2	2420		0.886	52

TABELLA 3

Separazione, eseguita su polipropilene altamente isotattico adsorbito su silice amorfa, di un polipropilene a stereoblocchi ( $\eta$  3,32, densità 0,877 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta$  54,1 cm<sup>3</sup>/g, cristallinità 22%). Eluente isopropilene.

Frazione n°	Pesi fraz. successive del polimero eluito in % del peso del polimero introdotto	cm <sup>3</sup> eluiti	$\eta$ 100 cc/g in tetralina a 135°C	Densità a 20° C g/cm <sup>3</sup>	Cristallinità I.R. %	Punto fusione °C	t. eluzione °C
1	0.3	240	—	—	—	—	30
2	2.7	305	1.11	0.863	2.5	—	30
3	4.9	335	—	—	—	—	30
4	8.2	365	—	0.865	—	—	30
5	11.6	395	0.765	0.866	—	—	30
6	16.0	425	0.753	0.866	5.5	—	30
7	21.5	455	—	0.867	—	—	30
8	25.2	485	0.524	0.875	—	—	30
9	27.9	520	—	—	—	—	30
10	29.2	550	—	—	—	—	30
11	30.0	585	—	0.873	15.5	—	30
12	30.6	625	0.410	—	—	—	30
13	31.6	725	—	—	19.5	80	30
14	32.0	795	—	—	—	—	30
15	32.2	842	—	—	—	—	30
16	32.8	942	—	—	—	—	30
17	39.7	1151	0.580	0.870	16.5	—	40
18	43.8	1369	—	—	—	—	40
19	45.0	1567	—	—	—	—	40
20	45.5	1692	—	—	—	—	40
21	51.0	1822	0.635	0.882	—	103	52
22	65.0	2067	0.656	—	—	—	52
23	65.2	2155	—	—	—	—	52
Residuo	—	—	0.320	—	35	112	—

lipopileni a stereoblocchi, aventi una densità maggiore di 0,88 e cristallinità superiore al 20 % vengono adsorbiti così tenacemente che riesce estremamente difficile di eluirli, a meno di non operare a temperature di estrazione notevolmente più alte di quelle a cui è stato effettuato l'adsorbimento.

Tali supporti risultano altamente efficaci per separare le frazioni a densità minore di 0,88 aventi viscosità intrinseca compresa fra 30 e 100 cm<sup>3</sup>/g.

Risultati ancora migliori sono stati ottenuti usando come materiale adsorbente il polipropilene altamente isotattico, non da solo, ma fatto adsorbire precedentemente su di un supporto amorfo. In tal caso, probabilmente a causa della maggior superficie esterna e della maggiore accessibilità dei cristalli, si sono ottenuti frazionamenti molto efficaci come risulta dalle figure e dalle tabelle annesse (fig. 3 e tab. 3) Da esse risulta che una frazione che presentava una cristallinità del 22 % e una viscosità intrinseca  $\eta = 54,1$  cm<sup>3</sup>/g, ottenuta estraendo con etere isopropilico polipropilene precedentemente estratto con n-eptano da un polipropilene grezzo, può essere frazionata nel seguente modo: sono state ottenute dapprima delle frazioni successive a  $\eta$  decrescenti da 110 a 40 cm<sup>3</sup>/g e densità crescente da 0,863 a 0,870 g/cm<sup>3</sup> e poi ulteriori frazioni aventi densità attorno a 0,88 e viscosità intrinseca  $\eta$  crescente da 50 a 70 cm<sup>3</sup>/g; restano tenacemente adsorbite le frazioni aventi densità maggiori

di 0,882, indipendentemente dal loro peso molecolare. Esse non sono più eluibili praticamente con l'etere isopropilico per cui risulta necessario usare solventi più efficaci agenti a temperatura più alta. Da questi dati risulta che la miscela di polimeri a stereoblocchi avente una cristallinità media del 22 % e  $\eta$  media di 54,1. cm<sup>3</sup>/g è stata frazionata in frazioni aventi cristallinità variabile in modo continuo da 2,5 % al 35 %.

