

## Techniques expérimentales de caractérisation et d'étude des polymères en solution

par J. FRANÇOIS,

*Centre de recherches sur les macromolécules*  
6, rue Boussaingault - 67083 Strasbourg Cedex.

---

Nous donnerons ici le principe et l'application de quelques techniques utilisées soit pour caractériser des échantillons de polymères, soit pour étudier leur conformation en solution.

Le tableau résume la nature des informations attendues avec chaque technique et son domaine d'utilisation. Sont soulignés les noms des méthodes auxquelles nous avons choisi de consacrer un exposé car leur ensemble constitue l'équipement de base de tout laboratoire d'étude des polymères. Les autres procédés, soit beaucoup plus spécifiques, soit beaucoup plus coûteux sont souvent utilisés en complément ou dans une optique particulière.

### CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE.

Cette technique, qui a pris depuis les années 60 un développement considérable permet de fractionner rapidement des substances macromoléculaires et d'obtenir leur distribution en masse molaire moléculaire.

#### I. Principe.

Lorsqu'une solution de polymère traverse un gel poreux, on observe une séparation suivant la taille des molécules. Les molécules de taille trop élevée pour pénétrer dans les pores sont entraînées par le solvant, leur volume d'éluion  $V_e$  c'est-à-dire le volume d'éluant mesuré entre l'injection et le pic de sortie est égal au volume non poreux ou intersticiel du gel,  $V_o$  (fig. 1). Les molécules de taille plus faible pénètrent dans les pores et sont retardées. Le volume d'éluion  $V_e$  d'une espèce  $i$  est égal à  $V_o$  augmenté du volume  $V_i$  de pores accessibles à cette espèce. Le volume perméable total est  $V_t$ .

TECHNIQUES	INFORMATIONS OBTENUES	DOMAINES	UTILISATION
<u>VISCOSIMETRIE</u>	M si la loi $[\eta]=f(M)$ est connue $[\eta]$ : paramètre conformationnel	sans limite de masse	Industrie, Recherche
<u>CHROMATOGRAPHIE SUR GEL</u>	$M_w, M_n, M_w/M_n$ , loi $[\eta]=f(M)$	$M < 10^6$ (dimension des pores)	" "
<u>TONOMETRIE CRYOMETRIE</u>	$M_n$	$M < 2 \cdot 10^4$	"
<u>OSMOMETRIE</u>	$M_n$ $A_2$ : paramètre thermodynamique	$10^4 < M < 5 \cdot 10^5$	"
<u>DIFFUSION DE LA LUMIERE</u> (élastique)	$M_w, M_n, M_w/M_n$ $A_2$ paramètre thermodynamique $\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$ : rayon de giration, paramètre conformationnel	$\forall M$ $\langle \rho^2 \rangle^{1/2} > 300 \text{ \AA}$	" "
<u>ULTRACENTRIFUGATION</u>	$M_s/D$ D, et S, coefficients de diffusion de translation et de sédimentation (conformation)		"
<u>DIFFUSION DES NEUTRONS</u> (petits angles)	$\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$ informations sur la statistique à courte distance	$M < \sim 2 \cdot 10^6$ $\forall M$	
<u>MESURES DIELECTRIQUES</u>			

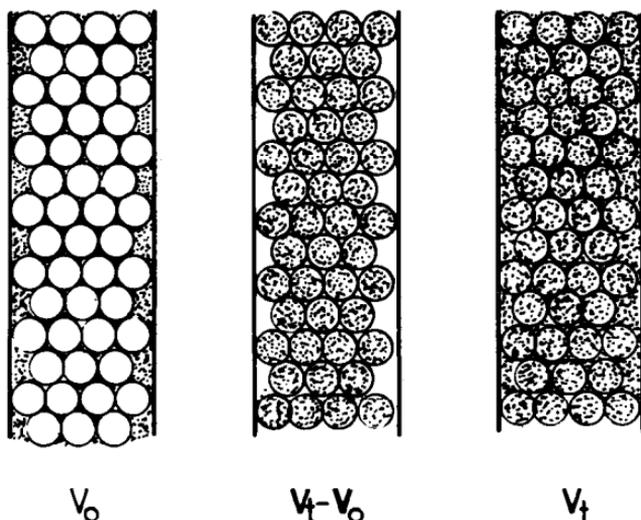


Fig. 1

Pour une série homologue de polymère élué dans un solvant donné,  $V_e$  est une fonction affine de  $\ln M$  ( $M$  masse molaire moléculaire) dans le domaine de séparation de la colonne.

