

# DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE LA RELATION DE MARK-HOUWINK ET DES CARACTÉRISTIQUES D'UN POLYMÈRE À PARTIR D'UN ÉCHANTILLON POLYMOLECULAIRE—I

## MÉTHODE EXPÉRIMENTALE, ÉTALONNAGE ET EXPLOITATION DES RÉSULTATS APPLICATION AU POLYSTYRÈNE

J. M. PEUREUX et P. LOCHON

Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, CNRS E.R.A. No. 23, ENSIC-INPL,  
1, rue Grandville-54042, Nancy Cedex, France

(Reçu le 7 décembre 1982)

**Résumé**—On décrit une méthode permettant d'obtenir la valeur des paramètres caractéristiques d'un polymère à partir d'un échantillon polymoléculaire. L'exploitation statistique des mesures de viscosité effectuées sur des parties aliquantes suffisamment petites d'une vague d'élution GPC permet d'affecter à chacune d'elles une masse moyenne en nombre. Par traitement numérique, il est ensuite possible de calculer les constantes de Mark-Houwink,  $\bar{M}_n$  et  $\bar{M}_w$ , la fonction  $f(M)$  et d'estimer, à l'aide d'un modèle hydrodynamique, les dimensions géométriques non perturbées. La méthode est expérimentée sur des échantillons de polystyrène et dans des conditions permettant la mise en solution de nombreux polymères: tétrachloroéthane (TCE) à 50° et *N*-méthylpyrrolidone (NMP) à 85°.

### INTRODUCTION

Certains polymères nouveaux comme les thermostables [1] ne sont solubles que dans un petit nombre de solvants rarement utilisés en chromatographie par perméation de gel [tétrachloroéthane (TCE), *N*-méthylpyrrolidone (NMP)].

De plus, ces polymères résistent au fractionnement utilisant les techniques habituelles, en raison de leur tendance à former des agrégats: ils contiennent des unités polaires à l'origine d'interactions avec leurs solvants ou avec les unités proches dans la chaîne polymère.

A cause de ce phénomène, la recherche d'une loi d'évolution de la viscosité intrinsèque,  $[\eta]$ , en fonction de la masse molaire  $M$ , de type Mark-Houwink  $[\eta] = KM^z$  nécessite une technique plus élaborée, couplant la détermination de la masse moléculaire et la mesure correspondante de  $[\eta]$  à de très faibles concentrations.

Pour cela, deux types de méthodes se présentent: (a) Celles fondées sur une mesure globale de  $[\eta]$  pour deux échantillons polymoléculaires différents du polymère [2]. (b) Celles fondées sur l'analyse d'un échantillon polymoléculaire: on recherche la valeur de  $[\eta]_i$  à affecter à la molécule  $M_i$ .

Les mesures de  $[\eta]$  peuvent être faites:

—En continu [3] par capteur. Le signal recueilli peut être traité sur ordinateur avec conjointement le signal réfractométrique obtenu en sortie de colonne: l'ensemble peut être automatisé.

—En discontinu [4, 5] en utilisant un viscosimètre à capillaire et en mesurant le temps d'écoulement d'un

volume connu d'éluat délivré par un siphon: la viscosité intrinsèque est calculée en assimilant la viscosité spécifique  $(\eta - \eta_0)/\eta_0$  à la variation relative du temps d'écoulement  $(t - t_0)/t_0$  des volumes discrets successifs. Le signal réfractométrique, comme dans le cas précédent, permet une estimation de la concentration correspondante en polymère, nécessaire pour le calcul de  $[\eta]$ .

—Enfin, on rencontre des mesures couplant la détermination directe de  $M$ , par diffusion de lumière, à la chromatographie par perméation de gel (GPC) [6]: cette technique est difficilement utilisable avec des composés fortement polaires.

L'étude entreprise constitue une amélioration de la méthode couplant la mesure de viscosité et la mesure de concentration par réfractométrie différentielle, d'échantillons discrets en sortie de colonne GPC: le dispositif mis au point peut fonctionner à une température suffisamment élevée pour utiliser des solvants trop visqueux à température ambiante.

Cette première partie a pour but d'établir les relations sur lesquelles est fondée l'exploitation des chromatogrammes, de décrire l'ensemble du matériel mis au point, son comportement en présence de solvants relativement visqueux tels que le tétrachloroéthane (TCE) et la *N*-méthylpyrrolidone (NMP), et l'étalonnage de l'ensemble à partir d'échantillons de polystyrène.

### PARTIE THÉORIQUE

La méthode proposée repose sur les 4 hypothèses suivantes généralement vérifiées:

Pour une chromatographie d'exclusion idéale, le logarithme de la quantité  $([\eta]M)$  est une fonction linéaire du volume d'élution  $V$  [7]:

$$\ln([\eta]M) = A_0V + B_0 \quad (1)$$

En postulant la linéarité du phénomène en fonction de la concentration, on doit obtenir un pic d'élution symétrique. Les volumes morts dans la colonne sont supposés négligeables.

La réponse du réfractomètre différentiel qui suit la colonne est proportionnelle à la concentration massique en polymère: la courbe enregistrée de la variation d'indice optique,  $[Y(V)]$ , par rapport au solvant est une fonction gaussienne du volume d'élution.

$$Y(V) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(V - V_s)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2)$$

$V$  = volume d'élution;

$V_s$  = étant le volume d'élution correspondant au sommet du pic d'élution;

$\sigma$  = l'écart-type, mesurable sur la courbe.

La quantité de polymère dans la tranche de volume d'élution  $dV$ , soit  $Y(V) \cdot dV$  est en correspondance avec le nombre de molécules distribuées dans la tranche de masse  $dM$  associée à  $dV$ , soit  $f(M) \cdot dM$  où  $f(M)$  est la fonction de distribution différentielle en masse pour le polymère.

$$-Y(V) \cdot dV = f(M) \cdot dM \quad (3)$$

Nous supposons exister pour le polymère étudié une loi viscosimétrique du type Mark-Houwink dont nous recherchons les constantes  $K$  et  $\alpha$ .

