

N° 175. — ÉTUDE PAR CHROMATOGRAPHIE
EN PHASE LIQUIDE DE POLYSTYRÈNES LINÉAIRES
ET RAMIFIÉS DE STRUCTURES CONNUES,

par HENRI BENOIT, ZLATKA GRUBISIC, PAUL REMPP, DANIELLE DECKER,
et JEAN-GEORGES ZILLIOX.

[Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, France.]

(Manuscrit reçu le 4.7.66.)

SOMMAIRE

La chromatographie en phase liquide, par imprégnation d'un gel réticulé, est devenue en peu de temps une technique fort utilisée pour l'étude de la polydispersité de substances macromoléculaires. Toutefois l'étalonnage de l'appareil pose quelques problèmes; il importe notamment de connaître le paramètre qui détermine le temps de rétention des molécules dans les colonnes.

Nous avons tout d'abord établi une courbe d'étalonnage relative à une série de polystyrènes homologues, de faible polydispersité, en portant $\log M$ en fonction du volume d'élu-tion. Nous avons ensuite étudié la rétention de toute une série de polystyrènes ramifiés, de structures connues (en peigne ou en étoile) et nous avons constaté qu'à masse moléculaire égale, les temps de rétention correspondants sont notablement plus longs.

Si on admet que c'est le volume hydrodynamique des molécules en solution qui détermine leur temps de rétention dans les colonnes, on est conduit à utiliser le produit $[\eta]M$ comme paramètre d'étalonnage. Si on porte $\log [\eta]M$ en fonction du volume d'élu-tion, on constate que les points relatifs aux polymères linéaires, et ceux relatifs aux macromolécules ramifiées se placent sur une seule et même courbe d'étalonnage, ce qui vérifie l'hypothèse émise.

SUMMARY

Gel Permeation Chromatography has been applied recently to molecular weight determinations and to fractionation problems on polymeric samples of many different kinds. Waters' calibration method, which is commonly used, should be universal, and relates the log of the stretched polymeric chain with the elution volume.

But it occurred to us that there are cases where the stretched polymeric chain is meaningless; we therefore carried out comparative GPC experiments with linear polystyrene samples of low polydispersity and with comb-like and star-shaped polystyrenes of well characterized structures.

We established first a calibration curve for linear polystyrenes by plotting $\log M$ as a function of the elution volume. In a second step we measured the elution volumes for the bran-

ched polystyrene samples, whereby we noticed that the retention times for the latter polymers is by far higher than for the linear samples. The behavior of the comb like polymers is intermediate between that of the skeleton and that of a linear polymer of the same molecular weight.

These results prompted us to assume that the determining factor in GPC is not the molecular weight of the polymer — nor its stretched length — but the hydrodynamic volume of the solvated molecule. Knowing that the product of molecular weight by intrinsic viscosity is an appropriate measure for the volume of the solvated molecules, we have measured the intrinsic viscosities of our samples, and plotted the log of $[\eta]M$ versus the elution volume. The GPC data on all of our samples, linear as well as branched, fall on the same calibration curve very satisfactorily. This result is important for it shows that the adsorption, retention and desorption phenomena in GPC columns are a function of the sole volume of the solvated molecules.

Extrapolating this result to comparisons between linear polymers of different chemical structures, it should be expected that the $\log M$ vs elution volume calibrations be not parallel, as it has been claimed; the affinity of the polymer to the elution solvent should play a role, as it does for the viscosity law, and the calibration curve should be steeper for the polymer for which the solvent is the better.

La chromatographie en phase liquide, par imprégnation d'un gel réticulé, est devenue en peu d'années une méthode de choix pour la détermination de la polydispersité des substances macromoléculaires. Ce sont les travaux de J. C. MOORE (1, 2) qui ont ouvert ce domaine nouveau, et la mise au point par la Société Waters Associates d'un appareillage adéquat a permis à de nombreux laboratoires de se doter de cette technique et de l'utiliser pour l'étude de la distribution des masses moléculaires au sein d'échantillons macromoléculaires très divers.

Pour l'étalonnage de son appareil, la firme Waters propose de relier le temps de rétention d'une espèce macromoléculaire, à la longueur qu'aurait la chaîne

1275

polymérique si elle était complètement étirée (en zig-zag planaire, ou dans la structure qu'elle possède à l'état cristallisé) (3). Cet étalonnage est réputé universel, c'est-à-dire que pour un système de colonnes donné et un solvant d'éluion déterminé il devrait s'appliquer à tout polymère.

