

Université d'Aix-Marseille
Ecole doctorale des Sciences Chimiques de Marseille
Validation des Acquis par l'Expérience

Dossier de VAE

Présenté et soutenu à huis clos par :

Marion ROLLET

Ingénieur d'étude en Sciences des Matériaux et Caractérisation

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE, MENTION SCIENCES CHIMIQUES

Caractérisation de Copolymères à Blocs à base de Poly(oxyde d'éthylène) et de Polystyrène par des Techniques de Chromatographie Liquide Avancées

Référent Pédagogique :
Professeur Laurence CHARLES

Devant le jury VAE composé de :

Pr. R. KAZAN	Université d'Aix-Marseille	Président
Pr. T. CONSTANTIEUX	Université d'Aix-Marseille	Responsable de formation
Pr. L. CHARLES	Université d'Aix-Marseille	Référent pédagogique
Pr. B. GRASSL	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
Dr. C. BRESSY	Université de Toulon	Rapporteur
Dr. M. LORIAU	Total	Examineur

CARACTERISATION DE COPOLYMERES A BLOCS A BASE DE POLY(OXYDE D'ETHYLENE) ET DE POLYSTYRENE PAR DES TECHNIQUES DE CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE AVANCEES

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES.....	10
INTRODUCTION GENERALE.....	18
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	28
1. Introduction.....	32
2. Le comportement des polymères en milieu poreux.....	35
2.1. Adsorption des polymères sur des surfaces planes	36
2.2. Cas de pores larges par rapport au polymère	37
2.3. Cas de pores étroits par rapport au polymère	39
3. Les différentes techniques de chromatographie liquide des polymères.....	46
3.1. Généralités.....	46
3.1.1. Les phases stationnaires	47
3.1.2. Les phases mobiles	48
3.2. Les techniques classiques de chromatographie liquide des polymères	51
3.2.1. Généralités.....	51
3.2.2. La Chromatographie d'Exclusion Stérique.....	53
a. Principe.....	53
b. Comportement conformationnel	54
c. Avantages et limitations.....	56
3.2.3. La Chromatographie Interactive (IC).....	57
a. Principe.....	57
b. Comportement conformationnel	58
c. Avantages et limitations.....	59
3.3. Les techniques couplées de chromatographie liquide des polymères	59
3.3.1. La Chromatographie d'Exclusion Stérique assistée par Adsorption (SEC ADA) ...	60
a. Principe.....	60
b. Comportement conformationnel	62
c. Avantages et limitations.....	64
3.3.2. La Chromatographie Liquide aux Conditions Critiques (LC CC).....	65

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



a. Principe.....	65
b. Comportement conformationnel.....	67
c. Avantages et limitations.....	71
3.3.3. La Chromatographie Liquide en Gradient d'Elution (GE LC).....	72
a. Généralités.....	72
b. Principe de la LAC.....	75
c. Comportement conformationnel en LAC.....	78
d. Avantages et limitations de la LAC.....	82
3.3.4. La Chromatographie Liquide aux Conditions Limites.....	83
a. Généralités.....	83
b. Principe de la LC LCA.....	87
c. Comportement conformationnel en LC LCA.....	89
d. Avantages et limitations de la LC LCA.....	92
e. Principe de la LC LCD.....	93
f. Comportement conformationnel en LC LCD.....	95
g. Avantages et limitations de la LC LCD.....	98
4. Conclusion.....	99

CHAPITRE 2 : ANALYSES DES COPOLYMERES A BLOCS A BASE DE POE ET DE PS EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE 104

1. Introduction.....	108
2. Conditions expérimentales.....	110
2.1. Analyses RMN ¹ H.....	110
2.2. Les techniques de chromatographie liquide des polymères.....	111
2.2.1. La Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).....	111
2.2.2. La Chromatographie Liquide aux Conditions Critiques (LC CC).....	111
a. LC CC aux conditions critiques du PS.....	111
b. LC CC aux conditions critiques du POE.....	112
2.2.3. La Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Désorption (LC LCD).....	114
2.3. Solvants et échantillons.....	115
3. Caractérisation de POE fonctionnels et de copolymères à base de POE et de PS en LC CC.....	116
3.1. Généralités.....	116

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



3.2. Détermination des conditions critiques	120
3.3. Analyse des POE fonctionnels.....	126
3.4. Analyse des copolymères à blocs à base de POE et de PS	129
3.5. Conclusion	135
4. Caractérisation de copolymères à blocs à base de POE et de PS pour les batteries polymère-lithium par des techniques de chromatographie liquide des polymères	137
4.1. Généralités.....	137
4.2. Analyse du copolymère tribloc modèle en SEC.....	138
4.3. Analyse du copolymère tribloc modèle en LC CC	140
4.3.1. Analyse du copolymère tribloc modèle en LC CC du PS.....	140
4.3.2. Analyses du copolymère tribloc modèle en LC CC du POE	143
4.4. Analyse du copolymère tribloc modèle en LC LCD	146
4.4.1. Généralités	146
4.4.2. Développement de la méthode chromatographique	147
a. Composition de la phase mobile	147
b. Composition des barrières	148
c. Résultats et validation de la méthode.....	149
4.5. Comparaison des techniques de chromatographie liquide des polymères pour la caractérisation du copolymère tribloc modèle.....	155
5. Conclusion.....	156

CHAPITRE 3 : DETERMINATION DE LA GAMME DE MASSES MOLAIRES APPLICABLE A LA METHODE DE LC LCD ET OPTIMISATION DES CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES 162

1. Introduction.....	164
2. Conditions expérimentales	165
3. Détermination des limites de la méthode LC LCD envers les masses molaires des homopolymères POE et PS	166
4. Optimisation de la méthode LC LCD.....	174
4.1. Concernant la limite des PS de faibles masses molaires	174
4.2. Concernant la limite des POE de faibles masses molaires	176
4.3. Concernant la limite des POE de fortes masses molaires.....	181

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



4.4. Application des conditions chromatographiques optimisées	186
4.5. Concernant le taux de recouvrement.....	189
5. Conclusion.....	192
CONCLUSION GENERALE	198
BIBLIOGRAPHIE.....	208

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

a	Largeur de la couche d'adsorption à la surface de la phase stationnaire
α	Coefficient α de Mark-Houwink, pente de la droite de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la masse molaire M pour un système polymère/solvant/température donné
B1	Barrière 1 en LC LCD
B2	Barrière 2 en LC LCD
CLB	1-chlorobutane
C18	Chaîne alcane linéaire contenant 18 atomes de Carbone
C8	Chaîne alcane linéaire contenant 8 atomes de Carbone
CROPS	Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité
D	Diamètre des pores de la phase stationnaire
\bar{D}	Dispersité d'un polymère
δ	Déplacement chimique
DMF	Diméthylformamide
DNP	Polarisation Dynamique Nucléaire
ELSD	Détecteur Evaporatif à Diffusion de Lumière
ε	Energie d'interaction segmentielle
ε°	Paramètre caractéristique de la force éluante d'un solvant
ε_{cr}	Energie d'interaction segmentielle critique
ε_{inj}	Energie d'interaction segmentielle à l'injection
ESI	ElectroSpray Ionisation
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque d'un polymère
GE LC	Chromatographie Liquide en Gradient d'Elution
GPEC	Chromatographie d'Elution des Polymères en mode Gradient
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance

HPPLC	Chromatographie Liquide de Précipitation Haute Performance
IC	Chromatographie Interactive
ICR	Institut de Chimie Radicalaire
K	Coefficient K de Mark-Houwink, ordonnée à l'origine de la droite de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la masse molaire M pour un système polymère/solvant/température donné
k_B	Constante de Boltzmann
K_d	Coefficient de distribution, défini comme le rapport de la concentration du polymère dans les pores sur la concentration du polymère dans le volume interstitiel
LAC	Chromatographie Liquide d'Adsorption
LC 2D	Chromatographie Liquide en Deux Dimensions
LC CC	Chromatographie Liquide aux Conditions Critiques
LC LC	Chromatographie Liquide aux Conditions Limites
LC LCA	Chromatographie Liquide aux Conditions Limites d'Adsorption
LC LCD	Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Désorption
LC LCI	Chromatographie Liquide aux Conditions Limites d'Insolubilité
LC LCP	Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Partage Enthalpique
LC LCS	Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Solubilité
LC LCU	Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Non Partage
M	Masse molaire d'un polymère

MeOH	Méthanol
$M_{\text{excl.}}$	Masse molaire limite exclue des pores de la phase stationnaire
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
MAMASG1	<i>N</i> -(2-méthylpropyl)- <i>N</i> -(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)- <i>O</i> -(2-carboxylprop-2-yl)hydroxylamine
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_p	Masse molaire au sommet du pic en SEC
MS	Spectrométrie de Masse
NMP	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
PCL	Poly(ϵ -caprolactone)
φ	Proportion de désorli dans la phase mobile
φ_{cr}	Proportion de désorli/bon solvant dans la phase mobile aux conditions critiques
φ_{des}	Proportion de désorli dans la phase mobile permettant la désorption du polymère
φ_{inj}	Proportion de désorli dans la phase mobile à l'injection
φ_{sol}	Proportion de désorli/bon solvant dans la phase mobile permettant la solubilisation du polymère
PLA	Poly(L-lactide)
POE	Poly(oxyde d'éthylène)
POE- <i>b</i> -PS	Copolymère dibloc Poly(oxyde d'éthylène)- <i>bloc</i> -Polystyrène
PPO	Poly(oxyde de propylène)
PS- <i>b</i> -POE- <i>b</i> -PS	Copolymère tribloc Polystyrène- <i>bloc</i> -Poly(oxyde d'éthylène)- <i>bloc</i> - Polystyrène
PS	Polystyrène
PTFE	Poly(tétrafluoroéthylène)

Q	Paramètre sans dimension régissant l'élution des polymères en LAC et dépendant de la relation entre la taille des macromolécules et celle des pores de la phase stationnaire, de l'effet de la composition de la phase mobile sur l'énergie d'interaction segmentielle ε et de la vitesse de gradient.
R_g	Rayon de giration d'un polymère
$\langle R_g^2 \parallel \rangle$	Composante parallèle du rayon de giration d'un polymère par rapport à l'axe du pore
$\langle R_g^2 \perp \rangle$	Composante perpendiculaire du rayon de giration d'un polymère par rapport à l'axe du pore
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RMN ^1H	RMN du proton
RW	Modèle Random Walk
SAW	Modèle Self-Avoiding Walk
SEC	Chromatographie d'Exclusion Stérique
SEC ADA	Chromatographie d'Exclusion Stérique Assistée par Adsorption
SEC EPA	Chromatographie d'Exclusion Stérique Assistée par Partage Enthalpique
T	Température absolue
THF	Tétrahydrofurane
V_e	Volume d'élution
V_{cr}	Volume d'élution du polymère quand la proportion de désorli dans la phase mobile $\varphi = \varphi_{cr}$
V_{inj}	Volume d'élution du polymère quand la proportion de désorli dans la phase mobile $\varphi = \varphi_{inj}$
V_m	Volume total de phase mobile dans la colonne
V_p	Volume de phase mobile dans les pores

V_0 Volume interstitiel, entre les particules constituant la phase stationnaire, occupé par la phase mobile

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



INTRODUCTION GENERALE

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



INTRODUCTION GENERALE

Grâce aux progrès réalisés en synthèse des polymères, de nos jours, ces matériaux sont au cœur de nombreuses innovations dans des domaines à forte valeur ajoutée tels que la médecine, l'énergie, l'écologie ou encore l'électronique. En effet, le développement des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée et l'explosion des stratégies de *click chemistry* permettent d'envisager, actuellement, la préparation d'une multitude de macromolécules présentant des architectures, des compositions ou des fonctionnalités bien définies. Ainsi, ces outils de synthèse permettent de moduler la nature des macromolécules et donc leurs propriétés de manière à respecter au mieux le cahier des charges de plus en plus strict de nombreuses applications. En particulier, le développement de ces techniques de synthèse a largement contribué à faciliter l'obtention de copolymères à blocs qui constituent une gamme de matériaux fascinante. En effet, pour ces copolymères à blocs, où des segments de polymères de natures différentes sont liés de manière covalente, il est possible de combiner avantageusement les propriétés souvent divergentes de chacun des blocs (des blocs hydrophiles et des blocs hydrophobes, des blocs conducteurs et des blocs isolants, des blocs rigides et des blocs mous) dans un seul matériau¹. Ceci est un avantage considérable comparé au simple mélange physique de polymères présentant des propriétés physico-chimiques différentes, et pour lequel on observe généralement une macro-séparation de phase et une conservation individuelle des propriétés de chacun des polymères. Malgré les avancées significatives réalisées en synthèse de polymère, les milieux réactionnels obtenus en fin de réaction sont souvent complexes et

1. Abetz, V. and T. Goldacker, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2000, 21, 16.

difficiles à caractériser. En effet, dans certains cas, le produit désiré peut être contaminé par le macro-amorceur initial, des homopolymères auto-amorcés, ou encore par des chaînes de polymères issues de réactions non désirées (transfert, recombinaison...). Cependant, afin d'établir des relations structures/performances fiables, il est crucial de caractériser précisément les matériaux obtenus, notamment en déterminant la composition chimique de ces mélanges complexes de polymères.

Afin d'atteindre cet objectif, plusieurs techniques de choix sont aujourd'hui couramment utilisées dans les laboratoires académiques et industriels, telles que :

- la Spectrométrie de Masse ;
- la Résonance Magnétique Nucléaire ;
- la Chromatographie Liquide Haute Performance.

La Spectrométrie de Masse (MS) permet non seulement d'obtenir des informations sur la masse molaire du polymère et sa distribution massique, mais également d'évaluer la composition chimique du matériau analysé et de déterminer les fonctionnalités de bout de chaîne. Deux techniques d'ionisation sont couramment appliquées pour la caractérisation en MS de polymères synthétiques, à savoir l'ionisation electrospray (ESI) ou l'ionisation/désorption laser assistée par matrice ou MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation*). Ces deux techniques d'ionisation permettent de charger le polymère sans le dépolymériser.

L'ESI-MS présente l'avantage de pouvoir multi-charger la macromolécule, mais les spectres de masse obtenus sont souvent très compliqués dû à la distribution des états de charge qui se rajoute à la distribution massique du polymère. Ainsi, les spectres ne seront exploitables que pour des masses molaires inférieures à 10 kg.mol^{-1} .

Le MALDI-MS ne présente aucune limite de masse molaire applicable, mais la préparation de l'échantillon et notamment le choix de la matrice ne sont aujourd'hui encore pas rationalisés. Avant de définir les bonnes conditions expérimentales, l'utilisateur doit étudier plusieurs matrices différentes et jouer également sur les procédés de préparation des échantillons. De plus, l'analyse de copolymères à blocs en MALDI-MS est compromise car bien souvent les matrices disponibles ne sont pas compatibles avec les deux blocs du copolymère étudié. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de copolymères à blocs amphiphiles du type Poly(oxyde d'éthylène)-*b*-Polystyrène (POE-*b*-PS), par exemple.

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une des techniques les plus employées pour la caractérisation des polymères. La RMN du solide est particulièrement utilisée de part sa capacité à générer des spectres très informatifs, sans détruire l'échantillon. En effet, elle permet de déterminer la masse molaire d'une macromolécule et d'avoir des informations sur sa composition chimique en un temps d'analyse très court. Cependant, cette technique n'est pas suffisamment sensible pour identifier les fonctionnalités de bout de chaîne, ni pour mettre en évidence la présence d'homopolymère parent dans l'échantillon de copolymère à blocs.

Récemment, les avancées théoriques et technologiques sur la DNP (Polarisation Dynamique Nucléaire) et l'élaboration de nouveaux agents polarisants ont permis d'augmenter significativement la sensibilité de la RMN, et notamment de la RMN du solide appliquée aux polymères. Ainsi, il est possible en appliquant cette technique de déterminer les fonctionnalités de bouts de chaîne sur des polymères de hautes masses molaires.²⁻⁵

-
2. Ouari, O., T. Phan, F. Ziarelli, G. Casano, F. Aussenac, P. Thureau, D. Gignes, P. Tordo and S. Viel, *ACS Macroletters*, 2013, 2, 715.

Néanmoins, pour la caractérisation des polymères, nous en sommes encore aux balbutiements de cette technique et de nombreuses études et améliorations restent encore à accomplir avant de pouvoir généraliser son application aux mélanges complexes de polymères.

La Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) est la technique principalement utilisée pour la caractérisation des polymères. En effet, la modularité de cette technique analytique concernant les possibilités d'éluion des polymères permet l'obtention de nombreuses informations telles que la dispersité en masses molaires, la composition chimique ou encore l'architecture des polymères étudiés.

Deux principaux mécanismes d'éluion sont employés en HPLC des polymères :

- le mode exclusion stérique, qui n'est gouverné que par la perte d'entropie générée lorsque la macromolécule pénètre dans les pores de la phase stationnaire. Les interactions entre la phase stationnaire et les polymères doivent être nulles. Plus la masse molaire des macromolécules est grande, plus la perte entropique associée à leur pénétration dans les pores est importante, et plus elles seront exclues rapidement des pores. Lorsque seul ce mécanisme d'éluion est employé, on parle de Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).
- le mode interactif, qui est régi par la variation de l'énergie enthalpique générée lors des interactions entre le polymère et la phase stationnaire. La perte entropique liée au changement conformationnel de la macromolécule est négligeable. Plus la masse molaire des

-
3. Dao, L., G. Casano, T. N. T. Phan, F. Ziarelli, O. Ouari, F. Aussenac, P. Thureau, G. Mollica, D. Gigmes, P. Tordo and S. Viel, *Macromolecules*, 2014, 47, 3909.
 4. Mollica, G., L. Dao, F. Ziarelli, G. Casano, O. Ouari, T. N. T. Phan, F. Aussenac, P. Thureau, D. Gigmes, P. Tordo and S. Viel, *ACS Macro Lett.*, 2014, 3, 922.
 5. Dao, L., F. Ziarelli, T. N. T. Phan, G. Mollica, P. Thureau, F. Aussenac, O. Ouari, D. Gigmes, P. Tordo and S. Viel, *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, 2015.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



macromolécules est grande, plus elles seront soumises à des interactions avec la phase stationnaire, plus elles seront retenues par la phase stationnaire et donc leur volume d'élution augmente avec la masse molaire. Il s'agit alors de Chromatographie Interactive (IC).

La combinaison de ces deux modes d'élution donne naissance à différentes techniques couplées de chromatographie liquide pour la caractérisation des polymères. Sommairement, on trouve alors :

- la Chromatographie d'Exclusion Stérique Assistée par Adsorption (SEC ADA) ou Partage Enthalpique (SEC EPA), qui est une technique isocratique. Comme son nom l'indique, elle met en œuvre principalement le mode exclusion stérique avec, cependant, des interactions enthalpiques entre le polymère et la phase stationnaire non nulles.
- la Chromatographie Liquide aux Conditions Critiques (LC CC), qui est une technique isocratique pour laquelle la perte d'entropie est compensée par la variation enthalpique, permettant ainsi l'élution des polymères indépendamment de leur masse molaire.
- la Chromatographie Liquide en Gradient d'Elution (GE LC), pour laquelle on passe du mode interactif au mode exclusion stérique par un gradient global de phase mobile.
- la Chromatographie Liquide aux Conditions Limites (LC LC), qui combine les modes interactif et exclusion stérique par un gradient local de phase mobile.

L'équipe Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité (CROPS) de l'Institut de Chimie Radicalaire (ICR) est spécialisée dans le développement de méthodologies de synthèse, basées sur des processus radicalaires, permettant d'aboutir à des matériaux à architecture complexe et

contrôlée. Ces matériaux aux propriétés physico-chimiques spécifiques trouvent des applications dans de nombreux domaines, notamment celui de l'énergie. En effet, une des thématiques de recherche de ce laboratoire porte sur le développement d'électrolyte solide pour une utilisation dans les batteries polymère-lithium utilisées dans les véhicules électriques.

Des copolymères à blocs à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE), pour ses propriétés de conduction ionique, et de polystyrène (PS), pour ses propriétés mécaniques, ont ainsi été développés. La procédure de synthèse de ces copolymères à blocs est présentée sur la figure 1 page suivante. Lors de cette synthèse, il est possible qu'une certaine quantité du POE de départ ne soit pas totalement fonctionnalisée lors de la réaction d'estérification qui conduit aux fonctionnalités de type acrylate en bout de chaîne. De même, les POE-Acrylate peuvent ne pas réagir totalement lors de l'addition radicalaire 1,2-intermoléculaire qui donne les POE fonctionnalisés par la MAMASG1, c'est-à-dire les macro-amorceurs pour la polymérisation du styrène. Par conséquent, il est fort probable que du POE résiduel soit présent dans le mélange réactionnel final. Le styrène est connu pour donner une réaction d'auto-amorçage thermique ce qui signifie que du PS auto-amorcé peut également être présent en fin de réaction⁶. Enfin, les POE-mono OH commerciaux utilisés lors de la synthèse de copolymères diblocs (POE-*b*-PS) ne sont pas purs et contiennent très souvent du POE-di OH. Ainsi, lors de la synthèse de copolymères diblocs, il est très probable de former des copolymères triblocs (PS-*b*-POE-*b*-PS). En fin de réaction, un mélange complexe de polymères est donc susceptible d'être obtenu.

Or, pour répondre au cahier des charges, ces copolymères à blocs doivent être étudiés du point de vue de leur conductivité ionique ainsi que de leur résistance mécanique. Ces propriétés physico-chimiques sont directement

6. Matyjaszewski, K., editor, *ACS symposium series*, 2003, 854, Washington.

liées à la masse molaire du polymère, à sa composition chimique, et à son architecture⁷⁻⁹. Ainsi, afin de pouvoir établir une relation entre ces paramètres et les propriétés du matériau final, il est essentiel de caractériser précisément ces copolymères à blocs, et notamment de déterminer la présence de POE résiduel et de PS auto-amorcé dans ces échantillons.

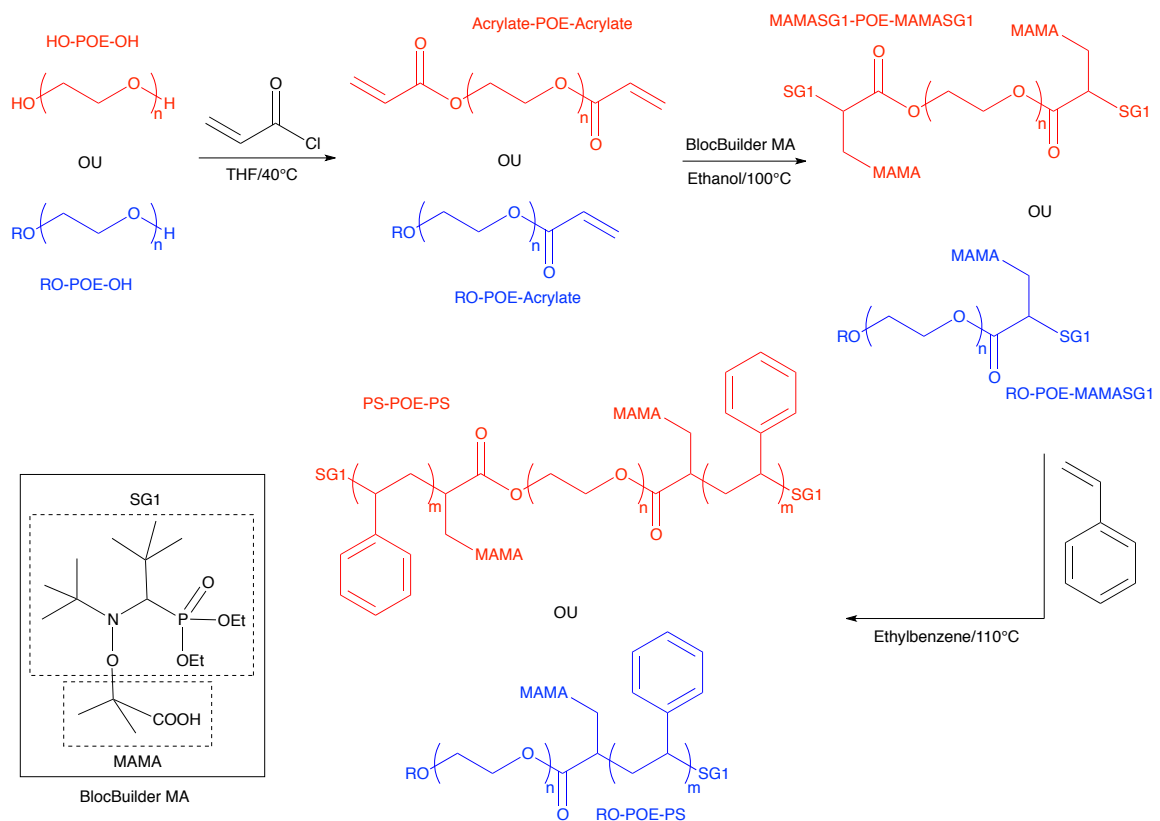


Figure 1: Procédure de synthèse des copolymères à blocs à base de POE et de PS.

Pour cela, nous disposons d'outils classiques tels que la MS, la RMN et la SEC. Mais comme nous l'avons évoqué précédemment, ces techniques ne

7. Panday, A., S. Mullin, E. D. Gomez, N. Wanakule, V. L. Chen, A. Hexemer, J. Pople and N. P. Balsara, *Macromolecules*, 2009, 42, 4632.
8. Riess, G., *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, 1107.
9. Moad, C. L., G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Macromolecules*, 1996, 29, 7717.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



permettent d'accéder qu'à des informations partielles sur la composition chimique des échantillons polymériques. Afin d'améliorer la méthode de synthèse et d'obtenir des informations relatives à la pureté des copolymères à blocs synthétisés, nous avons développé une méthode de caractérisation en LC CC des poly(oxyde d'éthylène)s. Par la suite, et dans le but de réaliser une caractérisation encore plus précise en termes de composition chimique, nous avons mis en place la LC LCD au sein du laboratoire et développé une méthode d'analyse pour les copolymères à blocs à base de POE et de PS.

Ce manuscrit de thèse présente l'ensemble de ces travaux et s'articule de la façon suivante :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique des différentes techniques de chromatographie liquide des polymères. Pour chacune de ces techniques, nous exposerons le principe d'élution, le comportement des polymères au sein de la colonne chromatographique, ainsi que ses avantages et limitations. Nous ne nous concentrerons que sur le cas où la phase stationnaire est normale, la phase mobile est constituée d'un bon solvant thermodynamique global pour les polymères étudiés. Ainsi les phénomènes de séparation de phase (précipitation/redissolution) sont évités et seule l'adsorption participe aux interactions enthalpiques.
- Le deuxième chapitre est ensuite consacré aux méthodes d'analyses développées et employées au sein du laboratoire pour la caractérisation des copolymères à blocs à base de POE et de PS. Les résultats obtenus avec ces différentes techniques chromatographiques seront comparés.
- Le dernier chapitre portera sur la détermination des limites d'utilisation et l'optimisation de la méthode LC LCD que nous avons développé au sein du laboratoire.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	32
2. LE COMPORTEMENT DES POLYMERES EN MILIEU POREUX	35
2.1. Adsorption des polymères sur des surfaces planes.....	36
2.2. Cas de pores larges par rapport au polymère.....	37
2.3. Cas de pores étroits par rapport au polymère.....	39
3. LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE DES POLYMERES	46
3.1. Généralités	46
3.1.1. <i>Les phases stationnaires</i>	47
3.1.2. <i>Les phases mobiles</i>	48
3.2. Les techniques classiques de chromatographie liquide des polymères.....	51
3.2.1. <i>Généralités</i>	51
3.2.2. <i>La Chromatographie d'Exclusion Stérique</i>	53
a. Principe	53
b. Comportement conformationnel.....	54
c. Avantages et limitations	56
3.2.3. <i>La Chromatographie Interactive (IC)</i>	57
a. Principe	57
b. Comportement conformationnel.....	58
c. Avantages et limitations	59
3.3. Les techniques couplées de chromatographie liquide des polymères.....	59
3.3.1. <i>La Chromatographie d'Exclusion Stérique assistée par Adsorption (SEC ADA)</i>	60

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



a. Principe	60
b. Comportement conformationnel	62
c. Avantages et limitations	64
3.3.2. <i>La Chromatographie Liquide aux Conditions Critiques (LC CC)</i>	65
a. Principe	65
b. Comportement conformationnel	67
c. Avantages et limitations	71
3.3.3. <i>La Chromatographie Liquide en Gradient d'Elution (GE LC)</i>	72
a. Généralités	72
b. Principe de la LAC	75
c. Comportement conformationnel en LAC	78
d. Avantages et limitations de la LAC	82
3.3.4. <i>La Chromatographie Liquide aux Conditions Limites</i>	83
a. Généralités	83
b. Principe de la LC LCA	87
c. Comportement conformationnel en LC LCA	89
d. Avantages et limitations de la LC LCA	92
e. Principe de la LC LCD	93
f. Comportement conformationnel en LC LCD	95
g. Avantages et limitations de la LC LCD	98
4. CONCLUSION	99

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



1. Introduction

Entre 1967 et 1971, Casassa a développé la théorie concernant l'exclusion stérique des polymères depuis un milieu poreux en présence d'une phase mobile¹⁰⁻¹². Cette théorie ne prend en compte que les interactions répulsives entre les polymères et la surface des pores et a permis le développement de la SEC.