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (4)$$

#### Etalonnage

En affectant l'indice  $s$  aux valeurs correspondant au sommet du pic d'élution ( $M_s$  = masse de la molécule éluee au volume  $V_s$ ) et en posant:

$$\sigma_0 = \frac{-A_0\sigma}{(1+\alpha)} \quad (5)$$

on déduit des relations (1-4):

$$f(M) = \frac{1+\alpha}{-A_0} \cdot \frac{Y(v)}{M} \quad (6)$$

$$f(M) = \frac{1}{M\sigma_0\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(\ln \frac{M}{M_s}\right)^2}{2\sigma_0^2}\right] \quad (7)$$

Cette distribution de type Weslau permet le calcul des masses moyennes en poids,  $\bar{M}_p$  et en nombre,  $\bar{M}_n$  définies respectivement par:

$$\bar{M}_p = \int_0^\infty M \cdot f(M) \cdot dM \quad (8)$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\int_0^\infty \frac{f(M)}{M} \cdot dM} \quad (9)$$

soit, après changement de variable et intégration:

$$\frac{-A_0\sigma}{(1+\alpha)\sqrt{2}} = \epsilon \quad (10)$$

$$M_p = M_s \exp\left[\frac{A_0^2\sigma^2}{2(1+\alpha)^2}\right] \quad (11)$$

$$M_p = M_s \exp\left[\frac{-A_0^2\sigma^2}{2(1+\alpha)^2}\right] \quad (12)$$

l'indice de polymolécularité est alors:

$$I_p = \frac{M_p}{M_n} = \exp\left[\frac{A_0^2\sigma^2}{(1+\alpha)^2}\right] \quad (13)$$

La courbe  $\ln M = f(V)$  est une portion de droite d'équation:

$$\ln \frac{M}{M_s} = \frac{A_0}{(1+\alpha)} (V - V_s) \quad (14)$$

Dans ces relations  $A_0$ , qui est la pente de la droite d'étalonnage universel de la colonne, est une constante caractéristique du dispositif chromatographique dans la mesure où les conditions expérimentales: nature du solvant, non évolution du gel, température, débit, restent fixes.  $\alpha$  est l'exposant de la loi de Mark-Houwink relatif au couple polymère-solvant utilisé, dont on sait que sa valeur évolue peu.

$$0,5 \leq \alpha < 1$$

$\sigma$  est l'écart type du pic gaussien réfractométrique. La chromatographie étant supposée idéale, 68% de la masse de polymère injectée est éluee dans le domaine  $[V_s \pm \sigma]$ , et 90% dans le domaine  $[V_s \pm 1,64\sigma]$ . Ceci signifie que, partant d'un polymère pratiquement isomoléculaire ( $\sigma$  petit) et en effectuant le prélèvement de l'éluat autour de  $V_s$ , sur le volume équivalent à  $[V_s \pm \sigma]$ , les grandeurs qui pourront être déterminées à partir de cet échantillon (viscosité, dimensions...) seront caractéristiques de la masse molaire du polymère, éluee au volume  $V_s$ .

#### Conséquences pratiques

(a) Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage universel de la colonne. (x) Il est nécessaire de disposer d'échantillons de polymères connus aussi isomoléculaires que possible (étalons,  $\bar{M}_p$ ,  $I_p$ ,  $[\eta]$ ). (β) Cette condition étant satisfaite, la masse au sommet du pic d'élution peut être calculée: (relations 11 et 13) et  $[\eta]$  étant mesurée sur l'étalon peut, avec une faible erreur, être affectée à  $\bar{M}_s$ . (γ) Le chromatogramme donnant  $V_s$ , la courbe d'étalonnage peut être construite par points.

(b) Pour l'établissement d'une relation de type Mark-Houwink pour un polymère étudié dans le solvant d'élution. En prélevant périodiquement des tranches d'éluat de largeur suffisamment faible au niveau du pic d'élution, on dispose d'une suite d'échantillons suffisamment isomoléculaires pour que l'on puisse affecter les grandeurs mesurables sur un échantillon, ou déductibles de la courbe d'étalonnage universel (telles que: quantité de polymère,  $[\eta]$ ,  $M$ ) à la masse molaire éluee au centre de la tranche correspondante.

On obtient ainsi une suite de couples de valeur  $([\eta], V)$  qui peut être exploitée statistiquement, et

conduire, en conformité avec l'équation (14) à la relation:

$$\ln M = aV + b \quad (15)$$

Les valeurs numériques des constantes présentes dans les relations (1) et (15) permettent le calcul des constantes K et  $\alpha$  pour le polymère étudié.

$$\alpha = \frac{A_0 - a}{a} \text{ et } \ln K = \frac{aB_0 - bA_0}{a} = B_0 - b(\alpha + 1)$$

Nous montrerons en (e) que plus rigoureusement, c'est pratiquement la masse moyenne en nombre  $M_{n,i}$  du polymère presque isomoléculaire élué dans la  $i$ ème tranche qui est ainsi déterminée, et qu'il est possible, dans la mesure où une loi du type Mark-Houwink est établie, de retrouver une masse réelle à affecter aux tranches successives pour calculer les grandeurs globales caractérisant un échantillon fortement polymoléculaire. L'incidence de cette observation sur l'établissement de la loi de Mark-Houwink pour le polymère est mineure dans la mesure où les conditions de son obtention sont précisées, à savoir: l'utilisation de la masse moyenne en nombre  $M_{n,i}$  d'une suite de tranches,  $i$ , presque isomoléculaires.

(c) *Pour la détermination des caractéristiques de la macromolécule en solution et de la fonction de distribution du polymère.* Dans la mesure où solvant et polymère ne sont pas trop polaires, à partir des valeurs correspondantes de  $[\eta]$  et  $M$ , il est possible de remonter aux dimensions géométriques non perturbées: par exemple: par le procédé graphique préconisé par Kurata et Stockmayer [8] ou en utilisant l'équation de Stockmayer et Fixman [8] mise sous la forme:

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = K + K'M^{1/2} \quad (16)$$

L'extrapolation linéaire, plus rapide ici, donne K comme dans la méthode précédente. Les valeurs numériques obtenues par les deux méthodes concordent.

(d) *Pour la détermination des caractéristiques globales d'un échantillon de polymère polymoléculaire.* L'indice de viscosité global  $[\eta]_g$  de l'échantillon est calculable par sommation des viscosités des fractions.

$$[\eta]_g = \frac{\sum A_i [\eta]_i}{\sum A_i}$$

—De même les masses molaires moyennes.

$$\text{en poids } M_p = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum A_i M_i}{\sum A_i}$$

$$\text{en nombre } M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum A_i}{\sum \frac{A_i}{M_i}}$$

$$\begin{aligned} \text{viscosimétrique } M_v &= \left( \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha} \\ &= \left( \frac{\sum A_i M_i^\alpha}{\sum A_i} \right)^{1/\alpha} \end{aligned}$$

et l'indice de polymolécularité

$$I_p = \frac{M_p}{M_n}$$

(e) *Conséquences théoriques de la méthode de découpage en tranches du pic d'élution.* Comme il a été mentionné précédemment, la masse moléculaire calculée pour la  $i$ ème tranche en divisant la valeur de  $([\eta]M)_i$  au volume  $(V_{i-1} + V_i)/2$  sur la droite d'étalonnage de la colonne par la viscosité  $[\eta]_i$  mesurée sur cette  $i$ ème tranche est pratiquement la masse moyenne en nombre:  $M_{n,i}$  du polymère élué dans cette tranche.

