

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

7/77

Présenté

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE D'ALGER

En vue de l'obtention du grade
d'ingénieur - Spécialité: "PETROCHIMIE - POLYMERES"

1ED

Par: Nadjia BERRAH

المدرسة الوطنية للعلوم الهندسية
MÉTHODES D'ANALYSE ET DE
CONTROL DES POLYMERES PAR
CHROMATOGRAPHIE SUR GEL
PERMEABLE
BIBLIOTHEQUE POLYTECHNIQUE

Soutenu le 23 Janvier 1977
devant la commission d'examen

- MM. M. AIBADIE, Maître de conférences à l'U.S.T.A. PRESIDENT
- R. HAROUBIA, Maître Assistant à l'Université d'ALGER
- G. STANKOI, Maître-Assistant à l'E.N.P.A. } ASSESEURS
- Ph. CAILLAUD, Maître Assistant à l'Université d'ALGER }
- M.T. SELLAL, Ingénieur à la SONATRACH } INVITES
- Md MEDKOUR, M.D.N. }

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

Présenté

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE D'ALGER

En vue de l'obtention du grade
d'Ingénieur-Spécialité ; "PETROCHIMIE-POLYMERES"

Par: Nadja BERRAH

METHODES D' ANALYSE ET DE CONTROLE
DES POLYMERES PAR CHROMATOGRAPHIE
SUR GEL PERMEABLE.

Soutenu le 23 Janvier 1977

Je dédie ce modeste ouvrage

— A mes parents

— A mes frères et soeurs

— A tous mes amis

En reconnaissance pour leurs encouragements.

REMERCIEMENTS

Qu' il me soit permis de renouveler mes vifs remerciements à mon promoteur Monsieur ABADIE Pour la bienveillante attention avec laquelle il m'a aidé pour l'élaboration de ce projet.

Je remercie vivement tous les professeurs qui ont contribué à ma formation.

Je remercie Messieurs:

M.ABADIE, Maitre de conférences à l' U.S.T.A

R.HAROUBIA, Maitre -Assistant à l'Université d'Alger

G.STANKOI, Maitre-Assistant à l' E.N.P.A

Ph.CAILLAUD, Maitre-Assistant à l'Université d'Alger

M.T.SELLAL, Ingénieur SONATRACH

Md.MEDKOUR, M.D.N

d'avoir bien voulu accepter de faire partie du Jury et d'examiner ce travail.

S O M M A I R E

	P A G E
INTRODUCTION	I
CHAPITRE I PRINCIPE DE LA CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE	3
CHAPITRE II DEFINITIONS ET PARAMETRES CARAC- TERISTIQUES DU POUVOIR SEPARATEUR DU SYSTEME	7
CHAPITRE III APPAREILLAGE-DESCRIPTION-ET FONCTIONNEMENT	12
CHAPITRE IV DETERMINATION DES MASSES MOLECUL- -AIRES MOYENNES EN NOMBRE ET EN POIDS TAUX DE POLYMOLECULARITE	23
CHAPITRE V DETERMINATION DU DEGRE DE RAMIFI- CATION	36
CHAPITRE VI APPLICATIONS DE LA CHROMA TOGRA- PHIE SUR GEL PERMEABLE	41
CONCLUSION	53

I N T R O D U C T I O N

Les méthodes chromatographiques sont de nos jours des instruments inestimables dans tous les domaines: chimie , physique biologique...

Elles sont indispensables tant au niveau du laboratoire de recherches dans l ' universite qu ' au niveau du laboratoire de controle dans l ' industrie.

Les analyses chromatographiques permettent de résoudre bien des problèmes à condition de trouver la méthode opératoire appropriée.

Il existe en fait quatre méthodes utilisées en chromatographie liquide :

- chromatographie liquide / solide(adsorption)
- chromatographie liquide / liquide (partition)
- chromatographie d ' echange d ' ions
- chromatographie sur gel perméable(G. P.C)

I : CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE / SOLIDE (ADSORPTION)

La séparation liquide / solideest obtenue par un liquide en phase mobile et une phase stationnaire solide qui absorbe réversiblement les solutés.

Cette technique est utilisée quand les composés à séparer sont des isomères de position ou de polarités différentes.

2: CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE / LIQUIDE (PARTITION)

La séparation liquide / liquide est mise en oeuvre par un liquide en phase mobile et une phase stationnaire constituée par un solide recouvert d' un liquide non miscible avec le solvant de la phase mobile.

On l' utilise pour séparer des produits de solubilités différentes.

3: CHROMATOGRAPHIE D' ECHANGE D' IONS

La séparation par échange d' ions se fait entre un liquide en phase mobile généralement de l' eau , ou de l' alcool, et une phase stationnaire : résine échangeuse d' ions . Elles permet la séparation de sels de produits organiques.

4 :CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE(G.P.C)

L' étude théorique , ainsi que les méthodes d' analyses par gel perméable font l' objet de ce present mémoire .

C H A P I T R E I

P R I N C I P E D E L A

C H R O M A T O G R A P H I E

S U R G E L P E R M E A B L E .

CHAPITRE I.

PRINCIPE DE LA CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE

La chromatographie sur gel perméable est une méthode de séparation des molécules basée sur leur taille .

La séparation est obtenue grâce à un remplissage poreux gel de polystyrène ou billes de verre ... en phase stationnaire (constituée du liquide à l ' intérieur des pores du gel) compatible avec le solvant mobile (liquide qui se trouve entre les grains du support) .

Considérons (Figure I) une substance macromoléculaire polymoléculaire . Si certaines de ces molécules ont des dimensions supérieures aux dimensions des pores du remplissage , elles ne peuvent pénétrer dans les pores , migreront par les interstices du remplissage , seront donc éluées et passeront de ce fait tout de suite .

Par contre si elles ont des dimensions très petites par rapport à la taille des pores , elles pénétreront en revanche dans la totalité des pores et seront éluées par le solvant beaucoup moins vite .

Quand aux molécules intermédiaires elles pénétreront uniquement dans les pores qui leur sont accessibles et leur temps de rétention sera fonction à la fois de leurs dimensions propres et celles des pores par lesquels elles peuvent cheminer .

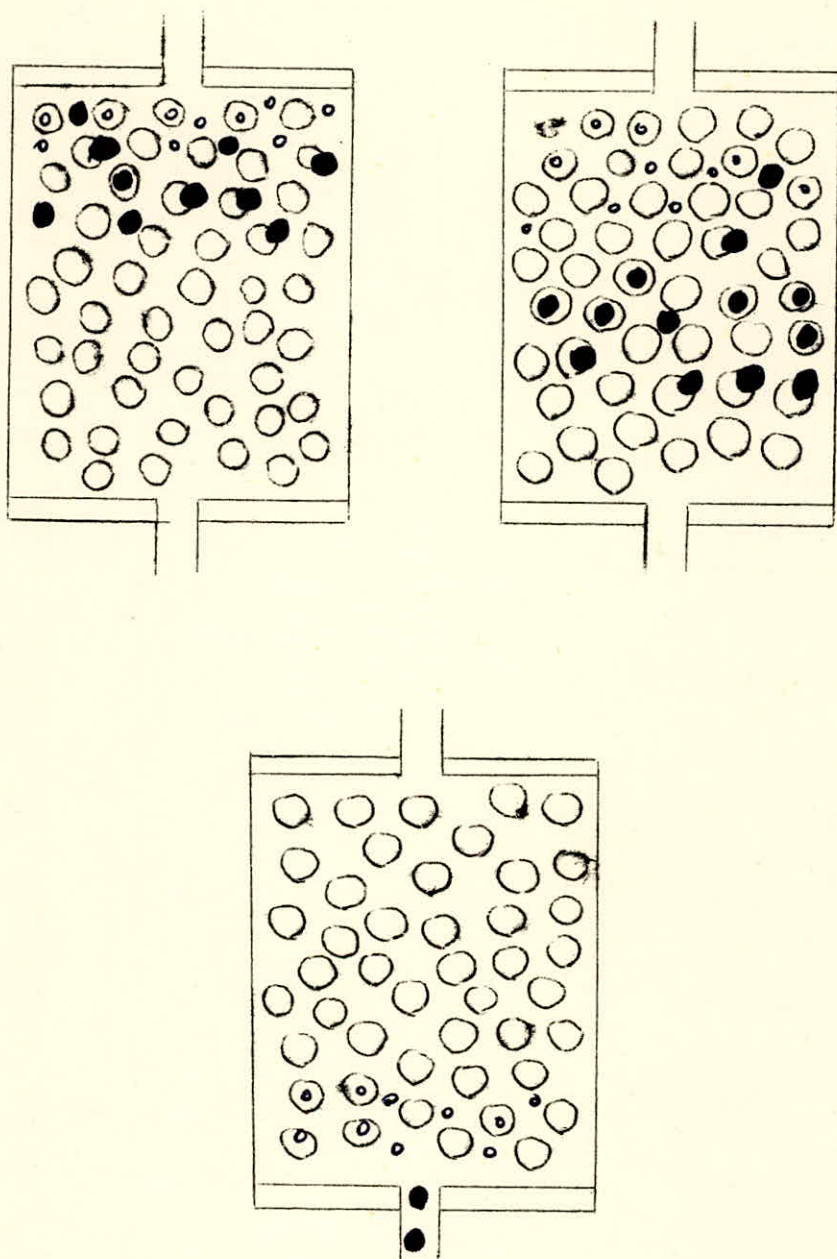


Figure I; schéma du principe d'exclusion par taille

Il en résulte que la séparation des molécules s'effectue selon leur taille. Les masses moléculaires les plus grandes seront éluées les premières, alors que celles dont les masses moléculaires sont les plus faibles séjourneront plus longtemps dans la colonne.

Le volume total des pores accessibles à une espèce déterminée est proportionnel au volume total des pores V_p

V_p : " volume interne des pores . "

Le volume auquel sont éluées les molécules de taille supérieure à la limite de perméabilité du gel est appelé .

V_i : " volume interstitiel de la colonne . "

$V_i = (\text{volume de la colonne}) - (\text{volume du remplissage})$

Le volume d'élution, désigné par V_e est le volume ayant traversé la colonne entre le moment de l'injection du soluté et celui de l'apparition du maximum du pic de la courbe de répartition.

V_e est égal au volume interstitiel augmenté du volume de pores accessibles à cette espèce .

$$V_e = V_i + K V_p$$

avec K compris entre 0 et 1, K étant le coefficient de partage.

Le coefficient de partage en G. P. C est défini ^(I) par l'équation suivante :

$$K = \frac{V_e - V_0}{V_t - V_0}$$

V_e est le volume d'élution de la substance (sommet du pic)

V_0 est la somme du volume interstitiel et du volume des canalisations extérieures.