Entre 1985 et 1986, les travaux théoriques de Skvortsov et Gorbunov¹³ ont montré que les interactions attractives entre le polymère et la surface des pores influencent de manière non négligeable l'élution des polymères en chromatographie liquide. Ils ont également développé la théorie des conditions critiques pour lesquelles les interactions enthalpiques entre le polymère et la phase stationnaire sont compensées par la variation entropique de la macromolécule lors de changements conformationnels au sein de la phase stationnaire. En jouant sur la composition d'une phase mobile binaire, Entelis et *al.*¹⁴⁻¹⁶ ont expérimentalement mis en évidence la transition entre les phénomènes d'exclusion stériques purs et une forte adsorption des polymères sur la phase stationnaire, en passant par une composition particulière de la phase mobile pour laquelle les interactions attractives et répulsives se compensent, donnant naissance à la LC CC. En 1996, Guttman et *al.* ont développé un modèle permettant d'estimer le coefficient de distribution en chromatographie liquide des polymères en

-
10. Casassa, E. F., *J. Polym. Sci. B*, 1967, 5, 773.
 11. Casassa, E. F. and Y. Tagami, *Macromolecules*, 1969, 2, 14.
 12. Casassa, E. F., *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 3929.
 13. Skvortsov, A. M. and A. A. Gorbunov, *J. Chromatogr.*, 1986, 358, 77.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



fonctions des interactions attractives prenant part à la séparation¹⁷. Le comportement des polymères à l'intérieur des pores en LC CC a été étudié théoriquement dans une publication de Skvortsov et *al.*¹⁸. Cependant, dans ce travail, la chaîne de polymère est considérée comme une chaîne idéale gaussienne et les pores sont larges par rapport à la taille des polymères et représentés par le modèle *slit-like*. Or, plusieurs études expérimentales¹⁹⁻²² et théoriques mettant en œuvre des simulations numériques « Monte Carlo »²³⁻²⁸ ont depuis montré que:

- la taille des pores par rapport à celles des macromolécules n'est pas un facteur négligeable dans le mécanisme de rétention ;
- les chaînes de polymères ne se comportent pas comme des chaînes idéales Gaussiennes mais suivent plutôt le modèle *Random Walk*

-
14. Gorshkov, A. V., V. V. Evreinov and S. G. Entelis, *Rus. J. Phys. Chem.*, 1985, 59, 1702.
 15. Gorshkov, A. V., V. V. Evreinov and S. G. Entelis, *Russian J. Phys. Chem.*, 1985, 59, 869.
 16. Entelis, S. G., V. V. Evreinov and A. V. Gorshkov, *Adv. Polym. Sci.*, 1986, 76, 129.
 17. Guttman, C. M., E. A. Di Marzio and J. F. Douglas, *Macromolecules*, 1996, 29, 5723.
 18. Skvortsov, A. M., A. A. Gorbunov, D. Berek and B. Trathnigg, *Polymer*, 1998, 39, 423.
 19. Baran, K., S. Laugier and H. Cramail, *Macromol. Chem. Phys*, 1999, 200, 2074.
 20. Berek, D. and J. Tarbajovska, *J. Chromatogr. A*, 2002, 976, 27.
 21. Lee, W., H. Lee, H. C. Lee, D. Cho, T. Chang, A. Gorbunov and J. Roovers, *Macromolecules*, 2002, 35, 529.
 22. Berek, D., M. Janco and G. R. Meira, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 1998, 36, 1363.
 23. Orelli, S., W. Jiang and Y. Wang, *Macromolecules*, 2004, 37, 10073.
 24. Zhu, Y., J. D. Ziebarth and Y. Wang, *Polymer*, 2011, 52, 3219.
 25. Cifra, P. and T. Bleha, *Polymer*, 2000, 41, 1003.
 26. Ziebarth, J., S. Orelli and Y. Wang, *Polymer*, 2005, 46, 10450.
 27. Gong, Y. and Y. Wang, *Macromolecules*, 2002, 35, 7492.
 28. Wang, Y., I. Teraoka, F. Y. Hansen, G. H. Peters and O. Hassager, *Macromolecules*, 2010, 43, 1651.

(RW) ou *Self-Avoiding Walk* (SAW) en fonction de la qualité thermodynamique du solvant ;

- il est plus juste de représenter les pores par le modèle *Square Channel*, ou par une géométrie cylindrique.

Ces études permettent de compléter la théorie concernant le mode d'éluion si particulier que sont les conditions critiques. En revanche, aucune ne donne d'explications concernant le comportement conformationnel des polymères depuis le volume interstitiel au volume des pores, lorsque des interactions attractives participent au mécanisme d'éluion. La compréhension de ce comportement conformationnel mérite d'être étudié afin de mieux comprendre le mécanisme de rétention et notamment l'impact sur certaines limitations observées en chromatographie liquide des polymères, telles que la diminution du taux de recouvrement pour les fortes masses molaires. Le taux de recouvrement correspond à la quantité de polymère récupéré en sortie de colonne par rapport à la quantité de polymère introduite dans le système chromatographique.

Par ailleurs, le comportement conformationnel des polymères confinés dans des pores, en présence d'interactions adsorptives ou non, a été étudié par Hermesen et *al.*²⁹⁻³², en représentant le polymère comme une chaîne SAW et le pore comme un cylindre.

Ces simulations sont des simulations statiques résultant de conformations à l'équilibre, et les déformations dynamiques induites par exemple par un débit de phase mobile ne sont pas prises en compte³². Cependant, les déformations des polymères à l'équilibre sont déjà assez importantes³² et le

-
29. Hermesen, G. F., B. A. de Geeter, N. F. A. van der Vegt and M. Wessling, *Macromolecules*, 2002, 35, 5267.
 30. Hermesen, G. F., M. Wessling and N. F. A. Van der Vegt, *Polymer*, 2004, 45, 3027.
 31. Hermesen, G. F., N. F. A. van der Vegt and M. Wessling, *Soft Mater.*, 2003, 1, 295.
 32. Hermesen, G. F., PhD, Twente University, 2003.

débit en chromatographie liquide est considéré comme relativement faible²⁸. Ainsi, il est possible de faire le lien entre les différentes conformations adoptées par la chaîne polymérique au sein d'un matériau poreux et les mécanismes d'élution en chromatographie liquide des polymères. A notre connaissance, seuls Berek et *al.*^{33,34} et Macko et *al.*³⁵ ont évoqué l'existence d'une conformation *flower-like* ou fleur (cf. paragraphe 2.3 de ce chapitre) dans le cas de pores étroits et d'interactions adsorptives, pour expliquer une diminution du taux de recouvrement, sans pour autant détailler les phénomènes ayant lieu.

Dans cette étude bibliographique, nous commencerons par évoquer comment se comportent les polymères en milieu poreux, que ce soit dans des conditions adsorptives ou non. Nous détaillerons ensuite les différentes techniques de chromatographie liquide des polymères en évoquant leur principe, en faisant ensuite le lien avec le comportement conformationnel des polymères en milieu poreux avant de discuter des avantages et limitations de ces techniques.

2. Le comportement des polymères en milieu poreux

Avant d'aborder les phénomènes ayant lieu en milieu poreux, il semble important de rappeler brièvement le comportement des polymères lorsqu'ils s'adsorbent sur des surfaces planes.

-
33. Berek, D., Apple Academic Press, 2014.
 34. Snauko, M., Berek, D., *Chromatographia*, 2003, 57 Suppl, S55.
 35. Macko, T., J. F. Denayer, H. Pasch, L. Pan, J. Li and A. Raphael, *Chromatographia*, 2004, 59, 461.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



2.1. Adsorption des polymères sur des surfaces planes

A cause de restrictions conformationnelles des macromolécules et de l'existence de gênes stériques par interactions répulsives de deux segments de polymère entre eux, seuls quelques groupes fonctionnels de chaque polymère pourront interagir sur une surface adsorptive, même si les forces d'adsorption sont très fortes³⁶. Ainsi, au cours du mécanisme d'adsorption, un groupe de segments de polymère adjacents est attaché sur la surface et forme le « train adsorbé ». Les parties de la macromolécule qui n'interagissent pas avec la surface formeront des boucles ou des extrémités libres qui peuvent se déplacer sur la surface^{37,38} (cf. figure 2-a). Plus l'adsorption du polymère est forte, plus la longueur du train adsorbé est importante, la taille des boucles est petite et la présence des extrémités libres est limitée (cf. figure 2-b). Plus une chaîne est longue, plus le nombre de trains adsorbés et de boucles sera grand.

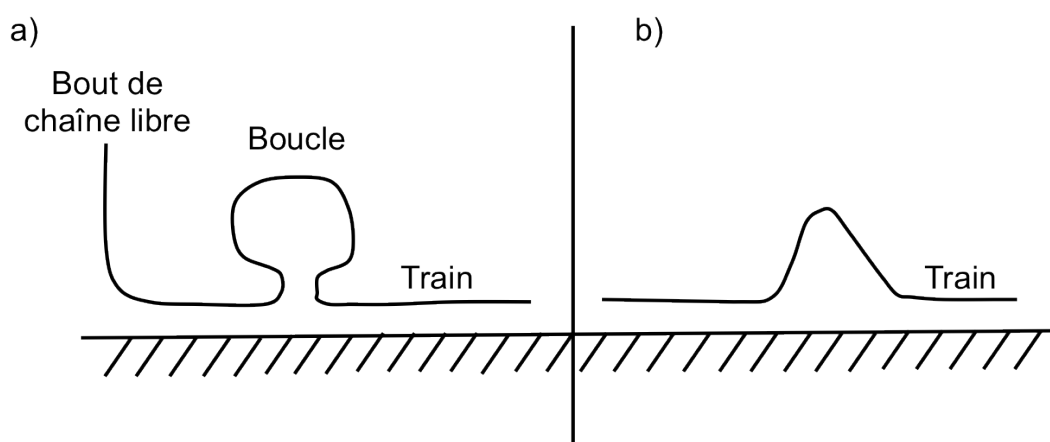


Figure 2: Représentation schématique de la conformation des polymères lors de leur adsorption sur une surface a) dans le cas d'une adsorption faible b) dans le cas d'une adsorption forte.

36. Berek, D., *Chromatographia*, 2003, 57 Supplement, S45.
37. Scheutjens, J. M. H. M. and G. J. Fleer, *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 1619.
38. Netz, R. R. and D. Andelman, *Physics Reports*, 2003, 380, 1.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014

Dans le cas où deux surfaces adsorptives sont relativement proches l'une de l'autre, les extrémités de la chaîne polymère peuvent créer un pont entre ces deux surfaces^{37,38}.

Dans le cas d'interaction adsorptives dans des pores, les polymères adopteront également des conformations trains adsorbés, boucles et extrémités libres.

2.2. Cas de pores larges par rapport au polymère

Les pores sont considérés comme larges lorsque le rapport du rayon de giration du polymère sur le rayon des pores est inférieur à 1.

Hermesen et *al.*²⁹ ont défini le paramètre d'asphérité d'une chaîne comme le changement du rayon de giration du polymère parallèlement et perpendiculairement à l'axe du pore en fonction du degré de pénétration du polymère dans le pore. Pour des pelotes de polymère sphériques, l'asphérité de la chaîne est nulle. Dans le cas d'un polymère totalement adsorbé, sous la forme d'un cylindre infiniment plat, l'asphérité de la chaîne est égale à 1. Lorsque le polymère étudié dans cet article, long de 50 unités monomériques, est en solution dans un bon solvant thermodynamique, son asphérité a été estimé par les auteurs à 0,61.

L'étude de l'asphérité d'une chaîne polymérique pénétrant totalement dans des pores larges montre qu'elle ne subit pas d'importants changements conformationnels, dans le cas d'interactions adsorptives faibles ou inexistantes avec les parois des pores. En effet, le paramètre d'asphérité augmente légèrement dans un premier temps lors de la pénétration dans le

pore, puis il diminue légèrement lorsque le polymère est entièrement confiné dans le pore. Cela induit que le volume hydrodynamique de la macromolécule a tendance à rétrécir dans les pores. Lorsqu'une faible force d'adsorption existe entre le polymère et la surface, la macromolécule dans le pore se trouvera globalement sous forme de pelote, présentant principalement des boucles mais également quelques trains adsorbés.

Dans le cas où de fortes interactions adsorptives ont lieu entre le polymère et les parois des pores, la chaîne polymérique se déforme légèrement perpendiculairement à l'axe du pore en approchant l'entrée du pore, car elle est attirée par les parois adsorptives bordant cet orifice. Elle pénètre tout de même dans le pore où elle adoptera les conformations trains adsorbés, boucles et extrémités libres³¹. Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent :

- plus la chaîne est longue, plus le nombre de trains adsorbés et de boucles sera grand ;
- plus les interactions adsorptives sont élevées, plus la longueur des trains adsorbés sera grande.

Ainsi, à partir d'une certaine masse molaire et d'une certaine valeur de l'énergie adsorptive polymère-surface, la macromolécule peut être irréversiblement retenue.

Malheureusement, le cas où les interactions adsorptives polymère-surface compensent la perte entropique due aux changements conformationnels (c'est-à-dire les conditions critiques) n'est pas étudié dans les travaux d'Hermsen et son équipe. Cependant, il semble légitime de penser que la macromolécule pénètre dans le pore. Elle interagit alors avec la surface interne du pore. Ces interactions sont compensées par les changements

entropiques engendrés à la fois par le processus de pénétration dans le pore et par la formation des trains adsorbés et des boucles.

2.3. Cas de pores étroits par rapport au polymère

Les pores sont considérés comme étroits lorsque le rapport du rayon de giration du polymère sur le rayon des pores est supérieur à 1.

En étudiant la variation des composantes parallèle $\langle R_g^{2//} \rangle$ et perpendiculaire $\langle R_g^{2\perp} \rangle$ (par rapport à l'axe du pore) du rayon de giration de la pelote macromoléculaire en fonction du degré de pénétration dans le pore, Hermsen et al.³¹ ont identifié les changements conformationnels intervenant lorsqu'un polymère quitte le volume interstitiel pour le volume des pores.

Dans le cas où les interactions polymère-surface sont nulles, à l'approche de l'entrée du pore, $\langle R_g^{2\perp} \rangle$ et $\langle R_g^{2//} \rangle$ diminuent légèrement, indiquant une rétractation de la pelote sur elle-même (cf. figure 3-a). Ensuite, $\langle R_g^{2\perp} \rangle$ continue de diminuer lentement tandis que $\langle R_g^{2//} \rangle$ augmente fortement lors de la pénétration dans le pore (cf. figures 3-b et 3-c). A partir d'un certain degré de pénétration dans le pore, $\langle R_g^{2\perp} \rangle$ et $\langle R_g^{2//} \rangle$ atteignent des valeurs plateau où $\langle R_g^{2\perp} \rangle$ est très faible et $\langle R_g^{2//} \rangle$ est très élevée³¹ (cf. figure 3-d). En parallèle, le paramètre d'asphérité augmente jusqu'à 0,9 lorsque la macromolécule approche de l'entrée du pore et diminue jusqu'à la valeur plateau de 0,83 atteinte pour un degré de pénétration de 30%²⁹. Nous pouvons en déduire que la macromolécule adopte une conformation écrasée dans le pore, de type *pancake-like*.

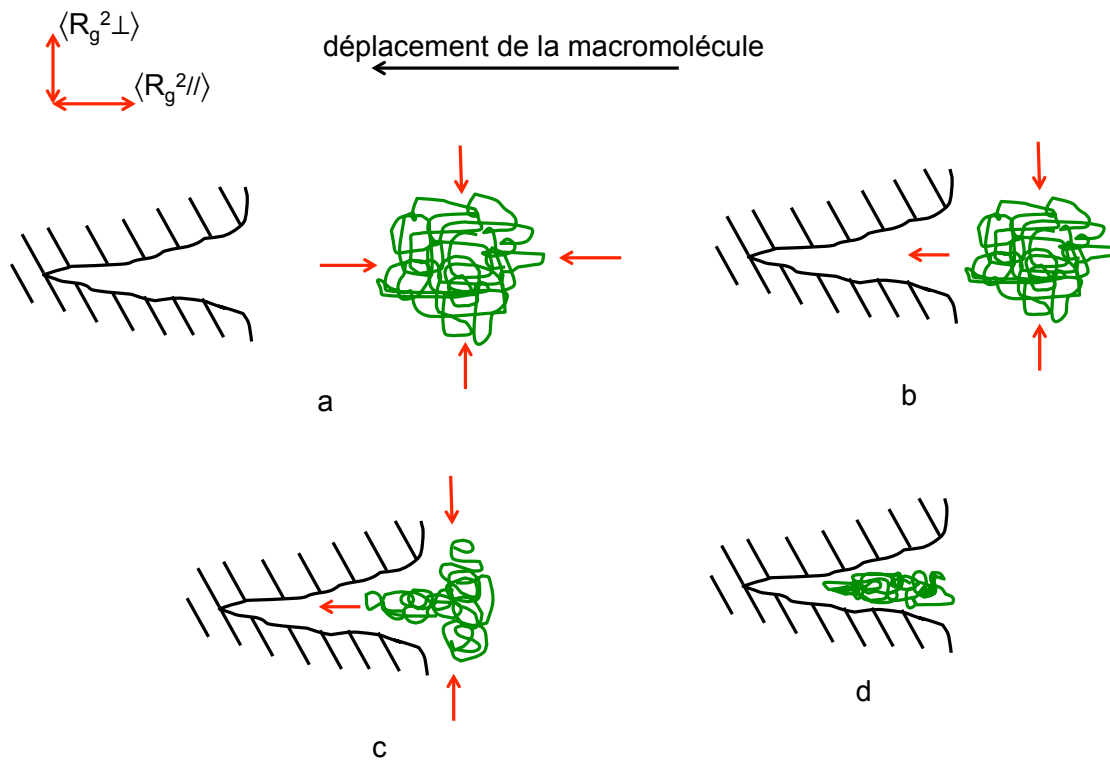


Figure 3 : Représentation schématique des changements conformationnels d'une macromolécule lors de son déplacement de l'extérieur vers l'intérieur des pores. Cas de pores étroits et d'interactions polymère-surface nulles.

Cependant, dans le cas de pores très étroits et d'interactions polymères-surface nulles, les macromolécules peuvent adopter une conformation fleur²⁹. En effet, lorsqu'elle approche de l'entrée du pore, la pelote macromoléculaire commence à se défaire (cf. figure 4-a). L'extrémité de chaîne libre ainsi formée, assimilée à la tige d'une fleur, pénètre dans le pore (cf. figure 4-b) tandis que la partie de la macromolécule toujours sous forme de pelote, la couronne, reste à l'extérieur du pore (cf. figure 4-c). Plus le diamètre des pores est petit plus la tige sera longue.

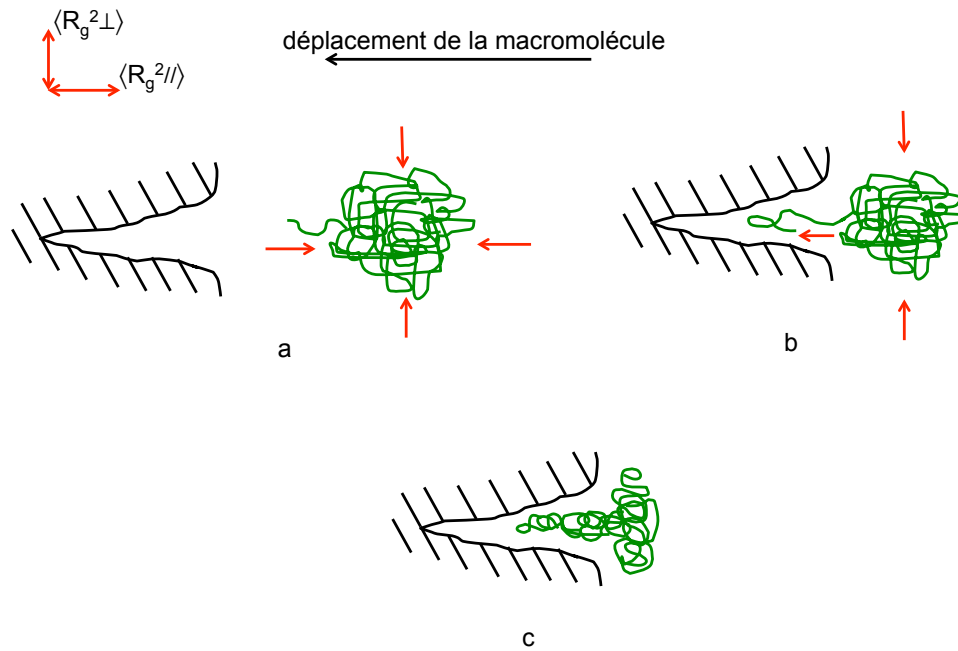


Figure 4 : Représentation schématique des changements conformationnels d'une macromolécule lors de son déplacement de l'extérieur vers l'intérieur des pores. Cas de pores très étroits et d'interactions polymère-surface nulles.

Dans le cas où les interactions polymère-surface sont faibles, le comportement conformationnel des pelotes polymériques est presque similaire. En approchant de l'entrée du pore, $\langle R_g^{2\perp} \rangle$ augmente légèrement en même temps que $\langle R_g^{2\parallel} \rangle$ diminue. La macromolécule s'étire perpendiculairement à l'axe du pore afin d'interagir avec la surface externe proche de l'orifice du pore (cf. figures 5-a et 5-b). La partie de la macromolécule qui est dans l'axe de l'orifice du pore n'interagit pas avec la surface et a tendance à pénétrer dans le pore, $\langle R_g^{2\perp} \rangle$ diminue légèrement et $\langle R_g^{2\parallel} \rangle$ augmente, la macromolécule va prendre une conformation de type champignon (cf. figure 5-c). Les interactions polymère-surface étant faibles, elles sont facilement compensées par la perte entropique générée par les changements conformationnels, et la macromolécule pénètre finalement totalement dans le pore sous forme de pelote écrasée (cf figure 5-d). Il y a

alors présence de quelques trains adsorbés, de boucles et des extrémités libres.

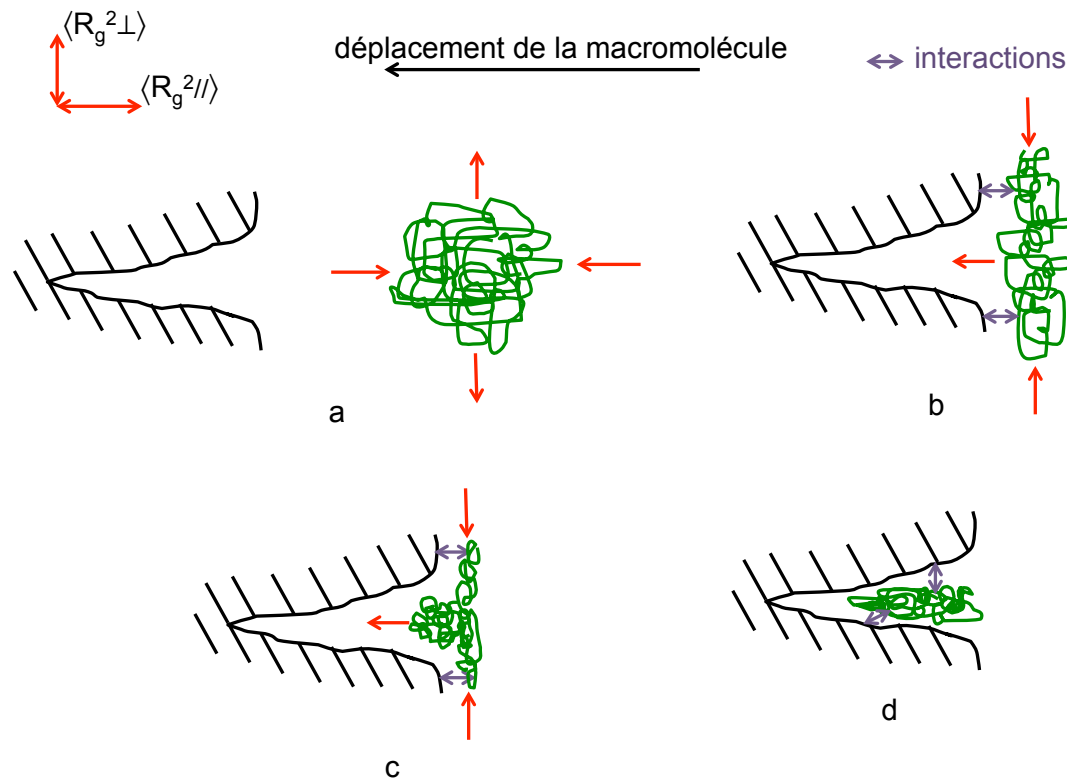


Figure 5 : Représentation schématique des changements conformationnels d'une macromolécule lors de son déplacement de l'extérieur vers l'intérieur des pores. Cas de pores étroits et d'interactions polymère-surface faibles.

Lorsque les pores sont très étroits, les polymères adoptent également la conformation fleur. Dans ce cas, la tige est plus courte que lorsque les interactions polymère-surface sont nulles, car les unités monomériques interagissent avec la surface externe des pores²⁹.

Le cas des conditions critiques n'est pas étudié de manière approfondie. L'étude de l'excès du potentiel chimique en fonction du degré de pénétration dans les pores montre des profils énergétiques très similaires entre le cas des

conditions critiques et le cas où les interactions adsorptives sont faibles³¹. Les interactions sur la surface externe à l'entrée des pores aussi bien que dans les pores sont légèrement plus fortes aux conditions critiques. Nous supposons alors que le nombre et la longueur des trains adsorbés augmentent tandis que le nombre et la longueur des boucles diminuent. La perte entropique conformationnelle et la variation enthalpique se compensent. Dans le cas où les pores sont très étroits, les macromolécules adoptent une conformation fleur avec une très courte tige, aussi appelée conformation punaise ou *drawing-pin*³⁰.

Dans le cas où les interactions polymère-surface sont fortes, les valeurs de l'excès du potentiel chimique indiquent une forte adsorption des macromolécules à l'extérieur des pores et une adsorption moindre à l'intérieur des pores. $\langle R_g^2_{//} \rangle$ augmente bien avant l'entrée du pore, la macromolécule s'étire dans la direction de l'axe du pore pour interagir avec la surface (cf. figure 6-a). Au fur et à mesure que la macromolécule se dirige vers le pore, $\langle R_g^2_{\perp} \rangle$ augmente alors que $\langle R_g^2_{//} \rangle$ diminue (cf. figure 6-b). A l'entrée du pore, $\langle R_g^2_{\perp} \rangle$ atteint son maximum lorsque $\langle R_g^2_{//} \rangle$ est à son minimum (cf. figure 6-c). En parallèle, l'étude du nombre et de la longueur des trains adsorbés et des boucles montre que les trains adsorbés sont présents alors que la macromolécule n'a pas encore pénétré dans le pore. Leur nombre augmente fortement à l'entrée du pore tandis que leur longueur s'est déjà stabilisée. La longueur et le nombre de boucles augmentent fortement et soudainement à l'approche de l'entrée du pore. La longueur des boucles diminue ensuite fortement dans le pore. L'augmentation du nombre de boucles et de trains adsorbés est plus douce et tend à se stabiliser dans le pore. L'ensemble de ces observations indique que la macromolécule adopte une conformation fleur (cf. figure 6-d).

