

CHROM. 6809

QUELQUES APPLICATIONS D'UN DÉTECTEUR VISCOSIMÉTRIQUE À LA CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION EN PHASE LIQUIDE

Z. GALLOT, L. MARAIS et H. BENOIT

Centre de Recherches sur les Macromolécules (C.N.R.S.), 6, Rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex (France)

SUMMARY

Some applications of a viscosimetric detector in gel permeation chromatography

In this paper a detector which permits direct measurement of the viscosity of the eluate, leading to a more quantitative use of gel permeation chromatography, is described.

If the elution volume and the concentration of polymer (determined by refractometry) are known, it is possible, with the use of a gel permeation chromatography universal calibration curve, to determine the molecular weight of each fraction, thus giving rapid, complete and accurate characterization of an unknown polymer. This technique has been applied to:

- (1) the study of linear polymers and the relation between viscosity and molecular weight;
- (2) the characterization of branched polymers and the determination of the degree of branching as a function of molecular weight;
- (3) the study of copolymers of different composition.

Here the composition of each fraction was determined with the aid of a third detector, allowing evaluation of polydispersity in weight as well as in composition of the copolymers.

INTRODUCTION

La chromatographie de partage en phase liquide est devenue, ces dernières années, un outil indispensable et puissant pour la caractérisation et l'étude des polymères synthétiques. Son utilisation s'est considérablement répandue dans de nombreux laboratoires de recherche universitaires et industriels, mais elle est souvent restée un instrument beaucoup plus qualitatif que quantitatif. Il faut, en effet, lorsqu'on suppose réglés tous les problèmes de sensibilité et de reproductibilité, relier le temps de rétention ou le volume d'éluion V_e aux grandeurs moléculaires caractérisant l'échantillon utilisé. Ce problème est beaucoup plus important que celui que l'on a à résoudre dans le cas d'espèces chimiques bien définies; en effet, supposons que vous ayez à analyser un échantillon de polystyrène préparé par voie radicalaire. Les molécules

auront toutes la même structure chimique (si on néglige les bouts de chaîne) et ne différeront que par le degré de polymérisation et dans certains cas par leur structure (présence de ramifications). On obtiendra donc, dans les conditions de résolution habituelles, un chromatogramme relativement large dont il s'agit de tirer parti.

Le cas le plus simple est celui dans lequel on étudie une série de polymères dont on est sûr qu'ils sont linéaires et pour lesquels on a pu établir un étalonnage, c'est-à-dire la loi reliant V_e à la masse moléculaire. Dans ce cas, connaissant par le chromatogramme la quantité de polymère correspondant à un volume d'élution donné donc à une masse moléculaire bien définie, on peut calculer la courbe de distribution en masse moléculaire et de ce fait toutes les masses moyennes intéressantes. En fait, le problème est un peu plus délicat que nous ne venons de le signaler, car il faut tenir compte de la largeur du pic obtenu pour un produit monodispersé et de déconvoluer la courbe expérimentale. De nombreuses techniques mathématiques¹ ont été mises au point pour résoudre ce problème; elles sont difficiles à mettre en oeuvre, nous ne les exposerons pas.

ÉTALONNAGE UNIVERSEL

Pour essayer de donner une relation quantitative entre le volume d'élution et les caractéristiques de l'éluat, nous avons suggéré^{2,3}, il y a quelques années, d'admettre une relation univoque entre ce volume et le rayon hydrodynamique moléculaire tel qu'on le détermine par viscosimétrie. En d'autres termes, nous avons proposé d'écrire la relation universelle

$$V_e = f([\eta] M)$$

où f est une fonction dépendant du type de colonnes choisi et des conditions expérimentales. Dans cette expression, $[\eta]$ est ce qu'on appelle la viscosité intrinsèque ou l'indice viscosimétrique limite et M la masse moléculaire du soluté. La validité de cette équation a été soumise à de nombreuses critiques et le nombre des travaux qui ont montré qu'elle était justifiée dépasse celui de ceux qui ont montré qu'elle était inexacte. La grande difficulté de cette étude consiste à mesurer de façon précise, non pas le volume d'élution, mais la masse moléculaire et à tenir compte de la polydispersité des échantillons. Nous n'entrerons pas dans les détails de cette discussion renvoyant à des auteurs, peut-être plus impartiaux que nous, et admettrons qu'en première approximation cette loi peut servir de guide, quitte peut-être à l'améliorer si cela s'avère nécessaire.

