

CHROM. 14.415

## Note

### Utilisation du couplage chromatographie sur gel perméable-diffusion de la lumière pour la caractérisation de résines formophénoliques

P. LAURENT\*

*Société Permalit, 8 Rue A. Fruchard, 54320 Maxeville (France)*

et

Z. GALLOT\*

*Centre de Recherches sur les Macromolécules, CNRS, 6 Rue Boussingault, 67083 Strasbourg-Cedex (France)*  
(Reçu le 23 septembre 1981)

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de la caractérisation des polymères par chromatographie sur gel perméable (GPC) que nous effectuons depuis un certain nombre d'années<sup>1</sup>. D'une manière plus précise, nous utilisons dans ce but un chromatographe GPC muni d'un système à multidétection<sup>2</sup>. C'est ainsi que dans le passé nous avons pu, de surcroît, évaluer le degré de ramification<sup>4</sup>. Ces études ont été et en nombre et l'indice de polydispersité correspondant dans le cas d'homopolymères linéaires ou ramifiés et de copolymères<sup>3</sup>. En ce qui concerne les polymères ramifiés, nous avons pu, de surcroît, évaluer le degré de ramification<sup>4</sup>. Ces études ont été réalisées avec un chromatographe comportant outre le réfractomètre différentiel, un spectrophotomètre UV et un viscosimètre automatique. Récemment nous avons adjoint au système un détecteur constitué par un photodiffusomètre. Ce dispositif a été appliqué à la caractérisation des résines formophénoliques utilisées pour l'amélioration des propriétés du bois de hêtre par imprégnation et stratification<sup>5,6</sup>. Dans ce mémoire nous décrivons les premiers résultats obtenus concernant ce type de résines.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les résines formophénoliques de type "résol" ont été soumises à un fractionnement par précipitation, en utilisant comme couple solvant-non-solvant le système tétrahydrofuranne (THF)-cyclohexane<sup>7</sup>.

Les fractions ont été caractérisées à l'aide essentiellement de la chromatographie en phase liquide sur gel perméable. En raison de la faible adsorption des constituants formophénoliques sur les gels de polystyrène<sup>7,8</sup>, nous avons utilisé ce type de support de préférence au gel de silice. Plus précisément nous avons employé deux séries de colonnes, telles que la taille des pores du gel couvre la distribution des tailles des molécules en solution. La première série était constituée de sept colonnes remplies de Styragel de porosité comprise entre 1000 Å et 60 Å. Le deuxième jeu de colonnes

\* Présente adresse: Compagnie Fibril Française, Route de Fouquières, 62440 Harnes, France.

était formé de quatre colonnes de  $\mu$ Styragel de porosités allant de 1000 Å à 60 Å. Le solvant d'éluion était le THF (le débit étant de 1 ml/min).

Nous avons utilisé un chromatographe Waters 200 muni d'un système à détection multiple comprenant, outre le réfractomètre différentiel, un spectrophotomètre UV, un viscosimètre automatique de type Ubbelohde et un photodiffusomètre. Ce dernier détecteur dérivé de l'appareil de diffusion de la lumière Fica-42000 muni d'un laser à gaz hélium-néon (633 nm) a été adapté par Gallot et Strazielle<sup>9</sup> à la sortie du chromatographe Waters 200. Pour cela, nous avons employé une cellule à écoulement qui permet la détection en continu de l'intensité de la lumière diffusée sous un angle de 90°.

Les masses moléculaires moyennes en poids des fractions ont également été mesurées indépendamment à l'aide d'un appareil de diffusion de la lumière Fica-42000 ( $\lambda = 633$  nm) en utilisant comme solvant le THF.

#### RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les chromatogrammes de la résine W enregistrés avec les séries de colonnes No. 1 et No. 2 sont représentés sur les Figs. 1 et 2. On constate que la résine W est fortement polydisperse, mais que la série No. 2 garnie de  $\mu$ Styragel est nettement plus performante en ce qui concerne le pouvoir de séparation. Cependant l'utilisation de

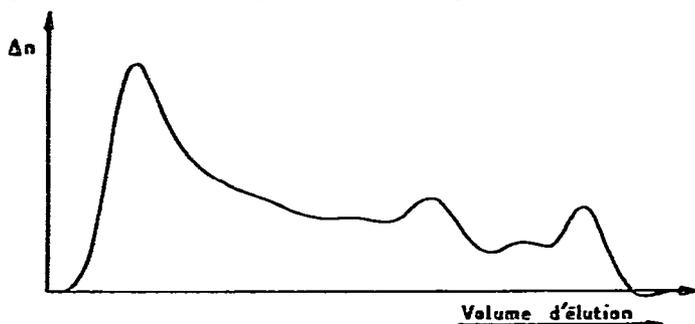


Fig. 1. Chromatogramme de la résine W, obtenu avec une série de sept colonnes de Styragel de porosités respectives 1000, 500 (deux colonnes), 200, 100 et 60 Å (deux colonnes).  $\Delta n$  est la différence d'indice de réfraction entre la solution et le solvant.

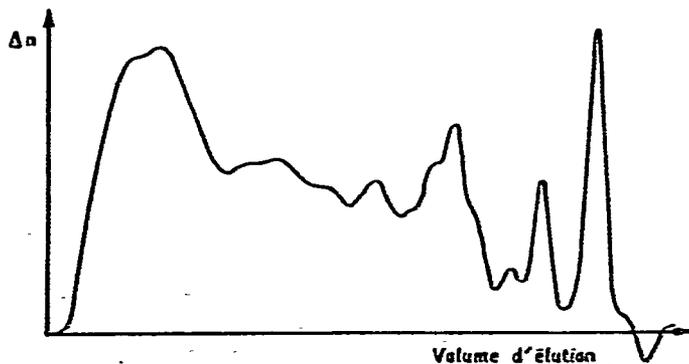


Fig. 2. Chromatogramme de la résine W, obtenu avec une série de quatre colonnes de  $\mu$ Styragel de porosités respectives 1000, 500 et 60 Å (deux colonnes).

colonnes remplies de  $\mu$ Styragel ne permet d'injecter que des petits volumes de solution; en conséquence, la quantité de polymère introduite étant très faible, les différences de temps d'écoulement entre la solution et le solvant mesurées par le viscosimètre automatique sont très faibles et rendent peu précise la détermination de la viscosité intrinsèque. Or la connaissance de ce paramètre est indispensable pour le calcul des masses moléculaires moyennes à partir de l'étalonnage universel. Pour cette raison, nous avons employé exclusivement la série de colonnes No. 1. La Fig. 3 rassemble les chromatogrammes de la résine W et de ses fractions, à partir desquels nous avons calculé les valeurs des viscosités intrinsèques, des masses moléculaires en poids et en nombre et de l'indice de polydispersité. L'observation des chromatogrammes montre que les sept premières fractions présentent une distribution des masses moléculaires nettement plus étroite que celle de la résine de départ. Cependant les chromatogrammes correspondants sont fortement asymétriques vers les plus faibles masses moléculaires ce qui indique qu'il y a présence de molécules de très faibles masses moléculaires dans chacune de ces fractions.