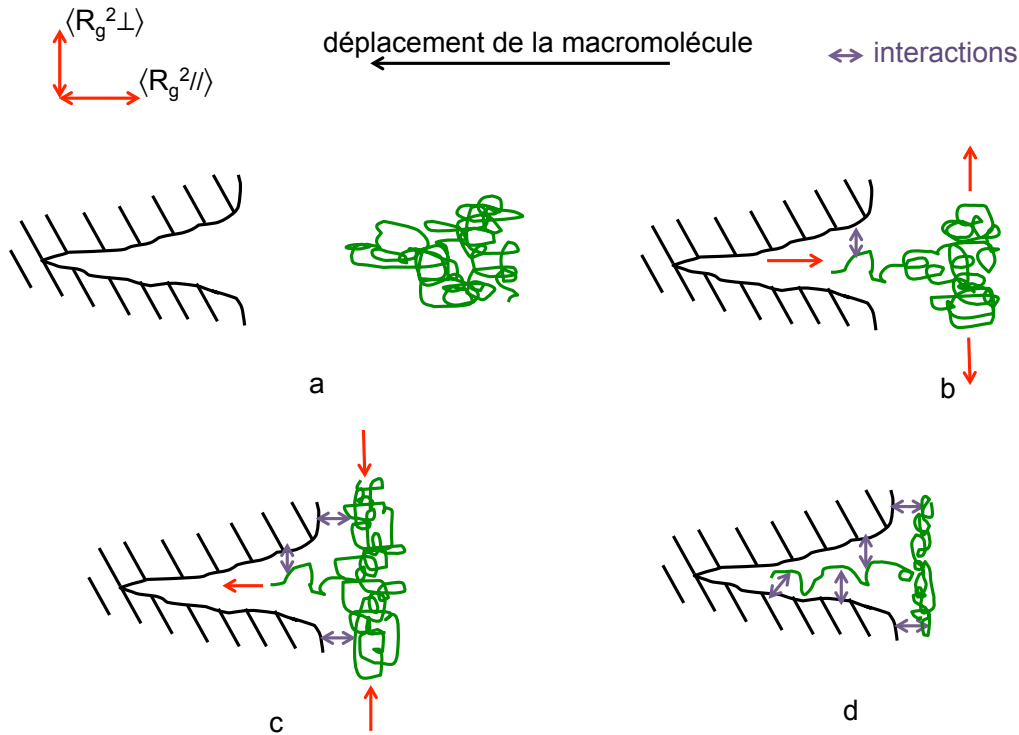


Figure 6 : Représentation schématique des changements conformationnels d'une macromolécule lors de son déplacement de l'extérieur vers l'intérieur des pores. Cas de pores étroits et d'interactions polymère-surface fortes.

Là encore, le nombre de trains adsorbés, que ce soit à l'extérieur ou à l'intérieur des pores, sera d'autant plus grand que la masse molaire de la macromolécule est grande et que les interactions polymère-surface sont fortes.

Par ailleurs, plus les pores sont étroits, plus la pelote macromoléculaire commencera à se dérouler loin de l'entrée du pore. Par contre, plus il y a d'interactions, plus elle commencera à se dérouler près de l'entrée du pore. Ainsi, lorsque les interactions polymère-surface sont très fortes, il est probable que la tige soit très courte voire inexistante, ce qui confère à la macromolécule une conformation dite punaise (*drawing-pin*) ou pelote plate, respectivement^{29,30,33,34}.

A ce moment-là, le nombre et la longueur des trains adsorbés sur la surface externe du pore sont très élevés. L'entrée des pores est bloquée par les couronnes, ou les pelotes plates, et le solvant n'y a plus accès. L'énergie enthalpique favorise alors la création de la tige qui pénètre dans le pore, mais le changement entropique s'y oppose, créant ainsi une barrière énergétique²⁹. Une récente étude du groupe de Ryu a révélé que, dans le cas de fortes interactions polymère-surface, les macromolécules sont d'abord préférentiellement adsorbées sur la surface externe des pores, puis, petit à petit, elles pénètrent à l'intérieur des pores³⁹. Ceci semble indiquer que la création de la tige a finalement lieu et que celle-ci pénètre lentement dans le pore. De ce fait, après un certain temps, la taille de la couronne est telle que le volume du pore est de nouveau accessible au solvant.

Ce phénomène de conformation fleur a également été décrit lors d'une étude théorique sur des chaînes idéales gaussiennes en pores *slit-like*⁴⁰.

La chromatographie liquide des polymères est basée sur l'élution de macromolécules au sein d'un milieu poreux. Les mécanismes d'élution sont généralement complexes et reposent sur la capacité qu'ont l'éluant, la phase solide et les polymères étudiés à interagir entre eux. Bien que certaines propriétés telles que la longueur et la flexibilité des chaînes pourraient affecter les changements conformationnels des macromolécules²⁹ et n'aient pas été prises en compte dans les travaux d'Hermsen, la transposition de ces descriptions des changements conformationnels dans le contexte de la chromatographie liquide des polymères semble très intéressante. En effet, cette étude devrait permettre de mieux appréhender les différents

39. Jeon, B. H., J. W. Lee and C. Y. Ryu, *Polymer Preprints*, 2010, 51, 168.

40. Leermakers, F. A. M. and A. A. Gorbunov, *Macromolecules*, 2002, 35, 8640.

mécanismes d'élution et certaines limitations des techniques couplées de chromatographie liquide.

3. Les différentes techniques de chromatographie liquide des polymères

Dans un premier temps, certaines généralités sur les solvants et les phases stationnaires utilisées en chromatographie liquide des polymères seront brièvement rappelées.

Les principes des techniques, le comportement conformationnel des polymères au sein de la colonne chromatographique, les avantages et limitations des différentes techniques, et notamment la possibilité de leur application à la caractérisation des copolymères à blocs, seront ensuite discutés.

3.1. Généralités

Comme dans toutes les techniques de chromatographie liquide, les mécanismes d'élution sont directement liés aux phases mobiles et stationnaires mises en œuvre. Ceci est d'autant plus vrai en chromatographie liquide des polymères qu'outre les interactions enthalpiques, l'exclusion stérique et les phénomènes de précipitation/redissolution participent à régir l'élution des polymères.

La connaissance des différentes phases mobiles et stationnaires est donc importante lors de la compréhension et de l'application des techniques de chromatographie liquide pour la caractérisation des polymères.

3.1.1. Les phases stationnaires

En Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC), les phases stationnaires utilisées sont en général des réseaux polymériques poreux composés de copolymères de type polystyrène réticulé en présence de divinylbenzène, dans la plupart des applications en solvants organiques, ou de type polyhydroxy méthacrylate, pour les applications en phase aqueuse. Par rapport aux phases stationnaires à base de silice, plus classiques en chromatographie liquide, ces phases permettent d'obtenir une plus grande distribution de la taille des pores et augmentent alors la sélectivité de la séparation. Cependant, les phases stationnaires à base de silice peuvent également être employées en SEC et en chromatographie des polymères en général. Dénommées normales ou inverses, elles peuvent donner lieu à des interactions enthalpiques différentes :

- l'adsorption pour les phases stationnaires dites normales, dont la surface des particules poreuses remplissant la colonne porte principalement des sites attracteurs silanols ;
- le partage enthalpique, ou absorption, pour les phases stationnaires inverses, dont la surface a été modifiée par des chaînes alkyles greffées plus ou moins longues. En règle générale, il s'agit de chaînes linéaires contenant 18 atomes de carbone (C18).

Les phases stationnaires inverses sont considérées comme des phases stationnaires pseudo-liquides de part les chaînes C18 solvatées à leur surface. Ainsi, en fonction de la phase mobile appliquée, les polymères pourront précipiter dans ces phases stationnaires pseudo-liquides.

Toutes les phases stationnaires présentent des tailles de pores et de particules bien précises qui pourront influencer les mécanismes d'élution.

3.1.2. Les phases mobiles

Les phases mobiles peuvent être composées d'un solvant pur ou de mélanges de solvants. Elles peuvent être distribuées dans le système chromatographique de manière isocratique ou selon un gradient.

Comme en chromatographie liquide des molécules organiques, la force éluante de la phase mobile contrôle les phénomènes d'adsorption/désorption des polymères sur la surface de la phase stationnaire. La force éluante d'un solvant est caractérisée par le paramètre ϵ° et a été introduite par Snyder dans les années 1960⁴¹. Il s'agit de la capacité d'un solvant à interagir avec un support solide. Les valeurs que l'on trouve dans la littérature ont le plus souvent été déterminées à partir de support d'alumine ou de silice.

En chromatographie liquide des polymères, on considère que pour un système polymère/phase stationnaire/température donné, un solvant qui va promouvoir l'adsorption du polymère sur la phase stationnaire est un « adsorli » tandis qu'un solvant qui va prévenir cette adsorption est un « désorli ».

Il faut également faire la distinction entre la force éluante d'un solvant et sa qualité thermodynamique, c'est-à-dire sa faculté à solubiliser un polymère à une température donnée.

Lorsque le polymère est facilement solubilisé, dans un laps de temps relativement court, par un solvant on parle de bon solvant thermodynamique. Lorsque la solubilisation est plus lente, qu'elle nécessite l'application d'une température plus élevée, ou encore lorsqu'une précipitation du polymère est observée après un laps de temps relativement long (plusieurs heures), on

41. Snyder, L. R., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1968; Vol. 3.

parle de solvant pauvre d'un point de vue thermodynamique. Enfin, lorsque la solubilisation est impossible et que le polymère précipite instantanément, le solvant est qualifié de non solvant thermodynamique.

La qualité thermodynamique d'un solvant peut être appréciée par la valeur du coefficient α de Mark-Houwink intervenant dans la relation de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada, liant la viscosité intrinsèque d'un polymère en solution à sa masse molaire pour une température donnée :

$$[\eta] = K \times M^\alpha \quad (\text{équation 1})$$

où K et α sont les paramètres de Mark-Houwink, $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque du polymère et M sa masse molaire.

Les coefficients de Mark-Houwink sont en général disponibles dans la littérature et la qualité d'un solvant est lié à α de la manière suivante³⁶ :

- $0,65 < \alpha < 0,80$: bon solvant, les interactions segment–segment au sein de la macromolécule sont négligeables devant les interactions entre les segments de polymère et les molécules de solvant ;
- $0,50 < \alpha < 0,65$: solvant pauvre, les interactions entre les segments de polymères et les molécules de solvant sont toujours supérieures aux interactions segment–segment au sein du polymère mais ces dernières ne sont plus négligeables ;
- $\alpha = 0,50$: solvant thêta, c'est le solvant dans lequel les interactions segment–segment au sein de la pelote de polymère sont égales aux interactions entre les segments de polymère et les molécules de solvant ;
- $\alpha < 0,50$: non solvant, les interactions segment–segment du polymère sont plus fortes que les interactions entre les segments de polymère et

les molécules de solvant. La macromolécule se recroqueville sur elle-même et précipite.

Bien que la force éluante et la qualité thermodynamique ne soient *a priori* pas liées, il est parfois délicat de trouver un adsorli qui soit également un bon solvant. Souvent, les solvants pauvres sont de meilleures adsorlis. Ainsi, les phases mobiles utilisées dans les techniques couplées de chromatographie liquide mettant en œuvre des interactions enthalpiques sont souvent constituées d'un mélange de bon solvant désorli et de solvant pauvre adsorli. Il est alors nécessaire de s'assurer du caractère bon solvant global de ce mélange préalablement aux analyses chromatographiques.

Les phénomènes de précipitation/redissolution peuvent compliquer considérablement les mécanismes d'éluion en chromatographie liquide des polymères. Bien que Hermsen et *al.* aient décrit le comportement conformationnel des polymères lors d'interactions adsorptives en solvant pauvre³⁰, l'influence de la séparation de phase sur les changements conformationnels des polymères au sein d'un matériau poreux n'a jamais été abordée.

Ainsi, dans les paragraphes suivants qui décrivent les différentes techniques de chromatographie liquide des polymères, classiques ou couplées, nous nous focaliserons uniquement sur les phénomènes d'exclusion stérique et les interactions enthalpiques adsorptives. Nous ne traiterons donc que du cas où la phase stationnaire est une phase normale et où la phase mobile est un bon solvant global du polymère étudié.

3.2. Les techniques classiques de chromatographie liquide des polymères

Les techniques classiques de chromatographie liquide des polymères font appel à des mécanismes d'élution « purs », c'est à dire ne mettant en œuvre que l'exclusion stérique, dans le cas de la SEC, ou des interactions enthalpiques telles que la perte entropique est négligeable dans le cas de la Chromatographie Interactive (IC).

3.2.1. Généralités

Entre 1967 et 1977, en ne tenant compte que des interactions répulsives, Casassa a établi les préceptes de la SEC et a montré que son mécanisme d'élution est contrôlé par la perte d'entropie conformationnelle lorsque les macromolécules pénètrent dans les pores^{10,12,42,43}.

De 1985 à 1986, Skvortsov et Gorbunov¹³ ont mis en évidence que les interactions attractives entre le polymère et la surface des pores influencent de manière non négligeable l'élution des polymères en chromatographie liquide.

Ainsi, l'élution des polymères en chromatographie liquide est régie par les équations 2-a et b suivantes :

$$\begin{aligned} V_m &= V_0 + V_p \\ V_e &= V_0 + K_d V_p \end{aligned} \quad (\text{équations 2a et 2b})$$

42. Casassa, E. F., *Macromolecules*, 1976, 9, 182.

43. Berek, D., *J. Sep. Sci.*, 2010, 33, 315.

où V_m correspond au volume de phase mobile total contenu dans la colonne, V_0 est le volume interstitiel (entre les particules constituant la phase stationnaire) occupé par la phase mobile, V_p est le volume de phase mobile dans les pores, V_e est le volume d'élution du polymère et K_d est le coefficient de distribution, défini comme le rapport de la concentration du polymère dans les pores sur la concentration du polymère dans le volume interstitiel.

D'après les travaux de Gorbunov et Skvorstov⁴⁴, Brun a exprimé le coefficient de distribution K_d en fonction de l'énergie d'interaction segmentielle ε par les équations suivantes⁴⁵⁻⁴⁷ :

$$K_d = \exp U(\varepsilon)$$

$$U(\varepsilon) = \frac{2R_g^2}{Da} \times \frac{\varepsilon_{cr} - \varepsilon}{k_B T} \quad (\text{équations 3a et 3b})$$

avec, R_g le rayon de giration de la macromolécule, D le diamètre des pores de la phase stationnaire, a la largeur de la couche d'adsorption à la surface de la phase stationnaire, ε_{cr} l'énergie d'interaction segmentielle critique, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue.

L'énergie d'interaction segmentielle effective des macromolécules, ε , dépend de ε° , de la phase stationnaire et de la nature des unités monomériques. Etant donné qu'il s'agit d'interaction attractive, ε est toujours négative⁴⁷.

Le coefficient de distribution K_d et le mécanisme d'élution des polymères en chromatographie liquide sont fonction de la valeur de ε . Lorsque K_d est

-
44. Gorbunov, A. and A. Skvortsov, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1995, 62, 31.
 45. Brun, Y., *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 1999, 22, 3027.
 46. Brun, Y., *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 1999, 22, 3067.
 47. Brun, Y. and P. Alden, *J. Chromatogr. A*, 2002, 966, 25.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
 Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



compris entre 0 et 1, le polymère est élué en SEC tandis que quand K_d est supérieur à 1, on travaille en IC.

3.2.2. La Chromatographie d'Exclusion Stérique

a. Principe

La relation entre la masse molaire (M) et le volume d'éluion (V_e) des macromolécules en SEC est schématiquement représentée figure 7.

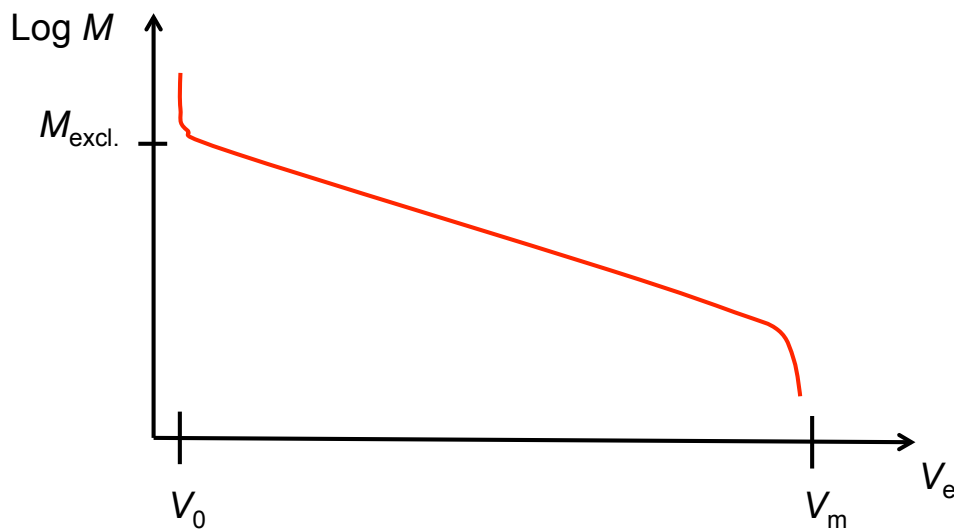


Figure 7 : Représentation schématique de la dépendance du volume d'éluion des polymères en fonction de leur masse molaire en SEC.

A cause des effets d'exclusion stérique, toutes les macromolécules n'ont pas accès au volume des pores.

Lorsque les macromolécules présentent une masse molaire supérieure à la limite de masse molaire exclue ($M_{excl.}$), elles ne pénètrent pas dans les pores et éluent rapidement hors de la colonne, dans le volume interstitiel. A ce

moment-là, il n'y a pas de séparation en fonction de la masse molaire possible.

Les macromolécules ayant des masses molaires inférieures à $M_{\text{excl.}}$ peuvent pénétrer totalement ou partiellement dans les pores et une séparation en fonction de leur taille est alors possible. Ainsi, V_e augmente lorsque la masse molaire diminue.

Les plus petites macromolécules ont accès à l'ensemble des pores de la colonne et leur volume d'éluion tend à égaler le volume total de phase mobile dans la colonne V_m .

La valeur de $M_{\text{excl.}}$ et la pente de la droite $\text{Log } M = f(V_e)$ dépendent de la taille des pores et de leur distribution au sein de la colonne chromatographique.

En SEC, l'éluion des polymères à travers la colonne chromatographique est uniquement contrôlée par la variation entropique due aux changements conformationnels.

b. Comportement conformationnel

Le comportement conformationnel des macromolécules en SEC s'inspire largement des observations théoriques d'Hermsen et *al.* dans le cas où les interactions adsorptives entre le polymère et la surface de la phase stationnaire sont nulles. Il a par ailleurs été décrit de manière simplifiée par Berek^{33,43}.

Lorsque la masse molaire des polymères étudiée est inférieure à $M_{\text{excl.}}$, on peut considérer un comportement conformationnel tel que celui déterminé par Hermsen et *al.* dans le cas des pores larges. Lorsque $M > M_{\text{excl.}}$, l'analogie avec le cas des pores étroits explique le comportement conformationnel des polymères. Comme nous l'avons vu précédemment, seule l'importance de la

déformation de la pelote polymérique diverge entre ces deux cas de comportement conformationnel. De plus, en chromatographie liquide des polymères, nous devons également prendre en compte la concentration des polymères dans la colonne ainsi que leur déplacement qui entraîne des effets osmotiques entre le volume poreux et le volume interstitiel.

Les polymères sont injectés dans le système chromatographique et éluent au sein de la colonne remplie de particules poreuses. Au début de l'analyse, la concentration des macromolécules à l'intérieur des pores est nulle tandis que la concentration des macromolécules dans le volume interstitiel ne l'est pas. Par effet osmotique, les potentiels chimiques dans ces deux volumes tendent à s'équilibrer et les macromolécules se dirigent vers l'entrée des pores. A ce stade, la macromolécule rétrécit plus ou moins, selon sa taille et celle des pores, générant une perte d'entropie conformationnelle, et pénètre dans le pore. Au fur et à mesure que les macromolécules pénètrent dans les pores, la concentration en macromolécules dans le volume interstitiel s'appauvrit. Puis, de nouveau par effet osmotique, les macromolécules sont exclues des pores, reprennent leur conformation d'origine et continuent leur élution.

Dans le cas où M est très nettement supérieure à $M_{\text{excl.}}$, ou quand les pores sont considérés comme très étroits, la macromolécule adopte une conformation fleur. La tige pénètre dans le pore tandis que la couronne reste dans le volume interstitiel. La couronne est entraînée par la phase mobile ce qui provoque l'élution de la macromolécule dans le volume interstitiel : ainsi V_e est égal à V_0 .

Cette technique chromatographique n'employant aucune interaction adsorptive présente des avantages et des limitations quant à la caractérisation des polymères.

c. Avantages et limitations

La SEC est un outil de caractérisation simple, rapide, répétable et peu onéreux. Cependant, la distribution de la taille des pores au sein des colonnes chromatographiques n'est souvent pas suffisamment large pour obtenir une séparation avec une bonne résolution⁴³. De plus, le phénomène de *band broadening* ou élargissement des pics est un des inconvénients majeurs en SEC et donne lieu à une traînée des pics vers les volumes d'éluion élevés, pouvant masquer un épaulement voire un autre pic^{48,49}. Ce phénomène est dû à la dispersion axiale dans la colonne, au volume mort du système chromatographique, au volume d'injection et au profil du débit dans les capillaires.

Bien que la SEC fournisse des informations précieuses sur les masses molaires et la distribution massique des polymères analysés, bien souvent, cependant, elle n'est pas assez résolutive pour pouvoir pleinement caractériser un mélange complexe de polymères et séparer un copolymère à blocs de ces homopolymères parents.

A l'inverse, les interactions adsorptives fortes en IC confèrent à cette technique séparative une bien meilleure résolution.

-
48. Meira, G., M. Netopilik, M. Potschka, I. Schnöll-Bitai and J. Vega, *Macromol. Symp.*, 2007, 258, 186.
49. Castro, J. V., R. M. Ward, R. G. Gilbert and M. A. Fitzgerald, *Biomacromolecules*, 2005, 6, 2260.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



3.2.3. La Chromatographie Interactive (IC)

a. Principe

En IC, l'élution est gouvernée par la variation enthalpique lors des interactions du polymère avec la phase stationnaire. La perte entropique due aux changements conformationnels des polymères est négligeable par rapport à cette variation enthalpique, et le coefficient de distribution K_d est supérieur à 1. Le profil d'élution des polymères peut alors être représenté par la figure 8.

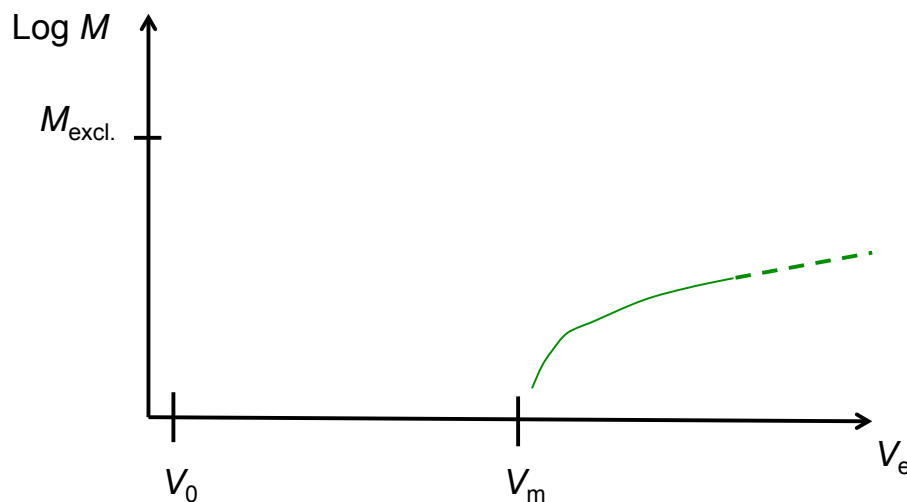


Figure 8 : Représentation schématique de la dépendance du volume d'élution des polymères en fonction de leur masse molaire en IC. Les pointillés sont associés à une rétention irréversible des polymères sur la phase stationnaire.

En IC, seuls les oligomères, c'est-à-dire des polymères présentant une masse molaire inférieure à environ 2 kg.mol^{-1} , pourront être analysés. En effet, d'après les équations 2 et 3, le coefficient de distribution K_d et le volume d'élution V_e augmentent exponentiellement avec la masse molaire, et très vite les macromolécules seront presque irréversiblement retenues sur la phase stationnaire. L'introduction d'un solvant de force éluante plus importante dans

la phase mobile peut conduire à la désorption de ces macromolécules, comme c'est le cas lorsque le mode gradient est appliqué (cf. paragraphe 3.3.3).

b. Comportement conformationnel

Le comportement conformationnel des macromolécules en IC est basé sur les conclusions d'Hermsen et *al.* dans le cas où les interactions adsorptives entre le polymère et la surface de la phase stationnaire sont fortes.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, lorsque la taille des pores est supérieure à celle des macromolécules, ces dernières vont se déformer légèrement en approchant l'entrée du pore. Elles vont tout de même pénétrer dans le pore où elles seront adsorbées sous forme de trains et de boucles. Les extrémités libres peuvent ne pas être présentes lorsque les interactions adsorptives sont trop fortes. Plus la masse molaire de la macromolécule est grande, plus le nombre de trains adsorbés est important. Plus les interactions sont fortes, plus la longueur des trains adsorbés sera grande.

Ainsi, pour un système polymère/phase stationnaire/phase mobile donné, à partir d'une certaine masse molaire, les macromolécules seront irréversiblement retenues dans les pores de la phase stationnaire.

Lorsque la taille des pores est inférieure à celle des macromolécules, ces dernières adopteront la conformation fleur, punaise ou pelote plate à l'entrée des pores, en fonction de la force des interactions entre le polymère et la phase stationnaire. Elles sont alors irréversiblement retenues sur la phase stationnaire.

c. Avantages et limitations

La rétention des macromolécules en IC est telle que cette technique ne s'applique que pour les oligomères. Lors de ces analyses, la haute résolution observée a permis de séparer les différents oligomères en fonction du nombre d'unités monomériques qu'ils contiennent⁵⁰.

Cependant, cette technique est très peu utilisée et n'est pas applicable à l'analyse de mélanges complexes de polymères, tels que les copolymères à blocs.

En fonction de la composition en désorli et en adsorli dans la phase mobile, l'énergie d'interaction segmentielle effective des macromolécules ϵ peut varier de 0 (SEC) à des valeurs fortement négatives (IC), en passant par ϵ_{cr} l'énergie d'interaction segmentielle critique pour laquelle les variations enthalpiques et la perte entropique se compensent.

Ainsi, en jouant sur les valeurs de ϵ , et notamment lorsque $\epsilon_{cr} \leq \epsilon < 0$, d'autres mécanismes d'éluion vont régir la séparation des polymères, donnant lieu aux techniques couplées de chromatographie liquide des polymères.

3.3. Les techniques couplées de chromatographie liquide des polymères

Les techniques couplées de chromatographie liquide des polymères peuvent mettre en œuvre des phases mobiles isocratiques, pour lesquelles la valeur de ϵ reste constante au cours de l'analyse, et des phases mobiles distribuées selon un gradient global ou local qui entraîne la variation de ϵ lors de l'analyse.

50. Trathnigg, B. and O. Jamelnik, *J. Chromatog. A*, 2007, 1146, 78.

Parmi les méthodes isocratiques, on trouve la Chromatographie d'Exclusion Stérique assistée par l'Adsorption (SEC ADA) et la Chromatographie Liquide aux Conditions Critiques (LC CC).

Les méthodes impliquant un gradient global sont dénommées Chromatographie Liquide en Elution Gradient (GE LC) et celles utilisant un gradient local sont regroupées sous le terme Chromatographie Liquide aux Conditions Limites (LC LC).

3.3.1. La Chromatographie d'Exclusion Stérique assistée par Adsorption (SEC ADA)

Comme son nom l'indique, cette technique chromatographique est basée principalement sur les phénomènes d'exclusion stérique mais les interactions adsorptives ne sont pas nulles. Il s'agit de la zone de transition où $\varepsilon_{cr} < \varepsilon < 0$. La SEC ADA a été décrite par Berek^{36,51}.

a. Principe

L'évolution des courbes $\text{Log } M = f(V_e)$ en fonction de ε , pouvant être obtenues en chromatographie liquide des polymères et notamment lors d'analyses en SEC ADA, est présentée figure 9.

