

Chromatographie en phase liquide des polymères synthétiques : principes et applications

T.Q. Nguyen

Laboratoire de Polymères, EPFL, CH-1015 Lausanne, Suisse

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est la technique classique pour l'analyse des polymères synthétiques. Compte tenu de la complexité croissante des matières plastiques, le couplage de la SEC à la HPLC apparaît comme l'outil puissant permettant la différenciation hétérogénéité chimique/hétérogénéité structurelle du matériau.

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC), encore connue sous le nom de chromatographie à perméation de gel (GPC), est de loin la technique de séparation la plus utilisée pour analyser les polymères. Décrite en 1959 par Porath et Flodin pour des biomacromolécules, puis en 1963 par Moore pour des polymères synthétiques, la SEC a

connu un développement constant depuis sa découverte pour devenir à l'heure actuelle une méthode de caractérisation de poids moléculaire hautement sophistiquée, tant dans l'instrumentation et la manière d'analyser que dans le traitement des résultats. Il est cependant reconnu qu'avec la complexité croissante des formulations, l'analyse par SEC ne peut fournir qu'une information partielle sur l'hétérogénéité moléculaire dont dépendent de nombreuses propriétés physiques, physicochimiques et mécaniques du polymère [1]. La caractérisation des polymères par HPLC, technique apparentée à la SEC mais différente en mécanisme de rétention, permet de séparer les macromolécules selon leur composition chimique. La HPLC est peu sensible aux variations du poids moléculaire; par contre, elle fournit des renseignements uniques sur l'hétérogénéité chimique ce qui en fait un complément idéal à la SEC dans la caractérisation des systèmes polymères « complexes » tels que mélanges de polymères et copolymères.

Principes de la SEC

Les colonnes SEC sont remplies de billes uniformes de diamètre compris entre 3 et 20 µm. Le remplissage est un matériau nanoporeux qui peut être organique (polymère réticulé, généralement PS-DVB) ou minéral (verre ou silice poreux). La séparation est optimale lorsque la distribution en taille des pores coïncide avec celle des macromolécules à analyser. Comme la synthèse ne permet d'obtenir qu'une distribution étroite des pores, il est souvent nécessaire de mettre plusieurs colonnes de différente porosité en série, ou d'utiliser un remplissage formé par un mélange de plusieurs gels, pour couvrir la totalité de la gamme des poids moléculaires à séparer.

Le processus de séparation SEC est basé sur la diminution d'entropie d'une macromolécule lorsqu'elle pénètre dans une pore de diamètre comparable à ses propres dimensions. Le nombre de conformations permises pour un polymère flexible diminue fortement à l'approche d'une paroi solide. Pour éviter ces régions de faible entropie, le polymère garde une distance de séparation entre son centre de gravité et l'interface solvant/gel qui est, en moyenne, de l'ordre du rayon hydrodynamique (R_h) de la molécule (Fig. 1).

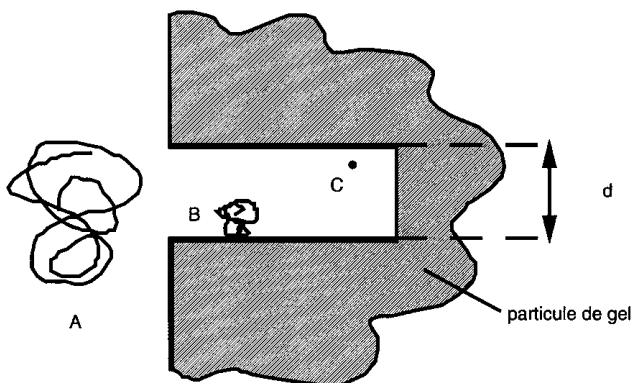


Figure 1. Mécanisme d'exclusion stérique. Selon le rapport R_h/d , il est possible d'avoir soit une exclusion (A), une pénétration sélective (B) ou une perméation totale (C) de la macromolécule.

Le rayon hydrodynamique est défini comme étant le rayon d'une sphère solide ayant des propriétés hydrodynamiques équivalentes à celles de la macromolécule, avec une valeur $R_h \cong 0,7 R_G$ (R_G = rayon de gyration).

Selon ce modèle, le volume accessible (V_{acc}) au polymère dans une pore cylindrique de diamètre d est égal à :

$$V_{acc} = (1 - 2 R_h/d)^2 \cdot V_p \quad 2 R_h \leq d \quad (1)$$

où V_p est le volume des pores.