En effet, en désignant par  $V_{im}$  le volume médian de la  $i$ ème tranche, la masse affectée à partir de la droite d'étalonnage est  $M_i$  telle que  $[\eta]_i M_i = \exp[A_0 V_{im} + B_0]$ .

En postulant que la colonne est parfaite, c'est-à-dire qu'elle n'introduit pas de dispersion, on peut imaginer que l'on découpe cette  $i$ ème tranche éluée entre les repères  $V_{i-1}$  et  $V_i$ , en volumes  $dV_j$  suffisamment petits pour parvenir à des échantillons isomoléculaires de masse  $M_j$ , d'indice de viscosité  $[\eta]_j$  élués aux volumes  $V_j$  ( $V_{i-1} < V_j \leq V_i$ ) auxquels correspondent les aires élémentaires  $A_{i,j}$  sous le pic d'élution, et on a:

$$[\eta]_i = \frac{\sum_j A_{i,j} \cdot [\eta]_j}{\sum_j A_{i,j}}$$

$$[\eta]_j = \frac{\exp[A_0 V_j + B_0]}{M_j}$$

et

$$M_i = \frac{\exp[A_0 V_{im} + B_0]}{\frac{1}{\sum_j A_{i,j}} \cdot \frac{\sum_j A_{i,j} \exp[A_0 V_j + B_0]}{M_j}}$$

Mais  $V_j$  est très voisin de  $V_{im}$  dont il ne diffère que de quelques volumes élémentaires  $dV_j$  en plus ou en moins à l'intérieur du domaine  $[V_{i-1}, V_i]$ . On peut confondre  $V_j$  et  $V_{im}$ , ce qui revient à admettre comme quasiment constant le produit  $([\eta]M)$  sur le petit domaine de variation de  $V_j$ . On a alors:

$$M_i \approx \frac{\sum A_{i,j}}{\sum \frac{A_{i,j}}{M_j}} = M_{n,i}$$

Ainsi la masse que l'on détermine à partir de la mesure de viscosité de la  $i$ ème tranche et de la courbe d'étalonnage utilisée au volume médian de la tranche peut être confondue avec la masse moyenne en nombre de la fraction de polymère éluée dans cette tranche. Il est alors nécessaire d'évaluer la masse à affecter réellement à la  $i$ ème tranche pour retrouver les grandeurs caractérisant l'échantillon polymoléculaire étudié: La relation (1) et la loi de Mark-Houwink (4) permettent d'écrire

$$\Delta V = \frac{-(\alpha + 1)}{A_0} \cdot \frac{1}{M_{(v)}} \cdot \Delta M$$

A des tranches de volume constant  $\Delta V_i$  correspondent

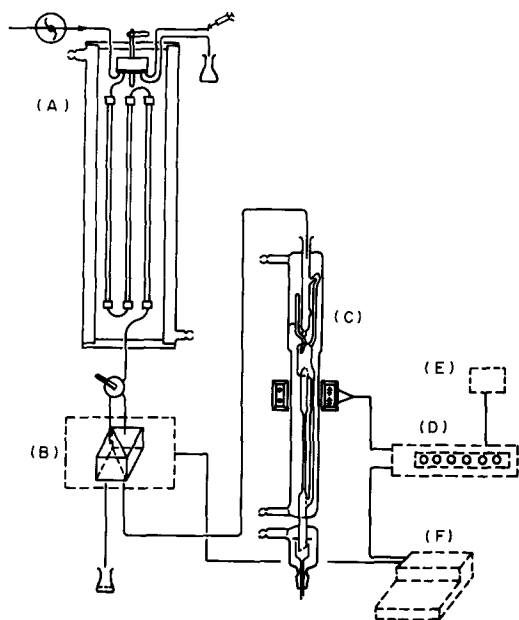


Fig. 1. Schéma de l'ensemble GPC (la régulation en température par fluide circulant n'est pas représentée). (A) dispositif d'injection et colonnes; (B) réfractomètre; (C) viscosimètre; (D) chronométrie; (E) imprimante; (F) enregistreur (signal réfractométrique).

des tranches dans l'échelle des masses  $\Delta M_i$  de largeur variable avec  $V_i$ , c'est-à-dire avec la position de la tranche considérée à l'intérieur du pic d'élution.

$$\Delta M_i = \frac{(-A_0) \cdot M_{(v)} \cdot \Delta V_i}{\alpha + 1}$$

$$\Delta M_i = \frac{(-A_0)}{\alpha + 1} \int_{V_{i-1}}^{V_i} M \cdot dV$$

$$= \frac{(-A_0)}{\alpha + 1} \int_{V_{i-1}}^{V_i} \exp(aV + b) dV$$

$$\Delta M_i = \frac{(-A_0)}{\alpha + 1} \cdot \frac{1}{a} [\exp(aV + b)]_{V_{i-1}}^{V_i}$$

soit en effectuant un développement limité au 1<sup>er</sup> ordre.

$$\Delta M_i = \frac{(-A_0)}{\alpha + 1} \cdot \frac{1}{a} \cdot M_{i-1} \cdot \Delta V_i$$

$M_{i-1}$  étant la masse molaire affectée au siphon ( $i - 1$ ) qui précède. On a alors pour le calcul de la masse moyenne:

$$M_n = \frac{1}{\sum \frac{f(M_i) \cdot \Delta M_i}{M_i}}$$

$$= \frac{1}{\sum \frac{M_i \cdot f(M_i)}{M_i^2} \cdot \frac{(-A_0)}{\alpha + 1} \cdot M_{i-1} \cdot \Delta V}$$

soit

$$M_n = \frac{1}{\sum \frac{M_{i-1}}{M_i^2} \cdot Y_{(v)} \cdot \Delta V}$$

$$= \frac{\sum A_i}{\sum A_i \cdot \frac{M_{i-1}}{M_i^2}} = \frac{\sum C_i}{\sum C_i \cdot \frac{M_{i-1}}{M_i^2}}$$

relation encore valable pour la tranche  $i$  pour laquelle on a:

$$1 = \frac{\sum C_i}{\sum C_i \cdot M_{n,i} \cdot \frac{M_{i-1}}{M_i^2}}$$

relation satisfaite si:

$$M_{n,i} \cdot M_{i-1} = M_i^2.$$

On obtient ainsi une relation de récurrence permettant l'évaluation de la masse  $M_i$  à affecter à la  $i$ ème tranche pour le calcul des grandeurs moyennes. Le processus est initialisé en confondant  $M_{i-1}$  et  $M_{n,i-1}$  pour la tranche qui précède le pic d'élution.