51. Russ, A. and D. Berek, *J. Sep. Sci.*, 2007, 30, 1852.

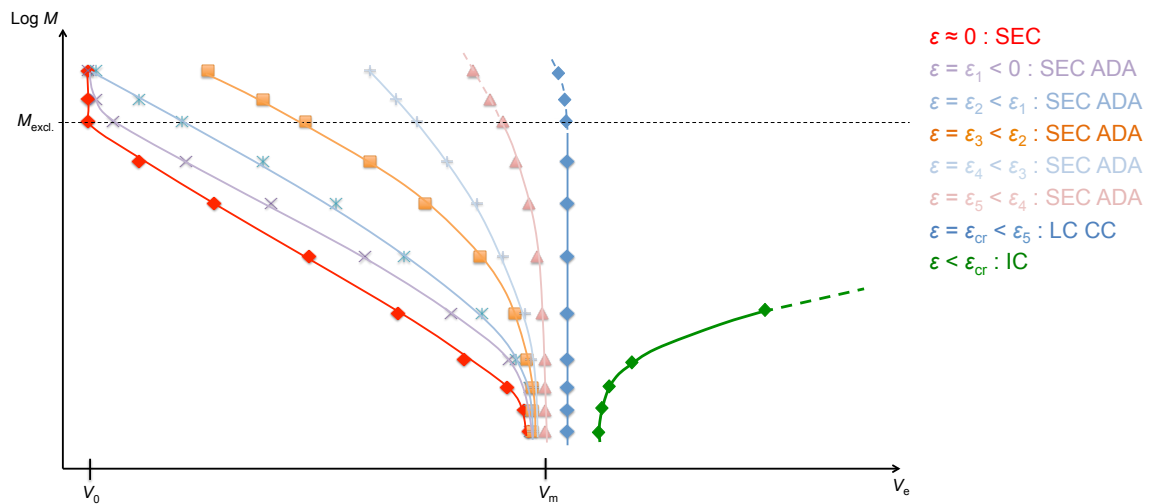


Figure 9 : Représentation schématique de l'évolution des pentes des droites $\text{Log } M = f(V_e)$ en fonction de ε lors de l'éluion des polymères en chromatographie liquide. Les lignes deviennent pointillées afin de représenter une perte importante du taux de recouvrement.

Sur la figure 9, il apparaît clairement que plus ε diminue, plus la pente de la droite $\text{Log } M = f(V_e)$ augmente. Pour les plus fortes valeurs de ε , les pentes des droites $\text{Log } M = f(V_e)$ ne présentent pas de grandes différences, mais pour une masse molaire donnée, le volume d'éluion augmente lorsque ε devient plus négative. Ce phénomène a été observé expérimentalement à plusieurs reprises^{22,51}.

Lorsque ε diminue, les pentes des courbes $\text{Log } M = f(V_e)$ s'accroissent et les courbes divergent surtout pour les fortes valeurs de masses molaires. Le volume d'éluion des faibles masses molaires peut être supérieur à V_m ³⁶.

De plus, on constate clairement que pour une certaine valeur de ε et pour des masses molaires très élevées, totalement exclues des pores de la colonne en SEC, une perte importante du taux de recouvrement est observée³⁶. Certaines masses molaires sont irrémédiablement retenues sur la phase stationnaire.

b. Comportement conformationnel

Le comportement conformationnel des macromolécules en SEC ADA découle des observations d'Hermsen et *al.* dans le cas où les interactions adsorptives entre le polymère et la surface de la phase stationnaire sont faibles.

Lorsque les pores sont considérés comme larges, le comportement conformationnel des polymères en SEC ADA est semblable à celui observé en SEC, si ce n'est qu'une fois dans le pore, le polymère interagira avec la paroi des pores et formera des trains adsorbés, des boucles et des extrémités de chaînes libres.

Dans le cas d'interactions faibles, pour les plus petites macromolécules, le nombre et la longueur des trains adsorbés sont faibles. Même si elles ne subissent pas une grande déformation en pénétrant dans le pore, on suppose que la perte entropique globale, générée par la pénétration dans le pore et par les changements conformationnels, est toujours légèrement supérieure à l'augmentation de l'enthalpie due aux interactions avec la phase stationnaire. Par conséquent, les macromolécules sont éluées à un volume d'éluion proche de V_m , mais toujours inférieur.

Lorsque les interactions augmentent, la variation de l'énergie enthalpique est plus prononcée tandis que la perte entropique ne varie que peu. Les macromolécules sont alors dans un état faiblement adsorbé. Bien que la phase mobile permette toujours leur désorption, elles peuvent éluer à un volume d'éluion supérieur à V_m .

Les masses molaires plus élevées non exclues des pores vont subir une plus forte déformation en pénétrant dans le pore et leurs interactions avec la phase stationnaire engendrent des trains adsorbés plus nombreux et plus longs. Il semble toutefois que la perte entropique globale soit supérieure à l'augmentation enthalpique due à l'adsorption. Les macromolécules sont alors

désorbées, exclues des pores et éluées hors de la colonne, selon leur taille, à des volumes inférieurs à V_m .

Lorsque les interactions adsorptives sont très faibles (tant que ε n'est pas trop faible), les macromolécules dont la masse molaire est supérieure à la masse molaire exclue de la colonne vont adopter la conformation fleur mais leur volume d'élution reste le même que lors d'une élution en SEC, c'est-à-dire qu'il est égal au volume interstitiel de la colonne V_0 . A l'approche de l'entrée du pore, les pelotes macromoléculaires vont commencer à se dérouler et l'extrémité de la chaîne ainsi « libérée » pénètre dans le pore. Cette partie, dénommée la tige, va interagir avec les sites attracteurs présents à l'intérieur du pore et former des trains adsorbés et des boucles dont le nombre va dépendre de la masse molaire de la macromolécule. La partie de la macromolécule qui reste dans le volume interstitiel, dénommée la couronne, va subir une déformation dans l'axe perpendiculaire à celui de la direction du pore et va interagir avec les sites attracteurs présents sur la surface externe des pores. Des trains adsorbés et des boucles seront alors également créés. Plus les interactions adsorptives sont faibles et la masse molaire est élevée, plus la pelote macromoléculaire commence à se dérouler loin de l'entrée du pore, donnant lieu à une longue tige. Cette longue tige pénètre ensuite dans le pore, interagit avec les sites attracteurs et forme des trains adsorbés et des boucles. Les interactions des segments monomériques au sein de cette longue tige dans les pores sont telles que le nombre de trains adsorbés et de boucles est limité, empêchant alors la tige de pénétrer plus profondément dans le pore. On peut alors supposer que cette longue tige maintiendrait la partie de la macromolécule toujours sous forme de pelote polymérique, la couronne, suffisamment loin de l'entrée du pore pour éviter les interactions avec la surface externe des pores. Ainsi, la majeure partie de la macromolécule se trouverait toujours dans le volume interstitiel sous forme de

pelote. La longue tige serait ensuite attirée hors du pore, grâce à la perte entropique conformationnelle globale toujours supérieure à l'augmentation de l'énergie enthalpique et à l'élution de la pelote à laquelle elle est liée par le débit de phase mobile. Ceci expliquerait le fait que la macromolécule exclue des pores soit toujours éluée dans le volume interstitiel.

Par contre, à partir d'une certaine valeur de ε , les masses molaires totalement exclues des pores de la colonne sont presque irréversiblement retenues sur la phase stationnaire, entraînant une forte diminution du taux de recouvrement. Pour ces valeurs de masses molaires très élevées, la macromolécule adopte une conformation fleur. Il est fort probable que la taille de la couronne soit telle qu'elle bloque l'entrée du pore. La phase mobile n'a plus accès au volume du pore et ne parvient pas à désorber ni la tige ni la couronne de ces macromolécules.

Les échantillons de polymères de masses molaires élevées présentent toujours une certaine dispersité. Les plus faibles masses molaires sont éluées tandis que les plus fortes masses molaires sont retenues sur la phase stationnaire. Les pics observés correspondent alors aux plus faibles masses molaires de l'échantillon qui peuvent, elles, être éluées hors de la colonne⁵².

c. Avantages et limitations

Comme la SEC, la SEC ADA est une technique rapide, simple, répétable et au coût relativement bas. Bien qu'elle présente une meilleure sélectivité de séparation, la résolution reste faible. Les phénomènes de *band broadening* ne sont pas les seuls effets indésirables puisque le taux de recouvrement peut être relativement faible pour certaines masses molaires³⁶.

-
52. Beaudoin, E., A. Favier, C. Galindo, A. Lapp, C. Petit, D. Gignes, S. Marque and D. Bertin, *Eur. Polym. J.*, 2008, 44, 514.

De plus, la séparation ne se fait plus uniquement en fonction de la distribution massique. La composition chimique des polymères de l'échantillon va également jouer un rôle puisque les interactions polymère–phase stationnaire dépendent de la nature des groupements fonctionnels des polymères.

L'interprétation des résultats peut être délicate lors de la caractérisation de mélanges complexes de polymères, et notamment lors de l'analyse de copolymères à blocs.

C'est pourquoi, en règle générale, les techniques couplées de chromatographie liquide des polymères tendent à supprimer l'influence de la distribution massique sur la séparation. C'est notamment le cas en LC CC, où l'élution des polymères est indépendante de la masse molaire.

3.3.2. La Chromatographie Liquide aux Conditions Critiques (LC CC)

a. Principe

Les conditions critiques sont obtenues lorsque la compensation mutuelle des mécanismes de rétention enthalpiques et entropiques est atteinte, c'est à dire pour $\varepsilon = \varepsilon_{cr}$.

Cette technique chromatographique a été introduite par Belenkii et *al.* dans les années 1970^{53,54} et a par la suite été développée par Gorbunov et

53. Belenkii, B. G., M. D. Valchikhina, I. A. Vakhtina, E. S. Gankina and O. G. Tarakanov, *J. Chromatog.*, 1976, 129, 115.

54. Belenkii, B. G. and E. S. Gankina, *J. Chromatog.*, 1977, 141, 13.

Skvortsov dans les années 1980⁵⁵⁻⁵⁸. Ces derniers ont mis au point la théorie qui permet d'expliquer que les polymères soient élués de la colonne indépendamment de leur masse molaire, avant d'utiliser cette technique dans de nombreuses applications.

En considérant les chaînes de polymères comme des chaînes gaussiennes idéales et les pores comme ayant une conformation *slit-like*, ils ont établi qu'aux conditions critiques, le coefficient de distribution K_d est égal à 1 quelles que soient la taille des pores de la colonne ou la masse molaire des macromolécules. Ainsi, ces dernières sont éluées au même volume d'éluion, qui correspond alors au volume total de la colonne V_m .

Depuis, de nombreuses études expérimentales^{19,22,59,60} et théoriques^{23,24,26,27} ont montré que cette théorie n'est pas tout à fait exacte. Dans de nombreux cas expérimentaux, K_d est supérieur à 1, le volume d'éluion des macromolécules est supérieur à V_m , et les conditions critiques n'ont pu être atteintes que pour une gamme limitée de masses molaires. De plus, dans certains cas, la courbe $\text{Log } M = f(V_e)$ n'est pas une droite verticale mais plutôt une courbe en forme de S, voire de U.

Les études théoriques ont ensuite permis de comprendre ces phénomènes. Pour cela, les polymères ont été représentés par le modèle SAW plutôt que par des chaînes gaussiennes idéales car ce modèle permet de prendre en compte les effets du volume exclu. Ces effets impliquent qu'une partie de la macromolécule ne peut être présente dans le volume déjà occupé par une autre partie de cette macromolécule, ce qui semble être plus en accord avec

-
55. Gorbunov, A. and A. Skvortsov, *Polymer Science U.S.S.R.*, 1980, 22, 1251.
 56. Gorbunov, A. A. and A. M. Skvortsov, *Polymer Science U.S.S.R.*, 1986, 28, 2729.
 57. Gorbunov, A. A. and A. M. Skvortsov, *Polymer Science U.S.S.R.*, 1987, 29, 1025.
 58. Skvortsov, A. and A. Gorbunov, *Polymer Science U.S.S.R.*, 1980, 22, 2893.
 59. Abdulahad, A. I. and C. Y. Ryu, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, 2009, 47, 2533.
 60. Philipsen, H. J. A., B. Klumperman, A. M. van Herk and A. L. German, *J. Chromatogr. A*, 1996, 727, 13.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



la réalité. Les modèles de géométrie des pores ont également été investis et il s'avère que l'application du modèle *square channel* ou encore de la géométrie cylindrique, donne des résultats de simulation plus en accord avec les observations expérimentales que le modèle *slit-like*.

Ainsi, ces différentes simulations « Monte Carlo » ont montré une forte dépendance des conditions critiques en fonction de la taille des pores de la colonne par rapport à la taille des macromolécules. Deux cas de figure existent^{23,26} :

- la taille des pores est grande par rapport à la taille des macromolécules : les macromolécules pénètrent alors dans les pores, le coefficient de distribution K_d est alors proche de 1 et une élution indépendante de la taille des macromolécules est observée ;
- la taille des pores est petite par rapport à la taille des macromolécules : les macromolécules ne peuvent pas pénétrer entièrement dans les pores, l'exclusion est forte et il faudra augmenter les interactions enthalpiques pour la compenser. Le coefficient de distribution K_d est alors supérieur à 1 et le volume d'élution est supérieur à V_m . Dans ce cas-là, aux conditions critiques, les chaînes de polymères sont en réalité dans un état adsorbé.

De ce fait, les colonnes dont la taille des pores est trop petite ne pourront être utilisées pour la recherche des conditions critiques et la composition de la phase mobile devra être ajustée en fonction de la taille des pores de la colonne²⁴.

b. Comportement conformationnel

Le comportement conformationnel des macromolécules aux conditions critiques n'a pas été réellement étudié par Hermesen et son groupe. Nous

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



allons tout de même proposer une explication de ce comportement en nous basant sur les phénomènes intervenant en SEC ADA.

Ainsi, en étudiant plus en détails la figure 9, nous tâcherons de comprendre quel est le comportement des macromolécules dans la colonne aux conditions critiques. Pour cela, on observera de plus près les courbes $\text{Log } M = f(V_e)$ de la zone SEC ADA pour les petites masses molaires.

Petit à petit, avec la diminution de ε , une légère augmentation des volumes d'élution a lieu et une indépendance des volumes d'élution en fonction de la masse molaire s'établit.

Les plus petites macromolécules pénètrent dans les pores de la colonne en générant une faible perte d'entropie conformationnelle. L'adsorli présent dans la phase mobile entraîne des interactions entre ces macromolécules et les sites attracteurs contenus dans les pores et les macromolécules vont former des trains adsorbés et des boucles, engendrant ainsi une augmentation de l'énergie enthalpique mais également une perte entropique liée à la modification de la conformation. Tant que la perte entropique globale est supérieure à l'augmentation d'énergie enthalpique, les macromolécules sont éluées en SEC ADA, en fonction de leur masse molaire. Cependant, l'augmentation progressive des volumes d'élution avec la diminution de ε indique que le nombre de trains adsorbés et leur longueur augmentent aussi. Ainsi, il y a plus d'interaction macromolécules–phase stationnaire, et l'énergie enthalpique est plus forte. En parallèle, la perte entropique liée à la modification du nombre de trains adsorbés et de leur longueur varie modérément. Il arrive alors un stade où l'augmentation de l'énergie enthalpique compense la perte entropique, et ce jusqu'à ce que ε soit inférieure à ε_{cr} . Cette compensation s'établit progressivement pour chaque masse molaire, et les conditions critiques sont finalement atteintes. Les macromolécules sont alors éluées indépendamment de leur masse molaire,

pour une vitesse proche de celle de la phase mobile, et donc un volume d'élution proche de V_m . Toutefois, V_e est légèrement supérieur à V_m car ces macromolécules sont quand même dans un état adsorbé²³.

Les macromolécules de masse molaire plus élevées mais non totalement exclues ne peuvent pénétrer que dans certains pores de la colonne et sont exclues des plus petits pores. Ces macromolécules exclues adoptent alors la conformation fleur. La partie de ces macromolécules qui constitue la tige pénètre dans les pores et sa longueur est d'autant plus grande que la masse molaire est élevée et que les interactions polymère-phase stationnaire sont faibles. En interagissant avec les sites attracteurs dans les pores, elle formera des boucles et des trains adsorbés dont le nombre et la longueur sont fonction de ϵ . La couronne interagit avec les sites attracteurs situés à l'extérieur des pores, en formant également des trains adsorbés et des boucles. Plus la tige est courte, plus la couronne est grande. Aux conditions critiques, les macromolécules adoptent la conformation punaise.

De ce fait, les plus faibles masses molaires exclues, pour lesquelles la couronne ne bloque pas l'entrée du pore, éluent hors de la colonne avec les macromolécules ayant pénétré dans les pores. Le pic chromatographique correspondant sera alors élargi par rapport aux pics chromatographiques des masses molaires plus faibles^{20-23,61}.

Par contre, pour les très fortes masses molaires, et notamment les masses molaires totalement exclues en SEC, les couronnes des macromolécules en conformation punaise sont de taille importante, empêchant alors la phase mobile de pénétrer dans les pores et permettre leur désorption^{33,34}. Cela

-
61. Philipsen, H. J. A., *Journal of Chromatography A*, 2004, 1037, 329.
 62. Favier, A., C. Petit, E. Beaudoin and D. Bertin, *e-Polymers*, 2009, 9, 1.
 63. Siskova, A., E. Macova, D. Corradini and D. Berek, *J. Sep. Sci.*, 2013, 36, 2979.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



entraîne une forte diminution du taux de recouvrement^{33,43,52,62,63}, comme c'est également le cas en SEC ADA. Ainsi, seules les plus petites masses molaires sont éluées hors de la colonne, les grandes masses molaires sont fortement adsorbées sur la phase stationnaire^{52,62,63} et ne pourront être libérées que par l'application prolongée d'un fort désorli³³. En effet, petit à petit, la tige pénètre plus profondément dans le pore et devient plus longue³⁹. De ce fait, après un certain temps, la taille de la couronne est telle que le volume du pore est accessible au désorli et l'éluion pourra avoir lieu.

Comme nous l'avons signalé plus tôt, dans certains cas les courbes $\text{Log } M = f(V_e)$ aux conditions critiques ne sont pas des droites mais des courbes en S²⁰⁻²² ou en U^{20,22,26}. La figure 10, page suivante, est une représentation schématique de ces courbes.

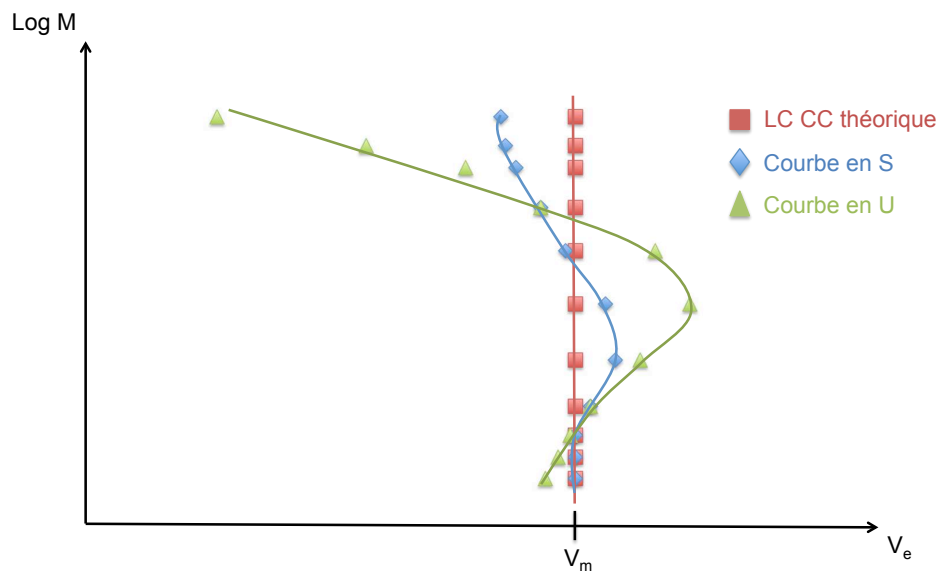


Figure 10 : Représentation schématique des courbes en S et en U.

Pour expliquer ces phénomènes, les groupes de Wang²³ et de Berek^{20,22} ont suggéré la présence de différents sites attracteurs sur la surface de la phase stationnaire. Cependant, il apparaît également que la taille des pores et celle des macromolécules jouent un rôle sur l'obtention de telles courbes⁶³. Par

conséquent, il semble que la présence de conformations fleurs intervienne également dans l'obtention de ces formes en S ou en U.

c. Avantages et limitations

La LC CC est une technique très utilisée pour la caractérisation des polymères. En effet, l'élution étant indépendante des masses molaires, la séparation en fonction de l'architecture ou de la composition chimique des macromolécules est possible. Ainsi, on peut séparer différents homopolymères par leur fonctionnalité de bout de chaîne⁶⁴ ou des copolymères à blocs d'un de leur homopolymère parent⁶⁵⁻⁶⁷.

Dans le cas d'un copolymère dibloc A-*b*-B, quand les conditions critiques sont atteintes pour l'homopolymère A, le bloc A est alors considéré comme chromatographiquement « invisible » pour la colonne et l'élution du copolymère dibloc sera gouvernée par la masse molaire du bloc B. Le copolymère à blocs sera alors séparé de son homopolymère parent A. Par contre, il sera coélué avec son homopolymère parent B. Un deuxième système chromatographique aux conditions critiques de B devra être utilisé pour séparer A-*b*-B de son homopolymère parent B.

De récentes études théoriques⁶⁸⁻⁷¹ ont montré qu'aux conditions critiques de l'homopolymère B, il existe une dépendance du coefficient de distribution K_d en fonction de la longueur du bloc B pour A-*b*-B, A-*b*-B-*b*-A et B-*b*-A-*b*-B.

-
- 64. Guillauneuf, Y., P. E. Dufils, L. Autissier, M. Rollet, D. Gigmes and D. Bertin, *Macromolecules*, 2010, 43, 91.
 - 65. Beaudoin, E., P. E. Dufils, D. Gigmes, S. Marque, C. Petit, P. Tordo and D. Bertin, *Polymer*, 2006, 47, 98.
 - 66. Malik, M. I., G. W. Harding, M. E. Grabowsky and H. Pasch, *J. of Chromatogr. A*, 2012, 1244, 77.
 - 67. Sinha, P., M. E. Grabowsky, M. I. Malik, G. W. Harding and H. Pasch, *Macromolecular Symp.*, 2012, 313-314, 162.
 - 68. Yang, X., Y. Zhu and Y. Wang, *Polymer*, 2013, 54, 3730.
 - 69. Gorbunov, A. A. and A. V. Vakhrushev, *J. Chromatogr. A*, 2005, 1064, 169.

Cette dépendance tend cependant à disparaître avec l'augmentation de la taille du bloc A et lorsque la taille des pores est petite par rapport à celle des macromolécules.

Par ailleurs, l'élargissement des pics, voire leur dissymétrie, la diminution du taux de recouvrement ainsi que les phénomènes de courbes en S ou en U, ou encore la faible reproductibilité des résultats sont des limitations importantes de la LC CC. Elles sont principalement liées à la taille des pores et à la très grande sensibilité des conditions critiques à la température et à la composition de la phase mobile⁴⁶. Ainsi, en pratique, l'utilisation d'un mélange éluant préparé par pesée juste avant le démarrage de la chaîne chromatographique et le contrôle de la température sont essentiels.

Cependant, cette grande sensibilité de la rétention à la composition de la phase mobile s'avère être un avantage de taille lors de la séparation des macromolécules par application d'un gradient de phase mobile.

3.3.3. La Chromatographie Liquide en Gradient d'Elution (GE LC)

a. Généralités

Le terme GE LC regroupe différentes méthodes, en fonction des mécanismes qui régissent l'élution des macromolécules :

-
70. Park, I., S. Park, D. Cho, T. Chang, E. Kim, K. Lee and Y. J. Kim, *Macromolecules*, 2003, 36, 8539.
71. Jiang, W., S. Khan and Y. Wang, *Macromolecules*, 2005, 38, 7514.

- lorsque seuls les phénomènes d'adsorption/désorption sont responsables de la rétention des polymères, on parle de Chromatographie Liquide d'Adsorption (LAC) ;
- si la séparation est uniquement basée sur les phénomènes de précipitation/redissolution, il s'agit de Chromatographie Liquide de Précipitation Haute Performance (HPPLC) ;
- la Chromatographie d'Elution des Polymères en mode Gradient (GPEC) est employée lorsque les phénomènes d'adsorption/désorption ainsi que les phénomènes de précipitation/redissolution entrent en jeu dans la séparation des macromolécules. Cette méthode est la plus souvent rencontrée dans la littérature car la distinction entre un solvant de force éluante faible et un solvant pauvre ou un non solvant d'un point de vue thermodynamique est rarement faite. De plus, lors de l'utilisation d'une phase stationnaire inverse (partage enthalpique), des phénomènes de précipitation/redissolution au sein de la phase stationnaire pseudo-liquide peuvent avoir lieu.

Les travaux de Brun^{46,47} ont permis de comprendre le principe d'éluion des polymères en GE LC. Le mélange complexe de polymères est injecté dans la colonne poreuse, à travers laquelle est éluee la phase mobile dont la composition initiale empêche l'éluion des macromolécules. Cette phase mobile peut être un adsorli, un non solvant ou un solvant pauvre thermodynamiquement.

Si les conditions chromatographiques lors de l'injection ne sont pas optimisées, le phénomène de *breakthrough* peut avoir lieu : une partie de l'échantillon sera alors éluee avec le solvant d'injection. Jiang et *al.* ont montré que pour éviter le *breakthrough*, le solvant d'injection doit être aussi faible que possible, le polymère doit être injecté à une concentration relativement élevée dans un faible volume d'injection et la force éluante

initiale doit être la plus faible possible⁷². Ainsi la totalité de l'échantillon est retenue en tête de colonne. Par l'introduction progressive d'un désorli et/ou un bon solvant thermodynamique en gradient, on augmente la force éluante et/ou la qualité du solvant. Le polymère se dissout petit à petit, se désorbe et commence à éluer. Pour une certaine valeur de la force éluante, les conditions critiques peuvent être atteintes. En fonction de la polarité et des propriétés de solubilité du polymère étudié, deux cas de figure sont possibles :

- la proportion de désorli/bon solvant dans la phase mobile aux conditions critiques (φ_{cr}) est supérieure à la proportion de désorli/bon solvant dans la phase mobile permettant la solubilisation du polymère (φ_{sol}), soit $\varphi_{cr} > \varphi_{sol}$: le polymère est alors complètement dissout et, aux conditions critiques, la fraction des hautes masses molaires est éluee indépendamment de la masse molaire ;
- s'il n'y a pas de redissolution totale, $\varphi_{cr} < \varphi_{sol}$, les conditions critiques n'existent pas : la fraction des hautes masses molaires élue avec une proportion de désorli/bon solvant dans la phase mobile plus importante que pour les faibles masses molaires.

En faisant le parallèle avec les méthodes de LAC et HPPLC, on peut en conclure que :

- en LAC, seuls les phénomènes d'adsorption/désorption ont lieu. Ainsi, la phase mobile est composée d'un adsorli et d'un désorli, qui sont tous les deux de bons solvants, d'un point de vue thermodynamique, pour le polymère étudié. Il est alors possible d'atteindre les conditions critiques de ce polymère et d'observer une élution indépendante de la masse molaire ;

72. Jiang, X., A. van der Horst and P. J. Schoenmakers, *J. Chromatog. A*, 2002, 982, 55.

- en HPPLC, il n'y a pas d'adsorption, seuls les phénomènes de précipitation/redissolution régissent l'élution. La phase mobile est constituée d'un mélange de non solvant ou solvant pauvre et de bon solvant, du point de vue thermodynamique. Par conséquent, aucune indépendance de l'élution en fonction des masses molaires ne peut être atteinte.

Comme nous l'avons précisé précédemment, nous n'étudierons ici que le cas où seule l'adsorption participe aux interactions enthalpiques, soit le cas de la LAC.

b. Principe de la LAC

Brun⁴⁵⁻⁴⁷ a montré que la rétention des macromolécules en LAC est gouvernée par la proportion de désorli dans la phase mobile aux conditions critiques (φ_{cr}) et le paramètre sans dimension Q , tel que :

$$Q = \frac{2R_g^2}{Da} \times \frac{(\varepsilon_{cr} - \varepsilon_{inj}) / k_B T}{\varphi_{cr} - \varphi_{inj}} \times \frac{\varphi_{cr} - \varphi_{inj}}{V_{cr} / V_{inj}}$$

$$Q \approx \frac{2R_g^2}{Da} \times \frac{d(\varepsilon / k_B T)}{d\varphi} \times \frac{d\varphi}{d(V / V_{inj})}$$

(équation 4a et 4b)

avec, R_g le rayon de giration de la macromolécule, D le diamètre des pores de la phase stationnaire, a la largeur de la couche d'adsorption à la surface de la phase stationnaire, ε_{cr} l'énergie d'interaction segmentielle critique, ε_{inj} l'énergie d'interaction segmentielle à l'injection, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue, φ_{cr} la proportion de désorli dans la phase mobile aux conditions critiques, φ_{inj} la proportion de désorli dans la phase mobile à

l'injection, V_{cr} le volume d'éluion du polymère quand la proportion de désorli dans la phase mobile $\varphi = \varphi_{cr}$ et V_{inj} le volume d'éluion du polymère quand la proportion de désorli dans la phase mobile $\varphi = \varphi_{inj}$.