Cependant cette méthode a été contestée par différents auteurs (4, 5, 6, 7), qui ont été amenés, d'autre part, à substituer à la longueur de la chaîne étirée sa masse moléculaire ou son rayon de giration ou encore sa viscosité intrinsèque.

Récemment MEYERHOFF (4, 5) a montré que la considération d'un paramètre simple (masse moléculaire, ou viscosité intrinsèque ou rayon de giration) permet bien d'établir une courbe d'étalonnage pour une série homologue, mais que les courbes relatives à des polymères différents sont loin d'être confondues. Aussi a-t-il proposé d'utiliser comme paramètre le produit $[\eta]^{1/3} M^{1/2}$ dont la signification physique n'est pas évidente, mais qui permet aux différentes courbes d'étalonnage de se rapprocher sensiblement. Ses mesures ont porté sur trois séries homologues de polymères à chaîne supposée linéaire : polystyrènes, polyméthacrylates de méthyle et nitrocelluloses.

Notre propos, dans ce mémoire, n'est pas de discuter de la légitimité ou de l'universalité de l'étalonnage proposé par WATERS, mais plutôt de considérer un cas simple où il ne peut s'appliquer : l'étude comparée de polymères linéaires et de polymères ramifiés de même nature chimique. Pour ces derniers, en effet, la longueur de la chaîne n'a pas de signification physique.

Nous montrerons, en comparant les temps de rétention relatifs à des polystyrènes linéaires et ramifiés, que le volume hydrodynamique des molécules, dans le solvant d'éluion, semble être le paramètre qui détermine la rétention et la séparation chromatographique.

Partie expérimentale.

1) Techniques utilisées.

Les mesures de chromatographie en phase liquide ont été effectuées à l'aide d'un appareil Waters, dans lequel la détection est assurée par réfractométrie différentielle et enregistrée en fonction du volume d'éluion, l'origine étant donnée par l'injection de l'échantillon. Notre appareil est doté de 4 colonnes de mesure fonctionnant en série, et étalonnées selon le constructeur à 10^6 , 10^5 , 10^4 et $9 \cdot 10^3$ Å. Le solvant d'éluion est le THF; les mesures sont effectuées à température ambiante, le débit étant de l'ordre de 60 ml par heure. Les concentrations des solutions

injectées étaient de l'ordre de 2,5 mg par ml et les durées d'injection de l'ordre de 2 mn.

Les mesures de diffusion de la lumière ont été menées à bien sur des solutions de nos produits dans le benzène ou dans le THF, à l'aide d'un appareil Sofica. Nous avons effectué quelques mesures osmotiques en milieu toluène, à l'aide d'un osmomètre automatique Mechrolab.

Les viscosités intrinsèques ont été mesurées au viscosimètre capillaire, à 25 °C, en milieu tétrahydrofuranne. Ceux de nos échantillons qui ont été fractionnés ont été traités, à 25 °C, en solution benzénique, par des quantités croissantes de méthanol; les fractions successives sont reprécipitées, lavées et séchées, avant les mesures.

2) Polymères étudiés.

Les échantillons de polystyrène à structure moléculaire linéaire ont tous été préparés par voie anionique en phase homogène, selon une technique maintes fois décrite (8). Le tétramère disodique de l' α -méthylstyrène, le cumylpotassium et le tétraphényl-disodiobutane ont été utilisés comme promoteurs, et toutes les polymérisations ont été effectuées à basse température, en solution dans le THF, sous atmosphère inerte. Les polymères ont été ensuite précipités par le méthanol, lavés et séchés, avant d'être caractérisés. On sait que la polydispersité d'échantillons de polystyrène préparés par voie anionique en phase homogène, sous l'action de promoteurs efficaces est assez faible. La distribution des masses moléculaires peut être caractérisée par le rapport des masses moléculaires moyennes en poids et en nombre M_w/M_n , qui est le plus souvent largement inférieur à 1,1 pour les polystyrènes « anioniques » (9, 10).

Nous avons porté sur le tableau I les valeurs des masses moléculaires moyennes de nos différents polystyrènes linéaires, ainsi que les volumes d'éluion correspondant au maximum de la courbe réfractométrique enregistrée par le chromatographe Waters.