Un calcul similaire donne pour des pores coniques d'ouverture d :

$$V_{acc} = (1 - 2 R_h/d)^3 \cdot V_p \quad 2 R_h \leq d \quad (2)$$

Comme le coefficient de partage (K_{SEC}) est déterminé par le rapport de concentrations du polymère dans la phase

mobile et dans les pores, il est donné directement par le volume accessible (V_{acc}) :

$$K_{SEC} = V_{acc}/V_p \quad (3)$$

Du point de vue thermodynamique, le coefficient de partage à l'équilibre (K^0) dépend de la variation de l'énergie libre de l'espèce i lorsqu'elle passe de la phase mobile à la phase stationnaire :

$$K_i = \exp(-\Delta H_i^0/RT) \cdot \exp(\Delta S_i^0/R) \quad (4)$$

où ΔH_i^0 et ΔS_i^0 sont, respectivement, les variations d'enthalpie et d'entropie à l'état infiniment dilué, aux conditions de pression et de température expérimentales.

Dans les conditions idéales d'exclusion stérique, $\Delta H^0 = 0$ et la partition des macromolécules entre la phase mobile et le solvant à l'intérieur des pores est d'origine purement entropique.

Dans la pratique, il est souvent difficile d'éliminer complètement les interactions enthalpiques, surtout pour des substances très polaires comme certains additifs et des polymères chargés ou hydrosolubles. Les effets non-stériques peuvent, néanmoins, être minimisés par un choix judicieux de l'éluant qui doit être un bon solvant pour le polymère et posséder un paramètre de solubilité proche de celui du matériau de remplissage.

La rétention d'un soluté en SEC peut être exprimé en fonction de 3 variables : le coefficient de partage (K_{SEC}), le volume de la phase mobile qui est aussi égal au volume interstitiel entre les billes (V_0), et le volume des pores (V_p). De l'équation (3), on tire pour le volume d'éluion (V_e) :

$$V_e = V_0 + V_{acc} = V_0 + K_{SEC} V_p \quad (5)$$

Le coefficient de partage dépend de la taille relative de la macromolécule par rapport au diamètre des pores (Eqs. (1) ou (2)), il peut prendre des valeurs allant de $K_{SEC} = 0$ pour les grandes macromolécules à $K_{SEC} = 1$ pour les plus petites. En conséquent, les molécules qui sont exclues des pores éluent en premier à V_0 , alors que celles qui peuvent explorer la totalité du volume des pores sortent en même temps que le solvant à ($V_0 + V_p$). Dans des conditions idéales, le domaine de séparation SEC est compris entre ces deux limites de volume d'éluion, $V_0 < V_e < (V_0 + V_p)$. Il est courant, toutefois, d'observer des pics d'additifs ou d'impuretés qui éluent après le pic du solvant suite à des interactions enthalpiques (Fig. 2).

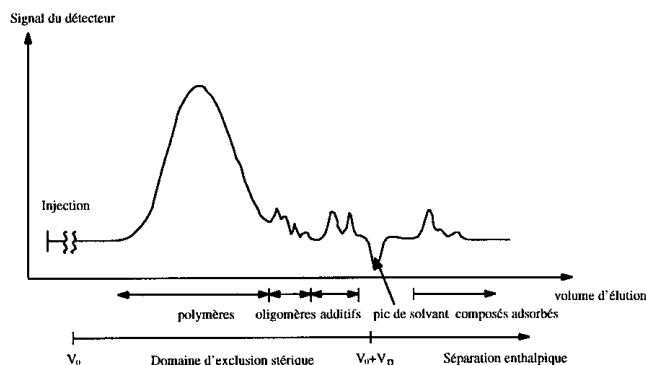


Figure 2. Chromatogramme SEC d'un échantillon de polymère.

Calibration et multidétection

La SEC, comme toute chromatographie, est une méthode analytique secondaire et requiert une calibration pour convertir les données expérimentales en valeurs absolues. De plus, comme la SEC sépare les molécules selon leur taille hydrodynamique et non selon leur poids moléculaire, il est essentiel d'avoir une méthode fiable pour convertir le chromatogramme en une distribution de poids moléculaire. Il existe principalement 3 méthodes de calibration en SEC [2] :

a) La méthode dite « classique » consiste à injecter une série de polymères standards (en général du PS) de faible polydispersité et de poids moléculaire connu pour établir la courbe de calibration $\log(M) = f(V_e)$. Comme chaque polymère possède sa propre courbe de calibration, il est nécessaire d'utiliser le même polymère à la fois pour calibrer et pour analyser (Fig. 3A).