Si donc nous admettons la validité de cette loi, nous voyons qu'après construction d'une courbe d'étalonnage, la mesure du volume d'élution fournit le produit $[\eta] M$. Il s'en suit que la mesure de l'un des deux facteurs de ce produit conduit à la connaissance de l'autre. Ceci a conduit un certain nombre d'auteurs⁴⁻⁷ à envisager un détecteur viscosimétrique qui permet la mesure sur l'éluat du coefficient $[\eta]$. Nous voudrions décrire ici rapidement le détecteur viscosimétrique que nous avons réalisé au laboratoire et montrer quelques unes des applications de ce dispositif. Ce détecteur ayant été décrit en détails dans une publication récente⁸, nous n'en rappellerons que le principe.

DÉTECTEUR VISCOSIMÉTRIQUE

L'appareil de Waters comporte, après le détecteur réfractométrique classique, un syphon de 5 ml qui permet de séparer les différentes fractions. Nous avons simplement placé à la sortie de ce syphon, un viscosimètre à écoulement libre de type Ubbelohde. Ce viscosimètre comporte un capillaire de 0.5 mm de diamètre et de 200 mm de long. Le temps d'écoulement est enregistré grâce à un horloge à quartz qui fait partie d'un viscosimètre automatique⁹ commercialisé par Fica. Il est évident que, vu les concentrations des solutions, il faut une température absolument constante pour que le temps d'écoulement du solvant soit reproductible. Dans les conditions expérimentales que nous avons réalisées, ils le sont à mieux de 0.01 sec. On peut donc apprécier facilement des différences de 0.1 sec entre le temps d'écoulement de la solution et celui du solvant. À partir de cette différence, on calcule la viscosité spécifique

$$\eta_{sp} = \frac{t}{t_0} - 1$$

puis la viscosité réduite en divisant par la concentration. Cette dernière est obtenue par intégration de l'aire du chromatogramme. Nous n'entrerons pas dans l'analyse des différentes précautions à prendre pour obtenir des résultats significatifs et nous montrerons simplement quelques unes des applications possibles de ce type de détecteur.

CAS DES COPOLYMÈRES

Rappelons qu'un copolymère est formé par la polymérisation de deux types de monomères. Suivant leur répartition dans la chaîne, on parle, dans le cas de copolymères linéaires, de copolymères statistiques ou de copolymères séquencés. L'étude de ce type de polymère est difficile car, à côté de la polydispersité en poids moléculaire, il faut tenir compte de la polydispersité en composition. De plus, leurs propriétés ne sont pas additives, le volume occupé par un copolymère est en général plus grand que celui qu'occupe l'ensemble des deux séquences. On ne connaît donc en général pas la relation entre masse et viscosité, car elle dépend de la composition et aussi de la structure.

Il nous a donc semblé intéressant d'utiliser pour ce type de polymère le détecteur viscosimétrique qui donne une méthode rapide et peut être efficace de mesure de la masse moléculaire, de sa polydispersité ainsi que de la polydispersité en composition.

Les échantillons étudiés ont été préparés par polymérisation anionique —il s'agissait de polystyrène-polyisoprène (PS-PIP) et de polystyrène-polyméthacrylate de méthyle (PS-PMMA) tri- et biséquencés.

Nous utilisons cinq colonnes de styragel de porosité respective 10⁷, 10⁵, 10⁴, 250 et 50-80 Å; le solvant était le tétrahydrofur et la vitesse d'élution de 1 ml/min.

En sortie de colonne étaient placés le détecteur réfractométrique puis le détecteur viscosimétrique et enfin un collecteur de fraction qui permettait de recueillir les fractions dont on mesurait ensuite la composition par spectroscopie d'absorption.