Nous ne reviendrons pas ici sur les méthodes que nous avons utilisées pour la préparation de polystyrènes ramifiés. Les polystyrènes « en peigne » sont constitués d'un squelette de structure linéaire, sur lequel ont été greffées, de manière statistique, des chaînes de polystyrène, par un processus de désactivation carbanionique décrit par ailleurs (11). Il est justifié d'admettre que tous les greffons sont d'égale longueur, la polydispersité en masse du polystyrène « en peigne » étant à attribuer à la polydispersité du polymère-squelette, qui est préparé par voie radicalaire. Cependant, les échantillons bruts contiennent en général encore une proportion appréciable de polystyrène non greffé, et même les fractions

TABLEAU I

Polystyrènes à structure linéaire.

Références	M_w Diffusion de la lumière	M_n Osmométrie	$[\eta]$ cm ³ g ⁻¹	GPC max. tops	$[\eta] \cdot M_w$	
1 249 pr	5 800	67 000	11,5 (THF)	29,5	$1,49 \times 10^8$	
Y2	7 500			28,8		
1 493 pr	13 000			28,2		
1 427 pr	16 000			27,7		
1 406 pr	23 000			27,0		
1 428 pr	36 000			26		
1 494 pr	68 000			25,4		
1 256	94 000			24,8		
Waters 1	122 000			24,1		
Waters 2	173 000			164 000		23,6
988 pr	206 000	192 000	23,2			
1 503	213 000	81,5 (THF)	23,1			
1 507	290 000	96,7 (THF)	22,6			
1 477 f5	934 000	220,5 (THF)	20,7			
1 477 f4	1 450 000		20,2			
1 477 f3	1 950 000		19,9			
1 477 f1	2 230 000		19,6			
			391 (THF)		$8,72 \times 10^8$	

TABLEAU II

Polystyrènes à structure « en peigne ».

Référence et caractéristiques	M_w DDL	M_w corrigée	$[\eta]$ cm ³ g ⁻¹ (THF)	GPC tops max.	$[\eta]M_w$
1249					
$M_{sq} = 50\ 000$	$f_1 \dots$ 550 000	»	41,4	23,0	$2,28 \cdot 10^7$
$M_{gr} = 5\ 800$	$f_2 \dots$ 400 000	»	30,6	23,4	$1,22 \cdot 10^7$
fractions exemptes de PS non greffé	$f_3 \dots$ 294 000	»	28,2	23,9	$8,30 \cdot 10^6$
	$f_4 \dots$ 204 000	»	23,5	24,4	$4,80 \cdot 10^6$
	$f_5 \dots$ 147 000	»	19	25,0	$2,91 \cdot 10^6$
1406					
$M_{sq} = 490\ 000$	$f_2 \dots$ 11 200 000	»	150	19,2	$1,68 \cdot 10^9$
$M_{gr} = 23\ 200$	$f_3 \dots$ 3 800 000	»	99,7	20,1	$3,78 \cdot 10^8$
fractions contenant environ 5 % de PS non greffé					
1427					
$M_{sq} = 230\ 000$	brut. 1 530 000	2 700 000 (*)		20,25	
$M_{gr} = 16\ 000$	$f'_1 \dots$ 3 600 000	»	116,5	20,1	$4,19 \cdot 10^8$
teneur du produit brut en PS non greffé: 48 %. Les frac- tions sont totalement exemptes de PS non greffé	$f'_2 \dots$ 3 000 000	»	103	20,25	$3,09 \cdot 10^8$
	$f'_3 \dots$ 2 040 000	»	86,5	20,75	$1,76 \cdot 10^8$
1428					
$M_{sq} = 230\ 000$	$f_1 \dots$ 3 600 000	4 200 000		19,85	
$M_{gr} = 36\ 000$	$f_4 \dots$ 1 250 000	1 500 000		21,30	
teneurs en PS non greffé f_1 : 15 % f_4 : 17 %					

 (*) Une mesure de DDL, effectuée sur le produit exempt de PS non greffé a conduit à une valeur de $M_w = 2,9 \times 10^6$, en accord satisfaisant avec $M_{corr.}$

peuvent en contenir quelques pour-cents. Les chromatogrammes relatifs à ces produits l'ont clairement mis en évidence (fig. 1a). Il a été possible de déterminer planimétriquement, sur chaque fraction, la proportion de polystyrène non greffé. Comme on connaît par ailleurs la masse moyenne en poids de la fraction et la masse du greffon individuel, on peut sans difficulté calculer la masse moléculaire du polymère « en peigne » exempt de chaînes non greffées.