Ceci n'est pas faisable dans la pratique par manque de standards et la calibration « classique » est largement abandonnée au profit des autres techniques décrites ci-dessous.

b) *Calibration universelle*. D'après le mécanisme de séparation SEC, toute molécule de même rayon hydrodynamique devrait élué au même moment, indépendamment de la structure chimique ou du degré de branchement. En se basant sur ce principe, Benoît et al. (1967) proposait l'utilisation du produit $[\eta] \cdot M$ à la place de M comme paramètre universel de calibration.

D'après la relation de Flory-Fox, le volume moléculaire des chaînes polymères flexibles en solution est relié au terme $[\eta] \cdot M$:

$$[\eta] \cdot M = \Phi \cdot \langle R^2 \rangle^{3/2} \quad (6)$$

$\langle R^2 \rangle$ est la distance quadratique moyenne séparant les bouts de chaîne ; Φ est une constante qui varie, selon l'équation de Pitzyn-Eisner, de $2,86 \cdot 10^{23}$ dans un solvant theta à $\sim 1,7 \cdot 10^{23}$ dans un bon solvant.

Le diagramme $\log([\eta] \cdot M) = f(V_e)$ est connu sous le nom de courbe de « calibration universelle ». Une fois établie pour un polymère donné (par exemple avec des standards PS), la courbe de « calibration universelle » reste valable pour tout autre polymère ou copolymère pour autant que l'exclusion stérique est le principal mécanisme de séparation (Fig. 3B).

c) *SEC en mode multidétection*. La SEC classique à simple détection de concentration (indice de réfraction, absorption IR ou UV, mesure de densité, diffusion de la lumière par évaporation) ne permet pas la détermination du poids moléculaire absolu. Il a été très vite reconnu que l'association d'un détecteur sensible au poids moléculaire, comme un viscosimètre continu ou un détecteur de diffusion de la lumière, à un détecteur de concentration permet de résoudre les problèmes posés par la calibration. Toutefois, la technique de multidétection n'a connu un réel essor que durant la dernière décennie, notamment grâce aux progrès technologiques qui ont fait baisser les coûts tout en améliorant les performances.

Le détecteur viscosimétrique donne comme information primaire la distribution en viscosité intrinsèque $[\eta] = f(V_e)$. Celle-ci est ensuite convertie en une distribution de poids

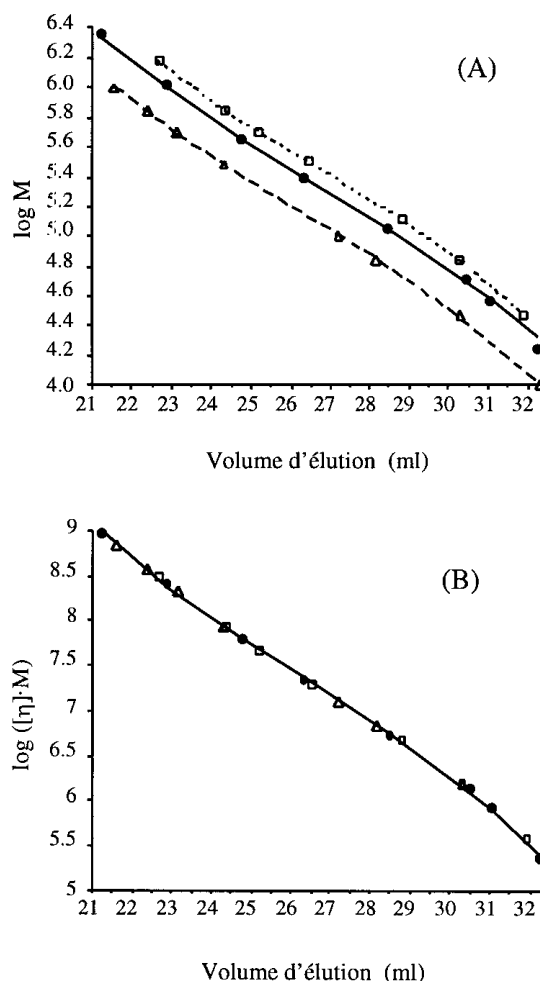


Figure 3. Courbes de calibration classique (A) et universelle (B), (□) : polyméthylméthacrylate, (●) : polystyrène, (△) : polybutadiène ; éluant : THF à 30 °C.

moléculaire par l'intermédiaire de la courbe de calibration universelle. L'exactitude des résultats dépend donc de la précision et de la fiabilité de la calibration universelle.