V_t est le volume total de liquide dans la colonne si V_p est le volume poreux alors V_t est égal à la somme de V_0 et de V_p

$$V_t = V_p + V_0$$

Si le garnissage utilisé possède des pores de diamètre assez grand pour que toutes les molécules du polymère y pénètrent, on aura K égal à 1.

Au contraire, si le diamètre est trop petit pour qu'aucune molécule puisse y pénétrer, K sera égal à 0.

Dans les deux cas, il n'y aura aucune séparation.

(2)
On peut imaginer que la sélectivité du support sera maximum si pour chaque molécule, on obtient $K = 0,5$ pour une longueur de colonne.

C H A P I T R E I I

D E F I N I T I O N S E T P A R A M E T R E S C A R A C T E R I S T I Q U E S D U P O U V O I R S E P A R A T E U R D U S Y S T E M E

I : POUVOIR SEPARATEUR

II : HAUTEUR EQUIVALENTE A UN PLATEAU THEORIQUE

III: EFFICACITE DE LA COLONNE

IV: RESOLUTION

CHAPITRE II.

DEFINITIONS ET PARAMETRES CARACTERISTIQUES

DU POUVOIR SEPARATEUR DU SYSTEME

Dans tout procédé physico-chimique de séparation de molécules, il y a lieu de définir des paramètres, qui même sans avoir de signification physique réelle puissent rendre compte de l'efficacité ou du pouvoir séparateur du système; il est possible d'appliquer à la G.P.C la notion de hauteur équivalente à un plateau théorique (H.E.P.T), de pouvoir séparateur, d'efficacité de la colonne ...

LE POUVOIR SEPARATEUR

La courbe d'éluion d'une espèce moléculaire pure est représentée par une fonction de répartition de POISSON ⁽³⁾.

Si le nombre N de plateaux théoriques est suffisamment grand, on peut assimiler cette fonction à une fonction de répartition gaussienne du type.

$$y = \frac{I}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{(V - V_0)^2}{2\sigma^2} \right)$$

V: volume d'éluion variable

V₀: volume d'éluion correspondant au sommet du chromatogramme

σ: déviation standard

σ est la demi-largeur du pic au niveau des points d'inflexion.

II : HAUTEUR EQUIVALENTE A UN PLATEAU THEORIQUE (H.E.P.T)

Les pics dus aux espèces monomoléculaires ont une forme très proche d'une courbe de Gauss et le rapport largeur sur hauteur de ces pics est proportionnel au volume d'éluant correspondant. L'étalement du pic est caractérisé par la hauteur équivalente à un plateau théorique H

$$H = L \left(\frac{W}{4V_e} \right)^2 = L \left(\frac{\sigma}{V_e} \right)^2$$

L est la longueur de la colonne.

W est la largeur à la base entre les tangentes à la courbe.
 $W=4\sigma$ (voir Figure 2)

III: EFFICACITE DE LA COLONNE

L'efficacité de la colonne est un facteur important; pour une bonne résolution (4), des pics étroits sont nécessaires.

On définit par N, le nombre de plateaux théoriques, qui a pour valeur empirique:

$$N = 16 \left(\frac{V}{W} \right)^2$$

Plus les pics sont étroits, plus N est grand, plus la colonne est efficace. Des valeurs normales sont de l'ordre de 1500 à 1600 plateaux par mètre en G.P.C.

IV: RESOLUTION

(5)
BLY propose de noter aussi le degré de séparation (Figure 3) grâce à un paramètre de "résolution" défini par:

$$R_s = 2 \left(\frac{V_{e2} - V_{e1}}{W_2 + W_1} \right) = \frac{V_{e2} - V_{e1}}{2(\sigma_1 + \sigma_2)}$$

de façon que si deux pics sont totalement séparés on ait $R_s \gg 1$

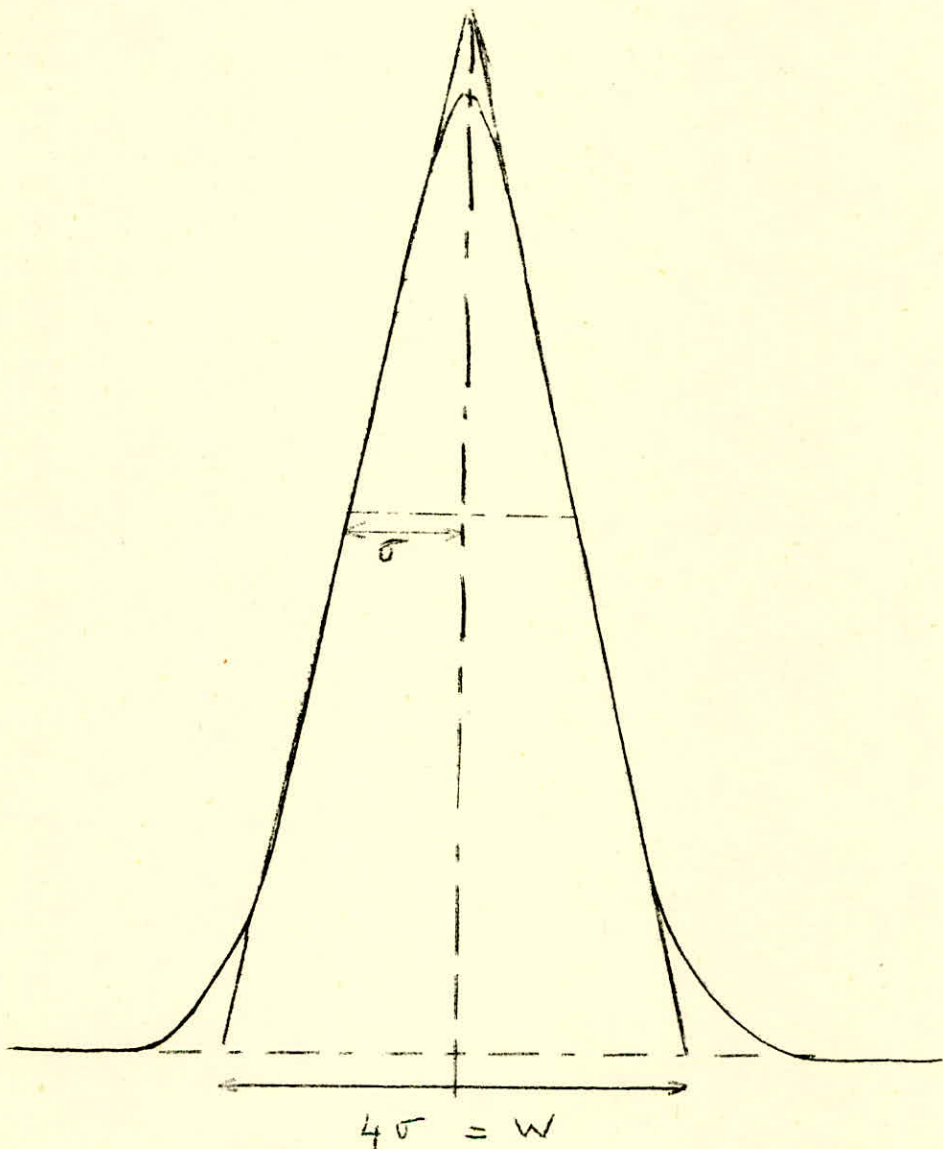
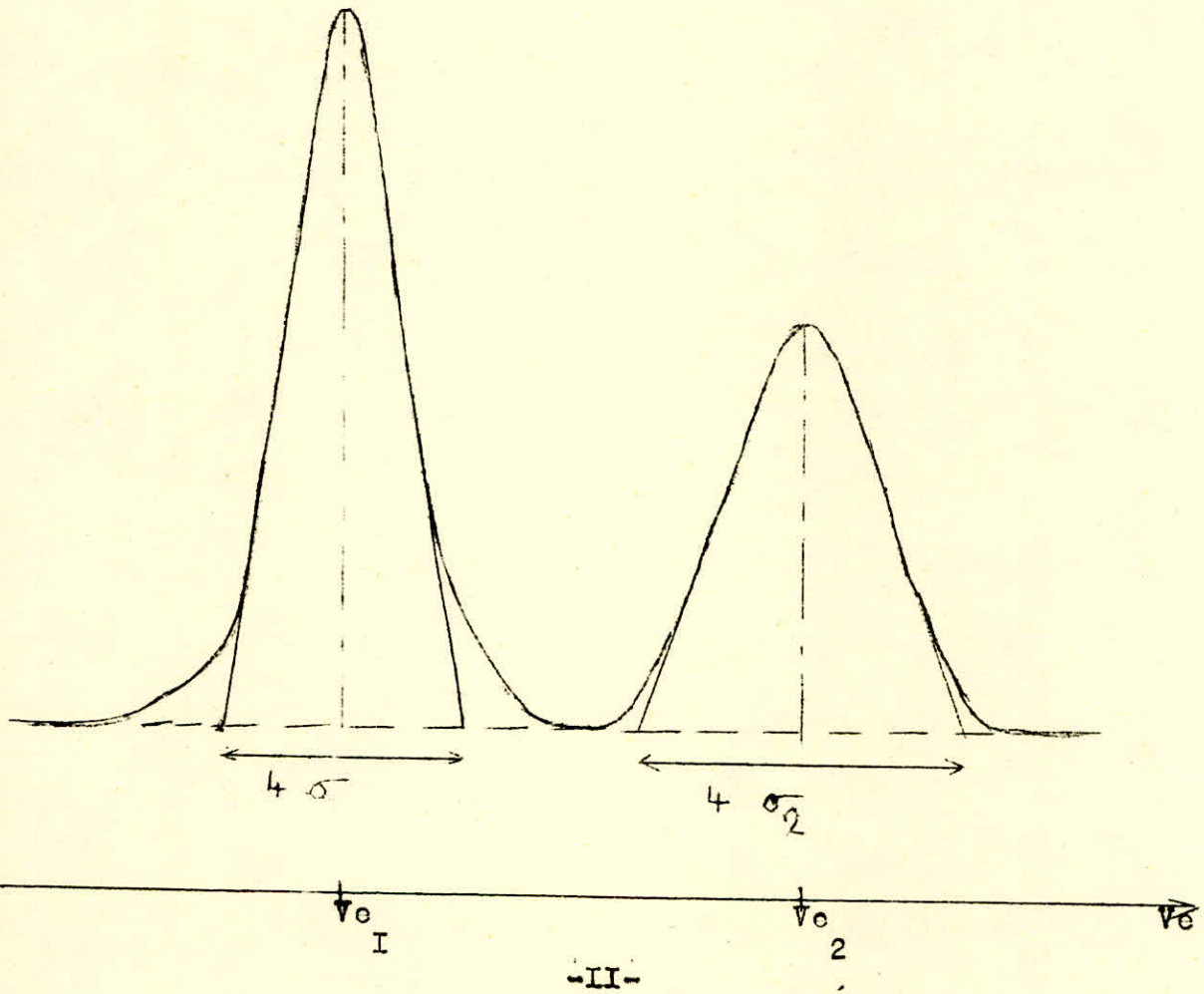


Figure 2: Chromatogramme d' un échantillon monomoléculaire

Figure 3: Résolution



C H A P I T R E I I I

A P P A R E I L L A G E - D E S C R I P T I O N - E T F O N C T I O N N E M E N T

I . A P P A R E I L L A G E .