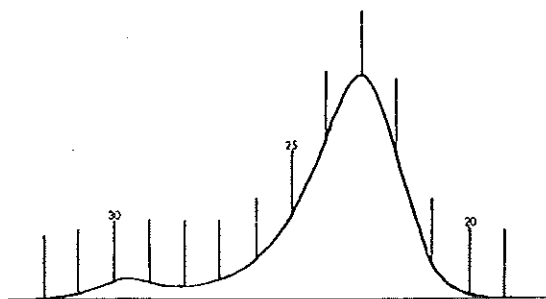


Fig. 1 a. — Chromatogramme d'un polystyrène en peigne contaminé par du polystyrène non greffé.

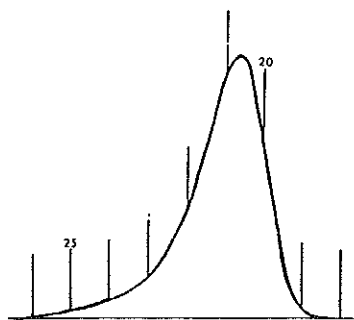


Fig. 1 b. — Cas d'un copolymère en peigne.

En effectuant 2 fractionnements consécutifs sur un échantillon, le premier pour éliminer l'homopolymère non greffé, le second pour le fractionnement effectif du polystyrène « en peigne », on arrive à éliminer entièrement les greffons libres. La figure 1b montre un chromatogramme de ce type.

L'ensemble des données relatives aux polystyrènes « en peigne » figurent au tableau II.

La préparation de polystyrènes « en étoile », par copolymérisation séquencée de divinylbenzène avec du polystyrène- ω -carbanionique a également été décrite par ailleurs (12). Les produits ont été fractionnés par précipitation (13) et les différentes fractions ont été caractérisées par viscosimétrie et diffusion de la lumière. Les masses moléculaires des fractions successives décroissent régulièrement, mais les chromatogrammes indiquent dans de nombreux cas que les fractions de polymère « en étoile » sont encore souillées de polystyrène non couplé, dont la

masse moléculaire correspond exactement à celle d'une branche de l'étoile. Des mesures planimétriques effectuées sur les enregistrements de GPC permettent de déterminer la proportion de ce PS dans chaque fraction, et de corriger en conséquence les valeurs de la masse moléculaire. Des recoupements ont été rendus possibles par des déterminations de la masse moyenne en nombre, et les résultats du fractionnement du polymère en étoile 1494 apportent une autre confirmation (tableau III) : les valeurs calculées des masses moléculaires sont en accord satisfaisant avec les valeurs mesurées par diffusion de la lumière.

TABLEAU III

Fractionnement d'un polystyrène en étoile (n° 1494).
Masse de la branche d'étoile: $M_w = 68\ 000$; $M_n = 67\ 000$.
Masse moléculaire moyenne du produit brut:
 $M_w(\text{DDL}) = 317\ 000$.
Teneur du produit brut en PS en étoile (déterminée par planimétrie sur le chromatogramme: $40\ \% \pm 3$).
Valeur calculée de la masse du PS en étoile pur:
 $M_w = 475\ 000$.

Fraction	Poids	Proportion de PS étoile %	M_w DDL	M_w corrigée du PS pur
1	4,80	82	497 000	590 000
2	4,31	81	399 000	476 000
3	2,95	83	235 000	270 000
4	3,62	24	118 000	270 000
5 + 6	3,40	0	66 000	—

Valeur calculée de la masse M_w du PS en étoile:

$$M_w \text{ calc.} = 469\ 000.$$

Valeur calculée de la masse M_w de l'échantillon brut:

$$M_w \text{ calc.} = 295\ 000.$$

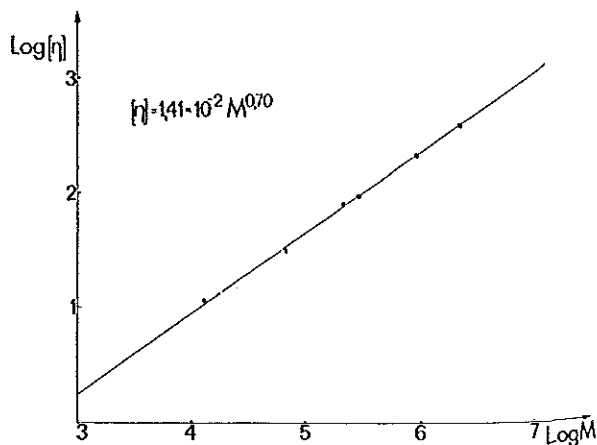


Fig. 2. — $\text{Log } [\eta]$ en fonction de $\text{Log } M$ pour des polystyrènes linéaires en solution dans le THF.