La diffusion de la lumière (LALLS : low-angle laser light scattering ou MALLS : multi-angle laser light scattering) est, à l'heure actuelle, la seule technique capable de fournir une information absolue sur le poids moléculaire sans recourir à une calibration du volume de rétention. De ce fait, les valeurs de poids moléculaire obtenues avec un détecteur à diffusion de la lumière sont largement indépendantes des sources d'erreurs expérimentales comme variation de débit, surcharge de la colonne, dispersion axiale et effets non-stériques. La principale limitation de la technique est un manque de sensibilité aux petites masses. Ce défaut peut être en grande partie corrigé par une triple détection DRI-Viscosimétrie-LS dont l'utilisation gagne constamment en popularité.

Applications de la SEC

Distribution en poids moléculaire

Par son principe de séparation, la SEC est particulièrement adaptée à la détermination de l'hétérogénéité structurale

comme la distribution en poids moléculaire ou le degré de branchement des polymères. Il est possible de trouver dans le commerce des colonnes avec une gamme de porosité variant de 0,4 nm à 400 nm. Théoriquement, cette échelle de porosité devrait permettre l'analyse de tout poids moléculaire compris entre $2 \cdot 10^2$ et 10^8 Da (en poids moléculaire-équivalent au PS). La séparation des ultra-hautes masses ($> 3 \cdot 10^6$) nécessite, cependant, des soins particuliers pour éviter la dégradation mécano-chimique induite par cisaillement. La faible diffusivité des très grandes molécules et la dépendance du coefficient de partage sur la vitesse d'écoulement conduisent à l'emploi de très petits débits, ce qui augmente d'autant les durées d'analyse [3]. Dans le domaine des petites masses, par contre, le faible pouvoir de séparation de la SEC est un handicap pour réussir une bonne séparation.

Séparation des oligomères et résolution en SEC

Le but ultime de toute technique chromatographique est de séparer les constituants d'un mélange en corps purs. De ce point de vue, le facteur de capacité proposé par Giddings (1967) et défini comme étant le nombre maximum de composés séparables sur une colonne donnée, est un paramètre utile pour quantifier le pouvoir de séparation.

En SEC, toute forme d'interaction enthalpique est exclue et les volumes d'élution sont faibles et parfaitement prévisibles. Cette absence d'adsorption simplifie considérablement les analyses par GPC mais constitue en même temps une source de faiblesse car le coefficient de partage, dont dépend le facteur de capacité, est limité aux valeurs comprises entre $0 \leq K_{SEC} \leq 1$. Typiquement, le facteur de capacité en SEC est d'environ cinq fois inférieur aux autres techniques chromatographiques comme la GC ou la HPLC.

Le pouvoir de séparation en SEC dépend du nombre de plateaux théoriques (N), de la différence des coefficients de partage, K^i et K^j , entre 2 pics adjacents (donnée par la pente de la courbe de calibration classique) et du rapport V_p/V_0 qui est au maximum de 1,5 pour les meilleures colonnes. En termes numériques, la résolution de 2 composés i et j , de poids moléculaires respectifs M^i et M^j , est donnée approximativement par :

$$R_{ij} \cong 0,3 N^{0,5} \log M^i/M^j \quad (7)$$

Comme la résolution varie selon $\log M^i/M^j$, la séparation des composants d'une série homologue devient difficile avec l'augmentation du poids moléculaire et conduit à la forme de chromatogramme typique reproduit en figure 4. Pour séparer complètement les ~15 oligomères d'un échantillon de PS de $M_w = 800$, par exemple, il faudrait utiliser une colonne d'au moins 5 m de long avec 1/2 million de plateaux théoriques.

Détermination des ramifications longues

La SEC en mode multidétection est probablement la technique la mieux adaptée à la caractérisation des ramifications longues. Elle part du principe qu'à poids moléculaire égal, le volume hydrodynamique d'un polymère diminue avec l'augmentation du degré de branchement.