D'après cette équation, Q dépend de la relation entre la taille des macromolécules et celle des pores de la phase stationnaire, de l'effet de la composition de la phase mobile sur l'énergie d'interaction segmentielle ε et de la vitesse de gradient.

Selon les valeurs de Q , trois cas de figure sont rencontrés :

- $Q \ll 1$: les macromolécules sont éluées bien avant que $\varphi = \varphi_{cr}$. L'éluion est dépendante de la masse molaire et les fortes masses molaires sont éluées après les faibles masses molaires. Cependant, plus les masses molaires sont grandes, plus elles élueront proches des conditions critiques. La rétention n'est pas affectée seulement par la masse molaire mais également par la composition chimique du polymère, la composition initiale de la phase mobile et la vitesse du gradient.
- $Q \gg 1$: les macromolécules sont éluées lorsque $\varphi = \varphi_{cr}$. L'éluion est indépendante des masses molaires. Dans ce cas, la rétention du polymère ne dépend que de sa composition chimique et des phases stationnaire et mobile. Les pics sont fins et leur largeur ne dépend pas de la masse molaire mais des facteurs de transfert de masse.
- $Q \approx 1$: c'est à dire que $Q > 1$ pour les fortes masses molaires et $Q < 1$ pour les faibles masses molaires. Dans ce cas, les fortes masses molaires seront éluées proches des conditions critiques tandis que les faibles masses molaires seront éluées plus tôt. La forme et la largeur des pics vont dépendre de la proportion en faibles masses molaires contenues dans le polymère.

De plus, Q étant inversement proportionnel au diamètre des pores de la phase stationnaire : plus les pores sont petits, plus Q est grand et plus il est possible d'obtenir l'indépendance de l'élution en fonction des masses molaires.

Cependant dans la pratique, même avec des pores de 60 \AA^{47} , on observe que les petites macromolécules sont éluées en fonction de leur masse molaire tandis que les fortes masses molaires sont éluées aux conditions critiques. Des études sur la séparation de copolymères statistiques de styrène et d'acrylate en fonction de leur composition chimique en LAC, mettant en œuvre des colonnes dont la phase stationnaire présente des pores de 30 \AA , ont été menées par Mori et *al.* entre 1987 et 1993 et ont été commentées dans d'autres publications^{46,73}. Il semble que les copolymères statistiques (dont les masses molaires sont comprises entre 100 et 300 kg.mol^{-1}) soient bien séparés indépendamment de leur masse molaire en LAC, uniquement sur la base de leur proportion en unités monomériques acrylates. Précédemment, il avait été montré que des copolymères statistiques pouvaient être élués aux conditions critiques, comme c'est le cas pour des homopolymères⁴⁵. Cependant l'élution des homopolymères de polystyrène ou de polyacrylate en LAC dans ces conditions chromatographiques n'est pas abordée dans ces travaux, et on ne sait pas si avec des pores de 30 \AA , les conditions critiques sont atteintes même pour des faibles masses molaires. Les phases stationnaires ayant des pores de diamètre inférieur à 50 \AA sont extrêmement rares et peu (voire pas) de fournisseurs proposent les colonnes chromatographiques correspondantes. Il existe également des colonnes chromatographiques remplies de silice non poreuse. Berek⁷⁴ a mis en évidence qu'une élution indépendante des masses molaires ne peut être

73. Pasch, H., Trathnigg, B., Springer-Verlag, 1999.

74. Berek, D., S. H. Nguyen and J. Pavlinec, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 75, 857.74.

atteinte sur ces colonnes car les phénomènes d'exclusion stérique secondaires jouent un rôle dans l'obtention des conditions critiques pour les méthodes en gradient. Par conséquent, en utilisant une colonne avec une phase stationnaire non poreuse en LAC, les conditions critiques ne seront pas atteintes non plus.

Ainsi, en règle générale lors de l'application de la LAC, l'élution des polymères est dépendante des masses molaires pour les faibles masses molaires tandis que les fortes masses molaires sont éluées aux conditions critiques.

c. Comportement conformationnel en LAC

En LAC, les interactions polymère-phase stationnaire sont très fortes à l'injection puis elles diminuent au cours de l'analyse.

Le comportement des polymères au sein de la phase stationnaire peut s'expliquer de la façon suivante.

Lors de l'injection du polymère, la colonne est conditionnée et équilibrée avec un adsorbi. Les polymères sont alors presque irrémédiablement adsorbés sur la surface de la phase stationnaire à l'entrée de la colonne. Les macromolécules pouvant pénétrer les pores seront adsorbées sur leur surface interne. Les macromolécules exclues des pores vont s'adsorber sous forme de pelotes plates à l'entrée des pores^{29,30}. La phase mobile ne peut alors plus atteindre l'intérieur des pores et ceux-ci restent remplis d'adsorbi. Petit à petit, la pelote va se dérouler et l'extrémité de la chaîne, assimilée à une tige, va ramper à l'intérieur du pore^{30,39}. Ces macromolécules adoptent alors la conformation punaise puis la conformation fleur. Comme en IC, plus la masse molaire est élevée, plus l'adsorption est forte. Ainsi, les

macromolécules exclues verront la longueur de leur tige augmenter au cours du temps et, si leur masse molaire n'est pas trop élevée, la couronne deviendra petit à petit perméable à la phase mobile. De plus, la diminution des forces adsorptives par application du gradient de force éluante permet d'accélérer ce processus.

Au fur et à mesure que le gradient progresse, la proportion de désorli dans la phase mobile φ et donc la force éluante de la phase mobile augmentent.

A partir d'une certaine proportion de désorli dans la phase mobile φ_{des} , les plus petites masses molaires, contenues dans les pores, commencent à être désorbées et à éluer. Selon le principe d'exclusion stérique, les petites molécules de solvant pénètrent dans tous les pores et sont éluées lentement tandis que les macromolécules désorbées éluent rapidement en ne pénétrant que dans certains pores. Ainsi, lorsqu'elles vont atteindre une zone contenant de la phase mobile telle que $\varphi < \varphi_{des}$, elles seront de nouveau adsorbées sur la phase stationnaire jusqu'à ce que la zone où $\varphi = \varphi_{des}$ les rattrape. Ce phénomène est en réalité très localisé. Compte tenu d'une plus faible adsorption due à leur masse molaire et de phénomènes d'exclusion stérique survenant pour une proportion de désorli dans la phase mobile φ plus faible que pour les fortes masses molaires, il est logique que les faibles masses molaires soient éluées plus tôt que les fortes masses molaires.

A partir de la masse molaire exclue des pores dans des conditions de SEC, les polymères sont élués indépendamment de leur masse molaire⁷⁵.

Les macromolécules exclues ayant formé des couronnes plates ont depuis adopté la conformation fleur, et si leur masse molaire n'est pas trop élevée, la taille de la couronne est telle qu'elles sont perméables à la phase mobile. Lorsque celle-ci atteint la composition φ minimale pour initier leur désorption

75. Berek, D., *Prog. Polym. Sci.*, 2000, 25, 873.

totale, elles sont éluées. Cette composition de phase mobile correspond à la composition de phase mobile aux conditions critiques, $\varphi = \varphi_{cr}$. Les macromolécules éluent dans le volume interstitiel mais ne peuvent cependant pas dépasser la zone d'éluant où $\varphi = \varphi_{cr}$ car elles sont bloquées par la zone où $\varphi < \varphi_{cr}$ et où elles subissent des interactions adsorptives. Elles s'accumulent donc progressivement entre ces deux zones et sont éluées sous forme de pics fins et intenses, indépendamment de leur masse molaire (cf. figure 11).

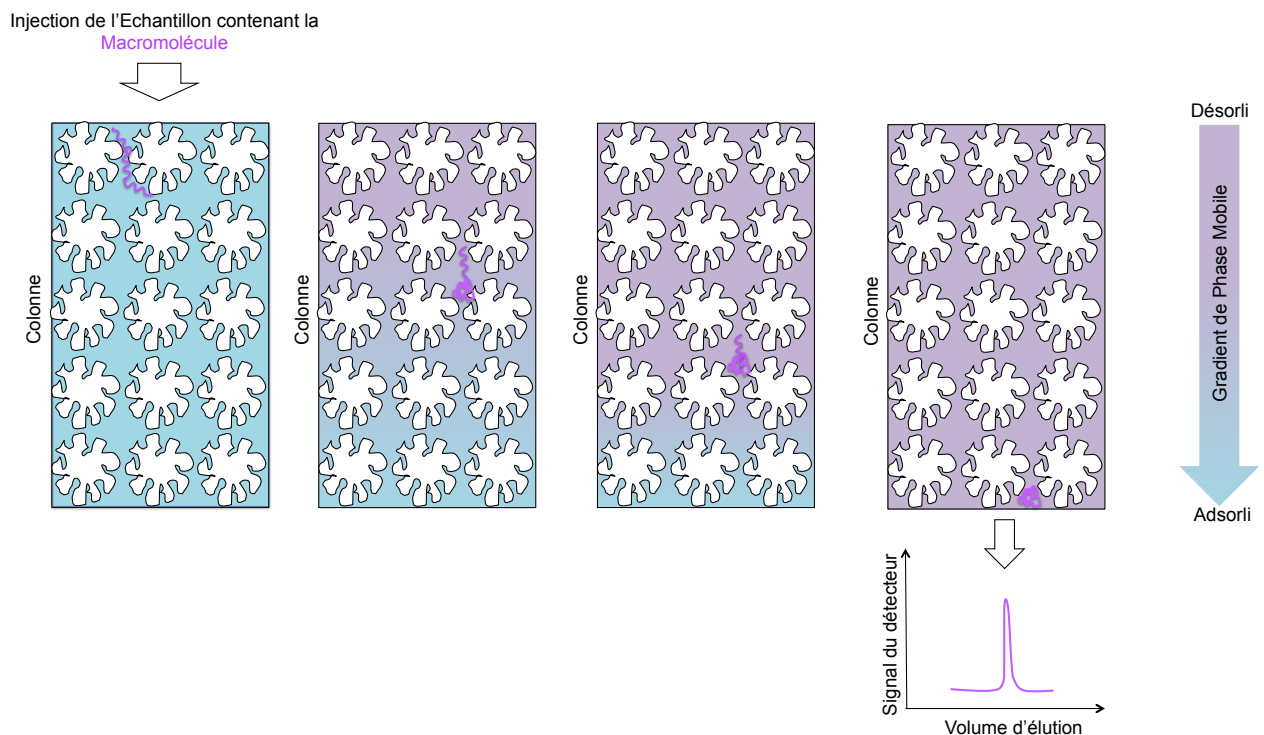


Figure 11 : Représentation schématique du comportement des polymères au sein de la colonne chromatographique en LAC.

En utilisant un détecteur UV en sortie de colonne, Brun^{47,76} a pu déterminer la composition de la phase mobile tout au long des analyses en LAC et a ainsi

76. Brun, Y. and P. Foster, *J. Sep. Sci.*, 2010, 33, 3501.

confirmé expérimentalement que des homopolymères, dont la masse molaire est supérieure à la limite d'exclusion de la colonne et qui présentent la même composition chimique, sont élués indépendamment de leur masse molaire pour une proportion de désorli dans la phase mobile telle que $\varphi = \varphi_{cr}$.

Il est fort probable que les macromolécules exclues des pores et de très grandes masses molaires soient toujours sous la conformation pelote plate, ou punaise, à la fin de l'analyse, bloquant l'accès du pore à la phase mobile. Ceci est confirmé par la forte diminution du taux de recouvrement avec la masse molaire en LAC³³.

De plus, l'injection d'un blanc, c'est-à-dire du solvant d'injection ne contenant pas d'échantillon polymérique, après l'analyse de macromolécules permet d'éluier une certaine quantité de macromolécules précédemment retenues, pour une composition de phase mobile $\varphi = \varphi_{cr}$ ^{33,77}. Il semble alors que pendant la durée de la première analyse, plus une partie de la durée du blanc, les macromolécules retenues en pelotes plates ou punaises finissent par adopter la conformation fleur avec une petite couronne et être perméable à la phase mobile, autorisant alors leur élution. Il est donc légitime d'émettre l'hypothèse que l'application d'un gradient plus lent pourrait augmenter le taux de recouvrement. D'après l'étude de l'équation 4, Brun⁴⁷ conclut que :

- plus le gradient est rapide, plus les macromolécules de grandes masses molaires seront éluées, indépendamment de leur masse molaire, pour une proportion de désorli dans la phase mobile supérieure à celle observée aux conditions critiques. Cela signifie donc que plus le gradient est rapide, plus la force éluante doit être élevée pour pouvoir désorber les macromolécules de fortes masses molaires.
- plus le gradient est lent, plus les masses molaires éluées aux conditions critiques sont élevées, c'est-à-dire que les masses molaires

77. Berek, D. and A. Russ, *Chem. Pap.*, 2006, 60, 249.

plus faibles sont éluées plus tôt. Ainsi, pour une masse molaire donnée, la force éluante permettant sa désorption sera légèrement plus faible pour un gradient lent que pour un gradient rapide.

Ces remarques viennent appuyer notre hypothèse mais il serait intéressant de réaliser une étude sur la relation entre le taux de recouvrement et la vitesse du gradient en LAC.

d. Avantages et limitations de la LAC

Cette technique est très appréciée pour la séparation de mélanges complexes de polymères, pour lesquels chaque espèce polymérique peut être éluée indépendamment de sa masse molaire, seulement en fonction de sa composition chimique. Cependant, cela n'est vrai que si les masses molaires étudiées sont supérieures à la masse molaire exclue de la colonne, sinon la distribution massique participe à la séparation. Il a été montré que les copolymères statistiques peuvent être séparés en fonction de leur composition chimique en LAC car ils possèdent leurs propres conditions critiques^{45,46}. Ce n'est pas le cas pour les copolymères à blocs qui seront élués entre les conditions critiques de leurs homopolymères parents. La rétention dépend alors de la masse molaire du polymère et augmente avec la taille des blocs du monomère le plus adsorbant. Dans certaines conditions, le copolymère à blocs ne sera pas séparé de son homopolymère parent le plus adsorptif^{76,78,79}.

-
78. Karanam, S., H. Goossens, B. Klumperman and P. Lemstra, *Macromolecules*, 2003, 36, 3051.
79. Schmid, C., S. Weidner, J. Falkenhagen and C. Barner-Kowollik, *Macromolecules*, 2012, 45, 87.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Par ailleurs, le faible taux de recouvrement observé pour les très grandes masses molaires n'est pas le seul inconvénient de cette méthode puisque comme toutes les méthodes faisant appel à un gradient global, la reproductibilité du gradient d'un point de vue instrumental peut être également limitée⁷⁴. De plus, cette technique nécessitant une pompe binaire n'est pas rapide et consomme beaucoup de solvant.

Récemment, Berek a développé des méthodes de Chromatographie Liquide aux Conditions Limites (LC LC) qui semblent montrer une haute reproductibilité ainsi que des taux de recouvrement intéressants. Ces méthodes mettent en œuvre un gradient de phase mobile local.

3.3.4. La Chromatographie Liquide aux Conditions Limites

a. Généralités

Les méthodes de Chromatographie Liquide aux Conditions Limites (LC LC) ont été introduites dans les années 1990⁸⁰⁻⁸⁴ et développées dans les années 2000^{34,75,85-96} par Berek. Il s'agit de méthodes chromatographiques utilisant un effet « barrière » de petites molécules de solvant éluant lentement dans la colonne chromatographique par rapport à des macromolécules qui peuvent progresser plus rapidement au sein de cette colonne, par exclusion stérique. Les macromolécules ayant une certaine composition chimique ou une certaine architecture seront alors plus ou moins accumulées sur la « paroi »

-
80. Bartkowiak, A., D. Hunkeler, R. Murgasova and D. Berek, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 1997, 77, 35.
81. Bartkowiak, A., R. Murgasova, M. Janco, D. Berek, T. Sychaj and D. Hunkeler, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 1999, 5, 137.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



de cette barrière, indépendamment de leur masse molaire. Cette barrière sera considérée comme imperméable à certains polymères lorsqu'elle provoquera leurs interactions enthalpiques avec la phase stationnaire ou une précipitation dans la phase stationnaire.

La barrière peut être créée par :

- la phase mobile elle-même, et l'élution sera assurée par le solvant d'injection de l'échantillon ou l'injection d'un désorli/bon solvant dans le système chromatographique ;
- par une zone de solvant injecté avant l'échantillon.

Suivant la nature des phases stationnaires et mobiles et de la barrière, les mécanismes d'élution diffèrent. On distingue alors plusieurs méthodes de LC LC :

- la Chromatographie Liquide aux Conditions Limites d'Adsorption^{34,92-941} (LC LCA) : dans ce cas, l'éluant va promouvoir la rétention par adsorption de certaines macromolécules contenues dans l'échantillon. Celui-ci est dissout et injecté dans un désorli. Les macromolécules qui interagissent avec la phase stationnaire ne peuvent pas quitter la zone de leur solvant d'injection. Elles sont donc éluées lentement. Les macromolécules pour lesquelles l'éluant n'est pas un adsorli, et qui non pas d'affinité avec la phase stationnaire, éluent rapidement, en SEC ;
- la Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Partage enthalpique⁹¹ (LC LCP) : l'éluant, un solvant pauvre

-
82. Berek, D., *Macromolecules*, 1998, 31, 8517.
 83. Berek, D. and D. Hunkeler, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 1999, 22, 2867.
 84. Bartkowiak, A., D. Hunkeler, D. Berek and T. Spycha, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 69, 2549.
 85. Berek, D., *Macromol. Symp.*, 2006, 231, 134.
 86. Berek, D., *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, 209, 695.
 87. Berek, D., *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, 209, 2213.
 88. Berek, D., *Eur. Polym. J.*, 2009, 45, 179889. Berek, D., *Polymer*, 2010, 51, 587.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
 Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



thermodynamiquement, va promouvoir le partage enthalpique de certaines macromolécules de l'échantillon qui vont alors interagir avec la phase stationnaire solvatée. L'échantillon est injecté dans un bon solvant thermodynamique qui empêche le partage enthalpique de ces macromolécules capables d'interagir avec la phase stationnaire et permet ainsi leur lente élution, tandis que les macromolécules n'ayant pas d'affinité avec la phase stationnaire seront éluées rapidement, en SEC ;

- la Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Solubilité^{84,972} (LC LCS) : cette méthode met en œuvre la séparation de phase par précipitation/redissolution. L'éluant est un non solvant thermodynamique qui va favoriser la précipitation sélective de certaines macromolécules contenues dans l'échantillon. Le solvant de l'échantillon est un bon solvant, d'un point de vue thermodynamique, pour l'ensemble des macromolécules de l'échantillon. Les macromolécules non solubles dans l'éluant ne peuvent pas quitter la zone de leur solvant d'injection sans précipiter et sont donc éluées lentement. Les macromolécules pour lesquelles l'éluant est un bon solvant ne précipiteront pas en quittant la zone de leur solvant d'injection. Elles élueront rapidement, en SEC ;

-
- 89. Berek, D., *Polymer*, **2010**, 51, 587.
 - 90. Berek, D., *J. Sep. Sci.*, 2010, 33, 3476.
 - 91. Berek, D., I. Capek, R. Mendichi and S. Labatova, *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, 207, 2074.
 - 92. Sauzedde, F. and D. Hunkeler, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 2001, 6, 295.
 - 93. Snauko, M. and D. Berek, *J. Sep. Sci.*, 2005, 28, 2094.
 - 94. Snauko, M., D. Berek and D. Hunkeler, *J. Chromatogr. A*, 2005, 1084, 173.
 - 95. Berek, D., *Chem. Pap.*, 2006, 60, 71.
 - 96. Berek, D., *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, 207, 893.
 - 97. Bartkowiak, A. and D. Hunkeler, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 2000, 5, 475.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



- la Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Désorption^{82,86-90,98} (LC LCD) : ici, la phase mobile est un désorli et empêche l'adsorption des macromolécules contenues dans l'échantillon. L'injection de l'échantillon est précédée de l'injection d'un certain volume d'adsorli sélectif de certaines macromolécules, appelée « barrière ». Les macromolécules qui vont interagir avec la phase stationnaire au contact de cette barrière seront retenues de façon ponctuelle sur la colonne et élueront lentement, avec cette barrière. Les macromolécules pour lesquelles la barrière est un désorli pourront la traverser sans s'adsorber sur la phase stationnaire et seront alors éluées rapidement, en SEC ;
- la Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Non Partage⁹¹ (LC LCU) : l'éluant, un bon solvant d'un point de vue thermodynamique, empêche le partage enthalpique des macromolécules entre la phase mobile et la phase stationnaire solvatée. L'injection de l'échantillon est précédée par une barrière constituée d'un solvant sélectivement pauvre thermodynamiquement qui va promouvoir le partage enthalpique de certaines macromolécules de l'échantillon. Ces macromolécules seront alors retenues ponctuellement et seront éluées lentement avec cette barrière, tandis que les macromolécules qui n'ont pas d'affinité avec la phase stationnaire solvatée traverseront la barrière et élueront rapidement, en SEC ;
- la Chromatographie Liquide aux Conditions Limites d'Insolubilité^{95,963} (LC LCI) : cette méthode utilise le mécanisme de rétention par précipitation. Dans ce cas, l'injection de l'échantillon est précédée par

98. Snauko, M. and D. Berek, *J. Chromatogr. A*, 2005, 1094, 42.

un non solvant, d'un point de vue thermodynamique, sélectif de certaines macromolécules contenues dans le mélange échantillon. L'éluant doit être un bon solvant thermodynamique qui va favoriser la solubilisation des macromolécules. Les macromolécules qui précipitent au contact de la barrière de non solvant élueront alors lentement avec ce non solvant, tandis que les macromolécules pour lesquelles la barrière constituera également un bon solvant passeront à travers sans précipiter et seront éluées rapidement en SEC.

Nous ne nous intéressons ici qu'aux situations où seuls les phénomènes d'adsorption participent aux interactions enthalpiques, soit le cas de la LC LCA et celui de la LC LCD.

b. Principe de la LC LCA

En LC LCA, la phase mobile est constituée d'un mélange de solvants qui est à la fois un bon solvant pour l'ensemble des macromolécules contenues dans l'échantillon à analyser et un adsorli sélectif de certaines macromolécules de l'échantillon. Cet échantillon est lui totalement solubilisé et injecté dans un mélange de solvants, ou un solvant pur, qui est un désorli pour l'ensemble des macromolécules injectées.

Ainsi, lors de l'injection de l'échantillon, les macromolécules pour lesquelles la phase mobile ne constitue pas un adsorli se détachent de la zone de leur solvant d'injection par effet d'exclusion stérique. Elles sont alors éluées en SEC. Les macromolécules pour lesquelles la phase mobile est un adsorli vont également avoir tendance à quitter la zone de leur solvant d'injection. Cependant, lorsqu'elles rencontrent la phase mobile adsorli, elles interagissent avec la surface de la phase stationnaire. Très vite, la zone

désorli du solvant d'injection les rattrape, provoque leur désorption et leur élution. Il semble alors que ces processus d'adsorption/désorption se produisent quasi-instantanément tout au long de l'analyse. Les macromolécules retenues sont donc éluées juste devant la zone de leur solvant d'injection, et s'accumulent sur la « paroi » de cette zone de désorli. Elles sont éluées sous la forme d'un pic fin et reconcentré (cf. figure 12).

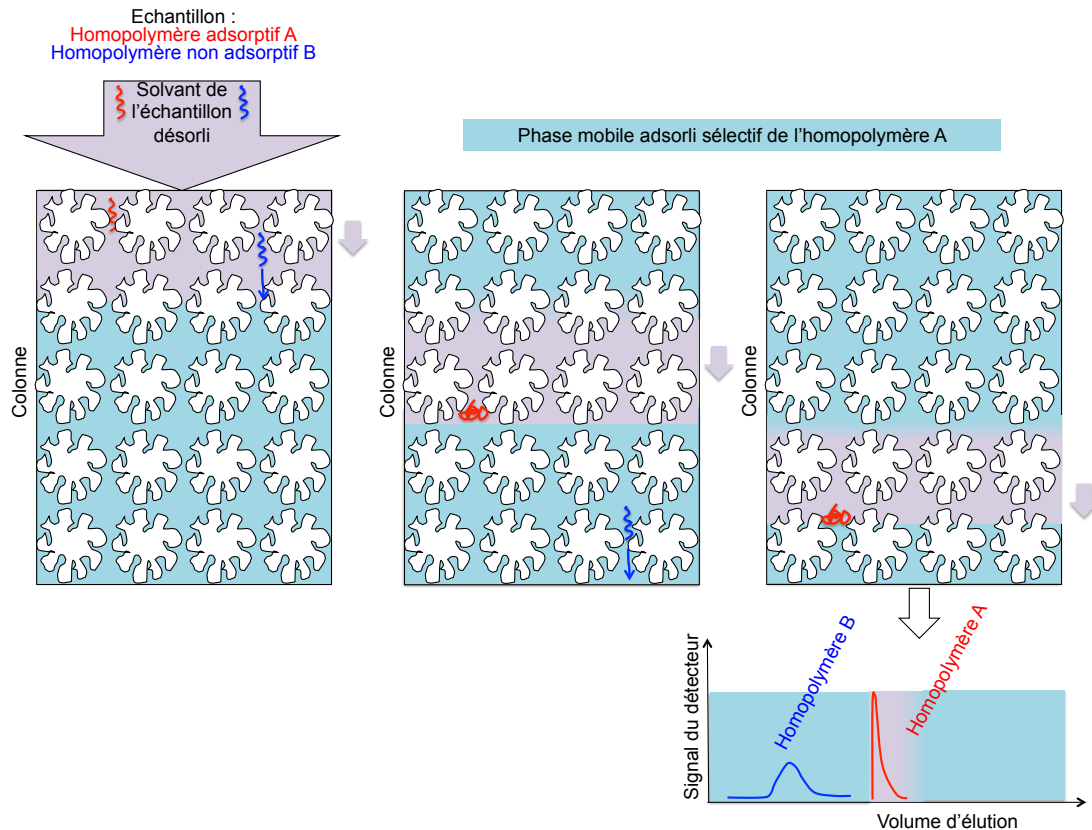


Figure 12 : Représentation schématique du comportement des polymères au sein de la colonne chromatographique en LC LCA.

La montée du pic est en général brutale tandis que la forme de la descente du pic dépend de la taille des pores et de l'efficacité globale du système chromatographique. Elle est élargie à cause des effets d'exclusion si les

macromolécules situées dans la zone d'accumulation pénètrent les pores de la colonne dans la zone désorli^{34,82}.

Par conséquent, l'utilisation de pores larges en LC LCA peut conduire à des pics asymétriques présentant une importante traînée du pic. Par ailleurs, plus les pores sont larges, plus les pics des macromolécules éluées en SEC seront larges, ce qui peut conduire à une séparation incomplète des macromolécules non retenues de celles qui sont retenues. Ainsi, il a été montré que les pores étroits conduisent à l'obtention de pics plus fins et la résolution des pics est améliorée^{34,93}. D'un autre côté, l'utilisation de pores étroits entraînent une nette diminution du taux de recouvrement pour les masses molaires élevées^{34,94}, qui peut s'expliquer par le comportement conformationnel dans les pores.

c. Comportement conformationnel en LC LCA

Comme en LAC, les interactions polymère-phase stationnaire varient au cours de l'analyse.

Les macromolécules pour lesquelles la phase mobile n'est pas un adsorli sont éluées en SEC, selon le même comportement conformationnel.

Les macromolécules pour lesquelles la phase mobile est un adsorli se comportent différemment selon leur taille et celle des pores.