I prodotti a minore cristallinità sono stati frazionati nella stessa operazione in frazioni aventi  $\eta$  compresa tra 110 e 40 cm<sup>3</sup>/g.

Si è giunti così all'interessante conclusione che per il frazionamento di polimeri costituiti da stereoblocchi, in parte isotattici, in funzione della cristallinità, uno dei mezzi più efficaci è l'adsorbimento su di una sostanza adsorbente, costituita da un polimero altamente cristallino, dello stesso monomero, avente struttura isotattica ed alto peso molecolare.

Il metodo adottato in questo lavoro risulta, come si è già accennato, efficace principalmente per separare i polimeri aventi diversa cristallinità, quasi indipendentemente dal loro peso molecolare. Soltanto nel caso di miscele di individui aventi la stessa cristallinità si può avere un frazionamento in funzione del peso molecolare. Il procedimento consente un frazionamento migliore di quello che si avrebbe col solo impiego di solventi, ma nelle condizioni sopra indicate non è ancora perfetto in quanto vi sono due variabili il cui effetto è contrastante: il peso molecolare e la cristallinità. È prevedibile che il procedimento qui descritto possa portare a risultati più completi, qualora vengano sottoposti a cromatografia, su un adsorbente costituito da polimeri ad altissima cristallinità, frazioni di peso molecolare ristretto, che abbiano subito un frazionamento preliminare con solventi ad alta temperatura (superiore a quella di fusione dei cristalli) che operi in modo indipendente dalla loro cristallinità.

*Istituto di Chimica Industriale del Politecnico.*

Milano, 24 febbraio 1958.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, « La Chim. e l'Ind. », 39, 275 (1957).

#### RÉSUMÉ

*Fractionnement chromatographique de polymères en stereoblocs.*

Le fractionnement du polypropylène en stéréoblocs, à basse cristallinité a été réalisé à l'aide de la technique chromatographique avec plusieurs substances adsorbantes.

Effets de séparation très remarquables ont été obtenus en employant du polypropylène très isotactique et cristallin, pur, en granules, avec haut poids moléculaire comme substance adsorbante, ou précédemment absorbé sur un support amorphe.

Il était possible de séparer les fractions successives en fonction de leur cristallinité presque indépendamment du poids moléculaire, les fractions du polymère à plus haute cristallinité étant plus tenacement absorbées que celles à basse cristallinité.

#### SUMMARY

*Chromatographic fractionation of stereoblock polymers.*

The fractionation of stereoblock polypropylene with low crystallinity was carried out by means of a chromatographic technique with various adsorbing substances.

Efficacious separating effect was obtained by using strongly isotactic polypropylene with high molecular weight and high crystallinity as adsorbing substance, pure and granulated or adsorbed on amorphous support. It was possible to separate the subsequent fractions according to their crystallinity nearly independently of mol. weight, since the higher crystalline fractions are more strongly adsorbed than the lower ones.

## ZUSAMMENFASSUNG

*Chromatographische Fraktionierung von Stereoblockpolymeren.*

Fraktionierung von Stereoblockpolypropylen mit niedriger Kristallinität ist mittels chromatographischer Technik und mit mehreren Adsorbentien durchgeführt worden.

Ungewöhnlich gute Trennungswirkung wurde unter Verwendung von hoch kristallinischem und isotactischem Polypropylen mit hohem Mol. Gewicht erhalten, rein und grobkörnig angewandt, oder vorher auf eine amorphe Unterlage adsorbiert.

Man hat so die aufeinanderfolgenden Fraktionen ihrer Kristallinität noch trennen können, da die Fraktionen des Stereoblockpolymers mit hoher Kristallinität fester als die mit niedriger Kristallinität adsorbiert sind.