Comme une molécule branchée a ainsi une viscosité intrinsèque plus faible qu'un homologue linéaire de même poids moléculaire, des différences dans le degré de branchement seront perceptibles dans le diagramme de Mark-

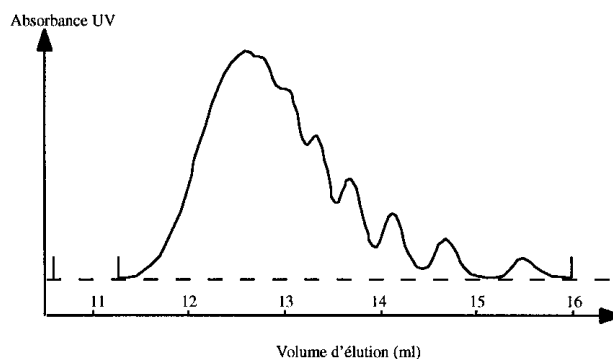


Figure 4. Chromatogramme SEC d'un échantillon de PS ($M_w = 800$). Eluant : dichlorométhane, 1ml/min, détection UV 265 nm ; colonnes : 2 x PL-Gel 34 μ m mixed E.

Houwink. Des mesures quantitatives peuvent être obtenues à partir du facteur g de Stockmayer-Fixman défini par le rapport du carré des rayons de gyration d'une molécule branchée (b) et d'une molécule linéaire (l) de même composition chimique et de même poids moléculaire. Expérimentalement, le facteur g peut être obtenu à partir des valeurs de diffusion de la lumière, ou des valeurs de viscosité intrinsèque selon la relation :

$$g = \langle R_g^2 \rangle_{b,M} / \langle R_g^2 \rangle_{l,M} = ([\eta]_{b,M} / [\eta]_{l,M})^{1/x} \quad (8)$$

où x est un facteur de structure valant 0,5 pour un polymère en étoile, 1,5 pour un polymère branché en peigne et $0,5 < x < 1,5$ pour des structures de branchement intermédiaires.

Principes de la HPLC

La principale différence entre l'instrumentation pour la HPLC et celle pour la SEC réside dans le logiciel d'acquisition/traitement des données, et dans le choix des colonnes. Tout comme pour la SEC, le remplissage des colonnes HPLC est constitué de billes uniformes poreuses en silice ou en polymère réticulé ; à la différence de la SEC, toutefois, les phénomènes d'adsorption et de partition sont favorisés au détriment de l'exclusion stérique. Les colonnes pour les polymères sont les mêmes que celles utilisées pour les petites molécules ; elles peuvent être de type « phase normale » (phase stationnaire plus polaire que le solvant) ou « phase inversée » (phase stationnaire moins polaire que le solvant). Il existe toutefois des différences importantes à tenir compte dans la HPLC des polymères [4] :

a) le coefficient de diffusion (D_0) des molécules en solution diminue rapidement avec l'augmentation du poids moléculaire ($D_0 \propto M^{-\alpha}$ avec $\alpha = 0,5 - 0,6$). Pour une macromolécule de 10^6 , par exemple, le coefficient de diffusion est de l'ordre de $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, soit deux ordres de grandeur inférieurs à celui des petites molécules. Ce résultat a une incidence directe sur la résistance au transfert de masse par diffusion du soluté dans la phase mobile et se traduit par une diminution du nombre de plateaux théoriques ;

b) la taille des macromolécules en solution varie selon $R_h \propto ([\eta] \cdot M)^{1/3}$ (Eq. 6). Comme l'exclusion stérique est dominante pour $R_h \leq d \leq 3 R_h$, il est nécessaire de choisir des particules avec une porosité située en dehors de ces limites si l'on veut minimiser l'influence du poids moléculaire sur la séparation ;

c) il est bien connu qu'une faible variation dans les conditions d'éluion peut changer de manière drastique le temps de rétention d'un polymère qui peut ainsi passer de zéro (éluion totale) à l'infini (rétention totale) (Fig. 5). Cet effet de « tout ou rien » a longtemps suggéré (à tort) qu'il existe une différence fondamentale entre le mécanisme de rétention d'un polymère et celui d'une petite molécule. Il est maintenant admis que les mêmes phénomènes sont en jeu dans les deux cas et que la disparité observée est plus d'ordre quantitatif que qualitatif.