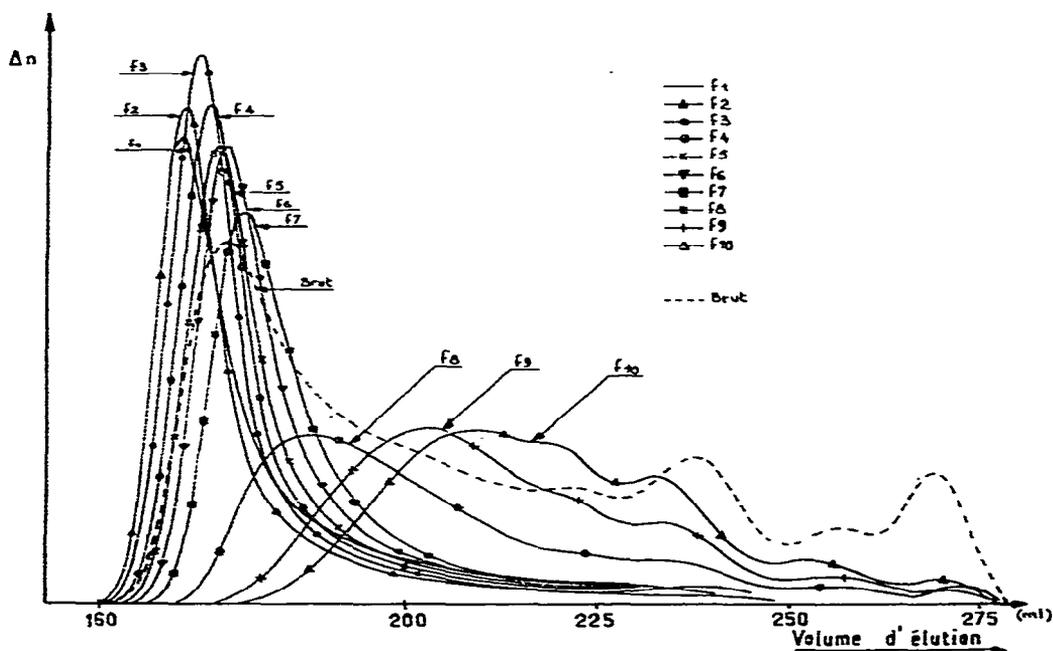


Fig. 3. Chromatogrammes de la résine W et de ses fractions.

Si l'on considère maintenant les valeurs des paramètres moléculaires donnés dans le Tableau I, on observe que si la viscosité intrinsèque diminue progressivement avec le numéro d'ordre des fractions, il n'en est pas de même pour les masses moléculaires moyennes.

Il nous a donc paru nécessaire de vérifier par diffusion de la lumière (DDL) les masses moléculaires moyennes en poids fournies par GPC. Les résultats obtenus par DDL (Tableau I) sont ordonnés de façon logique, mais sont très différents des précédents pour les premières fractions, et deviennent progressivement plus voisins pour les dernières fractions.

TABLEAU I

VISCOSITÉ INTRINSÈQUE ET MASSES MOLÉCULAIRES MOYENNES EN POIDS ( $M_p$ ) ET EN NOMBRE ( $M_n$ ) DES RÉSINES

Échantillon	$[\eta]_{(ml/g)}_{GPC}$	$M_{p,GPC}$	$M_{n,GPC}$	$M_p/M_n$	$M_{p,DDL}$
Brut	4.1	940	100	9.4	7900
F-1	7.3	1800	780	2.3	111000
F-2	7.9	2000	1350	1.5	56000
F-3	6.1	2500	1800	1.4	30400
F-4	6.2	1900	1400	1.4	19400
F-5	4.9	2400	1300	1.8	9900
F-6	4.5	2400	1600	1.5	7500
F-7	4.3	1100	600	1.8	4500
F-8	4.2	1000	190	5.3	1600
F-9	3.5	700	190	3.7	800
F-10	2.9	500	230	2.2	800

Ces résultats étonnants en ce qui concerne les premières fractions nous ont conduit à ajouter au détecteur réfractométrique classique un détecteur de diffusion de la lumière, afin d'examiner si les chromatogrammes obtenus à l'aide de ces deux types de détecteurs sont identiques. La Fig. 4 représente les chromatogrammes de la fraction F-7 enregistrés au moyen du réfractomètre et du photodiffusomètre respectivement. On voit que les deux courbes de réponse sont différentes dans le domaine des plus faibles volumes d'élution, c'est-à-dire des plus grandes masses moléculaires. Le détecteur DDL permet en effet de mettre en évidence la présence en très faible concentration de composés de très grandes masses, indécélables par le réfractomètre différentiel, ce qui explique les valeurs plus faibles des masses moléculaires calculées à partir de la réponse réfractométrique. Le détecteur DDL s'avère donc plus performant (sa sensibilité est plus élevée) que le détecteur réfractométrique, ce qui s'explique