TABLEAU IV
 Polystyrènes à structure en étoile.

Références et caractéristiques	Teneur en PS étoile	M_w DDL ¹	M_w corrigée (du PS étoile)	$[\eta]$	h	$[\eta]M$	
1461 $M_{\text{branche}} = 55\ 000$ $M_{\text{brut}} = 250\ 000$	$f_1 \dots$	83	350 000	409 000	59,6 Benz.	22,7 22,8	2,45.10 ⁷ 2,17.10 ⁷
	$f_2 \dots$	82	308 000	365 000	59,8 THF 59,4 Benz.		
1498 $M_{\text{branche}} = 13\ 000$ $M_{\text{brut}} = 117\ 000$	$f_1 \dots$	100	177 000	—	23 THF	24,75 24,9	4,07.10 ⁸ 3,43.10 ⁸
	$f_2 \dots$	100	146 000	—	23,5 THF		
1494 $M_{\text{Br}} = 68\ 000$ $M_{\text{brut}} = 317\ 000$	$f_1 \dots$	82	497 000	590 000	61,8 (tol.)	22,3 22,6 23,4 23,7 23	3,98.10 ⁷ 2,95.10 ⁷ 1,51.10 ⁷
	$f_2 \dots$	81	399 000	476 000	67,5 (THF)		
	$f_3 \dots$	83	235 000	270 000	61,5 (tol.)		
	$f_4 \dots$	24	118 000	270 000			
	brut.	40	317 000	470 000			

Nous avons rassemblé au tableau IV l'ensemble des caractéristiques relatives aux fractions de nos polystyrènes « en étoile » ainsi que les résultats des mesures de GPC.

Signalons enfin que les mesures de la viscosité intrinsèque que nous avons effectuées sur les PS linéaires nous ont conduits à la loi de viscosité de ce polymère en milieu THF (fig. 2)

$$[\eta] = 1,41 \cdot 10^{-2} M^{0,70}.$$

Les viscosités intrinsèques de tous les PS ramifiés se situent, comme il se doit, nettement au-dessous de la courbe relative aux PS linéaires.

Discussion des résultats.

1) Polystyrène à structure linéaire.

Si on porte, dans un diagramme semi-logarithmique la masse moléculaire moyenne en poids de nos échantillons en fonction du volume d'élution correspondant au maximum de la courbe réfractométrique, la presque totalité des points se placent sur une courbe que nous appelons courbe d'étalonnage (fig. 3). Il y a donc une relation biunivoque entre volume d'élution et masse moléculaire, dans le cas des substances polymériques homologues et de structure moléculaire linéaire, ce qui confirme des résultats antérieurs. On voit que le fait de faire correspondre le sommet d'un chromatogramme à la masse

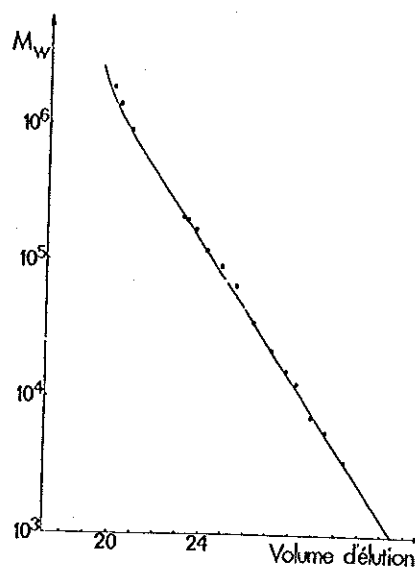


Fig. 3. — Courbe d'étalonnage de l'appareil effectuée sur une série de polystyrènes linéaires (solvant THF).

moléculaire moyenne en poids n'entraîne aucune erreur quand il s'agit d'un produit faiblement polydispersé et dont la distribution ne comporte pas de « queue » du côté des grandes masses.