#### MATERIELS

*\*Colonne de chromatographie par perméation de gel (GPC)*

L'élément actif de la séparation des molécules en fonction de la masse moléculaire est constitué par un ensemble de trois colonnes mises bout à bout; de diamètre 7,7 mm et de longueur 30 cm chacune, précédées d'un filtre avec pores de  $3 \mu$ , ces trois colonnes sont remplies de "PL gel", particules de polystyrène divinylbenzène de diamètre  $10 \mu$ , dont la dimension des pores est successivement  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5 \text{ \AA}$ .

Précédée d'un filtre fritté (pores de  $3 \mu$ ), une vanne 6 voies, avec boucle de  $20 \mu\text{l}$  est placée en tête de colonne. L'ensemble est logé dans une enceinte à double paroi thermostatée par circulation d'un fluide. Une pompe "Minipump DMR" équipée de deux têtes doseuses à débit réglable, propulse le solvant: débit de l'ordre de 0,4 à 0,8 ml/min.

Le remplissage de la boucle est fait par seringue. L'injection est faite en synchronisme avec un signal délivré par le viscosimètre lors du siphonnage de l'éluat. L'éluat en sortie de colonne est dirigé sur le réfractomètre différentiel KNAUER 5100, thermostaté, et le signal réfractométrique est enregistré sur un appareil SEFRAM-SERVOTRACE. Après passage dans le réfractomètre, l'éluat s'écoule par une conduite fine de volume connu, vers le viscosimètre.

*\*Viscosimétrie*

La Fig. 1 donne une vue d'ensemble du dispositif viscosimétrique. Le viscosimètre réalisé en verre au laboratoire\* est constitué d'un tube capillaire de diamètre 0,4 mm, de longueur 100 mm surmonté d'une partie cylindrique comportant un renflement en son milieu: c'est à ce niveau qu'est déterminé par un dispositif de visée optique, le volume de liquide dont le temps d'écoulement est mesuré.

\* Assistance technique verrerie: Monsieur Delaveau.

Un siphon l'alimente en délivrant périodiquement un volume  $V_0 \approx 0,9$  ml qui s'écoule sur un dispositif à trop plein éliminant les premières et dernières gouttes. Le volume  $V_0$  varie légèrement avec la nature du solvant (tension superficielle différente) et la température, mais reste constant pour des conditions d'utilisation fixes:  $V_0$  est déterminé par jaugeage du volume écoulé; l'ensemble est placé sous double enveloppe et thermostaté.

Lorsque le siphon alimente le viscosimètre, les positions A et B successivement occupées par le ménisque supérieur du liquide en écoulement sont visées par le dispositif optique provenant d'un appareil "Viscomatic 5200 FICA" dont on utilise en outre le sous-ensemble de chronométrage et le décodeur pour la commande de l'imprimante OLYMPIA inscrivant le temps d'écoulement.

Les temps d'écoulement mesurés sur le solvant sont reproductibles à quelques millièmes de seconde près. La viscosité intrinsèque  $[\eta]_i$  de la tranche d'éluat de numéro  $i$  est calculée en faisant l'approximation:

$$[\eta]_i \approx \frac{t_i - t_0}{t_0 C_i}$$

avec:

$t_0$  = temps d'écoulement relatif au solvant,

$t_i$  = temps d'écoulement relatif à la tranche d'éluat étudiée, tranche pour laquelle la concentration  $C_i$  en polymère est déterminée à partir de la relation:

$$C_i = \frac{m}{V_0} \cdot \frac{A_i}{\sum A_i}$$

$A_i$  est l'aire de la tranche  $i$  sur la courbe d'enregistrement réfractométrique et  $m$  est la masse de polymère injecté ( $m$  = concentration en polymère de la solution injectée  $\times$  volume de la boucle d'injection).  $V_0$  est le volume délivré par le siphon à la température de l'expérience. Les valeurs maximales rencontrées pour  $C_i$  restent habituellement inférieures à  $1 \cdot 10^{-4}$  g/ml: elles dépendent entre autres grandeurs de la polymolécularité du polymère injecté.

#### \*Mode opératoire

Le régime permanent de température et de débit étant établi, la boucle d'injection permet l'introduction de  $20 \mu\text{l}$  de la solution de polymère étudié de concentration  $C_0$ . L'injection est faite en synchronisme avec le signal numéroté zéro, et délivré par le viscosimètre lors de l'écoulement du contenu du siphon.

Cette impulsion signal sert d'origine au repérage du volume d'éluat, repérage effectué à partir des impulsions accompagnant les écoulements successifs et qui sont visualisées sur la courbe d'enregistrement du signal réfractométrique (Fig. 2).

Ainsi sur cette courbe, au niveau du pic d'éluat, la portion du tracé comprise entre le signal  $(i-1)$  et le signal  $i$  (tranche  $i$  d'aire  $A_i$ ) représente la concentration en polymère dans la tranche d'éluat qui s'écoule dans le viscosimètre lors du siphonnage numéro  $i$  et dont on enregistre le temps d'écoulement  $t_i$ .

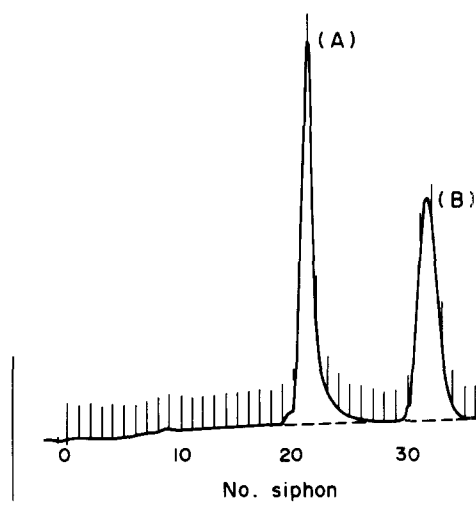


Fig. 2. Enregistrement réfractométrique: Solvant NMP (85°). Etalons polystyrène: (A)  $M_p = 200.000$ ; (B)  $M_p = 2100$ .

Dans les calculs qui suivent, la concentration  $C_i$ , déduite de la mesure de l'aire  $A_i$ , et le temps d'écoulement  $t_i$  servent au calcul de l'indice de viscosité  $[\eta]$  du polymère de masse  $M$  qui est élué au volume  $V = (i - 0,5) \cdot V_0$  médian pour la tranche.

#### ETALONNAGE DE LA COLONNE GPC

##### \*Droite d'étalonnage

L'objectif étant la détermination des caractéristiques de polymères nouveaux pour lesquels nous ne disposons pas de références, la méthode de l'étalonnage universel s'est imposée.