I I . F O N C T I O N N E M E N T D U C H R O M A T O G R A P H E .

I I I . C H O I X D U S Y S T E M E .

1. CHOIX D U S O L V A N T

2. CHOIX D E L A C O N C E N T R A T I O N D E L ' E C H A N T I L L O N

3. CHOIX D U D E B I T

4. CHOIX D U S U P P O R T E T D E L A P O R O S I T E

5. CHOIX D E L A T E M P E R A T U R E

I V . D E T E C T I O N

CHAPITRE III.

APPAREILLAGE - DESCRIPTION - et FONCTIONNEMENT.

I: APPAREILLAGE;

L' appareil est un chromatographe commercialisé par la firme WATERS ASSOCIATES. Il assure le stockage , le dégazage et la circulation du solvant à vitesse constante .

Ce dernier point est important car la régularité du débit est la première condition d ' une bonne résolution et de la reproductibilité des résultats.

L ' appareil se compose essentiellement d ' une colonne de fractionnement , d ' un réservoir d ' alimentation en solvant , d ' organe d ' alimentation en échantillon et de systèmes de détection.

Le schéma général de l ' appareil de chromatographie sur gel perméable est représenté par la figure 4 .

II: FONCTIONNEMENT DU CHROMATOGRAPHE;

Tandis que le solvant est pompé en continu sous pression à travers la colonne par une pompe à débit constant (pompe M. 6000 WATERS), une solution diluée d' échantillon est injectée dans le solvant en circulation , généralement par une microsiringue à travers un dispositif auto-scellant ou septum.

Des volumes plus grands peuvent être introduits dans le système par une valve spéciale connectée à une boucle d ' injection. Quand la solution est injectée, elle est propulsée

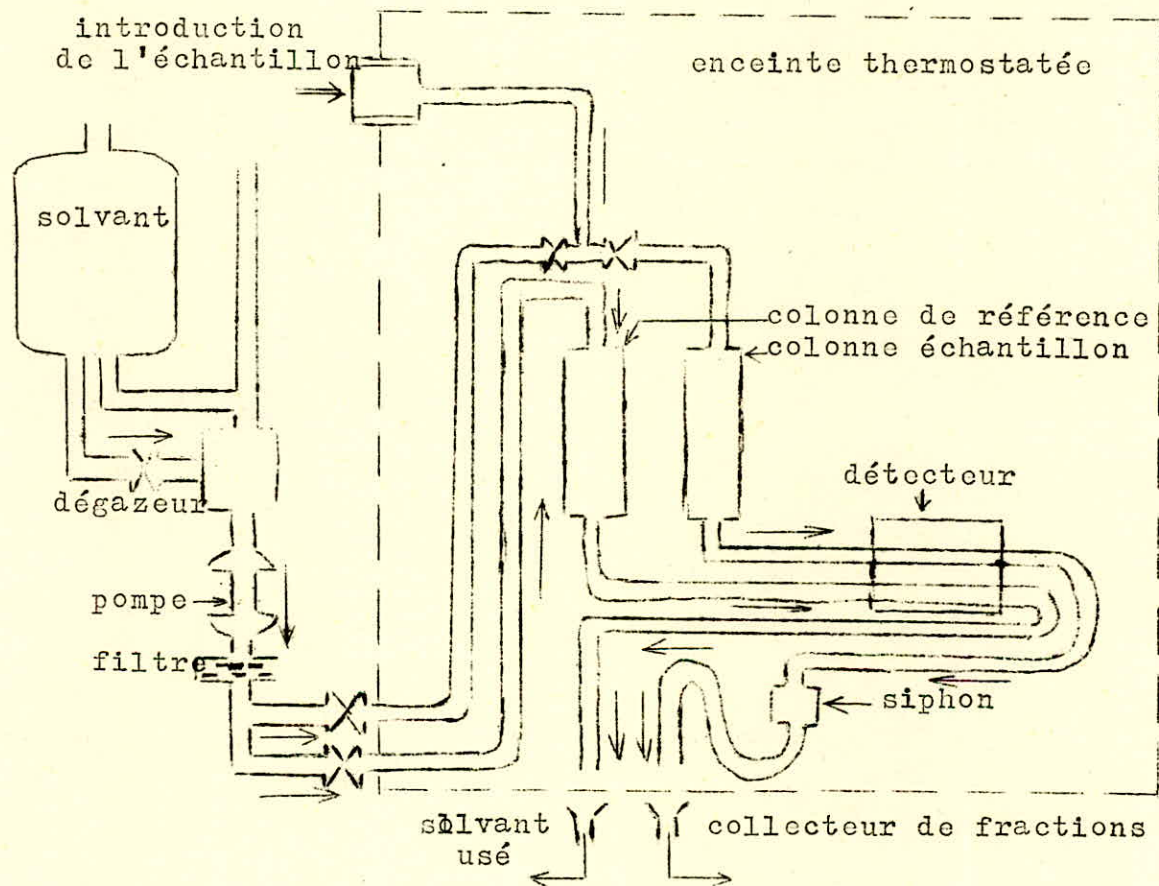


Figure 4: schéma de l'appareil de chromatographie sur gel perméable - (Chromatographe WATERS ASSOCIATES.)

par du solvant frais , généralement avec un débit variable
de 0,5 à 9,9 cc.mn ^{-I}

III:CHOIX DU SYSTEME :

I:CHOIX DU SOLVANT:

Le solvant doit être choisi ^(I) en fonction de sa qualité,
mais aussi en fonction de son indice de réfraction , de sa
viscosité à la température d' utilisation.

Il doit permettre la dissolution du polymère.

Le tableau I recommande le ou les solvants à utiliser
pour quelques types de polymères.

2:CHOIX DE LA CONCENTRATION DE L'ECHANTILLON

L'échantillon de polymère doit être dissout dans le solvant
puis filtré pour éliminer les particules non solubles .

La concentration généralement utilisée ⁽⁶⁾ est de 1 à 2,5mg
par cm³ de solvant.

Si les concentrations sont plus fortes , cela entraîne une
saturation de la colonne conduisant à des chromatogrammes
élargis ⁽⁷⁾ .De plus MEYERHOF a montré que le pouvoir de réso-
lution varie en sens inverse de la concentration en polymère

3:CHOIX DU DEBIT

Le débit du solvant peut varier de 0,5 cc.mn ^{-I} à 9,9 cc.mn ^{-I}
Le débit maximum pour quelques solvants est donné par le
tableau 2.

polymères / solvants	T.H.F	TOLUENE	DIMETHYL-FORMAMIDE	CHLOROFORME
A.B.S			+	
Acryliques	+		+	
Cellulosiques	+		+	
Epoxy	+			+
caoutchouc naturel		+		+
phénoliques	+		+	
Polyacrylonitrile			+	
polybutadiènes	+	+		
polycarbonates	+		+	+
polyesters insaturés	+			
polyéthylène			+	
polypropylène				+
polyuréthanes			+	
polyvinylacétates	+			
P.V.C	+			
silicones		+		
polyisobutylènes	+			
polyisoprènes	+	+		
polystyrènes	+	+	+	
styrène-butadiène	+	+		

TABLEAU I: guide de sélection des solvants (d'après
 (6)
 X. DELAMARE, Waters Associates.)

SOLVANTS	DEBIT MAXIMUM (cc, mn ⁻¹)
T . H . F	4,0
T O L U E N E	4,0
DIMETHYLFORMAMIDE *	2,5
CHLOROFORME	3,0

Tableau 2: Débit maximum pour quelques solvants (d'après
(6) X. DELAMARE - Waters Associates)

* ne pas utiliser avec le microstyrageI 100 A° et 500 A°

4: CHOIX DU SUPPORT ET DE LA POROSITE;

 Son choix est important. Pratiquement on se limite ^(I) à deux supports : l'un organique semi-rigide, le "Styrigel" ou mieux le "microstyrigel", l'autre minéral rigide, le "Shérosil" constitué par des billes de silice.

a) "Styrigel" ou gels de polystyrène réticulé par du divinyl-

 -benzène

Ces produits, étudiés par MOORE, proviennent de la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène, en présence d'un diluant. La réaction se passe dans le toluène. Le rôle du diluant étant de créer des pores dans le gel réticulé. Le "styrigel" peut être utilisé jusqu'à des températures voisines de 150°C.

Quelques renseignements sur ces gels se trouvent rapportés dans le tableau 3

Domaine de séparation en masses moléculaires	Taille des pores	Taille des particules
10-50	10 Å°	37-75microns
50-500	2 " 3	" "
500 - 5000	3 " 4	" "
5000 - 50.000	4 " 5	" "
50.000 - 500.000	5 " 6	" "
50.000 - 10.000.000	6 " 10	" "

Tableau 3 : Utilisation des gels de polystyrène

(D'après Waters- Associates)

Solvants utilisables : T.H.F ; benzène ; toluène ; chloroforme
diméthylformamide ; cétones

Solvants non- utilisables : eau ; acétone ; alcools et acides.

b) "Microstyrigel"

Le microstyrigel est apparu sur le marché ces dernières années
Il se caractérise par une finesse de pore accrue par rapport
au styrigel.

Diamètre moyen des pores de styrigel 30 à 70 microns

diamètre moyen des pores du microstyrigel 10 "

Cette meilleure définition du remplissage confère à l' ana-
lyse par chromatographie sur gel perméable une meilleure ré-
solution ainsi qu'un gain de temps considérable pour l' expé-
rimentateur.

Les Styrigel et microstyrigel sont commercialisés par
Waters Associates.

Tout récemment TOYO SODA MANUFACTURING (JAPON) vient de lan-
cer sur le marché (1976) un remplissage TSK-Gel dont la
grosseur du grain n' excéderait pas 5 microns de diamètre.

c) "Sphérosil"

Les "Sphérosil" sont des billes de silice de différentes po-
rosités . Ils sont caractérisés par une bonne stabilité ther-
mique . Les "sphérosil " sont commercialisés en FRANCE par
Péchiney Saint-Gobain . Ils portent le nom de Porasil aux
U.S.A.

Les caractéristiques des différents types de sphérosil (ou
porasil) sont donnés dans le tableau 4 .