Nous avons rencontré un polymère dont le chromatogramme était fortement dissymétrique (fig. 4). Le maximum de la courbe d'élution se situe à 30,3, alors qu'il devrait se trouver aux alentours de 29,5, compte tenu de la masse moléculaire de l'échantillon ($M_w = 6\ 000$), déterminée par diffusion de la lumière.

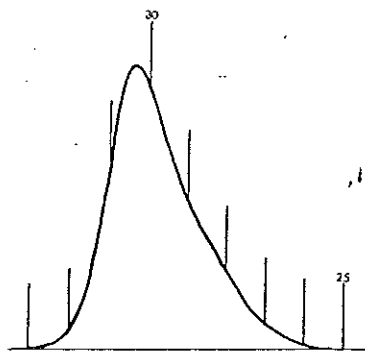


Fig. 4. — Chromatogramme d'un échantillon polydispersé à courbe dissymétrique

Si on se sert néanmoins de la courbe d'étalonnage pour calculer la courbe de distribution des masses moléculaires au sein de l'échantillon, on retrouve par intégration la même valeur de M_w ; ce test constitue une vérification utile de la validité de notre étalonnage.

Il est donc possible d'établir, d'après les chromatogrammes enregistrés, les courbes de distribution des masses moléculaires des échantillons. Comme les produits dont nous disposons ont tous été préparés par voie anionique, leurs polydispersités sont faibles et il nous a paru intéressant de comparer les indices de polydispersité M_w/M_n qui résultent de la GPC avec ceux obtenus, soit par fractionnement, soit par comparaison directe des valeurs de la masse, déterminées par diffusion de la lumière et par osmométrie. Les résultats sont présentés au tableau V, et il en ressort que l'indice de polydispersité établi à partir des données de la GPC est toujours supérieur à celui que fournissent les autres techniques. La masse moyenne en nombre obtenue par GPC est toujours la plus petite.

Bien que les résultats du fractionnement conduisent souvent à des valeurs trop faibles du rapport M_w/M_n (14) — car les fractions sont supposées monodisperses et ne le sont pas —, il apparaît certain que les valeurs

obtenues à partir des données chromatographiques sont trop grandes. L'indice de polydispersité d'un échantillon de PS préparé par voie anionique sous l'action d'un promoteur efficace est toujours inférieur à 1,1, alors que les rapports obtenus par GPC s'échelonnent entre 1,2 et 1,5 (15).

Ce résultat n'est pas surprenant, car la méthode de calcul que nous avons utilisée consiste à admettre qu'à un échantillon strictement monodisperse correspond un pic infiniment fin sur le chromatogramme (21). Les erreurs introduites par cette hypothèse doivent être d'autant plus faibles que la polydispersité est plus grande. Nous avons effectivement observé une meilleure concordance des indices de polydispersité sur un PS (n° 1517) de très forte polydispersité.

2) Polystyrènes à structure ramifiée, « en étoile » et « en peigne ».

Les durées de rétention chromatographique de tous les échantillons fractionnés et non fractionnés de polystyrène « en étoile » et « en peigne » sont nettement supérieures aux valeurs attendues, compte tenu de leurs masses moléculaires. Les points représentatifs de ces produits se placent sur le diagramme $\log M = f$ (volume), assez loin de la courbe d'étalonnage établie sur les PS linéaires (fig. 5). L'écart est trop grand pour qu'il puisse être attribué à la polydispersité des échantillons, qui reste toujours faible.

La durée de rétention des polystyrènes « en peigne » est très nettement inférieure à celle qui correspondrait à la masse moléculaire du squelette (linéaire), ceci même lorsque les greffons individuels sont très courts (PS 1249). Ces polymères à structure greffée présentent donc un comportement intermédiaire entre celui de leur squelette et celui d'un polystyrène linéaire de même masse moléculaire. D'une certaine manière, un polymère en peigne doté de greffons très courts peut être considéré comme une nouvelle

TABLEAU V
Polydispersités des PS linéaires.