Comme l'a proposé Benoit [7], le volume d'éluat  $V$  d'un polymère de masse  $M$  dépend de son volume hydrodynamique représenté par la quantité  $([\eta] \cdot M)$ . Pour un choix judicieux des caractéristiques des colonnes, la courbe  $\ln([\eta] \cdot M) = f(V)$  est linéaire dans le domaine d'utilisation de la colonne:

$$\ln([\eta]M) = +A_0V + B_0$$

Les constantes  $A_0$  et  $B_0$  dépendent des conditions chromatographiques qui seront maintenues identiques, mais sont indépendantes de la composition chimique des polymères injectés. Pour étalonner la colonne, nous avons utilisé une suite d'échantillons de polystyrène aussi isomoléculaires que possible: (standards élaborés par Pressure Chemical Company), dont les caractéristiques annoncées par le fournisseur sont résumées dans le Tableau 1.

Nous avons tout d'abord déterminé le domaine de réponse linéaire de la colonne en portant  $\ln M_{ps} = f(V)$ , le solvant étant le tétrachloréthane (TCE) à 50°, puis la *N*-méthylpyrrolidone (NMP) à 85° (Fig. 3) en prenant pour masse de l'étalon, la masse  $M_s$  au sommet du pic d'éluat, calculée à partir de  $M_p$  et de  $I_p$ .

Pour  $3000 \leq M_{ps} \leq 1 \cdot 10^6$  la réponse est linéaire. La mesure de  $[\eta]$  pour les étalons a été effectuée dans le viscosimètre "Viscomatic 52000 FICA". Les résultats sont consignés dans le Tableau 1 et Fig. 4.

Tableau 1. Caractéristiques des étalons

Etalons polystyrène $M_p^*$	$I_p = M_p/M_n$ annoncé	$[\eta]$ ml/g mesurée	$V_s$ ml mesuré	$\sigma$ ml mesuré†	Solvant TCE à 50°					Solvant NMP à 85°				
					$\sigma p$ ml calculé à partir de $I_p$ annoncé	$[\eta]$ ml/g mesurée	$V_s$ ml mesuré	$\sigma$ ml mesuré‡	$\sigma p$ ml calculé à partir de $I_p$					
$2 \cdot 10^6$	1,20	456	14,77	0,612	0,83	385	14,70	0,74	0,88					
670.000	1,15	186	15,31	0,455	0,73	154	15,74	0,47	0,77					
498.000	1,20		15,84	0,49	0,83		16,12	0,43	0,88					
390.000	1,10	137	16,07	0,40	0,60	109	16,68	0,39	0,64					
200.000	1,06	77	17,50	0,35	0,47		18,09	0,34	0,50					
110.000	1,06	55	18,43	0,35	0,47	45,0	19,04	0,34	0,50					
37.000	1,06	24,5	20,83	0,39	0,47	20,6	21,57	0,47	0,50					
20.400	1,06	16,3	22,05	0,44	0,47	13,0	22,76	0,47	0,50					
10.000	$M_n = 9600$		23,41	0,58	0,39		24,21	0,66	0,41					
4000			25,20	0,58	0,60		26,14	0,72	0,64					
2100			26,16	0,60	0,60		27,15	0,76	0,64					
Toluène			32,02	0,44			33,67	0,47						

\* Fournisseurs.

† Mesures, solvant TCE (50°).

‡ Mesures, solvant NMP (85°).

La Fig. 5 représente la courbe d'étalonnage de la colonne  $\ln([\eta]M) = A_0V + B_0$  pour les solvants TCE (50°) et NMP (85°). La partie rectiligne est la droite de lissage obtenue à partir des valeurs affectées aux étalons.

#### \*Etude des caractéristiques des colonnes

Une mesure de l'efficacité de la colonne chromatographique est exprimée par le nombre de plateaux théoriques,  $N$ , de la colonne, ou encore par la hauteur de colonne équivalente à un plateau théorique (HEPT) et calculée par :

$$\text{HEPT} = \frac{L}{N}$$

Le pic d'élution d'un composé isomoléculaire peut être assimilé à une courbe de Gauss dont l'écart type  $\sigma$ , exprimé en unités de volume d'élution, est lié au nombre de plateaux théoriques  $N$  par  $\sigma^2 = V^2/N$ ,  $V$  étant le volume d'élution au centre du pic.

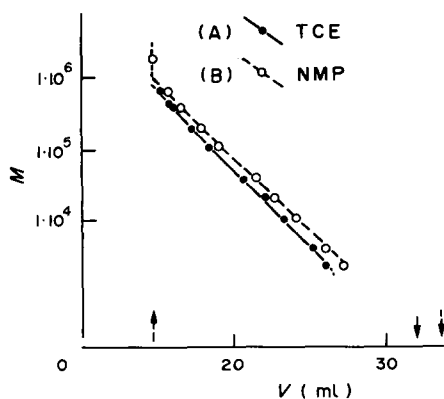


Fig. 3. Courbe  $M = f(V)_c$  (coordonnées semi-logarithmiques) pour les étalons de polystyrène. (A) solvant TCE (50°); (B) solvant NMP (85°).

Les propriétés géométriques de la courbe de Gauss permettent la mesure de  $\sigma$ : si  $h_s$  est la hauteur au sommet du pic d'élution, la largeur du pic d'élution à la cote  $0,606 h_s$  est de  $2\sigma$ . La mesure de  $\sigma$ , sur le tracé, permet le calcul de la variance  $\sigma^2$ , du nombre de plateaux théoriques  $N$  et de HEPT.

Dans la pratique, il est rare de disposer de composés étalons parfaitement isomoléculaires: la présence de polymères de masses voisines introduit une variance  $\sigma_p^2$  propre au polymère étalon qui s'additionne à la variance  $\sigma_c^2$  caractérisant la colonne et c'est la variance résultante  $\sigma^2 = \sigma_c^2 + \sigma_p^2$  [9] qui apparaît sur le pic d'élution.

En suivant le raisonnement introduit par Van

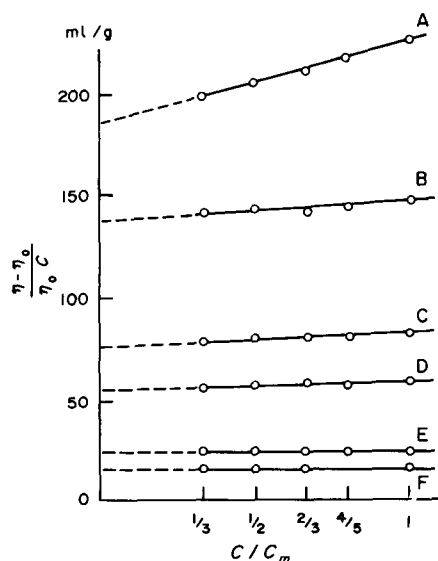


Fig. 4. Viscosité des étalons polystyrène; solvant TCE (50°). (A)  $M_p = 670.000$ ; (B)  $M_p = 390.000$ ; (C)  $M_p = 200.000$ ; (D)  $M_p = 110.000$ ; (E)  $M_p = 37.000$ ; (F)  $M_p = 20.400$ .