A cause de ses dimensions, une macromolécule peut interagir simultanément sur plusieurs sites (r) le long de la chaîne avec la phase stationnaire. Le coefficient de partage K est déterminé par le rapport des probabilités qu'un soluté soit retenu (p) ou non retenu ($1 - p$) :

$$K = p/(1 - p). \quad (9)$$

En supposant que le processus d'adsorption/désorption soit indépendant pour chacun des r sites d'interaction de la chaîne, la probabilité pour qu'un polymère soit totalement libéré de la phase stationnaire est donnée par :

$$1 - p_{\text{total}} = (1 - p)^r \quad (10)$$

ou $1 + K_{\text{total}} = 1/(1 - p)^r$.

Comme r est généralement élevé pour les hauts polymères (de même ordre de grandeur que le degré de polymérisation), la dépendance de K_{total} sur p peut être extrêmement forte. Ainsi, avec $r = 100$, un polymère initialement non retenu ($p = 0$, $K_{\text{total}} = 0$) peut rester adsorbé sur la colonne pendant plusieurs heures lorsque p augmente à 0,05 ($K_{\text{total}} = 167,9$) ;

d) l'influence de la température sur le temps d'éluion varie avec la taille de la molécule. Les petites molécules éluent en général plus rapidement avec une augmentation de la température, alors que l'inverse est observé avec les polymères. Ce résultat, à première vue surprenant, provient de l'accroissement d'entropie totale du système macromolécule + solvant et de l'expansion de la chaîne moléculaire avec la température, favorisant ainsi l'adsorption. La thermostatisation des colonnes est indispensable pour une bonne reproductibilité dans la séparation des polymères.

Applications

De manière générale, l'on peut dire que toute séparation des polymères par HPLC repose soit sur un mécanisme de précipitation/redissolution, soit sur un mécanisme d'adsorption (avec points d'ancrage multiples). Les meilleures chances de séparation seraient réunies s'il existait une synergie entre ces deux mécanismes.

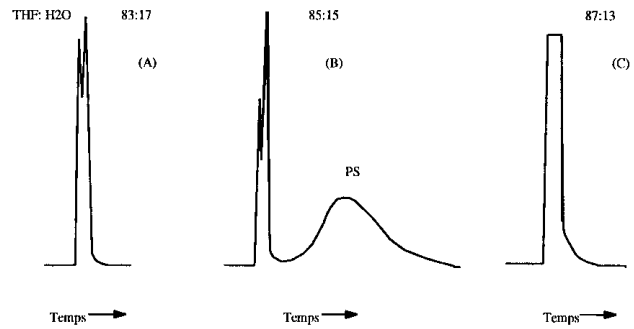


Figure 5. HPLC en mode isocratique d'une solution de PS de poids moléculaire 50 000 (mélange THF : H₂O, valeurs indiquées en volume %) (A) : rétention infinie, (B) : rétention partielle, (C) : absence de rétention.

Séparation selon le poids moléculaire

Même en l'absence de tout mécanisme d'exclusion stérique, la HPLC permet de séparer un polymère selon le poids moléculaire. La théorie de Flory-Huggins, appliquée au titrage turbidimétrique, prédit que le pourcentage de non-solvant ($100 \Phi_{\text{ns}}$) au point d'opalescence est donné par :

$$100 \Phi_{\text{ns}} = C_1 + C_2 M^{-1/2} \quad (11)$$

où C_1 et C_2 sont des constantes et M , le poids moléculaire du polymère.

De nombreuses études montrent que la séparation HPLC d'une série homologue de polymère suit fidèlement cette relation tant que le principal mécanisme de rétention est la précipitation/redissolution. Lorsque le processus d'adsorption devient prépondérant, des déviations par rapport à l'équation (11) sont observées avec une dépendance plus faible en poids moléculaire.

Analyse des oligomères

Basée sur la séparation enthalpique, la chromatographie à gradient d'éluion ne souffre pas des mêmes limitations que la GPC décrites dans la section précédente. Il est ainsi possible de séparer les oligomères, voire même les stéréo-isomères, d'échantillons de polymère de poids moléculaire $< 10^4$ daltons. Toutefois, les difficultés dans l'optimisation de l'éluant rendent la HPLC moins attrayante que la chromatographie en phase supercritique (supercritical fluid chromatography ou SFC) ou le MALDI-TOF dans la séparation des oligomères [5].