Lorsqu'elles quittent la zone de leur solvant d'injection, les petites macromolécules rencontrent la zone adsorli. De part leur taille, elles vont pénétrer dans les pores, interagir avec la surface interne de la phase stationnaire, et former des trains adsorbés et des boucles. Lorsque la zone désorli de leur solvant d'injection pénètre à son tour dans les pores, elle va

provoquer leur désorption puis leur exclusion des pores et leur élution va se poursuivre.

Les macromolécules exclues des pores de la colonne quittent rapidement la zone désorli de leur solvant d'injection. Snauko et Berek ont utilisé un détecteur de densité pour déterminer la forme de la barrière et ont montré que la transition entre le début de la barrière et la phase mobile est brutale tandis que la transition entre la fin de la barrière et la phase mobile est diluée⁹³. Ainsi, en quittant la zone désorli, les macromolécules se retrouvent brutalement dans une zone d'adsorli, plus ou moins fort selon la composition de la phase mobile. Elles vont alors interagir avec la phase stationnaire, et adopter la conformation :

- fleur ou punaise, comme en SEC ADA ou en LC CC, dans le cas où l'éluant est un adsorli faible ;
- pelote plate comme en LAC dans le cas où l'éluant est un fort adsorli.

Elles sont ensuite presque instantanément rattrapées par la zone désorli.

Dans le cas où l'éluant est un adsorli faible et où les macromolécules sont en conformation fleur ou punaise, la barrière désorli va pénétrer dans le pore, et provoquer la désorption des macromolécules. Cependant, comme en SEC ADA ou en LC CC, pour les masses molaires les plus élevées, la taille de la couronne peut être tellement grande qu'elle bloque l'entrée des pores. Ces macromolécules seront alors presque irréversiblement retenues sur la phase stationnaire.

Dans le cas où l'adsorli est fort, les macromolécules de masses molaires supérieures à la masse molaire exclue adoptent la conformation pelote plate, comme en LAC. Elles sont presque aussitôt rattrapées par la zone désorli de

leur solvant d'injection. On suppose que ce nouveau changement brutal de force éluante provoque la transition vers la conformation punaise puis fleur. Dans un court laps de temps, la tige serait créée et la taille de la couronne diminuerait suffisamment pour que l'entrée du pore soit accessible à la barrière de désorli. La désorption des macromolécules peut alors avoir lieu. Ces dernières vont être éluées dans le volume interstitiel tant qu'elles sont contenues dans la zone désorli. Par effet d'exclusion stérique, elles vont de nouveau avoir tendance à quitter cette zone de désorli et atteindre la zone adsorli. Le processus d'adsorption/désorption/élution recommence alors jusqu'à l'élution complète hors de la colonne.

Cependant, la taille des couronnes des macromolécules de masse molaires très élevées peut être telle que l'entrée du pore n'est pas accessible pour la barrière désorli. Ces macromolécules sont alors presque irrémédiablement retenues sur la phase stationnaire, diminuant le taux de recouvrement.

Si le taux de recouvrement diminue toujours avec la masse molaire, il reste tout de même plus élevé qu'en LC CC ou en LAC. De plus, aucune limite supérieure de masse molaire analysable en LC LCA n'a été observée expérimentalement. En effet, même des macromolécules de masses molaires plusieurs fois supérieures à la masse molaire exclue de la colonne vont être éluées en LC LCA, bien que ce soit sous la forme de pics plus larges que ceux observés pour les faibles masses molaires³⁴.

Cela pourrait être dû au temps de contact très court des macromolécules avec la zone adsorli. Il est possible que les phénomènes de rééquilibrage de la phase stationnaire par la zone désorli soient plus rapides que les processus d'adsorption des macromolécules sur la phase stationnaire. Ceci aurait pour conséquence des interactions polymère-phase stationnaire faibles et une variation entropique globale peu élevée, capables de se compenser mutuellement. Cela s'apparenterait aux conditions critiques et justifierait l'élution indépendante des masses molaires pour une large gamme de

masses molaires. Berek suppose d'ailleurs que la composition de l'éluant au volume d'élution des macromolécules devrait correspondre à la composition de la phase mobile aux conditions critiques⁸⁶. Ceci pourrait être vérifié par l'utilisation d'un détecteur UV pour la détermination de la composition de la phase mobile au volume d'élution des polymères, comme Brun l'a réalisé en LAC^{47,76}.

d. Avantages et limitations de la LC LCA

Comme toutes les techniques de LC LC, la LC LCA présente de nombreux avantages tels que :

- l'élution des macromolécules indépendamment de leur masse molaire ;
- la grande robustesse de la méthode face aux conditions expérimentales comme par exemple la température, la composition de la phase mobile ou encore la concentration des échantillons ;
- la possibilité d'injecter de grande quantité d'échantillon, surtout pour les macromolécules interactives, grâce à la reconcentration des pics ;
- la facilité d'utilisation de ces méthodes.

De plus, bien que le taux de recouvrement ne soit pas idéal en LC LCA, il peut être amélioré⁹⁴ :

- en augmentant le volume de l'échantillon injecté sans dépasser le volume d'injection maximal, de l'ordre du volume des pores ;
- en pratiquant une injection tandem, c'est-à-dire en injectant un grand volume de désorli juste après l'injection de l'échantillon ;
- en augmentant la force éluante de la phase mobile ;
- en augmentant la taille des pores. Il faut alors faire un compromis entre la largeur et la résolution des pics et le taux de recouvrement.

Cependant, la LC LCA ne peut être appliquée que pour la caractérisation de mélanges complexes de polymères ne contenant que deux espèces à séparer, ce qui compromet son utilisation pour la séparation des copolymères à blocs de leurs homopolymères parents.

A l'inverse, il a été établi que la LC LCD présentait plus d'intérêts d'un point de vue expérimental que la LC LCA⁸⁷. Ceci est notamment dû à sa capacité à séparer plus de deux polymères de natures différentes en une seule analyse par l'utilisation de plusieurs barrières et aux taux de recouvrement observés remarquablement élevés (supérieurs à 80%)⁸⁶⁻⁹⁰.

e. Principe de la LC LCD

La LC LCD est une technique d'analyse des mélanges complexes de polymères qui est basée sur deux mécanismes de rétention différents^{86,88}, au sein d'une même colonne remplie de particules poreuses :

- un mécanisme d'exclusion stérique qui entraîne une élution plus rapide des macromolécules par rapport aux composés organiques de faible masse molaire, tels que la phase mobile ou le solvant d'injection ;
- un mécanisme d'adsorption qui est assuré par une barrière adsorli.

En règle générale, la phase mobile est un mélange de deux solvants, un désorli et un adsorli, dans des proportions telles que cet éluant est un bon solvant thermodynamique ainsi qu'un désorli pour l'ensemble des polymères contenus dans l'échantillon à caractériser. L'injection de l'échantillon est précédée par une injection d'un certain volume d'adsorli, constitué d'un solvant pur ou d'un mélange de solvants, appelé « barrière ». Cette barrière va former une zone impénétrable pour certains polymères qui interagiront avec la phase stationnaire à son contact. Les polymères s'accumuleront alors sur la paroi de la barrière et élueront sous la forme d'un pic fin et reconcentré.

De plus, les macromolécules sont éluées indépendamment de leur masse molaire.

La figure 13 est une représentation schématique du mécanisme d'éluion en LC LCD.

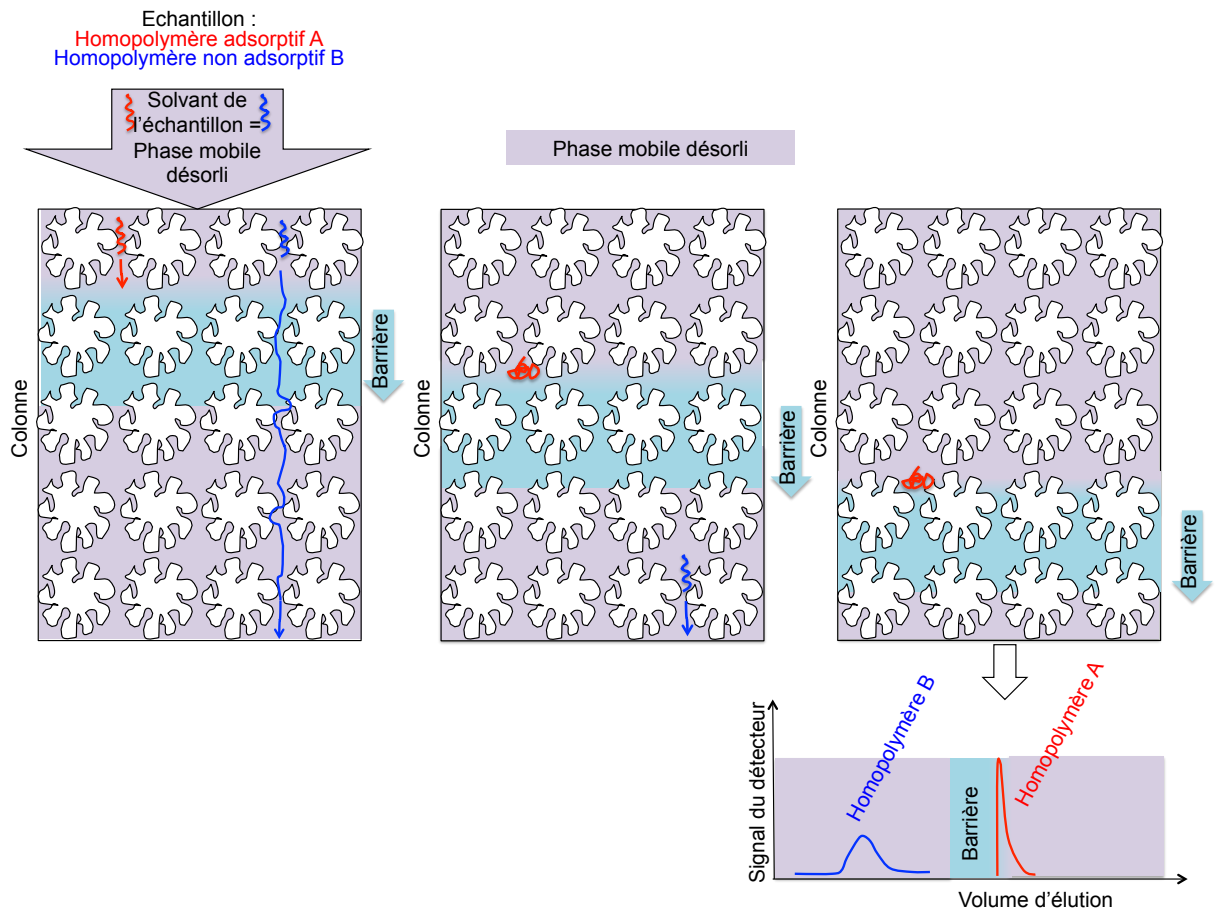


Figure 13 : Représentation schématique du comportement des polymères au sein de la colonne chromatographique en LC LCD.

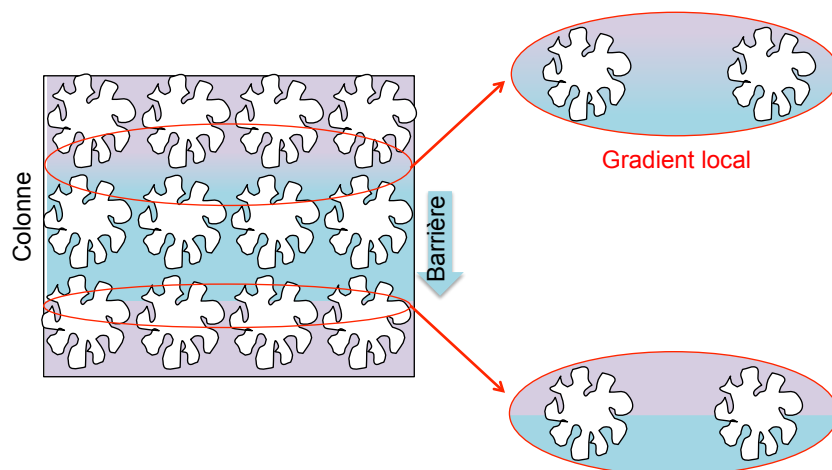
Comme pour les pics obtenus en LC LCA, la montée du pic retenu est brutale puisque les macromolécules adsorptives sont accumulées sur la paroi de la barrière et ne peuvent pas la traverser. La descente du pic peut être élargie à cause des macromolécules non exclues des pores de la phase stationnaire

séparées par des phénomènes d'exclusion stérique dans la phase mobile désorli. Ainsi, la reconcentration du pic, grâce à l'accumulation sur la paroi de la barrière, est d'autant plus importante que l'ensemble des macromolécules est exclu des pores de la colonne. C'est pourquoi l'utilisation de phases stationnaires présentant des pores étroits est recommandée en LC LCD^{34,82,89}.

Bien que la phase stationnaire soit équilibrée avec un désorli, les taux de recouvrements observés en LC LCD sont très élevés, mais pas pour autant parfaits^{86,90}. De plus, le taux de recouvrement diminue lorsque la masse molaire étudiée augmente. Ce phénomène semble encore une fois être dû aux pores étroits de la phase stationnaire qui favorisent la conformation fleur, punaise ou pelote plate des macromolécules exclues des pores.

f. Comportement conformationnel en LC LCD

En LC LCD, comme en LC LCA, la transition entre le début de la barrière et la phase mobile est brutale et la transition entre la fin de la barrière et la phase mobile est diluée, créant un gradient local au sein de la colonne⁹⁸ (cf. figure 14).



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Figure 14 : Représentation schématique de la barrière et du gradient local dans la colonne.

Puisqu'il s'agit d'un gradient de force éluante allant progressivement d'une zone d'adsorli fort (la barrière, en bleu) à une zone de désorli fort (la phase mobile, en violet), on suppose que l'on passe par une zone très étroite où la phase mobile a une composition φ proche des conditions critiques φ_{cr} , pour laquelle les interactions enthalpiques sont compensées par la variation entropique. Dans la colonne, en amont de cette zone où $\varphi = \varphi_{cr}$, on trouve la zone de fort adsorli ($\varphi < \varphi_{cr}$) qui provoque l'adsorption des macromolécules sur la phase stationnaire (cf. figure 15).

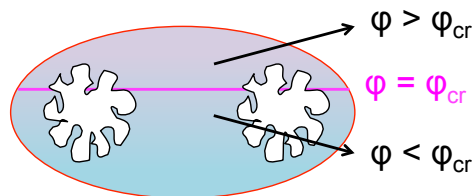


Figure 15 : Composition de la phase mobile au sein du gradient local.

Les macromolécules de petites masses molaires pénétrant dans les pores vont éluer en SEC, jusqu'à ce qu'elles atteignent le gradient local de force éluante. Ensuite, leur élution est ralentie par l'augmentation des forces adsorptives dans le gradient local. Ces pelotes polymériques contenues dans les pores interagissent avec la phase stationnaire pour former des trains adsorbés et des boucles. Cependant, la perte entropique conformationnelle globale est supérieure à la variation enthalpique due aux interactions polymère-phase stationnaire et provoque leur désorption, suivie de l'exclusion des pores, et leur élution se poursuit. A un certain moment, elles rencontrent la zone où la composition de la phase mobile φ est égale à φ_{cr} . A ce moment-là, la variation enthalpique est plus élevée, sous le coup d'interactions polymère-phase stationnaire plus importantes, et elle compense la perte

entropique conformationnelle globale. Les pelotes ne peuvent pas dépasser cette zone, sinon elles atteindraient la zone où $\varphi < \varphi_{cr}$ et seraient retenues sur la phase stationnaire. Elles s'accumulent donc dans la zone où $\varphi = \varphi_{cr}$ et éluent indépendamment de leur masse molaire sous la forme d'un pic fin et reconcentré, à la même vitesse que la phase mobile.

Comme pour les autres méthodes de LC des polymères, le cas des macromolécules exclues des pores de la colonne est un peu plus complexe. Juste après leur injection dans la colonne, ces macromolécules vont éluer en SEC, dans le volume interstitiel. En rencontrant le gradient local de la barrière, elles vont pénétrer dans une zone de faible adsorli et adopter la conformation fleur. Cependant, elles sont quasiment instantanément rattrapées par la zone désorli, qui provoque leur désorption et leur élution. Malgré cela, la zone adsorli de la barrière empêche l'élution en SEC. Ces macromolécules s'accumulent alors dans cette zone de composition particulière et sont également éluées indépendamment de leur masse molaire. Expérimentalement, on constate d'ailleurs qu'elles sont éluées au même volume d'élution que les macromolécules qui pénètrent les pores de la colonne, c'est-à-dire avec la zone où la composition de la phase mobile $\varphi = \varphi_{cr}$, soit aux conditions critiques comme l'a supposé Berek⁹⁰.

Il faut cependant nuancer ces explications car, bien que l'indépendance des masses molaires ait été montrée expérimentalement à de nombreuses reprises^{82,98}, leur élution pour une composition de phase mobile $\varphi = \varphi_{cr}$ n'a pour l'instant jamais été prouvée. Le monitoring de la phase mobile en sortie de colonne avec une double détection ELSD (DéTECTEUR Evaporatif à Diffusion de Lumière) et UV, comme Brun pour l'a réalisé en LAC^{47,76}, pourrait alors confirmer cette hypothèse.

Les taux de recouvrement en LC LCD varie en général entre 80%^{86,88-90} et presque 100%^{87,90}. Les taux de recouvrement faibles ont été observés lorsque la phase mobile entraîne une élution des macromolécules à retenir en SEC ADA et non en SEC, lorsqu'aucune barrière n'est injectée. Dans cette situation, certaines macromolécules exclues des pores, de masses molaires très élevées, vont adopter la conformation fleur mais présenteront une couronne très grande et seront presque irréversiblement adsorbées sur la phase stationnaire.

Toutefois, l'injection d'un volume important d'un fort désorli après une analyse ne montre pas la présence de macromolécules retenues. Ce n'est qu'après un certain nombre d'analyses (entre 20⁸⁷ et 50⁸⁸ selon les conditions chromatographiques) qu'une quantité non négligeable de macromolécules est éluee par ce large volume de désorli. Il est à noter que, lors d'une deuxième injection d'un volume important de désorli, plus aucune macromolécule n'est détectée^{88,90}.

Le taux de recouvrement dépend de la force éluante de la phase mobile : plus la phase mobile contient de désorli, meilleur sera le taux de recouvrement⁸⁷. La taille des pores a également un impact sur le taux de recouvrement : l'utilisation de pores larges améliore le taux de recouvrement mais diminue la résolution de la séparation. En règle générale, des pores de 60 Å permettent un bon compromis entre le taux de recouvrement et la qualité de la séparation⁸⁹.

g. Avantages et limitations de la LC LCD

En plus des avantages communs à toutes les techniques de LC LC (élution indépendante de la masse molaire, grande robustesse de la méthode, grande capacité de quantité injectée et facilité d'utilisation), la LC LCD présente des taux de recouvrement particulièrement élevés et une forte répétabilité, bien

plus importants que pour toutes les autres techniques couplées de chromatographie liquide des polymères. De plus, elle permet la caractérisation de mélanges complexes de polymères contenant plus de deux espèces de compositions chimiques différentes, en employant plusieurs barrières. La séparation des copolymères à blocs de leurs homopolymères parents en une seule analyse est alors possible et a donné d'excellents résultats^{86,87}.

Aucune limite concernant les fortes masses molaires n'a pour l'instant été répertoriée^{87,89,90}. Les phénomènes de reconcentration des pics dus à l'accumulation des macromolécules sur les parois des barrières confèrent à cette technique une très haute sensibilité. Ainsi, la détection d'espèces minoritaires, représentant moins de 1% massique du mélange échantillon, a été obtenue⁸⁸.

La seule limite de cette méthode décrite dans la littérature concerne les faibles masses molaires des macromolécules non retenues, éluées en SEC. Celles-ci peuvent être coéluées avec la barrière et l'espèce macromoléculaire retenue. Cette limite peut être repoussée en introduisant un délai d'injection entre la barrière et l'échantillon⁸⁷.

4. Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de mieux appréhender le comportement des polymères dans les pores de la phase stationnaire lors d'analyses en chromatographie liquide des polymères. Ainsi, nous avons pu comprendre comment le taux de recouvrement, une des limites majeures de la chromatographie liquide des polymères, peut être affecté par les changements conformationnels des polymères et pourquoi il peut être très

faible pour certaines techniques chromatographiques comme la LC CC ou la LAC. Ceci est principalement dû à l'adoption de conformation fleurs, punaises ou pelotes plates par les macromolécules de fortes masses molaires qui ne peuvent pénétrer totalement dans les pores de la phase stationnaire. Les macromolécules en conformation fleur ou punaise se caractérisent par une extrémité libre pénétrant dans le pore qui interagit avec la surface interne. L'autre extrémité de la macromolécule forme une couronne qui va interagir avec la phase stationnaire à l'extérieur des pores. Pour des masses molaires très élevées, la taille de cette couronne sera telle que le volume du pore n'est plus accessible à la phase mobile et la macromolécule sera presque irréversiblement retenue sur la phase stationnaire.

Des perspectives d'études intéressantes ont également émergé de cette étude bibliographique, comme :

- l'étude de la relation entre le taux de recouvrement et la vitesse du gradient en LAC,
- ou la détermination de la composition de la phase mobile lors de l'élution des polymères retenus en LC LCA et en LC LCD afin d'infirmer ou de confirmer que l'élution a lieu aux conditions critiques.

De plus, l'impact des phénomènes de précipitation/redissolution en chromatographie liquide sur le comportement conformationnel des polymères paraît d'une grande importance pour compléter nos connaissances des différentes techniques couplées de chromatographie liquide des polymères, notamment lors de l'utilisation de colonnes en phase inverse ou de solvants pauvres d'un point de vue thermodynamique.

Le tableau 1 suivant illustre de manière synoptique le potentiel des différentes techniques chromatographiques décrites dans ce chapitre selon des critères

propres à leur mise en œuvre, leur capacité à donner une information sur la masse molaire de l'échantillon étudié et leur potentiel pour une application à la caractérisation des copolymères à blocs.

Tableau 1 : Comparatif des techniques de chromatographie liquide des polymères

	SEC	SEC ADA	LC CC	LAC	LC LCA	LC LCD
Facilité de mise en oeuvre	+++	+++	+	+	+++	+++
Répétabilité	+++	+++	++	++	+++	+++
Reproductibilité	+	+	++	++	+++	+++
Coût	+	+	++	+++	++	++
Informations sur la masse molaire	+++	++	++	+	+	+
Séparation par la composition chimique	+	+	++	++	++	+++
Application aux copolymères à blocs	+	+	++	++	+	+++

+ : faible ; ++ : moyen ; +++ : élevé

Ainsi, il ressort que parmi les techniques couplées de chromatographie liquide des polymères, certaines sont difficilement applicables pour la caractérisation de copolymères à blocs. Seules la LC CC et la LC LCD permettraient d'atteindre une bonne séparation des copolymères à blocs de leurs homopolymères parents.

Dans le chapitre 2 suivant, nous nous focaliserons sur ces deux techniques pour la caractérisation des copolymères à blocs POE-*b*-PS et PS-*b*-POE-*b*-PS synthétisés au sein du laboratoire CROPS en vue de leur utilisation comme électrolyte polymère solide pour la technologie des batteries au lithium métallique.

CHAPITRE 2 : ANALYSES DES COPOLYMERES A BLOCS A BASE DE POE ET DE PS EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



CHAPITRE 2 : ANALYSES DES COPOLYMERES A BLOCS A BASE DE POE ET DE PS EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION.....	108
2. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	110
2.1. Analyses RMN ¹ H.....	110
2.2. Les techniques de chromatographie liquide des polymères	111
2.2.1. <i>La Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)</i>	111
2.2.2. <i>La Chromatographie Liquide aux Conditions Critiques (LC CC) ...</i>	111
a. LC CC aux conditions critiques du PS	111
b. LC CC aux conditions critiques du POE	112
2.2.3. <i>La Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Désorption (LC LCD)</i>	114
2.3. Solvants et échantillons.....	115
3. .CARACTERISATION DE POE FONCTIONNELS ET DE COPOLYMERES A BASE DE POE ET DE PS EN LC CC.....	116
3.1. Généralités	116
3.2. Détermination des conditions critiques.....	120
3.3. Analyse des POE fonctionnels	126
3.4. Analyse des copolymères à blocs à base de POE et de PS.....	129
3.5. Conclusion.....	135
4. CARACTERISATION DE COPOLYMERES A BLOCS A BASE DE POE ET DE PS POUR LES BATTERIES POLYMERE-LITHIUM PAR DES TECHNIQUES DE CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE DES POLYMERES .	137

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



4.1. Généralités	137
4.2. Analyse du copolymère tribloc modèle en SEC	138
4.3. Analyse du copolymère tribloc modèle en LC CC.....	140
4.3.1. <i>Analyse du copolymère tribloc modèle en LC CC du PS</i>	140
4.3.2. <i>Analyses du copolymère tribloc modèle en LC CC du POE</i>	143
4.4. Analyse du copolymère tribloc modèle en LC LCD	146
4.4.1. <i>Généralités</i>	146
4.4.2. <i>Développement de la méthode chromatographique</i>	147
a. Composition de la phase mobile	147
b. Composition des barrières	148
c. Résultats et validation de la méthode	149
4.5. Comparaison des techniques de chromatographie liquide des polymères pour la caractérisation du copolymère tribloc modèle.....	155
5. CONCLUSION	156

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



1. Introduction

De nos jours, la synthèse de copolymères à blocs est un sujet extrêmement porteur de part le besoin croissant en nouveaux matériaux et les nombreux enjeux économiques qu'ils suscitent.

En effet, les copolymères à blocs permettent de combiner les propriétés physico-chimiques de deux polymères différents au sein d'un même matériau. Il existe différentes méthodes de synthèse pour atteindre de tels matériaux dont la polymérisation radicalaire contrôlée et notamment la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP).

Cependant, malgré toutes les précautions prises lors des synthèses, les milieux réactionnels obtenus en fin de réaction ne contiennent pas uniquement le copolymère à blocs visé. Il s'agit souvent de mélanges complexes de polymères présentant différentes hétérogénéités que ce soit au niveau de leur distribution en masses molaires, de leur composition chimique, de différences d'architectures ou de la présence d'homopolymères parents résiduels.

L'équipe CROPS est spécialisée dans la synthèse de polymères à architecture complexe et contrôlée. Dans le cadre d'un projet de recherche sur de nouveaux électrolytes solides dans les batteries polymère-lithium, la synthèse de copolymères à blocs à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et de polystyrène (PS) a été étudiée.

La procédure de synthèse retenue (cf. Introduction générale, figure 1) consiste à fonctionnaliser un POE commercial, mono ou di-fonctionnel, avec la MAMASG1 afin de pouvoir ensuite amorcer et contrôler la polymérisation du styrène. Cette fonctionnalisation a lieu en deux étapes. Tout d'abord une réaction d'estérification est réalisée à partir des groupements hydroxyles en

bout de chaîne du POE en présence de chlorure d'acryloyle afin de générer des fonctions acrylates. Puis, une addition radicalaire 1,2-intermoléculaire est effectuée avec la MAMASG1 sur cet acrylate pour obtenir le macro-amorceur mono ou di-fonctionnel correspondant. Ce dernier est ensuite utilisé pour amorcer la polymérisation du styrène.

Lorsque cette dernière étape est achevée, le mélange complexe de polymères contiendra non seulement le copolymère à blocs visé mais également du POE résiduel, fonctionnalisé ou non, et du PS auto-amorcé. De plus, la synthèse de copolymères diblocs est faite à partir d'un POE monofonctionnel. Or, les POE monofonctionnels commerciaux contiennent toujours une certaine quantité de POE di-fonctionnels. Ainsi, les copolymères diblocs POE-*b*-PS contiennent toujours une certaine quantité de copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS.

Les propriétés physico-chimiques du matériau final étant étroitement liées à sa composition chimique et à sa distribution en masses molaires, il apparaît capital de caractériser précisément le mélange complexe de polymères obtenu en fin de réaction.

Pour cela, comme nous en avons discuté précédemment, nous disposons de plusieurs outils analytiques, notamment, la chromatographie liquide. Parmi les nombreuses techniques de chromatographie liquide appliquées à l'analyse des polymères, seules la Chromatographie Liquide aux Conditions Critiques (LC CC) et la Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Désorption (LC LCD) sont considérées comme efficaces pour la caractérisation de mélanges complexes de polymères contenant des copolymères à blocs. La Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC), technique la plus accessible et la plus répandue dans les laboratoires, permet également d'obtenir des

informations sur la masse molaire et une distribution massique globale de l'échantillon.