TABLEAU 4: CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTS TYPES DE PORASIL

Type	Taille des particules	Porosité moyenne diamètre (Å°)
PORASIL A	37-75 microns 75-125 "	100
PORASIL B	37-75 " 75-125 "	150
PORASIL C	37-75 " 75-125 "	300
PORASIL D	37-75 " 75-125 "	600
PORASIL E	37-75 " 75-125 "	1200
PORASIL F	37-75 " 75-125 "	1500
PORASIL T	15-25 " 25-37 "	150

Tableau 4: Caractéristiques des différents types de porasil (D' après Waters Associates.)

d) "Gels Séphadex"

Les gels " Séphadex" sont constitués de polysaccharides (dextrane) réticulés . Ils sont principalement utilisés en biologie car le solvant de gonflement doit être obligatoirement de l 'eau ou un solvant très polaire . Ils sont commercialisés par Pharmacia à Uppsala (SUEDE)

e) "Biogels - P"

Ce sont des gels de polyacrylamide réticulé par du méthylène bis-acrylamide .Les agents de gonflement qui conviennent à ces produits sont l 'eau , ou les solvants très polaires . Ils sont commercialisés par BIO-RAD LABORATORIES à Richmond (U . S . A) .

5:CHOIX DE LA TEMPERATURE

La température joue un rôle non négligeable car elle agit sur la viscosité des polymères à étudier .

Ce problème ne se pose plus en chromatographie liquide à grande vitesse car cette technique ne nécessite pas le chauffage des échantillons ; c 'est pourquoi elle est maintenant de plus en plus utilisée pour l 'analyse des compositions explosives , des poudres et des propergols .
(8)

IV:DETECTION

On utilise des détecteurs basés sur le changement d 'indice de réfraction ou sur le changement d 'absorption U.V à une

longueur d ' onde déterminée (254 nm OU 280nm)

L 'utilisation simultanée des deux méthodes est particuliè-
rement efficace pour l 'analyse des copolymères par exemple.

La détection faite à l 'aide du réfractomètre différentiel
consiste à mesurer la différence entre l 'indice de réfraction
du soluté et celui du solvant .

Cette variation d ' indice (Δn) est indépendante de la mas-
se moléculaire et indépendanteuniquement de la concentration
en polymère ⁽³⁾ :

$$\frac{\Delta n}{\Delta c} = \text{cte}$$

Il faut de plus que cette variation d ' indice soit aussi
grande que possible .

CHAPITRE IV
DETERMINATION DES MASSES
MOLECULAIRES MOYENNES EN NOMBRE
ET EN POIDS -
TAUX DE POLYMOLECULARITE-

I : DETERMINATION DES MASSES M_i DES DIFFERENTES FRACTIONS

1-A PARTIR DE LA COURBE D' ETALONNAGE $\text{LOG } M = F(V_0)$

2: A PARTIR DE LA COURBE D' ETALONNAGE UNIVERSEL $\text{LOG}[\eta]M = F(V_0)$

II: DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE MOYENNE EN NOMBRE
 \overline{M}_n ET EN POIDS \overline{M}_p

1:A PARTIR DE LA COURBE D' ETALONNAGE $\text{LOG } M = F(V_0)$

2:A PARTIR DE L' ETALONNAGE $\text{LOG}[\eta]M = F(V_0)$

III: TAUX DE POLYMOLECULARITE

CHAPITRE IV

DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES MOYENNES EN NOMBRE ET EN POIDS-- TAUX DE POLYMOLECULARITE

I. DETERMINATION DES MASSES MI DES DIFFERENTES FRACTIONS.

Les courbes d' étalonnage peuvent être tracées si l' on dispose d' échantillons pratiquement monomoléculaires ayant des valeurs variées de M . Ces échantillons sont commerciaux et disponibles dans un domaine très étendu de masses moléculaires .

I. à partir de l' étalonnage $\text{Log } M=f(V_0)$

On sait en effet que si l' on considère une série homologue de polymères , la courbe représentant le volume d' élution en fonction du $\text{log } M$ a une allure bien caractéristique. (figure 5).

Cet étalonnage n' est valable que dans la mesure où les conditions opératoires sont conservées au cours du temps.

La méthode la plus simple consiste à négliger ⁽³⁾ complètement l' élargissement du pic et à supposer qu' à chaque valeur du volume d' élution correspond une masse moléculaire unique qui est celle du polymère monomoléculaire ayant le même volume d' élution. L' analyse est immédiate.

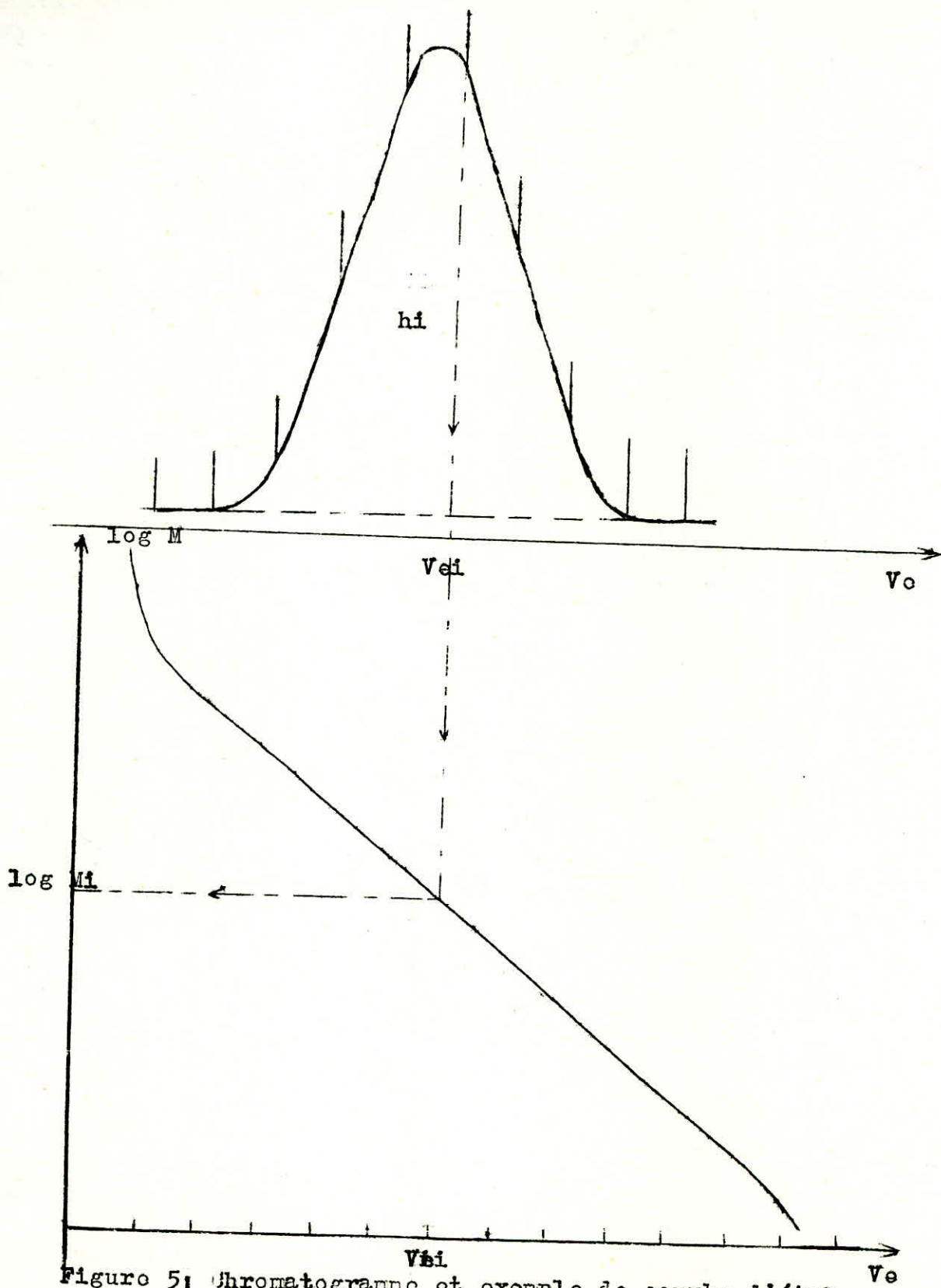


Figure 5: Chromatogramme et exemple de courbe d'étalonnage.

ainsi on obtient les valeurs M_i des différentes fractions mais cet étalonnage $\log M = f(V_e)$ valable pour chaque type de polymères conduit à une courbe différente pour chacun d'entre eux. Cela nécessite un nouvel étalonnage chaque fois que l'on a à faire à une nouvelle espèce de polymères. Cette méthode de détermination des masses moléculaires que nous venons de décrire n'est rigoureusement valable que si la courbe d'étalonnage $\log M = f(V_e)$ est linéaire dans le domaine de masses considérées.

(3)
 En pratique, il est difficile d'obtenir une représentation linéaire de grande étendue de masses moléculaires à cause du pouvoir séparateur limité des colonnes. Dans ce cas le chromatogramme enregistré ne peut être assimilé en toute rigueur à une courbe différentielle de distribution des masses moléculaires.

Différentes méthodes de transformation de la courbe d'élu-tion en courbe de répartition ont été proposées dont la meilleure semble être celle de FLEMING, mais elle ne présente pas dans la pratique de meilleurs résultats que le calcul simplifié.

2: à partir de la courbe d'étalonnage universel $\log [\eta] M = f(V_e)$

Des travaux effectués d'abord sur les polystyrènes, puis sur un grand nombre de polymères différents ont montré qu'

une relation commune aux polymères linéaires et branchés peut être trouvée pour un type de polymère et que cette courbe sensiblement linéaire est commune aux autres polymères. Cette courbe est obtenue en portant en fonction du volume de rétention V_r le logarithme du volume hydrodynamique $[\eta]_M$, qui est le facteur responsable de la séparation des molécules en solution, c'est à dire de leur encombrement.

Cet étalonnage $\log[\eta]_M = f(V_r)$, qui selon BENOIT ⁽⁹⁾ est universel c'est à dire valable pour tous les polymères et copolymères linéaires ou branchés, conduit à une courbe unique quelque soit le solvant utilisé (Figure 6).

Cela signifie que dans la pratique il suffit d'étalonner un support chromatographique dans un seul solvant pour déterminer la distribution des masses moléculaires de n'importe quel polymère dans n'importe quel solvant pourvu que l'on connaisse les coefficients K et a de la loi de viscosité:

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

(relation de Mark-Houwink-Sakurada)

Mais, on ne connaît malheureusement pas pour tous les polymères la loi de viscosité dans le solvant utilisé en G.P.C. La méthode la plus directe et la plus rapide consiste à mesurer la viscosité intrinsèque $[\eta]_i$ d'un grand nombre de fractions en sortie de G.P.C.