Grâce à cette technique, nous disposons d'une dizaine de fractions pour chaque

TABLEAU I

COMPARAISON DES VISCOSITÉS ET DES MASSES MOLÉCULAIRES OBTENUES PAR LES MÉTHODES CLASSIQUES AUX MESURES DE VISCOSITÉS DES COPOLYMÈRES PAR CHROMATOGRAPHIE

Référence	PS _{UV} (%)	\bar{M}_{wDDL}	$\bar{M}_{n osm.}$	\bar{M}_{wGPC}	\bar{M}_{nGPC}	$[\eta]_{Ubbelohde}$	$[\eta]_{GPC}$
PS-PIP-1	11.0	101,000	95,800	104,000	84,000	82	75
PIP-PS-2	52.7	159,000	137,700	167,500	136,200	103	100
PS-PIP-3	53.8	1074,000	—	1147,000	375,200	414	371
PIP-PS-4	93.4	114,000	88,100	124,500	89,000	57	54
PS-PMM-5	49.7	404,000	345,000	442,000	268,900	101	104
PS-PIP-PS-6	75.3	119,000	107,600	132,000	105,000	64.0	60.7
PS-PIP-PS-7	77.4	69,000	61,100	74,000	59,000	42.0	39.7

échantillon étudié. Chaque fraction était caractérisée par son volume d'élution, sa viscosité intrinsèque et sa composition. Il était donc possible de tracer des courbes de distribution et de mesurer des valeurs moyennes. Le Tableau I donne à titre indicatif quelques résultats obtenus sur une série d'échantillons.

Les masses \bar{M}_{wDDL} et $\bar{M}_{n osm.}$ sont les masses moyennes en poids et en nombre mesurées respectivement par diffusion de la lumière et pression osmotique. Il faut à ce sujet remarquer que la détermination de la masse en poids par diffusion de la lumière n'est pas immédiate car elle nécessite, à cause de la polydispersité en composition, des mesures dans plusieurs solvants. Enfin, dans les deux dernières colonnes figurent la valeur de la viscosité mesurée sur l'échantillon avant fractionnement et celle que l'on calcule par intégration sur les viscosités des différentes fractions

$$[\eta] = \frac{\sum [\eta]_i C_i}{\sum C_i}$$

Un dernier test de la validité de cette méthode consiste à caractériser l'hétérogénéité en composition¹⁰. Pour ce faire, nous avons introduit deux paramètres

$$P = \frac{\sum C_i M_i (x_i - x_0)}{\sum C_i}$$

$$Q = \frac{\sum C_i M_i (x_i - x_0)^2}{\sum C_i}$$

TABLEAU II

VALEURS DE P ET Q

Référence	P		Q	
	DDL	GPC	DDL	GPC
PS-PMM-5	3.4 · 10 ³	-7.9 · 10 ³	3.1 · 10 ³	6.2 · 10 ²
	-6.7 · 10 ³ *		9.1 · 10 ³ *	
PS-PIP-3	2.4 · 10 ⁵	1.1 · 10 ⁵	7.9 · 10 ⁴	2.4 · 10 ⁴
PS-PIP-2	3.8 · 10 ³	-1.3 · 10 ⁴	4.4 · 10 ³	1.0 · 10 ⁴

* Calculé à partir des équations:

$$P = x(1-x) [M_w^A - M_n^A - (M_w^B - M_n^B)]$$

$$Q = x(1-x) [(1-x)(M_w^A - M_n^A) + x(M_w^B - M_n^B)].$$

dans lesquelles x_i est la composition en poids de la i ème fraction de masse M_i et de concentration C_i et x_0 est la composition moyenne de l'échantillon. Ces paramètres peuvent être déterminés par diffusion de la lumière; ils peuvent aussi être calculés à partir des données rassemblées sur les fractions. Le Tableau II donne les résultats de cette comparaison sur quelques échantillons. On voit que les valeurs obtenues par chromatographie d'exclusion en phase liquide (GPC) sont inférieures à celles que l'on détermine par diffusion de la lumière. Ce fait n'a rien de surprenant, car on sait¹¹ que la diffusion de la lumière fournit toujours des valeurs par excès.

Bien que la méthode que nous venons d'esquisser fournisse des résultats encourageants, il faut être très prudent dans son application. Il est possible en effet qu'à un même volume d'élution correspondent des polymères de composition très différente; aussi une méthode générale devrait prévoir un deuxième fractionnement en composition pour déterminer complètement la fonction de distribution en masse et en composition.