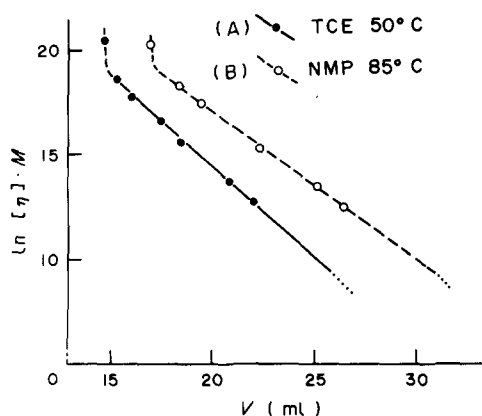


Fig. 5. Etalonnage universel de la colonne GPC: droites  $\ln[\eta] \cdot M = A_0 V + B_0$ . (A) solvant TCE (50°); (B) solvant NMP (85°).

Deemter [10]  $\sigma_c^2$  peut être décomposée en trois termes:

—Un premier terme, constant, est lié à la diffusion turbulente due aux hétérogénéités dans l'écoulement.

—Un second terme, en  $1/u$ , ( $u$  = vitesse de la phase mobile) traduit la dispersion du soluté par diffusion axiale: il dépend du diamètre des particules du remplissage et du coefficient de diffusion des molécules au sein du solvant; ce dernier est petit particulièrement pour un solvant relativement visqueux.

—Le troisième terme proportionnel à  $u$  représente la contribution dans  $\sigma^2$  d'une progression par étapes aléatoires des molécules polymères dans la phase mobile et dans la phase stationnaire.

Il est fonction du coefficient de diffusion,  $D_M$ , et dépend de la masse de la molécule éluée, donc du volume de rétention. En pratique, c'est ce troisième terme qui prédomine.

Pour notre étude, dans la partie théorique qui précède, nous avons montré que la variance due au polymère dans le signal réfractométrique  $\sigma_p^2$  était liée à la variance de la distribution moléculaire  $\sigma_0^2$  par des termes faisant intervenir les caractéristiques:

- de la colonne,  $[A_0]$ ,
- et du couple polymère-solvant ( $\alpha$ ).

$$\text{soit } \sigma_0^2 = \left[ \frac{[A_0] \sigma_p}{1 + \alpha} \right]^2$$

$$\text{avec } \sigma_0^2 = \ln I_p$$

La connaissance de  $I_p$ , dans le cadre des hypothèses faites permet ainsi le calcul de  $\sigma_p$  et réciproquement, pourvu que l'échantillon de polymère soit presque isomoléculaire.

Nous avons ainsi calculé  $\sigma_p$  pour les étalons, à partir des valeurs de  $I_p$  indiquées par le fournisseur et comparé ces résultats aux valeurs de  $\sigma$  mesurées, avec pour objectif d'en déduire  $\sigma_c$  ( $\sigma^2 = \sigma_p^2 + \sigma_c^2$ ). Les résultats consignés dans le Tableau 1 montrent:

— que la variance  $\sigma_c^2$  introduite par la colonne est très faible et non mesurable à partir des étalons dont nous disposons, sauf  $M_p = 10.000$ .

Cette qualité de la colonne agit dans un sens favorable pour la méthode que nous utilisons,  $\sigma_c$  restant petit devant le volume  $V_0$  d'éluat délivré par le siphon. Ainsi de façon pratique, comme  $V_0$  lui-même est petit, c'est un échantillon de polymère presque isomoléculaire qui pénètre dans le viscosimètre; la faible valeur de  $V_0$  correspond pratiquement à une tranche d'éluat d'écart type  $\sigma_p \approx V_0/2$ , soit compte tenu des valeurs numériques obtenues lors de l'étalonnage pour A et  $\alpha$  avec le polystyrène, à un échantillon de polymère recueilli tel que  $I_p < 1,06$  (valeur dépendant légèrement de la nature du polymère par l'exposant  $\alpha$ ). En se référant à l'étalon  $M_p = 10.000$ ,  $M_n = 9600$  l'ordre de grandeur du nombre de plateaux théoriques peut être estimé: La mesure faite sur la courbe réfractométrique fournit  $\sigma \approx 0,66$  ml et le calcul à partir de  $I_p = M_p/M_n$  fournit  $\sigma_c \approx 0,51$  ml et  $N = V_0^2 / \sigma_c^2 \approx 2500$  P./m soit  $\text{HEPT } 4 \cdot 10^{-4}$  m.

Le volume de perméation totale  $V_t$  a été jaugé en injectant du toluène dilué dans le solvant. ( $V_t \approx 32,02$  ml. Solvant TCE: 50°,  $V_t \approx 33,67$  ml. Solvant NMP: 85°) et le volume interstitiel  $V_i$  a été estimé à partir du volume d'élution de l'étalon de masse  $M_p = 2 \cdot 10^6$ : ( $V_i = 14,7$  ml). La courbe d'étalonnage (Fig. 5) révèle un comportement linéaire pour les masses comprises entre  $8 \cdot 10^5$  et 3000 (soit  $1,58 \cdot 10^8 > [\eta]M > 1 \cdot 10^4$ ) domaine d'utilisation de la colonne auquel correspond des volumes d'élution compris entre 15 ml et 26,6 ml, le solvant étant la NMP (85°).

#### CONTROLE ET CRITIQUE DE LA METHODE

L'étalonnage et la méthode ont été contrôlés en injectant des échantillons de polystyrène polymoléculaire commercialisés par ROTH-Chemische Fabrik-Karlsruhe, le solvant étant le TCE à 50° ou la NMP à 85°.

Ces échantillons ont une viscosité intrinsèque globale déterminée au viscosimètre automatique à la température de la chromatographie:—

- de 82,5 ml/g dans le TCE à 50°.
- de 69,4 ml/g dans la NMP à 85°.

Le calcul de l'indice de viscosité est effectué pour chaque tranche d'éluat sous le pic à partir des données chromatographiques enregistrées: aires des tranches  $A_i$  dans l'enregistrement réfractométrique (Fig. 6) et temps d'écoulement  $t_i$  correspondants.