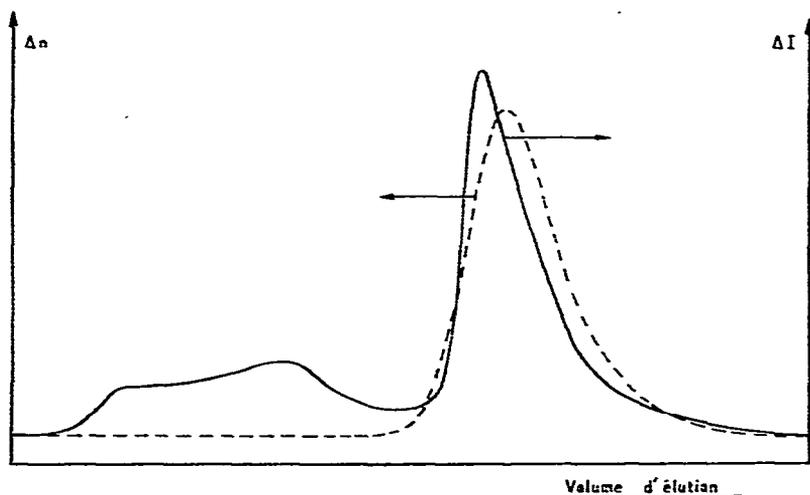


Fig. 4. Chromatogrammes de la fraction F-7 obtenus au moyen du réfractomètre différentiel ( $\Delta n = fV_e$ ) et du photodiffusomètre ( $\Delta I = fV_e$ ).  $\Delta I$  est la différence d'intensité diffusée entre la solution et le solvant.  $V_e$  est le volume d'élution.

de la façon suivante: la réponse du photodiffusomètre est proportionnelle au produit de la concentration en polymère par la masse moléculaire ( $c \times M$ ), tandis que celles du réfractomètre différentiel n'est proportionnelle, qu'à la seule concentration en polymère ( $c$ ).

Nous avons voulu vérifier que les valeurs élevées des masses moléculaires des premières fractions mesurées dans le THF, étaient bien dues à la présence en très faible quantité d'espèces de très hauts poids moléculaires et non pas à la présence d'agrégats formés par l'association d'un certain nombre de molécules. Pour cette raison, nous avons effectué des mesures de diffusion de la lumière dans plusieurs bons solvants des résines, comme l'acétone et le méthanol. Nous avons obtenu des valeurs analogues à celles mesurées dans le THF, ce qui confirme l'existence de composés de très grande masse plutôt que d'agrégats.

#### REMERCIEMENT

Ce travail a bénéficié d'une subvention de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, contrat No. 77-7-1-159.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 Z. Grubisic, P. Rempp et H. Benoit, *J. Polym. Sci.*, B5 (1967) 753.
- 2 Z. Gallot, *Chromatogr. Sci.*, 13 (1980) 113
- 3 Z. Grubisic-Gallot, M. Picot, Ph. Gramain et H. Benoit, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16 (1972) 2931.
- 4 L. Marais, Z. Gallot et H. Benoit, *Analysis*, 4 (1976) 443.
- 5 P. Laurent, *Thèse*, Université de Nancy, Nancy, 1979.
- 6 P. Laurent et Y. Tremond, *Holzforschung*, 35 (1981) 27.
- 7 M. Duval, B. Bloch et S. Kohn, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16 (1972) 1585.
- 8 E. R. Wagner et R. J. Greff, *J. Polym. Sci.*, 9 (1971) 2193.
- 9 Z. Gallot et C. Strazielle, en préparation.