Produit	M_{DDL}	M_{os}	M_w/M_n	GPC		M_w/M_n
				M_w	M_n	
1 427 pr	16 000			14 600	12 200	1,20
1 494 pr	68 000	67 000	1,02	64 000	47 000	1,30
988 pr	206 000	192 000	1,07	205 000	164 900	1,2
1 517	355 000	fract. 130 000 osm. 139 000	2,7	368 000	87 000	4,2

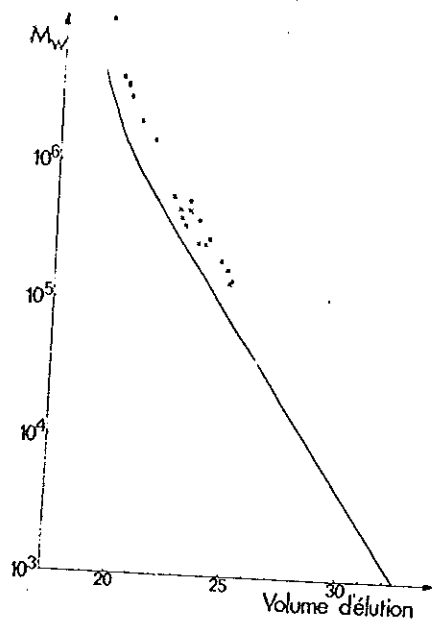


Fig. 5. — Résultats obtenus en reportant sur la courbe d'étalonnage, les masses et les temps d'élution correspondant à des polymères en peigne (●) et en étoile (×).

espèce polymérique; nous venons donc de montrer que la méthode d'étalonnage de Waters ne s'applique pas dans ce cas.

Pour essayer d'obtenir une courbe d'étalonnage utilisable aussi bien pour les polymères linéaires que pour les polymères ramifiés, nous avons supposé que le temps de rétention dépendait de l'encombrement de la chaîne statistique en solution dans le THF. La méthode la plus facile pour déterminer le volume de la chaîne solvatée consiste à mesurer l'indice de viscosité $[\eta]$ et à appliquer la formule de FLORY (16).

$$[\eta] = \Phi \frac{\overline{(R^2)^{3/2}}}{M}$$

dans laquelle Φ est une constante universelle et R^2 le carré moyen du rayon de giration de la molécule. Le produit $[\eta]M$ constitue donc une mesure du volume de la particule solvatée, tout au moins pour des molécules dont la structure est linéaire. Pour les polymères à chaîne ramifiée, on peut admettre que le produit $[\eta]M$ constitue également une approximation raisonnable du volume de la molécule solvatée. Nous avons donc porté pour chacun de nos produits — linéaire, « en étoile » et « en peigne » — le logarithme du produit $[\eta]M$, en fonction du volume d'élution. Dans cette représentation (fig. 6), les points relatifs à tous nos échantillons se placent sur une seule et même courbe, avec une précision très satisfaisante, compte tenu de la représentation semi-logarithmique utilisée. Il nous paraît ainsi démontré

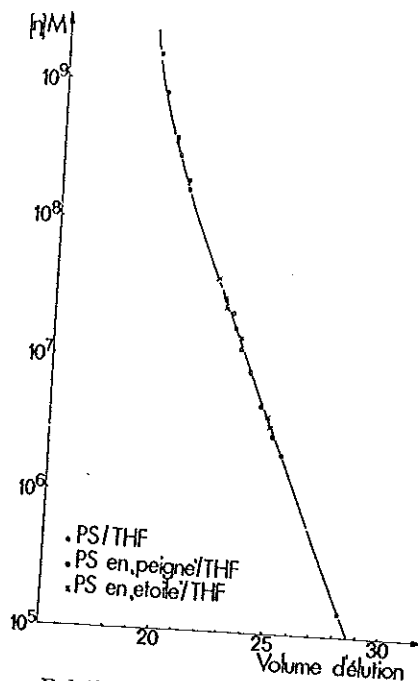


Fig. 6. — Relation entre le logarithme du produit $[\eta]M$ et les temps d'élution.
● Polystyrène linéaire;
○ PS en peigne;
× PS en étoile.

que le volume hydrodynamique des molécules solvatées est sans doute le paramètre fondamental qui détermine la rétention dans les colonnes chromatographiques. Les molécules les plus rapides à traverser les colonnes sont celles dont le volume est le plus important, et ce sont les plus petites — et pas nécessairement celles dont la masse moléculaire est la plus faible — qui y sont retenues le plus longtemps.

Si ce résultat se confirme, il faudra en tenir compte lors de la détermination de la polydispersité des échantillons. Il n'y aurait donc pas de relation univoque entre temps de rétention et masse moléculaire. Un polymère de masse élevée mais très ramifié peut apparaître en même temps que son homologue linéaire de masse beaucoup plus faible. Ainsi, par exemple, l'échantillon 1494 PS en étoile de masse 470 000 contient 40 % d'un polymère linéaire de masse 68 000. Alors qu'on pourrait s'attendre à une séparation très marquée des deux pics, ceux-ci sont très voisins (fig. 7); mais il reste possible dans ce cas, de déterminer les proportions des constituants linéaires et ramifiés (cf. tableau III).