Séparation selon la composition chimique

Le principal but d'une analyse HPLC est la détermination de la composition chimique du polymère. La séparation selon le poids moléculaire doit alors être regardée comme un effet secondaire plutôt nuisible car il élargit les pics du chromatogramme. De manière empirique, un fractionnement selon la composition est favorisé si le bon solvant dissout seulement l'un des deux composants lorsqu'il s'agit d'un mélange, ou l'un des deux homopolymères lorsqu'il s'agit d'un copolymère. Le choix de la phase stationnaire n'est pas particulièrement critique bien qu'il soit plus facile généralement de commencer par une chromatographie en phase

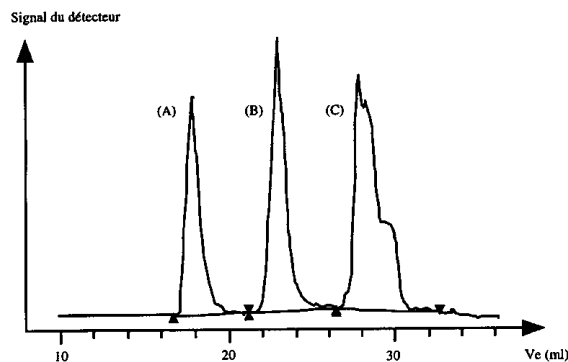


Figure 6. Séparation d'un mélange de polyméthylméthacrylate (A), de polystyrène (B) et de polybutadiène (C) par GPEC. Conditions chromatographiques : gradient linéaire 100 % méthanol à 100 % tétrahydrofurane en 30 min, débit 1 mL/min, colonne Cyano-propyl (CN) 3,9 × 75 mm, particules 60 Å/4 µm, détecteur ELSD.

normale avec un solvant non polaire (non-solvant pour le polymère) et d'augmenter progressivement la teneur en solvant polaire. Si la rétention du polymère n'est pas adéquate, on cherchera à optimiser à la fois la polarité et le pouvoir de solvation de l'éluant par l'utilisation d'un gradient ternaire.

Des études récentes montrent qu'il est possible d'obtenir une très bonne séparation de mélanges de polymères en misant uniquement sur le processus de précipitation/redissolution (Fig. 6). Le procédé, nommé GPEC (Gradient Polymer Elution Chromatography), consiste à utiliser une colonne cyano-propyl (CN) en combinaison avec un couple de solvant et non-solvant très puissants, comme par exemple tétrahydrofurane/eau pour une séparation en phase inversée, ou tétrahydrofurane/triméthyl-pentane pour une séparation en phase normale [6]. Comme indiqué précédemment (Eq. 11), la composition solvant/non-solvant de l'éluant peut être prédite simplement par détermination du point de turbidité du polymère.

Analyse de polymères « complexes »

On compte à fin 1995 pas moins de 20 000 formulations différentes de matières plastiques et ce nombre ne va qu'en augmentant. A l'heure actuelle, le développement d'une nouvelle matière plastique ne passe que rarement par la synthèse d'un nouveau polymère mais plutôt par le mélange, la copolymérisation ou le greffage de polymères existants. Avec cette complexité croissante, la caractérisation des matières plastiques continue de poser de nouveaux défis aux chimistes analystes. Un polymère est défini comme « complexe » s'il possède plusieurs degrés d'hétérogénéité. Un homopolymère linéaire comme le PS est « simple » car il est hétérogène uniquement par son poids moléculaire. Les homopolymères branchés (ex. LDPE) ou les copolymères statistiques (ex. SAN) sont, par contre, « complexes » car une description de leur structure nécessite l'utilisation d'au moins deux fonctions de distribution. Un copolymère statistique linéaire avec deux monomères A/B constitue déjà un