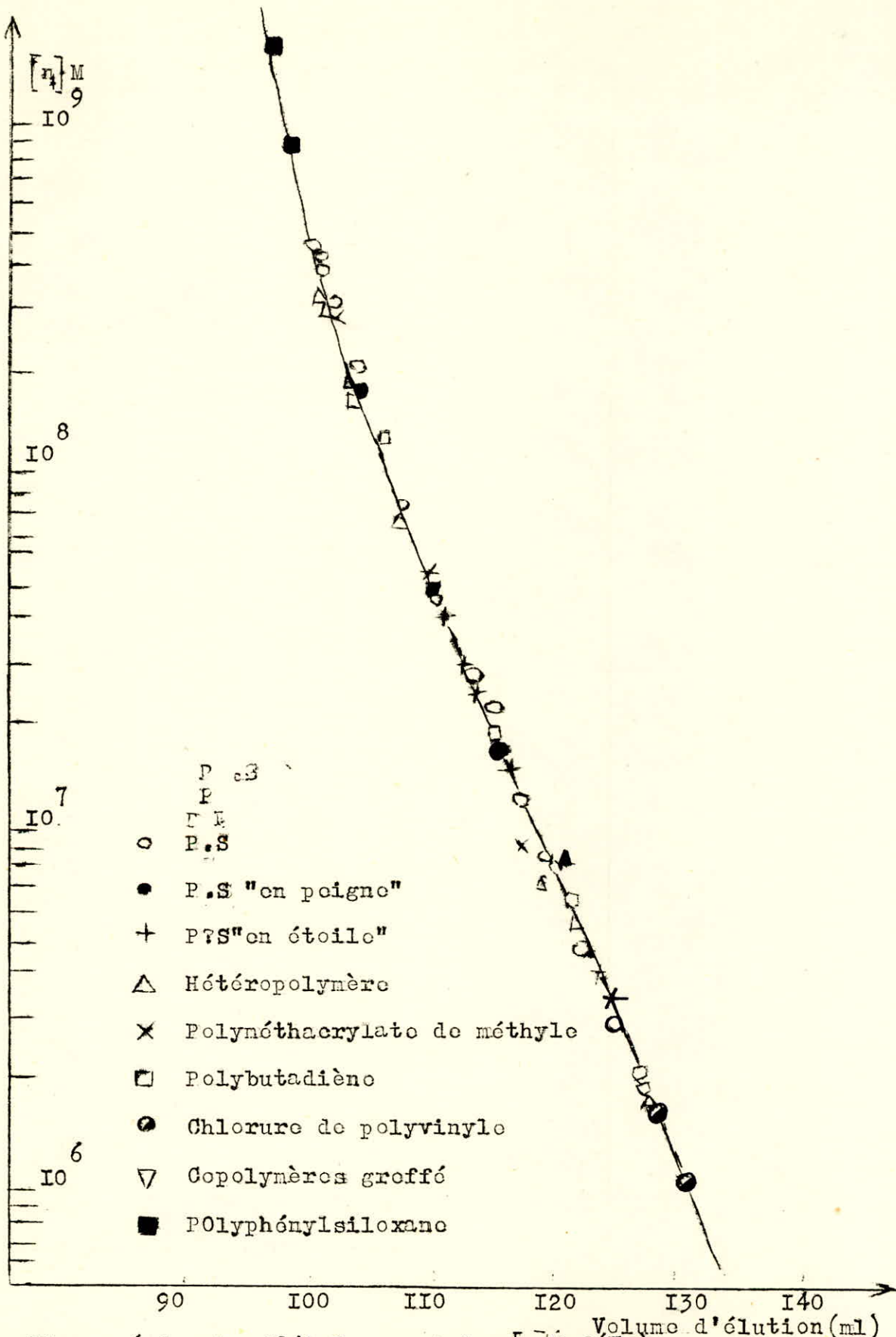


Figure 6: Courbe d'étalonnage $\log [\eta]M = f(V_c)$
 relative à des polymères et copolymères linéaires
 ou branchés.

Par la suite en remontant à la relation universelle $\log [\eta]M = f(V_c)$ on peut caractériser complètement un polymère quelconque..
 LA viscosité de la fraction i est donnée par la formule classique :

$$[\eta]_i = \frac{t_i - t_0}{t_0 c_i} \quad (\text{cm}^3 / \text{g})$$

t_i correspond au temps d'écoulement de la solution i
 t_0 correspond au temps d'écoulement du solvant .

On peut alors calculer à partir de l'étalonnage universel $\log [\eta]M = f(V_c)$, les masses M_i .

Pour cela il faut estimer le volume de rétention moyen de chaque fraction i . Nous avons admis (I) que chaque fraction était assimilable à une courbe de GAUSS ; V_r qui correspond à M_i est donné par la relation :

$$V_r = \frac{V_{r_i} + V_{r_{i+I}}}{2}$$

V_{r_i} et $V_{r_{i+I}}$ sont les volumes de rétention , donc les abscisses sur le chromatogramme relatives aux hauteurs h_i et h_{i+I} .

II : DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE MOYENNE EN NOM-
 BRE $\overline{M_n}$ ET EN POIDS $\overline{M_p}$.

I : à partir de la courbe d'étalonnage $\log M = f(V_c)$

Dans la pratique pour déterminer $\overline{M_n}$ d' un polymère donné on opère de la manière suivante: on divise le chromatogramme (Figure 5) en un certain nombre de domaines élémentaires et à la limite de chaque domaine , on mesure la distance h_i entre la ligne de base et le chromatogramme.

On sait que cette hauteur est proportionnelle à la concentration c_i des molécules éluées au volume V_c .

La courbe d' étalonnage permet d' obtenir la masse correspondante M_i , comme nous l' avons vu dans le paragraphe précédent.

Les valeurs de $\overline{M_n}$ et de $\overline{M_p}$ sont données par les relations classiques :

avec $c_i = N_i M_i$

$$\overline{M_n} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum c_i}{\sum c_i / M_i} = \frac{\sum h_i}{\sum h_i / M_i}$$

$$\overline{M_p} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \frac{\sum h_i M_i}{\sum h_i}$$

2: à partir de l' étalonnage $\log [\eta] M = f(V_0)$

Pour déterminer \overline{M}_n et \overline{M}_p d' un polymère dont on connaît la loi de viscosité dans le solvant utilisé, le principe de calcul est le même que précédemment, la seule différence réside dans le fait que pour un certain volume d' élution, on fait correspondre non plus une masse M_i mais le produit $n_i M_i$

Dans ces conditions, les relations sont :

$$\overline{M}_n = K \frac{\sum_{i=1}^I \frac{h_i}{([\eta]_i M_i)^{a+1}}}{\sum_{i=1}^I \frac{h_i}{([\eta]_i M_i)^a}}$$

avec K et a les constantes de la relation de MARK-HOUWINK-SAKURADA et $\chi_i = \frac{h_i}{\sum h_i}$ la concentration relative des molécules de masse M_i

$$\overline{M}_p = K \frac{\sum_{i=1}^I \frac{h_i}{([\eta]_i M_i)^{a+1}}}{\sum_{i=1}^I \frac{h_i}{([\eta]_i M_i)^a}}$$

Nous donnons ci-après deux exemples de calcul des masses moléculaires moyennes en poids et en nombre calculées respectivement d' après la loi simple et la loi universelle.

Calcul des masses moyennes en poids et en nombre pour un échantillon de polystyrène linéaire en utilisant la courbe d'étalonnage $\log M=f(V_e)$

V_e (ml)	h_i (mm)	M_i IO ⁻³	$h_i M_i$ IO ⁻³	h_i/M_i IO ³³
26	0	1,80	0	0
26,5	1	1,50	1,50	0,66
27	1	1,30	1,30	0,77
27,5	1	1,10	1,10	0,91
28	2	1,00	2,00	2,00
28,5	2	0,85	1,70	2,35
29	4	0,72	2,88	5,55
29,5	12	0,61	7,32	19,67
30	56	0,54	30,24	103,70
30,5	105	0,46	48,30	228,26
31	33	0,40	13,20	82,50
31,5	4	0,34	1,36	11,76
32	0	0,29	0	0

$\Sigma h_i=221$			$\Sigma h_i M_i=110,90$	$\Sigma h_i/M_i=458,13$

$$\overline{M_p} = \frac{\sum h_i M_i}{\sum h_i} = \frac{110,9 \text{ IO}^3}{221} = 501,80$$

$$\overline{M_n} = \frac{\sum h_i}{\sum h_i/M_i} = \frac{221}{458,13 \text{ IO}^3} = 482,39$$

$$\frac{\overline{M_p}}{\overline{M_n}} = \frac{501,80}{482,39} = 1,04$$

Calcul des masses moyennes en poids et en nombre pour un échantillon de polystyrène linéaire en utilisant la courbe

$$\log [\eta]M = f(V_c)$$

Coefficient de la relation de Mark -Howink -Sakurada pour cet échantillon: -2

$$K=1,41 \cdot 10^{-2}$$

$$a=0,7$$

V_c (ml)	h_i (mm)	$[\eta]M_i$ 10^{-5}	$\chi_i = h_i / \sum h_i$	$([\eta]M_i)^{1-a}$ 10^{-3}	$\chi_i \cdot ([\eta]M_i)^{1-a}$ 10^{-3}	$\chi_i / ([\eta]M_i)^a$ 10^3
142,5	1,5	62,0	0,006	9,90	0,006	0,6
145,0	28,0	37,5	0,11	7736	0,81	14,9
147,5	80,0	22,4	0,31	5,44	1,68	56,9
150,0	95,0	13,0	0,37	3,95	1,46	93,7
152,5	43,0	7,3	0,17	2,82	0,48	60,3
155,0	7,5	4,0	0,03	1,97	0,06	15,2
	$\sum h_i =$ 255				$=4,55$	$=241,6$

$$\overline{M}_p = K \cdot \frac{\sum \chi_i ([\eta]M_i)^{1-a}}{\sum \chi_i} \cdot \frac{1}{a+1} = 12,26 \cdot 4,55 \cdot 10^3 = 55,78 \cdot 10^3$$

$$\overline{M}_n = K \cdot \frac{\sum \chi_i / ([\eta]M_i)^a}{\sum \chi_i} \cdot \frac{1}{a+1} = 12,26 / 0,241 \cdot 10^{-3} = 50,87 \cdot 10^3$$

$$\overline{M}_p = 55.800$$

$$\overline{M}_n = 50.900$$

$$\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n} = 1,10$$

METHODE DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION C_i DE LA SOLU-

TION i

L'aire Δ_i de la fraction i de la viscosité $[\eta]_i$ a été mesurée en intégrant par la méthode des trapèzes

$$\Delta_i = \left(\frac{h_i + h_{i-1}}{2} \right) \cdot l$$

avec h_i et h_{i-1} : hauteur du chromatogramme par rapport à la ligne de base des tops d'indice i et i-1 (en cm)

et l : distance (en cm) séparant ces tops

Si l'on désigne par m la masse de polymère injectée ; v le volume du siphon et $\Delta = \sum_{i=1}^{i=n} \Delta_i$ l'aire totale du chro-

matogramme, on peut déterminer la concentration C_i de la solution i

$$C_i = \frac{\Delta_i}{\Delta} \cdot \frac{m}{v}$$

III: TAUX DE POLYMOLECULARITE

Le taux de polymolécularité est défini par la relation:

$$\zeta = \frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n}$$

ζ ne peut jamais être inférieure à 1. Dans le cas où $\zeta = 1$ on a un polymère monomoléculaire, par conséquent $\overline{M}_n = \overline{M}_p$

Si ζ est supérieur à 1, on a un polymère polymoléculaire.