ÉTUDE DES POLYMÈRES RAMIFIÉS

Jusqu'à présent, nous avons admis que les molécules en chaîne que nous étudions étaient linéaires. Or, dans certains types de polymérisation, il existe des réactions secondaires qui conduisent à la présence dans l'échantillon de chaînes ramifiées. Ces chaînes modifient assez fortement les propriétés des matériaux; il faut donc pouvoir les éliminer et pour ce faire, être capable de les mettre en évidence.

Un des effets des ramifications est de diminuer les dimensions moyennes d'une molécule; celle-ci a donc à masse égale des dimensions inférieures à la molécule linéaire correspondante. On caractérise les ramifications par le rapport

$$g' = \frac{[\eta]_{br}}{[\eta]_l}$$

où $[\eta]_{br}$ et $[\eta]_l$ sont respectivement les viscosités intrinsèques d'un polymère ramifié et d'un polymère linéaire de même nature et de même masse dans un solvant donné.

Grâce au détecteur viscosimétrique, on dispose du volume d'élution et de la viscosité intrinsèque; on peut donc calculer la masse moléculaire en supposant, ce qui semble vérifié expérimentalement que l'étalonnage universel s'applique aux polymères ramifiés. Connaissant la masse, on peut lorsqu'on connaît la relation entre masse moléculaire et viscosité intrinsèque des polymères linéaires, calculer la viscosité du polymère linéaire de même masse et déterminer ainsi le facteur g' .

Cette méthode a été appliquée avec succès à l'étude des polyéthylènes dans le cadre d'un groupe de travail de la Division de Chimie Macromoléculaire de l'IUPAC.

Nous aimerions reporter ici un travail effectué sur des polymères modèles que nous appelons polymères "en étoile". Ces polymères (il s'agit de polyisoprènes) sont préparés de la manière suivante. Par polymérisation anionique, on prépare un polymère ayant une extrémité réactive. En ajoutant un faible pourcentage de divinylbenzène, on provoque une réticulation puisque ce monomère est difonctionnel. De ce fait, la masse du polymère augmente considérablement. Ainsi, partant d'un polymère de masse 15,000, on obtient un échantillon de masse 350,000, ce qui fait (en négligeant la masse du divinylbenzène qui est très faible) un nombre de branches supé-

rieur à la vingtaine. Il est évident, vu la méthode de préparation utilisée, que ce nombre est loin d'être le même pour toutes les molécules et que l'on obtient un pic relativement large.

En utilisant notre détecteur viscosimétrique et la technique que nous avons préconisée, on peut calculer pour chaque fraction sa viscosité, sa masse moléculaire donc le nombre des branches et la viscosité du polymère linéaire de même masse donc g' .

Les polymères "en étoile" étant un modèle relativement simple, il est possible de relier g' au nombre de branches. Il a été, en effet, démontré^{12,13} que

$$g' = \left(\frac{3n - 2}{n^2} \right)^2$$

où n est le nombre de branches.