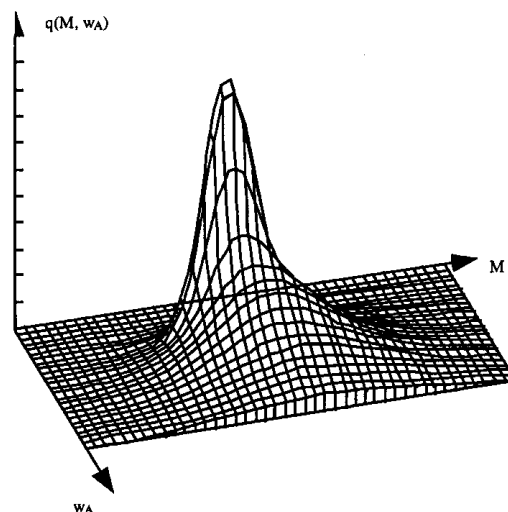


Figure 7. Représentation tridimensionnelle de la distribution combinée « poids moléculaire-composition chimique » d'un copolymère statistique linéaire A/B ; $q(M, w_A)$ est la fraction en poids d'espèces moléculaires de poids moléculaire M et de composition w_A (w_A étant la fraction en poids du comonomère A).

système d'une grande complexité. Même en faisant abstraction des distributions dans la séquence d'enchaînement des monomères et de leur stéréorégularité, il reste à déterminer la distribution jointe en poids moléculaire et en composition chimique. En effet, à chaque poids moléculaire donné correspond une distribution en composition chimique. Cette hétérogénéité chimique provient de la cinétique de copolymérisation. Une source majeure de variation est le changement de la proportion des monomères A/B en fonction du taux de conversion. Dans des conditions spéciales dites conditions « azéotropiques », il est possible de minimiser l'hétérogénéité de conversion dans le sens que la composition moyenne du copolymère est identique à celle du mélange de monomère. Toutefois, ceci ne permet pas d'éliminer l'hétérogénéité instantanée qui est due à la propagation et à la terminaison aléatoires des chaînes polymères. Comme l'a montré Stockmayer en 1945, le degré d'hétérogénéité instantanée est en général large pour les courtes chaînes et diminue avec l'augmentation du poids moléculaire. De plus, il a été démontré récemment que la composition en monomères à proximité immédiate d'un macroradical peut être très différente de la composition moyenne suite à des phénomènes de dissolution préférentielle. Pour décrire la structure chimique d'un copolymère, il est donc nécessaire d'utiliser un diagramme tridimensionnel dans lequel la fréquence d'apparition, le poids moléculaire (M) et la composition chimique (w_A) doivent être simultanément représentés (Fig. 7).

La SEC est incapable de différencier deux polymères de même volume hydrodynamique mais chimiquement différents. La HPLC, par contre, est peu sensible au poids moléculaire mais permet une bonne séparation selon la composition. Cette complémentarité est mise à profit dans le couplage SEC-HPLC qui s'avère être une des méthodes de caractérisation les plus puissantes d'analyse de polymères « complexes ».

Conclusions

La composition chimique et la distribution en poids moléculaire sont certainement les deux paramètres les plus fondamentaux d'un polymère. Pendant longtemps, la chromatographie des polymères synthétiques s'est développée autour de la SEC, technique à la fois simple et efficace pour la détermination de la distribution du poids moléculaire. Avec la complexité croissante des matières plastiques, l'information obtenue par SEC n'est plus suffisante pour différencier l'hétérogénéité chimique de l'hétérogénéité structurelle du matériau. En combinant la SEC à la HPLC, le chimiste en polymères dispose d'un outil analytique puissant dans l'analyse de la structure des copolymères et des mélanges de polymères.

Remerciements

Ce projet a été rendu possible grâce au soutien financier du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique. L'aide

de Monsieur R. Porouchani dans l'élaboration des figures est particulièrement appréciée.

Références

1. Nguyen, T. Q.; Kausch, H. H. Molecular weight distribution and mechanical properties. A paraître dans Handbook of Polymer Science, Brewis, D. M. and Briggs, D. Eds., Chapman and Hall, London, 1998.
2. Barth, H. G.; Mays, J. W. 1991, Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York.
3. Nguyen, T. Q.; Kausch, H. H. Strategy for a reliable characterization of UHMW polymers by GPC, Proceedings International GPC Symposium '91, San Francisco (USA), 13-16 October 1991; pp 373-397.
4. Glöckner, G. Gradient HPLC of copolymers and chromatographic cross-fractionation. Springer Verlag, Heidelberg 1990.
5. Nguyen, T. Q.; Kausch, H. H. Some emerging techniques in polymer MWD characterization, *Macromol. Symp.* **1996**, *110*, 97-106.
6. Staal, W. J. Gradient polymer elution chromatography. Ph.D. thesis. Technical University of Eindhoven, 1996.