TYPE DE POLYMERISATION	$\zeta = \frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n}$
Polymère monomoléculaire	1,00
Polymérisation anionique	1,01-1,05
Polymérisation radicalaire :	
-termination par recombinaison	1,5
-termination par dismutation	2,0
Polycondensation	2,0
Polymères vinyliques	2-5
Polymères de coordination	8-30
Polymères ramifiés	20-50

Tableau 5: Ordres de grandeur du taux de polymolécularité suivant le mode de polymérisation.

CHAPITRE V

DETERMINATION DU DEGRE
DE RAMIFICATION

I: CAS D' UN SYSTEME MONOMOLECULAIRE

II: CAS D' UN SYSTEME POLYMOLECULAIRE

CHAPITRE V

DETERMINATION DU DEGRE DE RAMIFICATION

Le taux de ramification g' d'un polymère est le rapport $g = \frac{R_{br}^2}{R_{lin}^2}$ entre le rayon de giration de la molécule ramifiée et celui de la molécule linéaire de même masse moléculaire. En pratique il est difficile d'obtenir cette quantité; on utilise plutôt l'indice de ramification de ZIMM et de KILB qui a pour expression :

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

où $[\eta]_{br}$ représente la viscosité de la chaîne ramifiée

et $[\eta]_{lin}$ celle de la chaîne linéaire de même masse moléculaire

La méthode de détermination de g' est basée sur l'étalonnage universel proposé par BENOIT. L'hypothèse de cet étalonnage (10) revient à admettre que deux molécules, l'une linéaire et l'autre ramifiée, ont même volume d'élution lorsque la relation suivante est vérifiée :

$$[\eta]_{lin}^* M_{lin}^* = [\eta]_{br} M_{br} \quad (I)$$

I: CAS D'UN SYSTEME MONOMOLECULAIRE

On peut calculer l'indice de ramification g' d'une fraction

fraction i à partir d' une mesure de viscosité et d' une expérience de G.P.C. En effet , le viscosimètre fournit la valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta]_{br}$ du polymère ramifié;

le chromatogramme et l' étalonnage universel permettent de déterminer la valeur de la masse moléculaire M_{br} de ce polymère.

On peut donc calculer , à partir de la connaissance de la masse moléculaire M_{br} de cette fraction, la viscosité de la

fraction linéaire $[\eta]_{lin}$ de même masse moléculaire M_{br} , connaissant les coefficients K et a de la loi de viscosité du polymère linéaire de même nature -- c' est à dire que

l' on a :

$$[\eta]_{lin}^* = K M_{lin}^{* a} \quad (2)$$

il en résulte que :

$$[\eta]_{lin} = K M_{br}^a \quad (3)$$

La relation (I) permet d' écrire:

$$[\eta]_{br} = \frac{M_{lin}^*}{M_{br}} [\eta]_{lin}^* \quad (4)$$

On obtient la valeur de g' :

$$g' = \frac{[\eta]_{br}}{[\eta]_{lin}} = \frac{[\eta]_{br}}{K M_{br}^a} \quad (5)$$

Les relations (4), (2), (5) donnent :

$$g' = \frac{\begin{matrix} M^* \\ \text{lin} \\ M \\ \text{br} \end{matrix}}{\begin{matrix} K M^* a \\ \text{Lin} \\ K M a \\ \text{br} \end{matrix}} = \left(\frac{\begin{matrix} M^* \\ \text{lin} \\ M \\ \text{br} \end{matrix}}{\text{---}} \right) \quad I+a \quad (6)$$

en utilisant la relation (I) il vient :

$$g' = \left(\frac{\begin{matrix} [\eta]_{\text{br}} \\ \text{---} \\ [\eta]_{\text{lin}}^* \end{matrix}}{\text{---}} \right) \quad I+a \quad (7)$$

II; CAS D'UN SYSTEME POLYMOLECULAIRE

Pour obtenir une mesure de l'état de ramification d'un polymère non fractionné, nous allons généraliser l'expression (7) qui n'est valable que pour une fraction étroite de polymère.

Posons g'_i le taux de ramification de l'espèce i dont la masse moléculaire est M_i , la viscosité $[\eta]_i$ et le pourcentage en poids w_i .

A partir de la définition :

$$[\eta] = \sum w_i [\eta]_i \quad (8)$$

ceci revient à écrire :

$$g'_i = \left(\frac{\begin{matrix} [\eta]_{i,\text{br}} \\ \text{---} \\ [\eta]_{i,\text{lin}}^* \end{matrix}}{\text{---}} \right) \quad I+a$$

Nous obtenons :

$$\epsilon' = \frac{\left[\begin{array}{c} \eta \\ \text{br} \end{array} \right]^{I+a}}{\left[\begin{array}{c} \eta \\ \text{lin} \end{array} \right]^*} = \frac{\left[\sum_i w_i \left[\begin{array}{c} \eta \\ \text{i, br} \end{array} \right]^{I+a} \right]}{\sum_i w_i \left[\begin{array}{c} \eta \\ \text{i, lin} \end{array} \right]^*}$$

CHAPITRE VI

APPLICATIONS ~~DE LA~~ CHROMATOGRAPHIE
SUR GEL PERMEABLE.

I: ANALYSE DES COPOLYMERES

II: IDENTIFICATION DES DROGUES ET DES STUPEFIANTS

III: ANALYSE DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES

IV: ANALYSE DES PETROLES BRUT

CHAPITRE VI

APPLICATIONS DE LA CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE

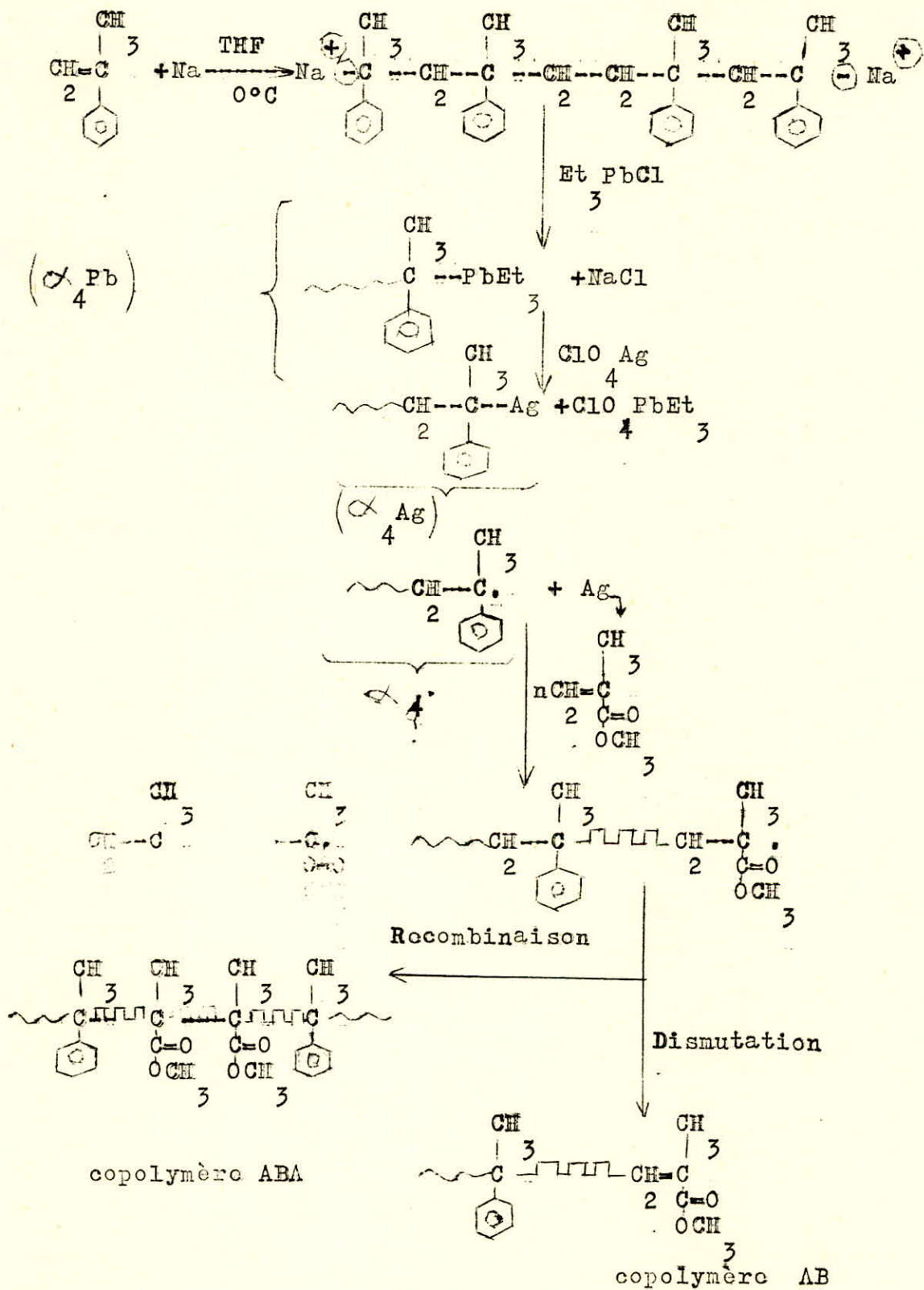
En dehors de son utilisation courante , pour la détermination des masses moléculaires moyennes en nombre et en poids et du taux de linéarité des polymères ramifiés , la G.P.C est également un outil d ' analyse des copolymères, des produits pharmaceutiques , des drogues et des stupéfiants , des shistes huileux , des pétroles brut etc ...

I: ANALYSE DES COPOLYMERES

L' analyse faite par G.P.C , a permis de confirmer l' absence ou la présence de copolymères suivant le cas .

Nous citerons dans ce qui suit deux expériences faites par ABADIE dans le cadre d' une étude de synthèse de copolymères biséquencés ou triséquencés par passage de la polymérisation anionique à la polymérisation radicalaire (II) .

Le schéma de copolymérisation est le suivant:



L'appareil utilisé est un WATERS série IOI à double détection (U.V et réfractomètre).