Les résultats pour les fractions du pic d'élution correspondant aux concentrations les plus élevées à l'élution permettent un calcul statistique: tracé de la droite de régression  $\ln[\eta]M = f(V)$  et détermination de l'indice de viscosité  $[\eta]_i$  correspondant à chaque tranche de l'éluat. La courbe d'étalonnage de la colonne ( $\ln[\eta]M = A_0 V + B_0$ ) étant admise, une masse moléculaire  $M_i$  est alors calculée et affectée à chacune des tranches d'éluat sous le pic réfractométrique.

Les coefficients K et  $\alpha$  de la loi de Mark-Houwink, les grandeurs globales  $M_p$ ,  $M_n$ ,  $M_v$  et  $[\eta]_0$  caractéristiques de l'échantillon de polymère et les dimensions géométriques non perturbées du polymère dans le cadre de la théorie retenue (relation 16) sont alors obtenues par le programme de calculs approprié

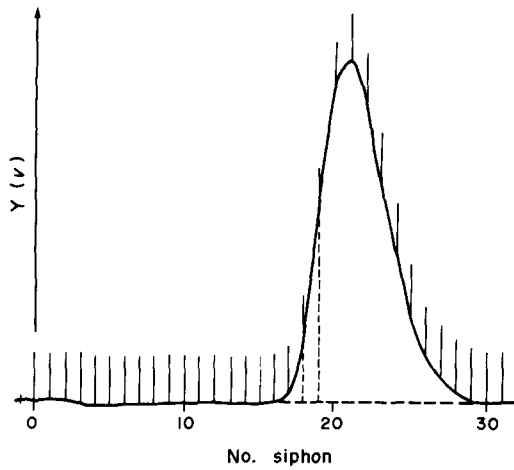


Fig. 6. Enregistrement réfractométrique: pic d'élu-tion d'un échantillon polymoléculaire de polystyrène: solvant NMP (85°).

traitant les valeurs des grandeurs  $[\eta]_i$ ,  $M_i$  et  $A_i$  considérées dans leur ensemble.

Si la reproductibilité de l'enregistrement réfractométrique est très bonne, la difficulté expérimentale réside dans la dispersion relative des temps d'écoulement des siphons successifs, tant pour le solvant pur que pour l'éluat.

Cette dispersion est essentiellement tributaire de la qualité de la thermostation de l'ensemble du dispositif expérimental; ceci implique un calorifugeage et une régulation renforcés.

Les concentrations en polymère dans l'éluat sont très faibles ( $C_i$  généralement inférieure à  $1 \cdot 10^{-4}$  g/ml) et l'erreur commise en confondant  $t - t_0/t_{0c}$  et  $[\eta]$  est négligeable.

Par contre, l'écart  $(t - t_0)$  étant petit, une erreur même très faible sur le temps d'écoulement du solvant a des conséquences non négligeables, c'est pourquoi il est préférable d'adopter un traitement

Tableau 2. Valeurs expérimentales

Siphon	Aire (%)	Concentration (g/ml)	Viscosité (ml/g)
17	1	0.8258-05	765.5
18	6	0.3851-04	282.7
19	14	0.9258-04	130.3
20	20	0.1384-03	79.3
21	20	0.1259-03	56.5
22	16	0.1037-03	42.7
23	11	0.7173-04	32.7
24	6	0.4007-04	29
25	3	0.2122-04	24.5
26	2	0.1018-04	44.4
27		0.29626-05	33.2

Aire, concentration et viscosité des parties aliquantes d'un pic d'élu-tion: polymère-polystyrène. Solvant: TCE (50°).

statistique permettant l'extrapolation pendant l'élu-tion du pic.

La précision relative sur la quantité de polymère injectée, qui découle de l'erreur de jaugeage de la boucle d'injection et de l'incertitude sur la concentration de la solution injectée, se répercute sur la concentration  $C_i$  calculée pour chaque tranche et par suite sur la valeur de la constante  $K$  de la loi de Mark-Houwink. Il en est de même pour tout phénomène modifiant  $C_i$ , une adsorption par exemple. Il est important de vérifier au préalable l'absence de ces phénomènes étrangers à la perméation et de contrôler la linéarité de réponse de l'ensemble.

Enfin un fort indice de polymolécularité de l'échan-tillon étudié est un facteur favorable pour le traitement statistique.

RESULTATS RELATIFS AU POLYSTYRENE

1. Solvant TCE à 50°

Les données découlant des valeurs expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 2: les siphons 18-25

Tableau 3. Caractéristiques du polystyrène dissous dans le TCE (50°)

Solvant		Polystyrène technique polymoléculaire TCE 50°	Etalons polystyrène TCE 50°
Loi de Mark-Houwink	$K \text{ cm}^3/\text{g}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$
	$\alpha$	0,73	0,73
$[\eta]_g$ mesurée	$\text{cm}^3/\text{g}$	82,5	—
$[\eta]_g$ calculée	$\text{cm}^3/\text{g}$	82,3	
$\langle \bar{L}_0^2 \rangle^{1/2}$	ucgs	$6,8 \cdot 10^{-9}$	
$M^{1/2}$			
par Stockmayer-Fixman			
$a_0$	Å	6,93	
motif viscosimétrique (non perturbé)			

Constantes de la loi de Mark-Houwink, et dimensions non perturbées:

rapport  $\left( \frac{\langle \bar{L}_0^2 \rangle}{M} \right)^{1/2}$  et  $a_0 = \left( \frac{\langle \bar{L}_0^2 \rangle}{M} \right)^{1/2} \times M_{\text{motif}}^{1/2}$ .



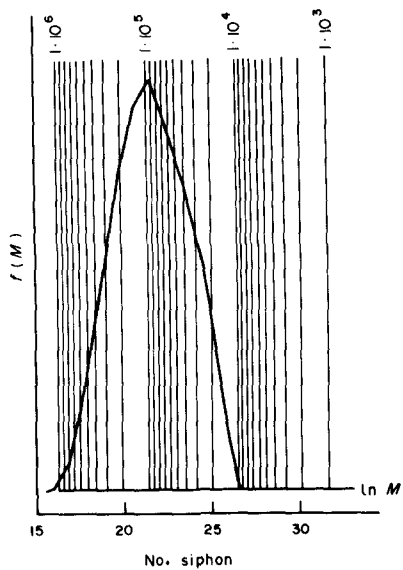


Fig. 7. Fonction de distribution différentielle en masse: échantillon de polystyrène; solvant TCE (50°). Valeurs déduites:  $M_p = 303.900$ ;  $M_n = 149.900$ ;  $M_w = 282.400$ ;  $I_p = 2,03$ .

sont utilisés pour le traitement statistique et l'obtention des résultats ci-après: (Tableau 3; Fig. 7).

La masse molaire en nombre calculée à partir des résultats GPC a été contrôlée par une étude osmométrique (Fig. 8). Les valeurs trouvées par les deux méthodes correspondent (à 2% près).