Nous avons donc utilisé ces trois techniques chromatographiques pour caractériser les mélanges complexes de polymères obtenus lors de la synthèse de copolymères à blocs à base de POE et de PS au sein du laboratoire CROPS. Nous présenterons, dans un premier temps, les conditions expérimentales mises en œuvre, puis les résultats obtenus avec chacune de ces techniques avant de les comparer.

2. Conditions expérimentales

2.1. Analyses RMN ^1H

Les analyses en RMN ^1H ont été réalisées dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) sur un spectromètre Bruker Avance III 400 MHz Nanobay (aimant de 9,04 T) équipé d'une sonde de mesure BBFO multi-noyaux de 5 mm de diamètre, avec gradient Z et lock ^2H avec une fréquence d'enregistrement à 400 MHz. Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à 300°K, avec 64 scans. Les spectres RMN ^1H des copolymères à blocs présentent des pics avec un déplacement chimique δ compris entre 6,5 et 7,2 ppm correspondant aux protons phényliques du bloc PS et un pic à $\delta = 3,65$ ppm correspondant aux protons éthylènes du bloc POE. La composition globale du copolymère à blocs a ensuite été obtenue à partir du rapport entre les intégrales des signaux des protons des blocs PS et POE. En considérant cette composition chimique de l'échantillon et la masse molaire du bloc POE donnée par le fournisseur, la masse molaire moyenne du bloc PS a été évaluée.

2.2. Les techniques de chromatographie liquide des polymères

2.2.1. La Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

Les analyses SEC ont été réalisées sur un appareil EcoSEC commercialisé par la société PSS et fabriqué par la société Tosoh, équipé d'un détecteur à indice de réfraction à double flux. La phase mobile est constituée de tétrahydrofurane (THF) à un débit de $0,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la partie échantillon et $0,15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la partie référence. La phase stationnaire est une combinaison de colonnes PL Résipore, une pré-colonne (50 mm x 4,6 mm) et deux colonnes (250 mm x 4,6 mm). L'ensemble de la chaîne chromatographique est thermostatée à 40°C . Les échantillons sont préparés dans du THF contenant 0,25 % volumique de toluène (marqueur de débit), à une concentration de 0,25 % massique et filtrés sur filtre seringue PTFE $0,2 \mu\text{m}$. Le volume injecté est de $20 \mu\text{L}$. La courbe de calibration a été obtenue à partir d'étalons PS, ainsi les masses molaires sont données en équivalent PS.

2.2.2. La Chromatographie Liquide aux Conditions Critiques (LC CC)

a. LC CC aux conditions critiques du PS

Les analyses en LC CC aux conditions critiques du PS ont été réalisées sur un appareil PL-GPC 120 (Varian), équipé d'un détecteur à indice de réfraction, d'une vanne d'injection et d'un four à colonne. L'ensemble est thermostaté à 80°C . La phase stationnaire est composée d'un jeu de deux colonnes Nucleodure Gravity C18 110 Å, $3 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$ Macherey-Nagel (250 mm x 4,6 mm). La phase mobile est constituée de diméthylformamide (DMF)

à 0,8 mL.min⁻¹. Les échantillons sont préparés dans le DMF, à une concentration de 0,25 % massique, et filtrés sur filtre seringue Nylon 0,2 µm. Cette méthode chromatographique a été développée au sein de l'équipe CROPS en 2007⁹⁹.

b. LC CC aux conditions critiques du POE

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour les analyses LC CC aux conditions critiques du POE :

- la méthode I, permettant la séparation des homopolymères de POE par leurs fonctionnalités de bout de chaîne, mais étant limitée aux masses molaires inférieures à 12 kg.mol⁻¹;
- la méthode II, adaptée pour la caractérisation des fortes masses molaires de POE, inférieures à 100 kg.mol⁻¹, mais ne permettant pas la séparation des POE par leurs fonctionnalités de bout de chaîne.

La méthode I, permettant la séparation des fonctionnalités de bout de chaîne, a été développée au sein du laboratoire CROPS¹⁰⁰. Elle a été mise en œuvre sur une chaîne chromatographique équipée d'une pompe et de son module de contrôle Waters 600E, d'un injecteur automatique Waters 717plus et d'un détecteur ELSD PL-2100 (Agilent) avec des températures d'évaporation et de nébulisation de 70°C et 40°C, respectivement, et d'un débit d'azote gazeux de 1,4 L.min⁻¹. La phase stationnaire est composée de deux colonnes : Nucleosil C8 HD, 100 Å – 3 µm, Macherey-Nagel (250 mm x 4,6 mm) et Nucleosil C8, 120 Å – 3 µm, VWR (250 mm x 4,6 mm), thermostatées à 30°C

99. Petit, C., B. Luneau, E. Beaudoin, D. Gignes and D. Bertin, *J. Chromatogr. A*, 2007, 1163, 128.

100. Rollet, M., D. Glé, T. N. T. Phan, Y. Guillaneuf, D. Bertin and D. Gignes, *Macromolecules*, 2012, 45, 7171.

dans un four Crocobil (Polymer Laboratories). La phase mobile est un mélange de trois solvants organiques, chloroforme 58,05 %, méthanol 6,45 % et *n*-heptane 35,50 % (% volumique), préparé par pesée le jour même. Elle est distribuée à un débit de 0,8 mL.min⁻¹. Ce mélange est considéré comme un bon solvant d'un point de vue thermodynamique pour l'ensemble des échantillons analysés (étalons POE, étalons PS et copolymères à blocs) puisqu'aucune précipitation n'a été observée dans un délai de 24 heures après la solubilisation. Les échantillons ont été préparés à la concentration de 0,25 % massique dans le même mélange que la phase mobile puis filtrés sur filtre seringue PTFE 0,2 µm. Le volume injecté est de 20 µL.

La méthode II, permettant l'analyse de POE de masses molaires inférieures à 100 kg.mol⁻¹, a été mise au point par Malik et al.⁶⁶ et a été mise en œuvre sur une chaîne chromatographique Alliance équipée d'un détecteur ELSD PL-2100 (Agilent) avec des températures d'évaporation et de nébulisation de 90°C et 40°C, respectivement, et d'un débit d'azote gazeux de 1,4 L.min⁻¹. La phase stationnaire est constituée d'un jeu de deux colonnes Nucleosil (4000 Å et 1000 Å) – 7 µm (250 mm x 4,6 mm) Macherey-Nagel, thermostatées à 30°C. La phase mobile est un mélange de DMF 10 % et THF 90 % (% volumique), préparé par pesée le jour même. Elle est distribuée à un débit de 0,5 mL.min⁻¹. Les échantillons sont solubilisés dans ce mélange avant d'être filtrés sur filtre seringue Nylon 0,2 µm. Le mélange constituant la phase mobile et le solvant des échantillons est considéré comme un bon solvant thermodynamique car aucune précipitation n'a été observée après un délai de 24 heures après la solubilisation des échantillons. Le volume d'échantillon injecté et la concentration des échantillons sont respectivement de 20 µL et de 0,25 % massique.

2.2.3. La Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Désorption (LC LCD)

Les analyses en LC LCD ont été réalisées sur une chaîne chromatographique composée d'une pompe et de son module de contrôle Waters 600E, d'un injecteur automatique Waters 717plus, d'une vanne d'injection manuelle Rheodyne équipée d'une boucle de 1000 μL et d'un détecteur ELSD PL-2100 (Agilent) avec des températures d'évaporation et de nébulisation de 90°C et 40°C, respectivement, et d'un débit d'azote gazeux de 1,2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. La phase stationnaire est constituée de silice Kromasil 60 Å – 10 μm , et la colonne (300 mm x 7,5 mm) a été remplie par le Professeur Berek (Institut des Polymères, SAS, Bratislava, Slovaquie). Cette colonne est thermostatée à 30°C dans un four Crococol (Polymer Laboratories). La phase mobile est un mélange de DMF 30 % et 1-chlorobutane (CLB) 70 % (% massique), soit DMF30/CLB70, et le débit est de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les échantillons sont solubilisés dans ce mélange à la concentration de 0,25 % massique puis filtrés sur filtre seringue PTFE 0,2 μm . Le volume d'injection des échantillons est de 50 μL tandis que celui des barrières est de 1000 μL . Deux barrières ont été utilisées pour séparer le PS, le copolymère à blocs et le POE présents dans les échantillons. B1 et B2 correspondent respectivement à la barrière 1 et à la barrière 2. Leur composition est de DMF5/CLB95 pour B1 et de DMF24/CLB76 pour B2. Des délais d'injection précis entre les différentes barrières et l'échantillon sont nécessaires pour ajuster les volumes de rétention des différentes espèces polymériques et obtenir une séparation satisfaisante. Les délais d'injection sont notés « 0-3-5' » ce qui signifie que B2 et l'échantillon sont injectés 3 et 5 minutes après B1, respectivement. L'enregistrement des chromatogrammes ne démarre qu'avec l'injection de l'échantillon.

Cette méthode analytique a été développée au sein du laboratoire CROPS¹⁰¹.

2.3. Solvants et échantillons

Les étalons POE ($M_p = 0,615$ à 114 kg.mol^{-1}) et les étalons PS ($M_p = 2,17$ à 124 kg.mol^{-1}), PS_A ($M_p = 377,40$; 96 ; $19,72$; $4,49$; $1,18 \text{ kg.mol}^{-1}$) et PS_B ($M_p = 188,70$; $46,50$; $9,92$; $2,36$; $0,58 \text{ kg.mol}^{-1}$) proviennent des sociétés Agilent et PSS. Le 1-chlorobutane (CLB) de grade HPLC a été acheté chez Sigma-Aldrich et a été utilisé sans aucune purification. Le diméthylformamide (DMF), le méthanol (MeOH), le chloroforme (CHCl₃) et le tétrahydrofurane (THF), de grade analytique, proviennent de la société Carlo-Erba. Le DMF et le MeOH ont été filtrés avant utilisation sur filtre membrane Nylon $0,2 \mu\text{m}$ et le THF et le CHCl₃ ont été filtrés avant utilisation sur filtre membrane PTFE $0,2 \mu\text{m}$. Le *n*-heptane de grade HPLC provient également de la société Carlo-Erba et a été utilisé sans aucune purification. Le toluène utilisé comme marqueur de débit, en SEC, ou pour la détermination de V_m , est de grade HPLC et provient de la société Fisher Bioblock.

L'ensemble des copolymères à blocs étudiés dans ce chapitre a été synthétisé au sein du laboratoire CROPS par NMP, selon la procédure de synthèse décrite figure 1 (cf. Introduction générale). Ils sont nommés de la façon suivante : POE_{BK}-*b*-PS_{AK} dans le cas des diblocs et PS_{AK}-*b*-POE_{BK}-*b*-PS_{AK} pour les triblocs, avec A et B les masses molaires moyennes en nombre (M_n) des blocs en kg.mol^{-1} (unité symbolisée par la lettre K), déterminées par RMN ¹H, ou données par le fournisseur.

101. Rollet, M., B. Pelletier, A. Altounian, D. Berek, S. Maria, E. Beaudoin and D. Gignes, *Anal. Chem.*, 2014, 86, 2694.

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats des analyses en LC CC aux conditions critiques des POE obtenus avec la méthode I. Cette méthode a été mise au point dans le but de mieux appréhender la fonctionnalisation des POE commerciaux et de fournir un outil pour la détermination des masses molaires des blocs PS dans les copolymères à blocs synthétisés.

Ensuite, nous aborderons les résultats obtenus avec les autres techniques chromatographiques, à savoir la SEC, la LC CC PS, la LC CC POE – méthode II et la LC LCD. Ces résultats ont été comparés afin de mettre en évidence la meilleure technique de caractérisation des copolymères à blocs, considérés comme des mélanges complexes de polymères.

3. Caractérisation de POE fonctionnels et de copolymères à base de POE et de PS en LC CC

Ce paragraphe est basé sur les travaux publiés précédemment¹⁰⁰ qui mettent en œuvre la méthode I des LC CC POE.

3.1. Généralités

La synthèse des copolymères à blocs à base de POE et de PS consiste tout d'abord en la fonctionnalisation en deux étapes de POE commerciaux mono ou di-fonctionnels (cf. Introduction générale, figure 1), pouvant conduire à différentes espèces (figure 16).

100. Rollet, M., D. Glé, T. N. T. Phan, Y. Guillaneuf, D. Bertin and D. Giges. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 7171.

CHAPITRE 2 : ANALYSES DES COPOLYMERES A BLOCS A
BASE DE POE ET DE PS EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE

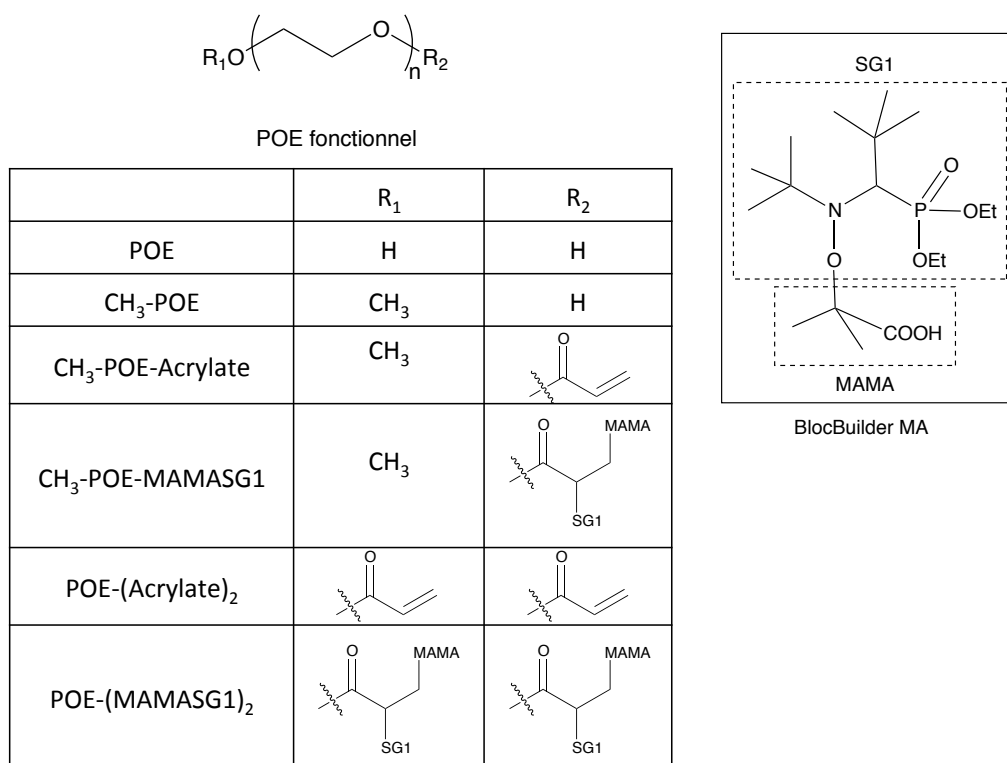


Figure 16 : Structures des différents POE pouvant être obtenus lors de la fonctionnalisation des POE commerciaux.

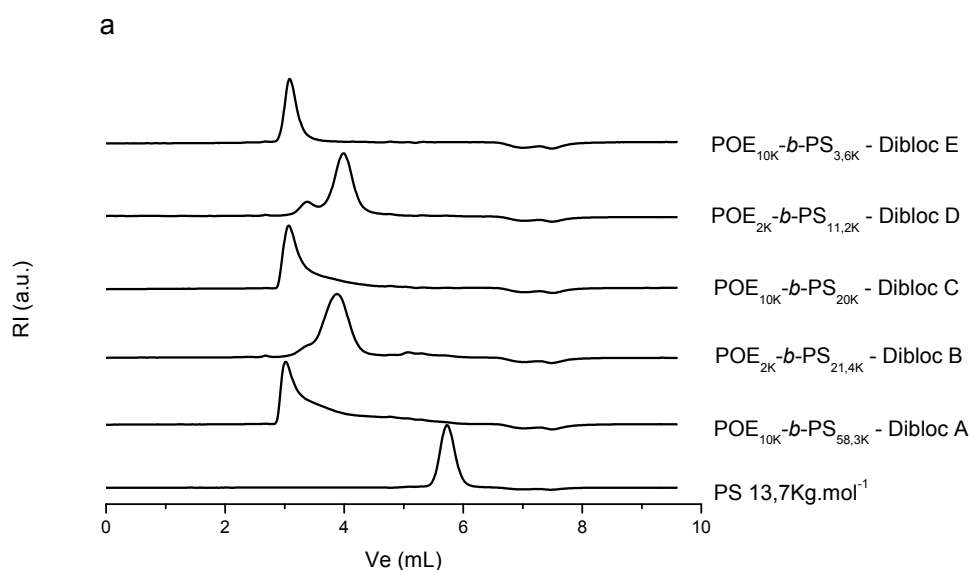
La polymérisation du styrène, dans l'éthylbenzène à 110°C, est ensuite effectuée à partir du CH₃-POE-MAMASG1 dans le cas des diblocs ou du POE-(MAMASG1)₂ dans le cas des triblocs. Une série de copolymères diblocs et triblocs a été synthétisée et analysée dans le cadre de cette étude. Leurs masses molaires moyennes en nombre en POE (données fournisseur) et en PS (obtenue à partir des analyses en RMN ¹H) sont consignées dans le tableau 2.

CHAPITRE 2 : ANALYSES DES COPOLYMERES A BLOCS A
BASE DE POE ET DE PS EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE

Tableau 2 : Masses molaires moyennes en nombre, données par le fournisseur (POE) ou déterminées par RMN ^1H (PS et totales), des différents copolymères à blocs analysés en LC CC POE – méthode I.

Copolymères à blocs	$M_{n(\text{POE})}$ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_{n(\text{PS})}$ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_{n(\text{totale})}$ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Dibloc A	10,0	58,3	68,3
Dibloc B	2,0	21,4	23,4
Dibloc C	10,0	20,0	30,0
Dibloc D	2,0	11,2	13,2
Dibloc E	10,0	3,6	13,6
Tribloc A'	10,0	54,4	64,4
Tribloc B'	10,0	9,0	19,0
Tribloc C'	10,0	5,4	15,4

Ces copolymères à blocs ont également été analysés aux conditions critiques du PS (conditions expérimentales décrites dans le paragraphe 2.2.2.a de ce chapitre) et les chromatogrammes obtenus sont présentés sur la figure 17.



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



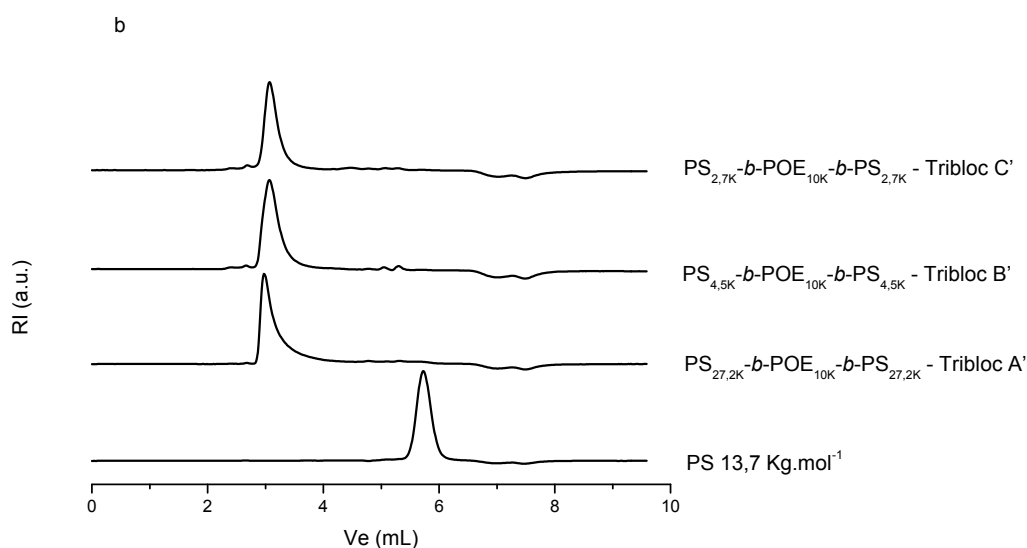


Figure 17 : Chromatogrammes des copolymères diblocs (a) et triblocs (b) obtenus aux conditions critiques du PS.

Aucun de ces chromatogrammes ne présente de pic au volume d'éluion des PS étalons, $V_e = 5,7$ mL. A priori, cela signifie que ces copolymères à blocs ne contiennent pas d'homopolymère de PS. On note cependant la présence de traînées de pic vers les forts volumes d'éluion pour les diblocs A POE_{10K}-*b*-PS_{58,3K} et C POE_{10K}-*b*-PS_{20K}, qui pourraient indiquer la présence d'homopolymère de PS de masse molaire supérieure à la limite haute de la gamme de masses molaires applicable pour cette méthode chromatographique qui est de 28 kg.mol⁻¹ (cf. paragraphe 4.3 de ce chapitre). Si tel est le cas, nous considérons toutefois cette quantité d'homopolymère de PS comme très faible voire négligeable.

Avant d'analyser les POE fonctionnels et les copolymères à blocs, nous avons mis au point les conditions critiques des POE permettant la séparation des fonctionnalités de bout de chaîne.

3.2. Détermination des conditions critiques

De nombreuses méthodes chromatographiques pour l'analyse des POE aux conditions critiques sont décrites dans la littérature.¹⁰²⁻¹¹⁰ La plupart de ces travaux sont toutefois focalisés sur la caractérisation de copolymères diblocs et triblocs à base de POE et de poly(oxyde de propylène) (PPO), deux polymères de faible hydrophobicité.¹⁰²⁻¹⁰⁶ Ces dernières années, plusieurs études concernaient la caractérisation aux conditions critiques du POE de copolymères à blocs contenant un ou plusieurs blocs hydrophobes de type poly(ϵ -caprolactone)^{107,108} (PCL), poly(L-lactide)¹⁰⁹ (PLA) et PS¹¹⁰. Néanmoins, toutes les méthodes chromatographiques utilisées dans ces travaux mettent en œuvre des phases mobiles constituées d'eau et d'un solvant organique tel que l'acétone, l'acétonitrile ou encore le méthanol. Par conséquent, ces phases mobiles ne peuvent être utilisées que dans les cas où le deuxième bloc est de solubilité similaire, comme c'est le cas par exemple pour le PPO, ou dans les cas où la masse molaire de ce deuxième bloc est suffisamment faible pour éviter la précipitation du copolymère à blocs¹¹⁰.

-
102. Batsberg, W., S. Ndoni, C. Trandum and S. Hvidt, *Macromolecules*, 2004, 37.
 103. Pasch, H., C. Brinkmann, H. Much and U. Just, *J. Chromatogr.*, 1992, 623, 315.
 104. Gorshkov, A. V., H. Much, H. Becker, H. Pasch, V. V. Evreinov and S. G. Entelis, *J. Chromatogr.*, 1990, 523, 91.
 105. Gorbunov, A. A. and B. Trathnigg, *J. Chromatogr. A*, 2002, 955, 9.
 106. Rappel, C., B. Trathnigg and A. A. Gorbunov, *Journal of Chromatography A*, 2003, 984, 29.
 107. Ahmed, H. and B. Trathnigg, *J. Sep. Sci.*, 2009, 32.
 108. Ahmed, H., B. Trathnigg, C. Oliver Kappe and R. Saf, *Eur. Polym. J.*, 2009, 45, 2338.
 109. Lee, H., T. Chang, D. Lee, M. S. Shim, H. Ji, W. K. Nonidez and J. W. Mays, *Anal. Chem.*, 2001, 73, 1726.
 110. Girod, M., T. Phan and L. Charles, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, 2008, 22, 3767.

Récemment, Malik et *al.*⁶⁶ ont mis au point des conditions chromatographiques où la phase mobile est un mélange de solvants organiques (DMF et THF) et qui permettrait l'analyse de copolymères à blocs à base de POE et de PS, présentant des blocs POE de masses molaires inférieures à 100 kg.mol⁻¹. Cependant, lorsque nous avons appliqué cette méthode chromatographique (méthode II décrite dans le paragraphe 2.2.2.b de ce chapitre), nous n'avons pas observé de séparation des POE fonctionnels (cf. figure 18).

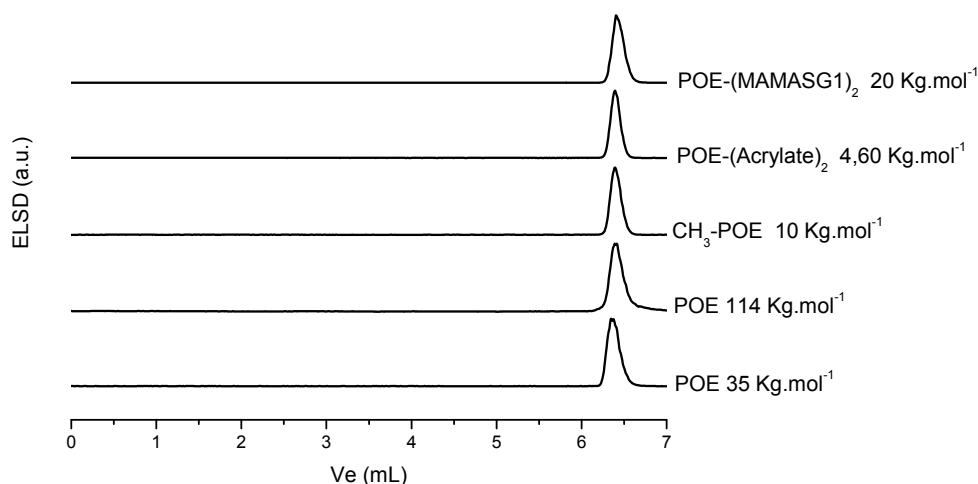


Figure 18 : Chromatogrammes des POE étalons et fonctionnels aux conditions critiques du POE obtenues en appliquant la méthode II.

A partir de quatre étalons POE commerciaux de 4,6 à 20 kg.mol⁻¹, nous avons déterminé les conditions critiques des POE pour une phase mobile composée de chloroforme 58,05 %, méthanol 6,45 % et *n*-heptane 35,50 % (% volumique) et une phase stationnaire greffée par des groupements C8. Toutes nos tentatives réalisées sur des phases stationnaires normales ont montré une trop forte adsorption des POE, ou ont été inaptes pour la

séparation selon les fonctionnalités de bout de chaîne. Ce constat est probablement dû à un nombre trop important de sites attracteurs vis à vis de la chaîne de POE pour ces phases normales. Les phases stationnaires inverses contiennent toujours un certains nombres de silanols libres capables d'interagir avec des groupements polaires, comme ceux portés par les POE. Nous nous sommes préalablement assuré que le mélange de solvants constituant la phase mobile pouvait être considéré comme un bon solvant d'un point de vue thermodynamique, par des tests de solubilité. De plus, nous supposons que la phase mobile est un meilleur solvant d'un point de vue thermodynamique que les chaînes alkyles C8 de la phase stationnaire, évitant ainsi les phénomènes de précipitation. Par conséquent, seules des interactions enthalpiques participeraient au mécanisme d'élution des POE dans ces conditions chromatographiques.

Lorsque la phase mobile n'est composée que de CHCl_3 , bon solvant thermodynamique des POE, ces derniers sont élués en mode interactif, soit adsorbés par les silanols libres, soit retenus par partage enthalpique avec les chaînes C8. Les POE étant des chaînes polaires, le partage enthalpique de ces polymères entre la phase mobile et les groupements C8 est peu probable. De plus, l'ajout de 10 % volumique de MeOH au CHCl_3 permet l'élution des POE en SEC. Le MeOH interagit avec les silanols libres et supprime ou diminue les interactions avec les POE. Finalement, l'ajout de *n*-heptane à la fois non solvant thermodynamique et adsorli des POE permet de compenser la perte entropique et d'atteindre les conditions critiques.

La figure 19 présente la dépendance des courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ pour les POE étalons en fonction de la composition de phase mobile.