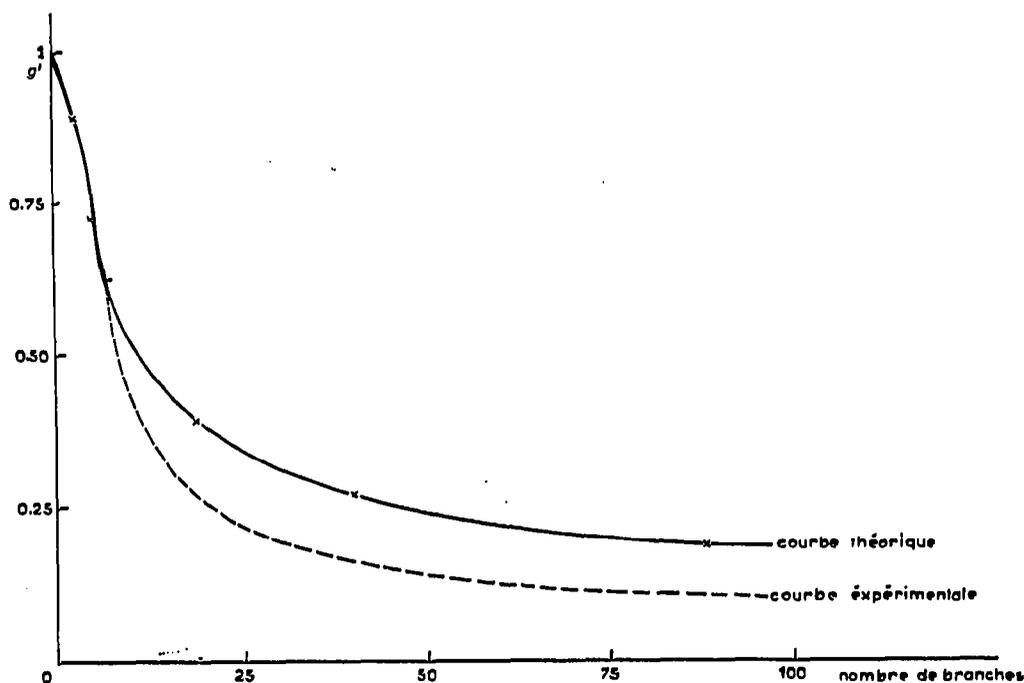


Fig. 1. Variation de g' en fonction du nombre de branches pour un polyisoprene "en étoile".

Sur la Fig. 1, nous avons reporté les valeurs de g' en fonction de n telles qu'elles découlent des résultats de chromatographie ainsi que la courbe théorique représentée par l'équation précédente.

L'accord n'est pas très satisfaisant, ce qui s'explique par le fait que le polymère n'a été utilisé qu'un certain temps après sa préparation. De ce fait, il s'était légèrement dégradé et sa constitution ne correspondait pas exactement à celle qu'exigeait sa méthode de préparation.

DÉTERMINATION DE LA LOI DE VISCOSITÉ

Si l'on part d'un échantillon de polymère linéaire relativement polydispersé, on peut par chromatographie le séparer en fractions dont on connaît la viscosité intrinsèque et la masse par l'étalonnage universel. On dispose donc de tout ce qu'il faut pour tracer la droite de Mark Houwink Sakurada en portant $\log [\eta]$ en fonction de $\log M$, c'est-à-dire pour déterminer les coefficients K et α de la loi

$$[\eta] = K M^\alpha$$

Ce procédé a été utilisé par Goedhart et Opschoor⁵ mais quand nous avons voulu répéter des expériences similaires, nous nous sommes heurtés à des difficultés et nous n'avons pas retrouvé sur des polymères classiques les valeurs de K et de α obtenues par les méthodes conventionnelles. Cette difficulté est liée au pouvoir séparateur de l'appareil. Jusqu'à présent, en effet, dans toutes les analyses que nous avons présentées, nous avons admis implicitement que ce pouvoir séparateur était infini. Or, malgré tout le soin que l'on peut apporter au remplissage des colonnes, on obtient toujours, même pour un échantillon parfaitement bien défini, un pic qui a une largeur non négligeable. Il est clair que cette largeur aura une influence importante sur la valeur du coefficient α . En effet, prenons le cas extrême d'un échantillon caractérisé par une seule masse moléculaire M . Les différentes fractions que l'on en extraira par chromatographie sortant à des volumes d'élution différents auront l'air d'avoir des masses moléculaires différentes; elles auront par contre toutes la même viscosité intrinsèque, ce qui conduira à une valeur nulle de α ce qui est manifestement erroné.

Une correction qualitative a été proposée par Heynz¹⁴. De notre côté, nous avons effectué un calcul simple basé sur les hypothèses suivantes:

(1) On suppose que le pic correspondant à une espèce pure est gaussien et que sa largeur τ ne dépend pas du volume d'élution;

(2) On suppose que la distribution des poids moléculaires est gaussienne en $\log M$ et que la courbe d'étalonnage $\log M = f(V_c)$ est linéaire.

Grâce à ces hypothèses, on peut pousser les calculs jusqu'au bout et montrer qu'entre les valeurs K et α exactes et les valeurs K' et α' déterminées expérimentalement existent les relations:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{1 + \frac{\tau^2}{a^2 \log \frac{M_w}{M_n}}}$$

$$K' = K M_0^{a-a'} e^{-\frac{\alpha \alpha' \tau^2}{2 a^2}}$$

Dans ces expressions, M_w/M_n représente le rapport de la masse en poids à la masse en nombre de l'échantillon utilisé et M_0 sa masse la plus probable; a est la pente de la droite d'étalonnage

$$\log M = \frac{V_c}{a} + \text{cste}$$

On retrouve bien sur ces expressions le cas particulier que nous avons envisagé; lorsque la distribution se resserre, M_w tend vers M_n , $\tau^2/a^2 \log(M_w/M_n)$ devient très grand et α' tend vers zéro.