2. Solvant NMP à 85°

Le Tableau 4 rassemble les résultats relatifs au polystyrène dans ce solvant NMP à 85°.

D'autre part, pour tester les limites de la méthode, l'étalon de polystyrène de masse  $M_p = 390.000$  utilisé pour l'étalonnage a été injecté et les masses moyennes calculées. Les résultats comparatifs sont rassemblés dans le Tableau 5.

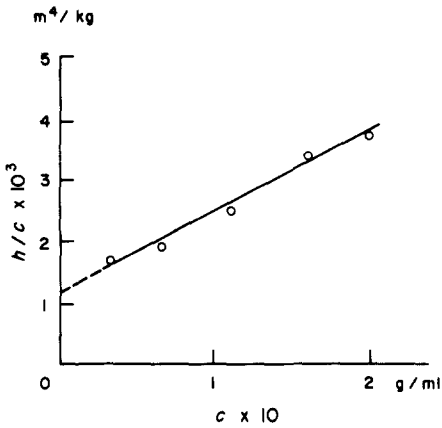


Fig. 8. Osmométrie:  $M_n = 147.000$ . Polymère: polystyrène. Solvant: TCE (50°).

CONCLUSION

Les résultats obtenus par cette méthode de traitement statistique des données expérimentales fournies par le viscosimètre couplé à l'ensemble GPC pour un échantillon de polystyrène polymoléculaire coïncident de façon satisfaisante avec ceux obtenus directement à partir des étalons.

L'indice de viscosité global recalculé est tout à fait comparable à celui mesuré directement sur le polymère, de même pour la masse moyenne en nombre contrôlée par osmométrie.

Les dimensions du motif viscosimétrique non perturbé déterminées dans les deux solvants TCE et NMP sont en accord entre elles et avec les données trouvées dans la littérature [11], ce qui est favorable pour les autres caractéristiques du polymère: masses moyennes, fonction de distribution, établies conjointement.

Tableau 4. Caractéristiques du polystyrène dissous dans la NMP à 85°.

Solvant		Polystyrène technique polymoléculaire NMP 85°	Etalons polystyrène NMP 85°
Loi de Mark-Houwink	$K \text{ cm}^3/\text{g}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	$\alpha$	0,72	0,72
$[\eta]_g$ mesurée	$\text{cm}^3/\text{g}$	69,4	—
$[\eta]_g$ calculée	$\text{cm}^3/\text{g}$	69,7	—
$\frac{\langle \bar{L}_0^2 \rangle^{1/2}}{M^{1/2}}$	ucgs	$6,8 \cdot 10^{-9}$	
par Stockmayer-Fixman			
$a_0$	Å	6,95	
motif viscosimétrique (non perturbé)			

Constantes de la loi de Mark-Houwink et dimensions non perturbées:

rapport  $\left(\frac{\langle \bar{L}_0^2 \rangle}{M}\right)^{1/2}$  et  $a_0 = \left(\frac{\langle \bar{L}_0^2 \rangle}{M}\right)^{1/2} \times M_{\text{motif}}^{1/2}$ .

Tableau 5. Masses moyennes en poids  $M_p$ , et en nombre,  $M_n$ , calculées à partir du chromatogramme d'un étalon polystyrène connu

	Caractéristiques de l'étalon polystyrène (fournisseur)	Valeurs déduites de l'expérience
$M_p$	390.000	395.700
$M_n$	—	355.000
$I_p$	1,1	1,1

Ainsi à condition de prendre les précautions d'ordre expérimental nécessaires, cette méthode donne rapidement des informations sur les caractéristiques viscosimétriques, la fonction de distribution en masse et les masses molaires moyennes d'un échantillon de polymère.

De plus, dans le cadre d'une théorie conformationnelle, des données dimensionnelles sur la molécule en solution peuvent être déterminées.

L'utilisation de cette technique devrait permettre l'étude de polymères difficilement fractionnables ou présentant des phénomènes d'agrégation dès que leur concentration en solution atteint une valeur pondérale.

## BIBLIOGRAPHIE

1. C. Blaise, A. Bouanane, A. Brembilla, P. Lochon et J. Neel, *J. Polym. Sci.*, Symp. No. 52, 137 (1975).
2. (a) C. J. B. Dobbin, A. Rudin et M. F. Tchir, *J. appl. Polym. Sci.* **25**, 2985 (1980); (b) C. J. B. Dobbin, A. Rudin et M. F. Tchir, *J. appl. Polym. Sci.* **27**, 1081 (1982).
3. L. Letot, J. Leseq et C. Quivoron, Communication: VI<sup>e</sup> Colloque National de GPC Grenoble (France) (1978).
4. D. Constantin, *Eur. Polym. J.* **13**, 907 (1977).
5. R. Prechner, Communication: VI<sup>e</sup> Colloque National de GPC Grenoble (France) (1978).
6. H. Benoit, Cl. Strazielle et Z. Callot, Communication: VI<sup>e</sup> Colloque National de GPC Grenoble (France) (1978).
7. (a) H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker et J. G. Zilliox, *J. chim. Phys.* **63**, 1507 (1966); (b) Z. Grubisic, P. Rempp et H. Benoit, *J. Polym. Sci. Part B*, **5**, 753 (1967).
8. (a) M. Kurata, Wh. Stockmayer et A. Roig, *J. chem. Phys.* **33**, 151 (1960); (b) M. Kurata et Wh. Stockmayer, *Adv. Polym. Sci.* **3**, 196 (1963); (c) Wh. Stockmayer et M. Fixman, *J. Polym. Sci. Part C*, **1**, 137 (1963).
9. Lh. Tung, *J. appl. Polym. Sci.* **10**, 375 (1966).
10. (a) J. J. van Deemter, F. J. Zvideweg et A. Klinkenberg, *Chem. Engng Sci.* **5**, 271 (1956); (b) J. G. Hendrikson, *J. Polym. Sci. (A2)* **6**, 1903 (1968).
11. J. Brandrup et E. N. Immergut, *Polymer Handbook*, Vol. IV, p. 48. Interscience Publishers.

**Abstract**—We report here a method which affords the magnitude of the characteristic parameters of a macromolecular chain starting from a polydisperse sample. A statistical treatment of viscosity measurements made on the small fractions of a GPC elution wave enables us to assign to each of them its  $\bar{M}_n$  value. By numerical calculations it is then possible on the one hand to evaluate the Mark-Houwink constants,  $\bar{M}_n$  and  $\bar{M}_w$ , the  $f(M)$  function and on the other hand to estimate according to a hydrodynamic model, the unperturbed geometrical dimensions. The method is tested for polystyrene samples under conditions which allow the dissolution of many polymers, viz in tetrachloroethane (TCE) at 50° and *N*-methylpyrrolidone at 85°.