Pour  $V_e < V_0$  ou  $V_e > V_t$ , il n'y a pas de séparation possible (fig. 1 a). Pour un système polydispersé, on obtient, grâce à un détecteur de concentration (g/litre) un chromatogramme  $C = G(V_e)$  (fig. 2 a). Connaissant, grâce à l'étude préalable d'échantillons étalons, la courbe d'étalonnage  $\log M = H(V_e)$  (fig. 2 b), on pourra établir la courbe de distribution en masse du polymère, soit  $C.f(M)$  (fig. 2 c).

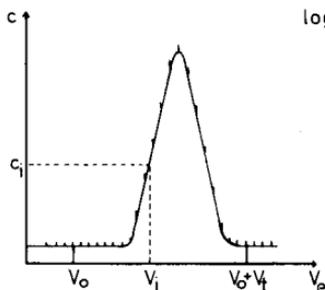


Fig. 2 b.

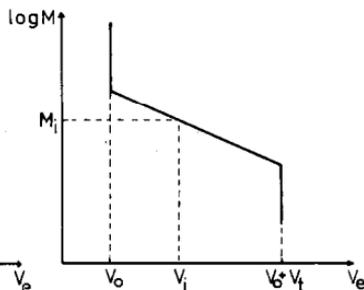


Fig. 2 a.

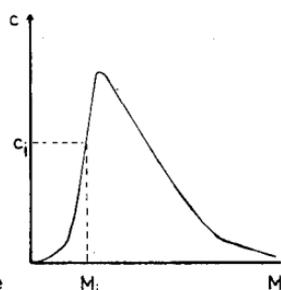


Fig. 2 c.

En fait, il a été montré que le paramètre essentiel selon lequel s'effectue la séparation est le volume hydrodynamique de la molécule en solution et non pas sa masse moléculaire. Selon la

théorie de FLORY, ce volume hydrodynamique peut être assimilé, à une constante près, au produit  $[\eta]M$  où  $[\eta]$  est la viscosité intrinsèque de l'échantillon.

En portant  $\text{Log } [\eta]M$  en fonction de  $V_e$ , on obtient, pour un gel donné un étalonnage universel, valable pour tous les polymères indépendamment de leur nature chimique et leur état de ramification.

## II. Appareillage.

La fig. 3 donne un schéma simplifié d'un appareil de base. Il comporte :

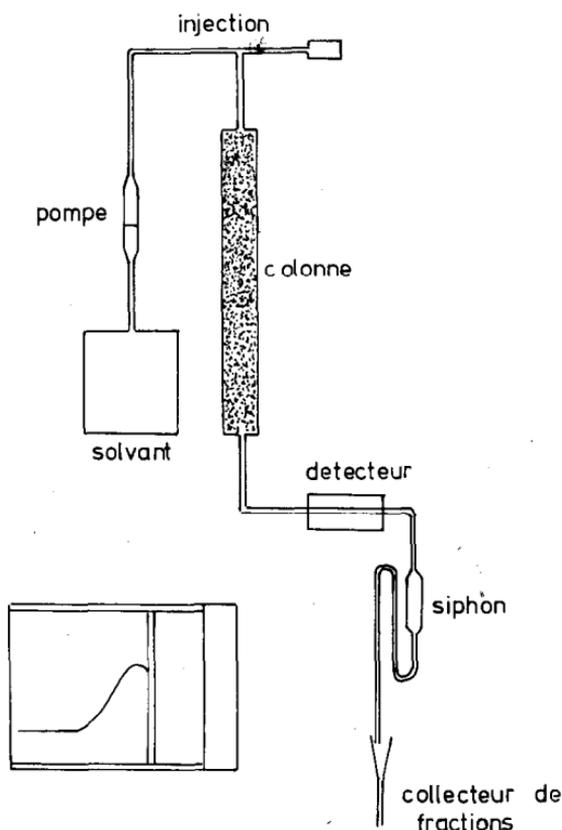


Fig. 3

- un système de pompage ; on choisit des pompes à débit le plus constant possible et dans les appareils les plus récents, à haute pression de manière à diminuer le temps nécessaire à une expérience ;

- 1 colonne chromatographique contenant le gel qui peut être constitué :
    - soit de billes de silice poreuses,
    - soit de gels de polymères réticulés dont la taille des pores est réglée par la masse moléculaire moyenne des chaînes comprises entre 2 nœuds de réticulation.
- Le gel est choisi de telle sorte que la taille des pores couvre largement la distribution des tailles des macromolécules et que sa nature chimique soit compatible avec le couple polymère-solvant pour éviter des phénomènes secondaires tels que l'adsorption, la formation d'agréats, etc. ;
- 1 détecteur de concentration en polymère qui est le plus souvent un réfractomètre différentiel ou spectromètre UV pour les matériaux biologiques ;
  - 1 siphon muni d'un système photoélectrique permettant de contrôler le débit et de mesurer le volume d'éluion. Le but de l'expérience est, en fait, d'établir la courbe  $C = f(V_e)$ . Pratiquement, le solvant est élué en continu de manière à maintenir le bon conditionnement de la colonne. La solution de polymère est introduite par l'éluent dans la colonne. On injecte ainsi 1,2 cm<sup>3</sup> pour un volume total de l'ordre de 100 cm<sup>3</sup>. Les concentrations sont déterminées en fonction de la sensibilité du détecteur mais ne doivent pas être trop élevées pour éviter les interactions entre molécules.