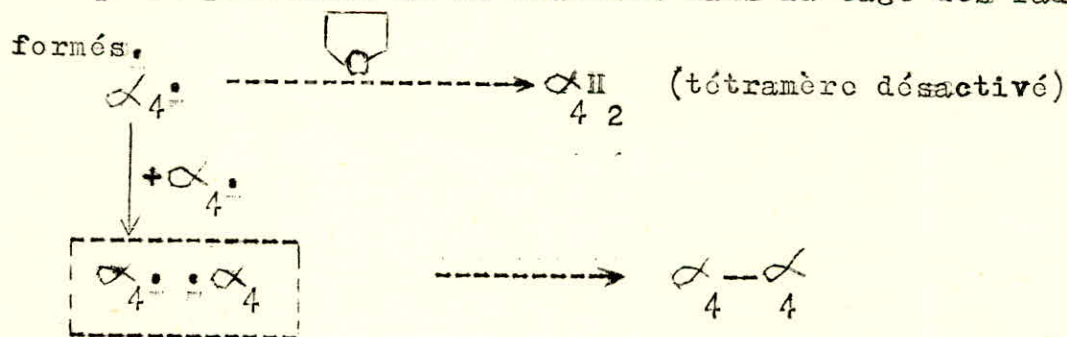
Le détecteur U.V est calé à 254nm , bande intense d' absorption du noyau benzénique .Le MMA présente l'avantage de ne pas absorber dans l 'U.V à 254nm.

a) Copolymérisation par voie chimique

Cette expérience effectuée en solution dans le THF dans laquelle on ajoutait goutte à goutte en solution $AgClO_4$ / MMA / THF à une solution de tétramère plombé dans le THF. L' analyse de la figure 7 indique l ' absence de copolymère: tétramère /MMA .

Un pic à 30,6 , avec absorption U.V indique la présence de tétramère désactivé αH_{42} dont $\overline{M}_p = 474$

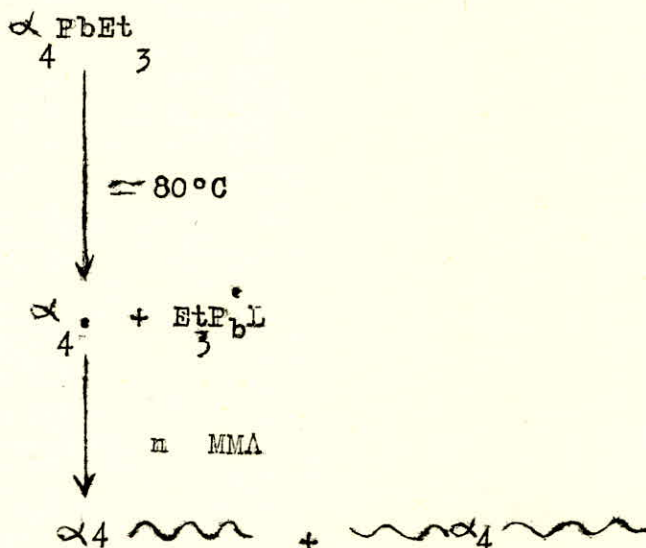
Un pic à 28,3 ; $\overline{M}_p = 900$ n ' est autre que la duplication du tétramère provenant de la réaction dans la cage des radicaux formés.



Pour éviter la désactivation du radical par réaction de transfert au solvant , on a remplacé le tétrahydrofurane par le benzène .

b) Copolymérisation par voie thermique.

Cette méthode consiste à utiliser l'instabilité de la liaison C-Pb qui par une coupure homolytique donne lieu à la formation d'un radical :



L'analyse de la figure 8 indique la présence d'un pic à 24,6 / $\overline{M_p} = 29.000$ avec une absorption intense U.V.

Ceci indique la formation de copolymère tétramère / MMA.

Un pic très faible à 33,5 / $\overline{M_p} = 1200$ est du à la recombinaison des radicaux tétramériques. La présence de traces de tétramère désactivé $\alpha_{42} \text{H}$ est surtout visible en U.V.

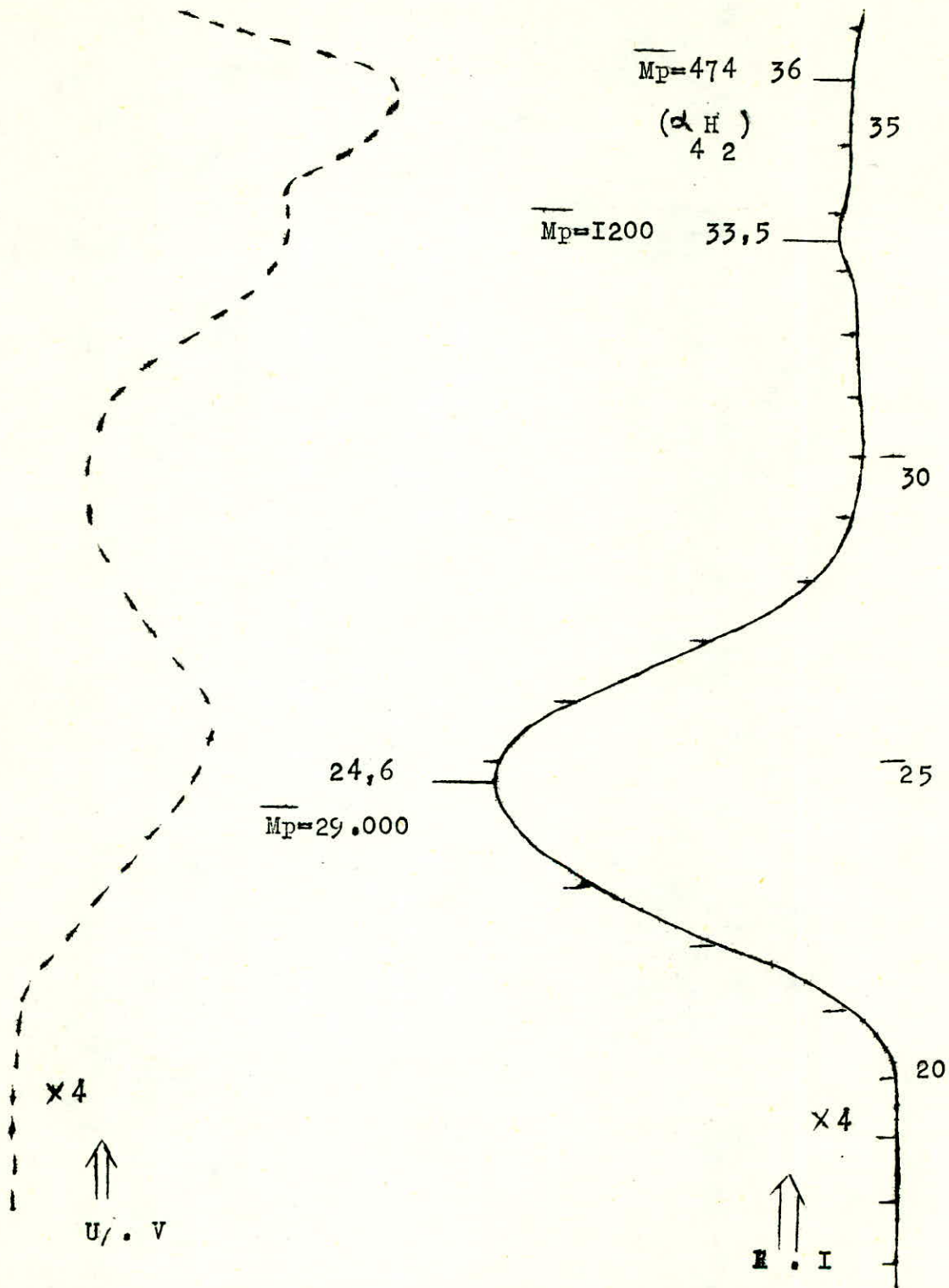


Figure 8: Double détection (U.V - R.I) , montrant la présence de copolymère (tétramère/MMA) pour $\alpha_{Ag}(\text{MA } 1/3 - \text{I})_4$

II: IDENTIFICATION DES DROGUES ET DES STUPEFIANTS

La chromatographie liquide à grande vitesse permet de séparer et d'identifier les drogues dans les mélanges complexes.

a) Opium et héroïne

Le pavot est une plante cultivée pour ses capsules qui fournissent l'opium^(I2). L'opium contient des alcaloïdes parmi lesquels : la morphine, narcotine, papaverine, thébaine, codéine, narcéine ...

L'analyse G.P.C, figure 9, représentant la séparation sur phase inverse de l'héroïne frelatée et de l'opium codex, indique la présence des pics suivants :

- 1- morphine
- 2- héroïne (qui est un composé diacétylé de la morphine)
- 3-quinine (le diluant)

Cette analyse permet de déterminer à partir des concentrations relatives de ces dernières, l'origine de la fleur de pavot, donc de l'opium.

b) Haschich

Le chanvre cultivé est une plante à fleurs. Les extrémités du pistil des fleurs femelles uniquement, une fois séchées sont appelées Haschich, Cannabis ou Marijuana.

Pour établir l'identification du cannabis il faut identifier la présence des pics :

- 1- acide cannabidiolique
- 2- cannabidol

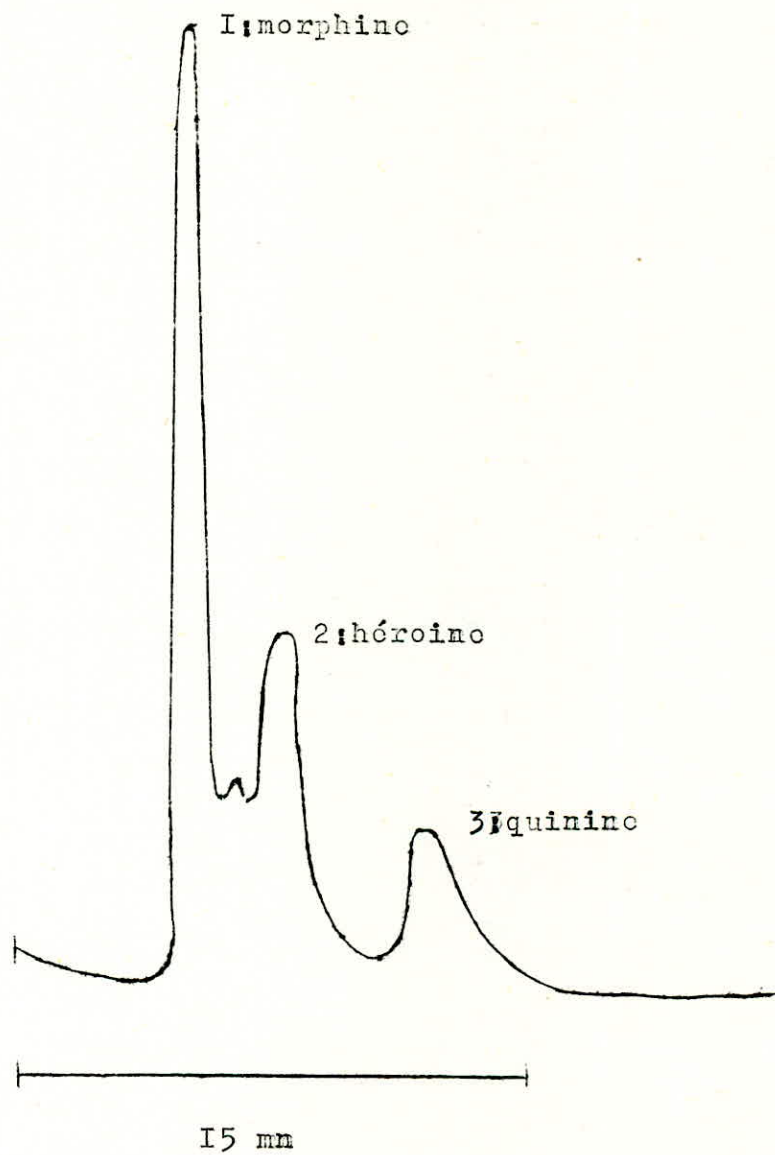


Figure 9 : Chromatogramme représentant la séparation sur phase inverse de l 'héroïne frelatée et de l 'opium codex .