Il peut être tentant d'extrapoler ces résultats au cas de polymères linéaires mais de nature chimique différente. Cependant faute de données expérimentales suffisantes, il ne s'agit que d'une hypothèse de travail que nous tenterons de vérifier ultérieurement et qui d'ailleurs semble être en contradiction

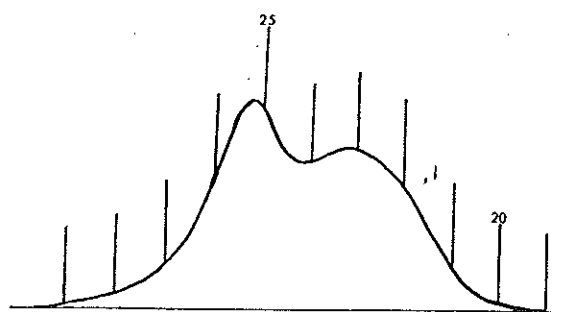


Fig. 7. — Chromatogramme d'un polystyrène en étoile contaminé par du PS non couplé.

avec les résultats de MEYERHOFF (4, 5). Si le seul paramètre qui intervient en chromatographie en phase liquide est le volume hydrodynamique des macromolécules, la courbe exprimant la variation de $\log [\eta]M$ en fonction du volume d'éluion devrait être une courbe universelle, utilisable quel que soit le type de polymère étudié. Cela revient à dire que pour passer d'une série d'homologues linéaires à une autre, il faudra connaître les 2 couples de constantes k et a des lois de MARK-HOUWINK-SAKURADA relatives à ces polymères

$$[\eta] = kM^a.$$

La pente de la courbe exprimant $\log M$ en fonction du volume d'éluion dépendra donc de la qualité du solvant, et ne sera pas la même pour des polymères différents. Meilleur sera le solvant, plus élevée sera la pente de la droite.

Ainsi pour passer d'une courbe $\log M = f(\text{volume d'éluion})$, valable pour une série d'homologues, à celle valable pour une autre série, il faudra effectuer non seulement une translation, comme le préconise

WATERS, mais encore une rotation pour tenir compte de la variation de l'exposant a , c'est-à-dire de la qualité du solvant.

Nous tenons à remercier ici M. Claude STRAZIELLE qui a mis au point l'appareil de mesure de pression osmotique et a effectué pour nous un certain nombre de mesures. Nous exprimons aussi notre gratitude à la Société Rhône-Alpes grâce à laquelle ce travail a pu être réalisé.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. C. MOORE. — *J. Polymer Sci.*, 1964, A 2, 835.
- (2) J. C. MOORE et J. G. HENDRICKSON. — *J. Polymer Sci.*, 1965, C 8, 233.
- (3) Documentation Waters Associates.
- (4) G. MEYERHOFF. — *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie*, 1965, 69, 866.
- (5) G. MEYERHOFF. — *Makr. Chemie*, 1965, 89, 282.
- (6) P. I. BREWER. — *Polymer*, 1965, 6, 603.
- (7) M. THIERRY et C. COUSIN. — 3^e Symposium de Chromatographie sur gel réticulé, Genève, 1966.
- (8) M. SZWARC. — *Nature*, 1956, 172, 1168.
- (9) H. HOSTALKA, R. V. FIGINI et G. V. SCHULZ. — *Makr. Chem.*, 1964, 71, 198.
- (10) P. REMPP. — *C. R. Acad. Sci.*, 1964, 259, 2434.
- (11) P. REMPP et D. DECKER. — A paraître *J. Polymer Sci.*, part C.
- (12) D. DECKER et P. REMPP. — *C. R. Acad. Sci.*, 1965, 261, 1977.
- (13) J. G. ZILLIOX, D. DECKER et P. REMPP. — *C. R. Acad. Sci.*, 1966, 262, 726.
- (14) M. VEDA. — *Makromol. Chem.*, 1966, 90, 139.
- (15) H. E. PICKETT, M. J. R. CANTOW et J. F. JOHNSON. — *Abstract of papers*, A.C.S. Meeting Phoenix, 1966, p. 233.
- (16) P. J. FLORY. — *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.