### III. Exploitation des résultats.

Comment, à partir des chromatogrammes obtenus, déterminer les différences moyennes en masse moléculaire et l'indice de polydispersité de l'échantillon ?

Rappelons que pour une substance polydisperse, l'indice de polydispersité est défini comme le rapport entre la masse moléculaire moyenne en poids,  $M_w$ , et sa masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  définis ci-après :

$$M_w = \frac{\int_0^{\infty} C(M) M dM}{\int_0^{\infty} C(M) dM} \quad (1)$$

$$M_n = \frac{\int_0^{\infty} C(M) dM}{\int_0^{\infty} C(M) M^{-1} dM} \quad (2)$$

On connaît, en utilisant le schéma de la fig. 2, la fonction  $C = f(M)$ . Il suffit donc de déterminer les expressions (1) et (2), soit par intégration graphique soit en traitant directement le signal de sortie à l'aide d'un micro-ordinateur.

#### Remarques.

— Dans le cas où l'échantillon à étudier n'est pas de la même nature chimique que les étalons, on utilise un étalonnage en  $[\eta]M$  et l'abscisse du chromatogramme correspond à la quantité  $[\eta]_i M_i$ . Pour obtenir la courbe  $C = f(M)$ , il faut donc connaître, pour le polymère considéré, la loi de variation  $[\eta] = f(M)$ . Pour faciliter cette étape supplémentaire, les appareils les plus récents comportent, à la sortie de la colonne, un viscosimètre automatique qui donne directement  $[\eta_i]$  pour chaque  $V_i$ .

— On peut également adapter à la sortie de la colonne un appareil de diffusion de la lumière aux petits angles qui permet d'obtenir directement la masse en fonction du volume d'élution et évite tout étalonnage préalable.

#### V. Exemples d'application.

La fig. 4 donne des exemples de chromatogrammes,  $C = f(V_e)$  obtenus avec une série de fractions de polyacrylamide :

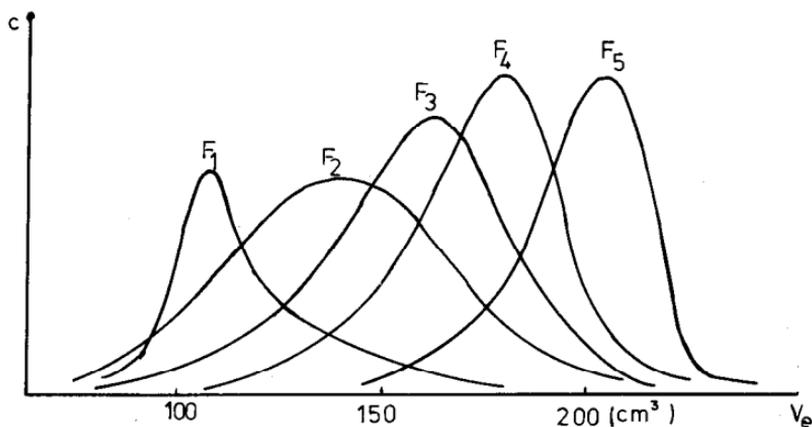
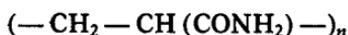


Fig. 4

en solution aqueuse et la fig. 5 montre, pour une de ces fractions la courbe de distribution en masse moléculaire,  $C = f(M)$  déterminée par cette méthode.

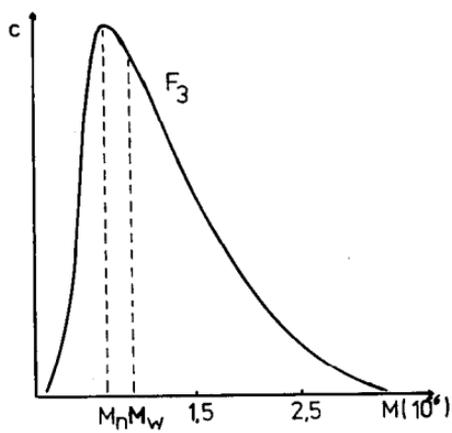


Fig. 5