3: cannabino1

4: tétrahydrocannabino1.

La concentration relative de ces 4 composés indique le lieu de culture du chanvre , son age et s 'il est naturel ou synthétique.

III: ANALYSE DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES

Les produits pharmaceutiques peuvent être rapidement testés par chromatographie liquide .

Les chromatogrammes ci-dessous montrent un contrôle de qualité d 'un tranquillisant : Librium

a) courbe d ' étalonnage .

Cinq échantillons calibrés ont été chromatographiés (figure 10) , pour avoir la hauteur du pic en fonction des concentrations.

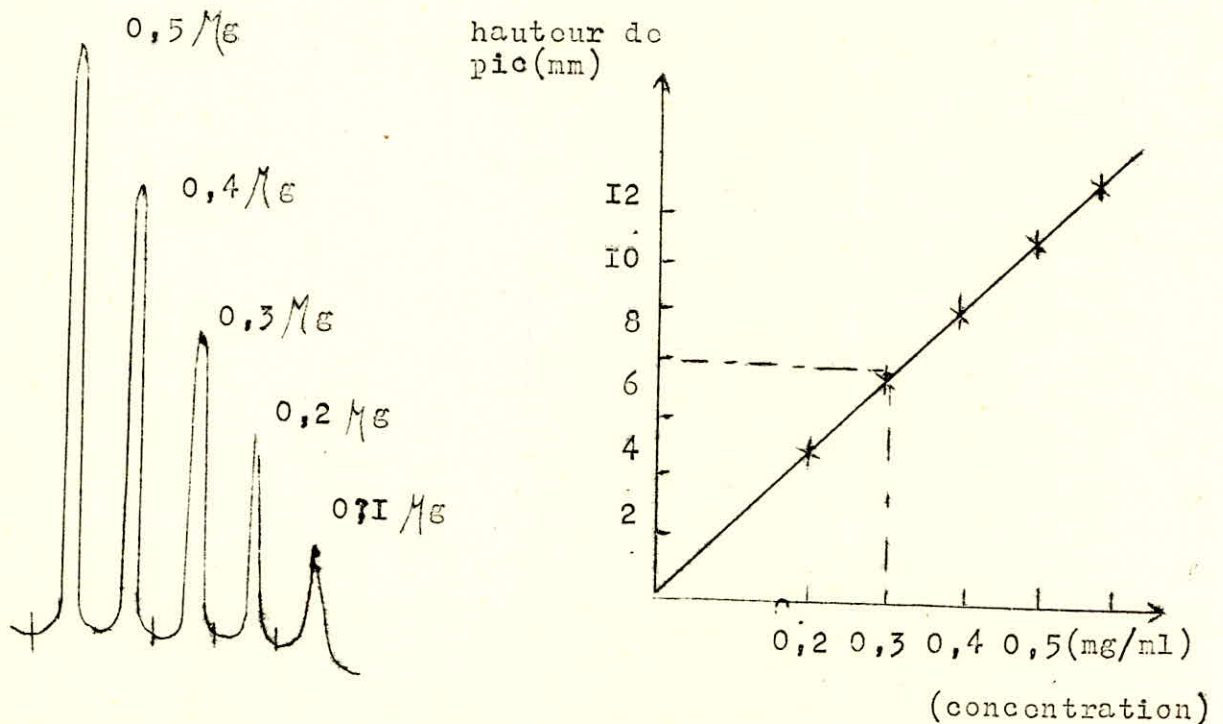


Figure 10: Chromatogrammes et courbe d'étalonnage.

b) échantillon de concentration inconnue de Librium

Chaque capsule de concentration inconnue de Librium, est dissoute dans 100ml de méthanol ; 3ml sont injectés dans le chromatographe ; les hauteurs des différents pics sont 8mm. Les concentrations déduites de la courbe d'étalonnage sont de 0,3mg. Ceci montre bien que chaque capsule contient 10mg de Librium.

IV: CONTROLE DE LA POLLUTION DES MERS

ANALYSE DES PETROLES BRUT

Avec les quantités très importantes de produits transportés par bateaux, il est toujours à craindre des déversements malencontreux des produits pétroliers dans la mer. La détermination des responsabilités nécessite la connaissance de la nature du produit déversé ainsi que sa provenance. Le diagramme de distribution moléculaire d'un pétrole brut, effectué par G.P.C est typique de l'origine de celui-ci (figure II)

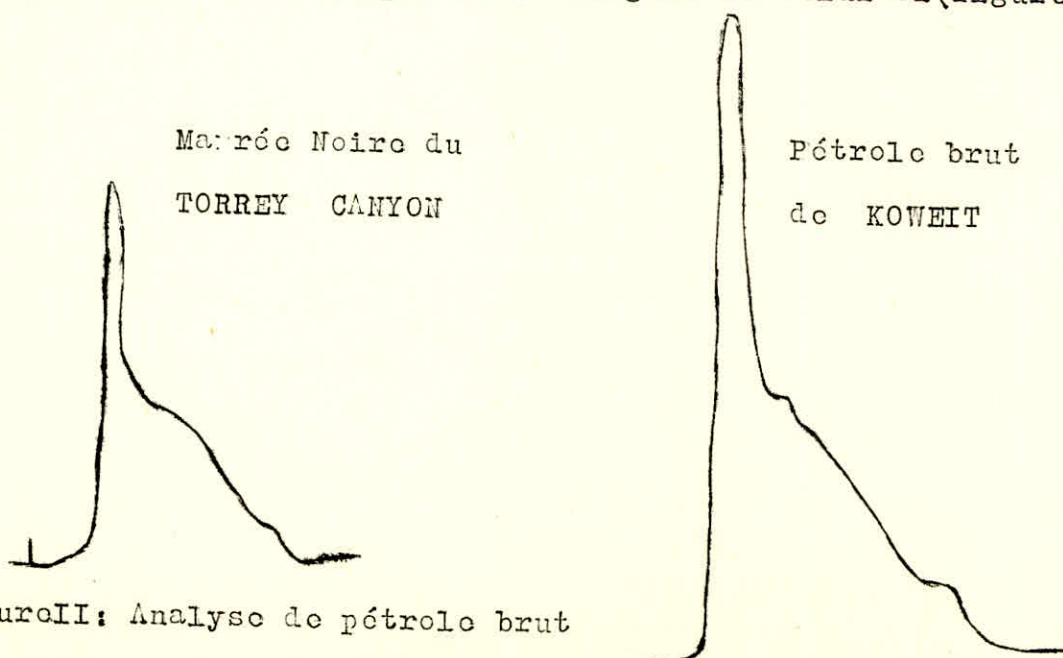





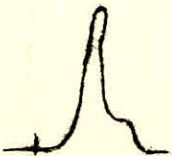



Figure II: Analyse de pétrole brut

L'analyse G.P.C montre la grande similitude des diagrammes de distribution moléculaire entre un pétrole brut de KOWEIT et le brut déversé par la marée noire du TORREY CANYON . Une étude plus générale des pétroles brut par G.P.C a permis de déterminer les "empreintes" des différents bruts et de les classer .

GROUPE	EMPREINTE DIGITALE	ORIGINE DU BRUT
A		Koweit-Venezuela
B		Irak-USA-Arabie Séoudite
C		Algérie -Quatar
D		Nigéria
E		Australie-Nouvelle Zélande
		Lybie
		Indonésie

C O N C L U S I O N

Comme nous venons de le voir tout au long de ce mémoire , les analyses chromatographiques permettent de résoudre bien des problèmes inaccessibles par les voies chimiques classiques.

Cependant on aurait tort de croire que tout est extrêmement facile dans l 'analyse chromatographique , car de nombreux essais sont souvent nécessaires tels que la solubilité des échantillons de polymère dans la phase stationnaire, le choix de la porosité et du débit...

Mais l'intuition du chercheur y joue un rôle certain.

Donc sans tomber dans l'excès de vouloir résoudre tous les problèmes par chromatographie sur gel perméable (G.P.C), cette technique est un puissant instrument pour la séparation et l 'identification des mélanges complexes ,les contrôles continus d 'usines ,et les contrôles de pureté des produits chimiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) J.P. ARLIE , Communication personnel , Institut français du pétrole, Rueil-Malmaison
- (2) C. BONNEBAT , Communication personnel
- (3) Z. GALLOT , Thèse , Strasbourg (1970)
- (4) G. SEROUSSI , Extrait de l'actualité chimique n°10 p23 (1974)
- (5) D.D. BLY , Polymer Sci., C21 , 13 (1968)
- (6) X. DELAHARE , Informations chimie n°153-p189-(mars 1976)
- (7) Md. MEDKOUR , Chromatographie par perméation de gel , ANALYSIS, vol 2, n°6 (Juin 1973)
- (8) J.M. POYET , Chimie analytique-méthodes physiques d'analyse-vol 4 (février 1976)
- (9) H. BENOIT , 5^{ème} séminaire de G.P.C, LONDRES (1968)
- (10) R. PRECHNER, R. PANARIS, H. BENOIT, Application de chromatographie sur gel à l'étude des polyéthylènes ramifiés (1972)
- (11) M.J.M. ABADIE, Méthode nouvelle de synthèse des copolymères. Passage d'une espèce carbonionique à une espèce radicalaire, MOD, Waltram Abbey (1975)
- (12) G. SEROUSSI , Actualité chimique (déc. 1975)