Nous avons essayé de vérifier ces équations. Utilisant un échantillon de polystyrène dont on connaissait bien les différentes masses moyennes et un jeu de colonnes calibrées pour lesquelles on connaissait τ et a , on a déterminé α' puis appliqué la correction indiquée pour obtenir α .

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III. Ils fournissent pour α la valeur 0.709 alors que la valeur que l'on considère actuellement comme sûre est de l'ordre de 0.7.

TABLEAU III
VALEURS DE α ET α' DE POLYSTYRÈNES LINÉAIRES

Référence	M_w/M_n	M_w	τ	$\frac{\tau^2}{a^2}$	α'	α
PS No. 24	1.24	73,000	1.15	0.106	0.440	0.709
PS No. 25	1.38	49,000	1.50	0.1553	0.478	0.709

CONCLUSION

Dans cet exposé, nous avons essayé de montrer les possibilités qu'offre la chromatographie de partage en phase liquide lorsqu'elle est utilisée avec un détecteur permettant la mesure des viscosités. Il est évident qu'il s'agit encore de mesures préliminaires et que des améliorations de l'appareil sont nécessaires pour augmenter la précision des mesures.

Peut-être que le principe d'un viscosimètre continu comme celui que propose Ouano⁶ donnera des résultats plus satisfaisants.

De toute façon, il est sûr que vu la rapidité de ces méthodes, elles remplaceront sûrement le travail long et fastidieux que nécessitait la caractérisation d'un polymère et permettront d'obtenir plus vite des résultats plus sûrs.

RÉSUMÉ

Dans cet article, on décrit un détecteur qui permet la mesure instantanée de la viscosité de l'éluat, et on montre comment ce nouveau détecteur permet une utilisation plus quantitative de la chromatographie d'exclusion en phase liquide.

En effet, si l'on admet la validité de l'étalonnage universel, la connaissance du volume d'éluat, de la concentration en polymère par le détecteur réfractométrique et de la viscosité intrinsèque permet d'obtenir la masse moléculaire de chacune des fractions. Ces résultats permettent une caractérisation rapide, complète et précise des caractéristiques d'un polymère inconnu.

Cette technique a été appliquée:

(1) à l'étude des polymères linéaires et à la détermination de la relation entre viscosité et masse moléculaire;

(2) à la caractérisation des polymères ramifiés et à la détermination du degré de ramification en fonction de la masse moléculaire;

(3) à l'étude de copolymères de composition variable. En déterminant à l'aide d'un troisième détecteur la composition de chaque fraction, on caractérise aussi bien la polydispersité en masse qu'en composition des copolymères formés à partir de deux monomères, même s'ils ont le même indice de réfraction.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 K. H. Altgelt et L. Segal, *Gel Permeation Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1971.
- 2 H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker et J. G. Zilliox, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 63 (1966) 1507.
- 3 Z. Grubisic, P. Rempp et H. Benoit, *J. Polym. Sci., Part B*, 5 (1967) 753.
- 4 H. Benoit, *Fifth International Seminar on GPC, London, 1968*.
- 5 D. Goedhart et A. Opschoor, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 8 (1970) 1227.
- 6 A. C. Ouano, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 10 (1972) 2169.
- 7 G. Meyerhoff, *Separ. Sci.*, 6 (1971) 239.
- 8 Z. Grubisic-Gallot, M. Picot, Ph. Gramain et H. Benoit, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16 (1972) 2931.
- 9 Ph. Gramain et R. Libeyre, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14 (1970) 383.
- 10 W. Bushuk et H. Benoit, *Can. J. Chem.*, 36 (1958) 1616.
- 11 J. Lamprecht, Cl. Strazielle, J. Dayantis et H. Benoit, *Makromol. Chem.*, 148 (1971) 285.
- 12 B. H. Zimm et R. W. Kilb, *J. Polym. Sci.*, 37 (1959) 19.
- 13 T. A. Orofino, *Polymer*, 2 (1961) 305.
- 14 H. Heyns, *Communication Working-Party IUPAC, Belgique, 1972*.