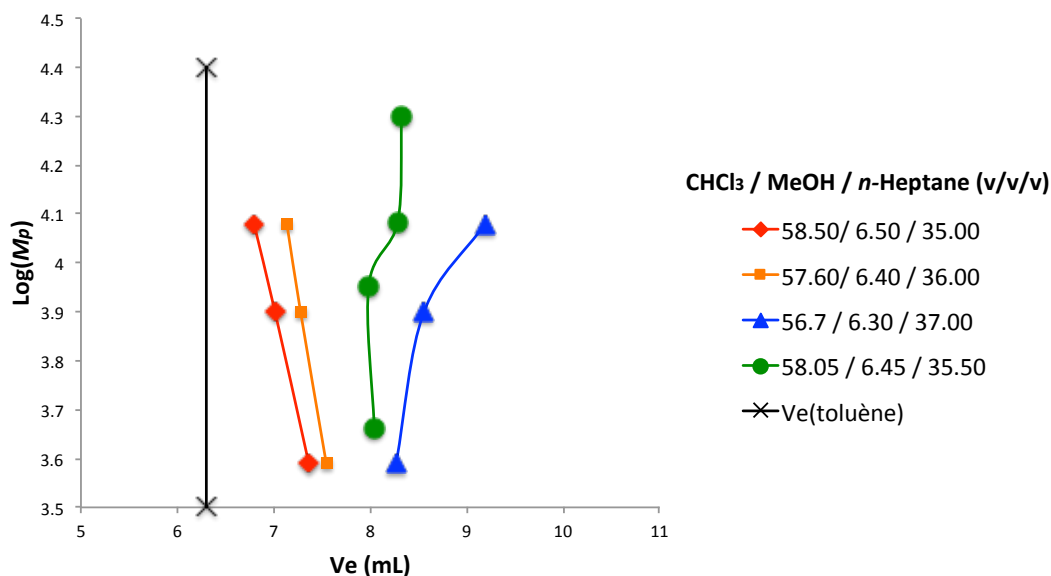


Figure 19 : Dépendance des courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ pour les POE étalons en fonction de la composition de phase mobile à l'approche des conditions critiques (méthode I).

Il apparaît clairement sur cette figure que le mécanisme d'éluion passe du mode exclusion stérique au mode interactif en fonction de la composition de la phase mobile.

Aux conditions critiques, on constate que la courbe $\text{Log } M_p = f(V_e)$ est une courbe en S. Comme nous en avons discuté au Chapitre 1 de ce manuscrit, ce phénomène est probablement dû à la présence de plusieurs sites attracteurs différents sur la surface de la phase stationnaire et/ou aux conformations punaises ou fleurs que les macromolécules sont susceptibles d'adopter dans ces conditions chromatographiques. En effet, les longues chaînes de polymères pourraient interagir avec des sites attracteurs minoritaires de force adsorptive différente de celle des silanols libres tandis que les chaînes courtes ne seraient pas capables d'interagir à la fois avec les silanols libres et ces sites attracteurs minoritaires.^{20,22,23} De plus, les colonnes utilisées présentent une taille de pores étroite (100 et 120 Å). Pour une phase normale, non greffée, équivalente en taille de pores, la masse molaire exclue

devrait être aux alentours de 100 kg.mol^{-1} . Or, il a été montré que dans le cas de phases greffées par des chaînes alkyles, le diamètre des pores était sensiblement réduit, de l'ordre de 50% pour des pores de 100 Å et des greffons C18⁹¹. Le diamètre des pores effectif de la phase stationnaire utilisée ici, greffée par des chaînes C8, est donc très probablement inférieur à 100 Å et la masse molaire exclue doit être bien inférieure à 100 kg.mol^{-1} . En effet, lorsque la phase mobile est composée de CHCl₃ 90% / MeOH 10% (% volumique), nous avons déterminé la masse molaire exclue à environ 20 kg.mol^{-1} . Ainsi, les POE dont les masses molaires sont supérieures à 20 kg.mol^{-1} vont adopter la conformation punaise ou fleur, et seront plus ou moins retenues que les POE capables de pénétrer les pores de la phase stationnaire, donnant lieu à une courbe en S pour la courbe $\text{Log } M_p = f(V_e)$ aux conditions critiques.

Par ailleurs, sur la figure 19, nous pouvons également observé une nette différence entre le volume d'élution d'une molécule organique non retenue par la phase stationnaire, le toluène, qui correspond au volume total de phase mobile dans la colonne V_m environ égal à 6,3 mL, et le volume d'élution des étalons POE aux conditions critiques, environ égal à 8 mL. Cela signifie que le coefficient de distribution K_d est supérieur à 1. Cette situation a déjà été observée expérimentalement¹¹¹ et théoriquement^{23,26}, et témoigne d'un état adsorbé des macromolécules aux conditions critiques. Cela confirme indirectement que les POE interagissent avec les silanols libres de la phase stationnaire.

Les chromatogrammes obtenus pour l'analyse des POE étalons aux conditions critiques sont présentés sur la figure 20.

111. Cho, D., S. Park, J. Hong and T. Chang, *J. Chromatogr. A*, 2003, 986, 191.

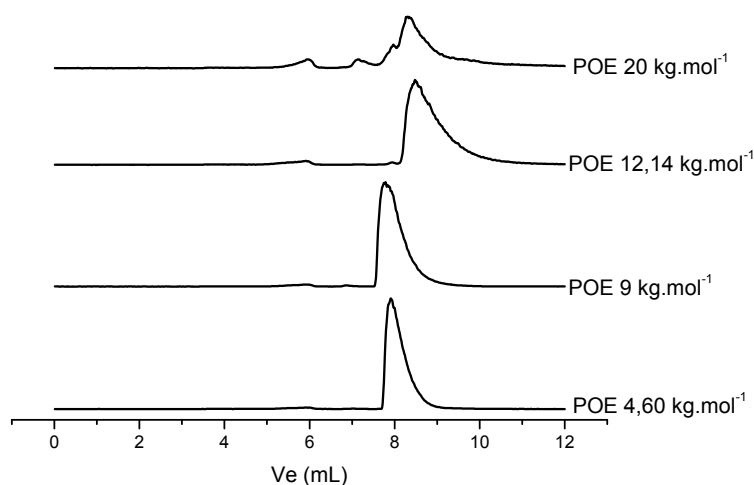


Figure 20 : Chromatogrammes des étalons POE aux conditions critiques (méthode I).

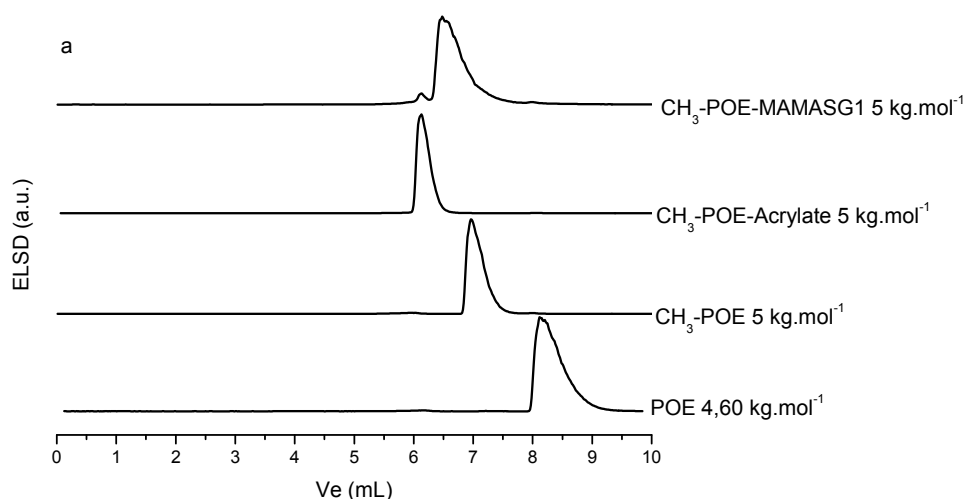
L'étude de ces chromatogrammes montre une augmentation de l'élargissement des pics et une baisse de leur intensité avec l'augmentation de la masse molaire. Ceci est dû à la taille des pores de la phase stationnaire et à la présence de conformations punaises ou fleurs pour les masses molaires les plus élevées. Le pic correspondant au POE 20 kg.mol⁻¹ est peu intense et indique que pour cette masse molaire, le taux de recouvrement est nettement diminué. Nous pouvons en déduire que cette méthode chromatographique n'est applicable qu'aux masses molaires inférieures à 12 kg.mol⁻¹. L'utilisation d'une phase stationnaire avec une taille de pores plus importante devrait permettre d'étendre cette gamme de masses aux masses molaires plus élevées.

Dans ces conditions, nous avons ensuite analysé une série de POE fonctionnalisés.

3.3. Analyse des POE fonctionnels

Des POE portant différentes fonctionnalités de bout de chaîne ont été synthétisés suivant la procédure décrite figure 1 (cf. Introduction générale). Les structures de ces POE sont présentées figure 16 dans le paragraphe 3.1 de ce chapitre. La présence des différents groupes fonctionnels devrait induire des différences d'interactions adsorptives entre les POE et la phase stationnaire, permettant alors une séparation des POE en fonction de la nature chimique de leurs groupements terminaux.

Nous avons analysé ces POE fonctionnels aux conditions critiques du POE déterminées précédemment (méthode I) et les chromatogrammes obtenus sont exposés figure 21.



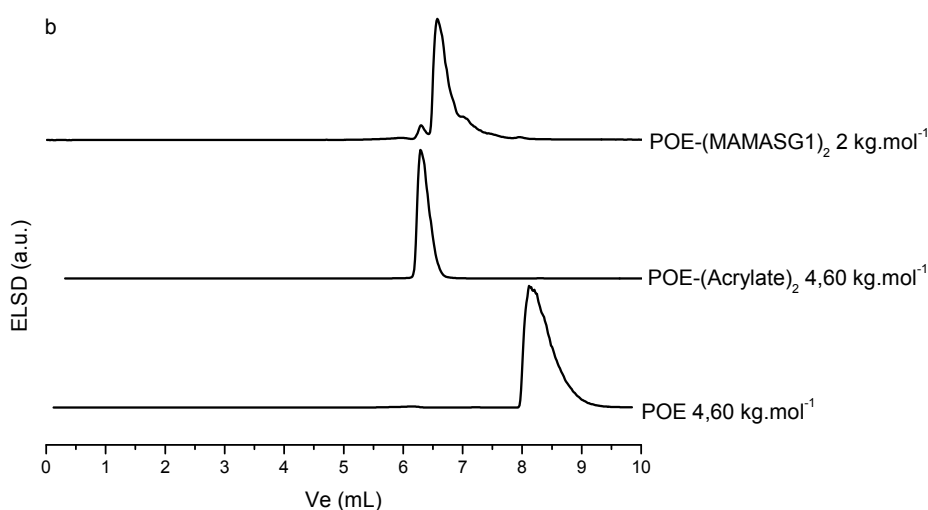


Figure 21 : Chromatogrammes des POE monofonctionnels (a) et di-fonctionnels (b) aux conditions critiques du POE (méthode I).

L'étude de ces chromatogrammes révèle une bonne séparation des POE par rapport à leurs fonctionnalités de bout de chaîne. On remarque que le volume d'élution des POE augmente avec la polarité globale de leurs groupements terminaux, ce qui confirme une fois de plus que la séparation est basée sur les interactions adsorptives avec les silanols libres de la phase stationnaire. Cependant, les contributions de ces différents groupements terminaux aux paramètres d'interactions effectifs de ces macromolécules ne peuvent être déterminées car le coefficient de distribution K_d des POE étalons est supérieur à 1. Il est intéressant de noter que le volume d'élution des CH_3 -POE-Acrylate, environ égale à 6,2 mL, est très proche de $V_m = 6,3$ mL, et pourrait correspondre à un coefficient de distribution K_d égal à 1.

La séparation des POE fonctionnels nous permet également de déduire plusieurs informations quant au bon déroulement de la synthèse des POE macro-amorceurs CH_3 -POE-MAMASG1 ou POE-(MAMASG1)₂.

Ainsi, on constate que la première étape de cette synthèse, la réaction d'estérification des fonctions hydroxyles des POE commerciaux en fonctions acrylates, est probablement totale. En effet, les chromatogrammes des $\text{CH}_3\text{-POE-Acrylate}$ ou des POE-(Acrylate)_2 ne présente aucun pic au volume d'élution des $\text{CH}_3\text{-POE-OH}$ ou des POE-(OH)_2 (POE étalons), c'est à dire respectivement $V_e = 7,1 \text{ mL}$ et $V_e = 8,2 \text{ mL}$.

Par contre, la deuxième étape de la synthèse des POE macro-amorceurs, soit l'addition radicalaire 1,2-intermoléculaire de la MAMASG1 sur les fonctions acrylates, est incomplète. On observe nettement la présence d'un pic correspondant au $\text{CH}_3\text{-POE-Acrylate}$ ($V_e = 6,2 \text{ mL}$) dans le chromatogramme du $\text{CH}_3\text{-POE-MAMASG1}$. Un pic correspondant au POE-(Acrylate)_2 ($V_e = 6,4 \text{ mL}$) est également présent dans le chromatogramme du POE-(MAMASG1)_2 .

Il a déjà été reporté dans la littérature que, dans le cas d'oléfines activées de type acrylate de butyle, la transformation de la double liaison n'est pas complète et moins de 5% des oléfines de départ ne réagissent pas^{112,113}. Concernant des macromolécules de masse molaire supérieure ou égale à 2 kg.mol^{-1} , ce phénomène n'avait pu être confirmé par analyse RMN ^1H à cause de la faible sensibilité de cette technique. Néanmoins, la réponse du détecteur ELSD utilisé pour l'analyse aux conditions critiques du POE n'est pas linéaire en fonction de la concentration des polymères et nous ne pouvons pas quantifier la quantité de $\text{CH}_3\text{-POE-Acrylate}$ ou de POE-(Acrylate)_2 résiduelle.

Lors de la synthèse de copolymères à blocs, cette faible quantité de $\text{CH}_3\text{-POE-Acrylate}$ ou de POE-(Acrylate)_2 résiduelle ne pourra pas amorcer la

112. Dufils, P.-E., N. Chagneux, D. Gigmes, T. Trimaille, S. R. A. Marque, D. Bertin and P. Tordo, *Polymer*, 2007, 48, 5219.

113. Gigmes, D., P. E. Dufils, D. Glé, D. Bertin, C. Lefay and Y. Guillaneuf, *Polym. Chem.*, 2011, 2, 1624.

polymérisation du styrène et sera présente en fin de réaction dans le mélange complexe de polymères obtenu.

Différents échantillons de copolymères à blocs synthétisés à partir de cette procédure ont alors été analysés dans ces mêmes conditions chromatographiques.

3.4. Analyse des copolymères à blocs à base de POE et de PS

Dans un premier temps, nous avons injecté une série d'étalons PS afin de mettre en évidence l'élution des PS en SEC lorsque les conditions chromatographiques sont celles des conditions critiques des POE (méthode I) et d'établir la courbe de calibration des PS dans ces conditions.

Les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse de ces PS étalons sont présentés figure 22.

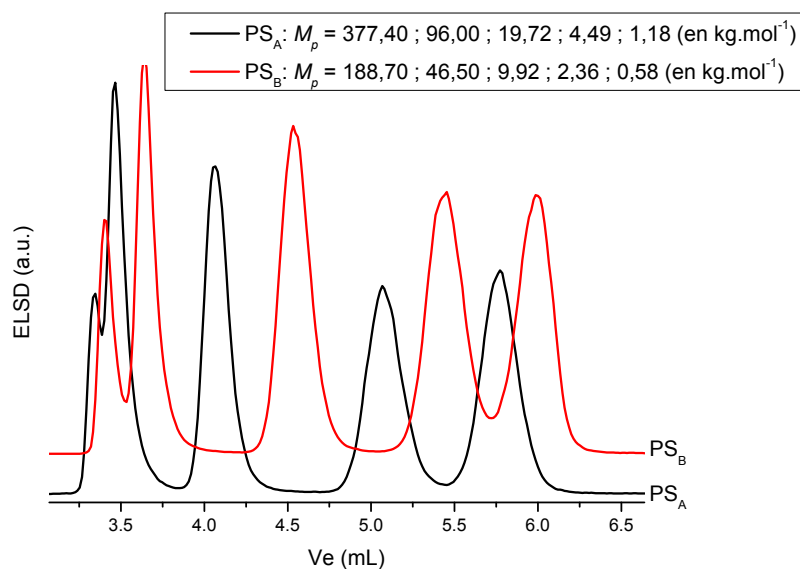


Figure 22 : Chromatogrammes des étalons PS_A et PS_B aux conditions critiques du POE (méthode I).

Les PS sont bien élués en SEC, avec une résolution correcte pour les masses molaires inférieure à 96 kg.mol^{-1} . Les PS de masses molaires supérieures à 96 kg.mol^{-1} sont en effet exclus des pores de la colonne.

Les POE, aux conditions critiques, étant sensés être chromatographiquement « invisibles » pour la colonne chromatographique, la courbe de calibration établie à partir de ces PS étalons devrait permettre la détermination de la masse molaire du ou des blocs de PS dans les copolymères à blocs. Cette courbe de calibration est présentée sur la figure 23.

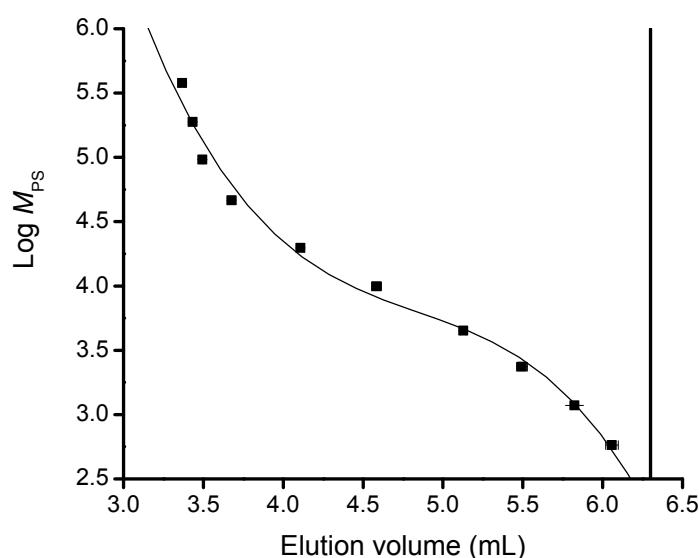


Figure 23 : Courbe de calibration $\text{Log } M_p = f(V_e)$ des PS étalons aux conditions critiques du POE (méthode I). La ligne verticale à $V_e = 6,3 \text{ mL}$ indique le volume total de phase mobile dans la colonne V_m . Les barres d'erreur ont été déterminées à partir du calcul de l'écart-type σ sur cinq injections et l'erreur est considérée comme égale à $\pm 2\sigma$.

Le volume d'éluion des faibles masses molaires de PS tend vers le volume total de la colonne $V_m = 6,3 \text{ mL}$ et est bien différent du volume d'éluion des POE étalons, égal à $V_e = 8 \text{ mL}$, à cause des interactions adsorptives entre les POE et les silanols libres. Ces interactions pourraient compromettre

« l'invisibilité » des blocs POE et la courbe de calibration établie à partir des étalons PS pourrait ne pas être applicable aux copolymères à blocs. Néanmoins, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le volume d'élution des CH₃–POE–Acrylate est très proche de V_m , ce qui montre que la rétention excessive des POE n'est due qu'à la présence des fonctions hydroxyles en bout de chaîne. Dans les copolymères diblocs, le bloc POE est fonctionnalisé d'une part par un groupement méthyl et d'autre part il est lié de manière covalente au bloc PS. Dans les copolymères triblocs, les deux extrémités du bloc POE sont liées chacune de manière covalente à un bloc PS. Par conséquent, les blocs POE présents dans les copolymères à blocs peuvent être considérés comme chromatographiquement « invisibles » pour la phase stationnaire et les masses molaires des blocs PS devraient pouvoir être déterminées à partir de la courbe de calibration établie avec les étalons PS.

Une série de copolymères diblocs et une série de copolymères triblocs ont été analysés aux conditions critiques du POE et les chromatogrammes obtenus sont présentés figures 24-a et b, respectivement. Le petit pic du système à environ 8 mL est aussi présent, à intensité équivalente, dans le chromatogramme du blanc, que nous ne présenterons pas dans ce manuscrit.

Les masses molaires moyennes en nombres de ces échantillons de copolymères à blocs ont été déterminées par analyse en RMN ¹H. Nous considérons que ces estimations de masses molaires sont correctes, compte tenu du fait que :

- la quantité de POE–Acrylate résiduelle est faible ;
- nous avons vérifié au préalable que la quantité d'homopolymère de PS dans ces échantillons de copolymères à blocs est négligeable en les analysant aux conditions critiques du PS (cf. paragraphe 3.1 de ce chapitre).

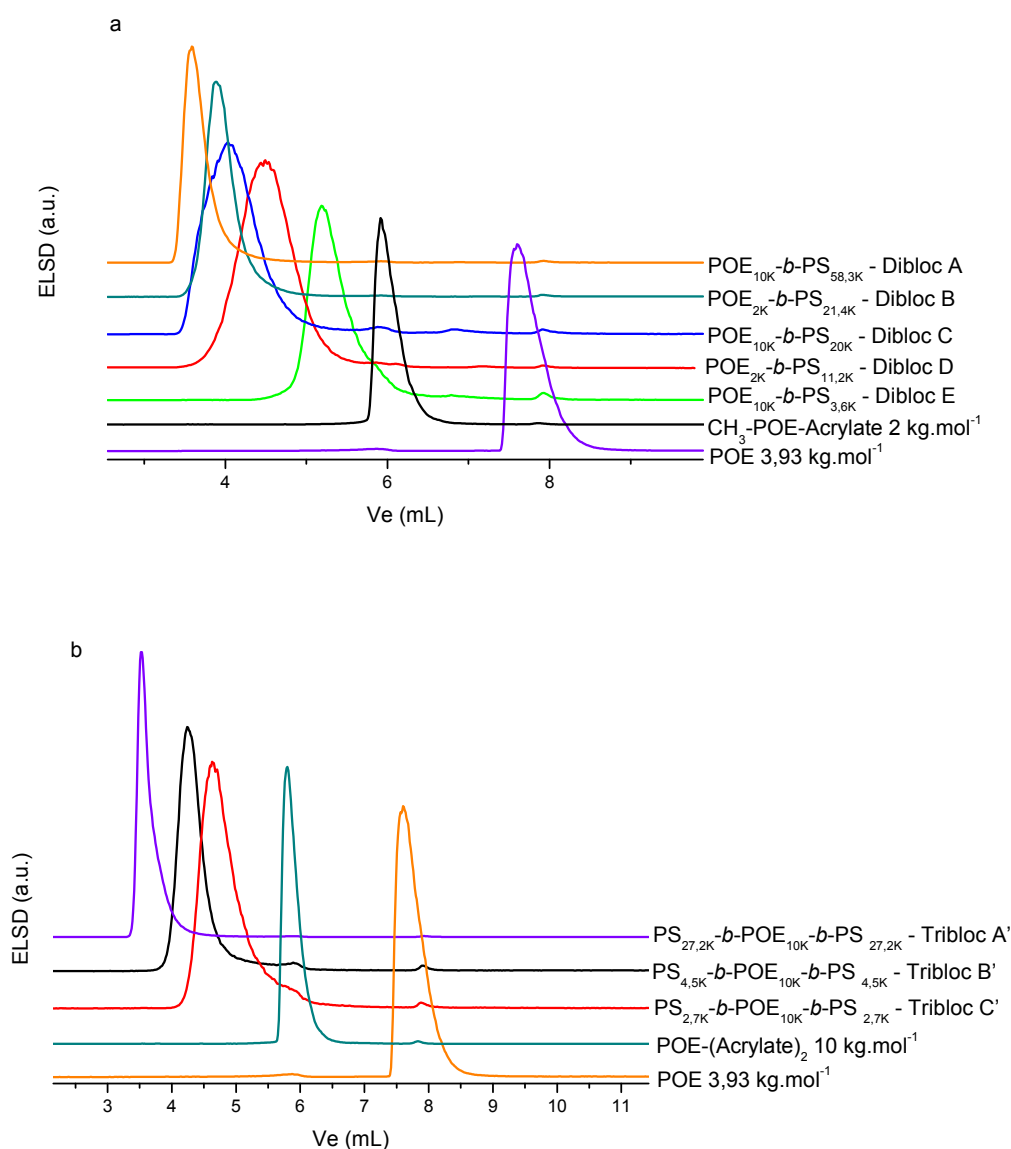


Figure 24 : Chromatogrammes des copolymères diblocs (a) et triblocs (b) obtenus aux conditions critiques du POE (méthode I).

Les copolymères à blocs sont bien élués en SEC selon la masse molaire de PS totale qu'ils contiennent. Ainsi, le dibloc A POE_{10K}-*b*-PS_{58,3K} est élué à un volume d'éluion plus faible que le dibloc C POE_{10K}-*b*-PS_{20K}. Le bloc POE étant « invisible », le dibloc B POE_{2K}-*b*-PS_{21,4K} et le dibloc C POE_{10K}-*b*-PS_{20K}

ont des volumes d'élution presque égaux. Des résultats similaires sont obtenus pour les copolymères triblocs.

Les chromatogrammes de certains copolymères à blocs montrent la présence d'un pic à un volume d'élution V_e proche de 6,3 mL. Ce petit pic peut être attribué à la présence de $\text{CH}_3\text{-POE-Acrylate}$ résiduel dans les diblocs, ou de POE-(Acrylate)_2 résiduel dans les triblocs.

Nous avons ensuite comparé les chromatogrammes obtenus pour le dibloc A $\text{POE}_{10\text{K}}\text{-}b\text{-PS}_{58,3\text{K}}$ et le tribloc A' $\text{PS}_{27,2\text{K}}\text{-}b\text{-POE}_{10\text{K}}\text{-}b\text{-PS}_{27,2\text{K}}$, dont les masses molaires totales de PS sont très proches (cf. figure 25). Les volumes d'élution de ces deux copolymères à blocs sont très proches, ce qui indique une faible influence de l'architecture sur la séparation.

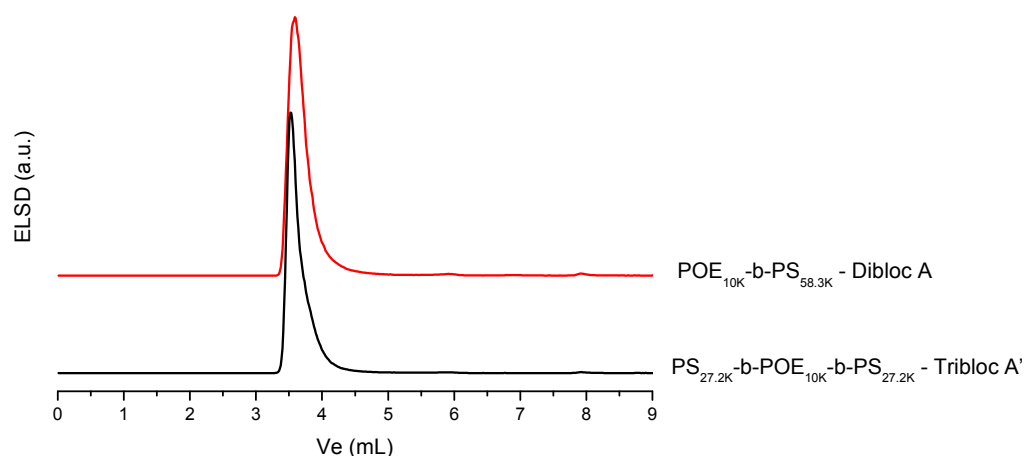


Figure 25 : Comparaison des chromatogrammes de copolymères dibloc et tribloc de masses molaires de PS totales équivalentes aux conditions critiques du POE (méthode I).

Plusieurs études théoriques⁶⁸⁻⁷¹ ont récemment montré que dans le cas de copolymères à blocs contenant des blocs A et B, aux conditions critiques du bloc B, le coefficient de distribution K_d du tribloc $A\text{-}b\text{-B}\text{-}b\text{-}A$ est inférieur aux K_d du dibloc $A\text{-}b\text{-}B$, du tribloc $B\text{-}b\text{-}A\text{-}b\text{-}B$ et de l'homopolymère A. Cependant, ces différences de K_d tendent à disparaître quand la taille du bloc visible A

augmente et quand la taille des pores est petite par rapport à celle des macromolécules.

Les copolymères dibloc et tribloc comparés sur la figure 25 ont des masses molaires de PS totales (respectivement 58,3 et 54,4 kg.mol⁻¹) bien supérieures à celle du bloc POE (10 kg.mol⁻¹). Ainsi, la différence d'architecture ne permet pas de séparer ces deux copolymères à blocs.

Concernant les autres copolymères à blocs étudiés, nous avons établi les courbes de calibration $\text{Log } M = f(V_e)$ de la masse molaire de PS totale en fonction du volume d'éluion pour les diblocs comme pour les triblocs et nous comparons ces courbes à celle obtenue avec les PS étalons (cf. figure 26).

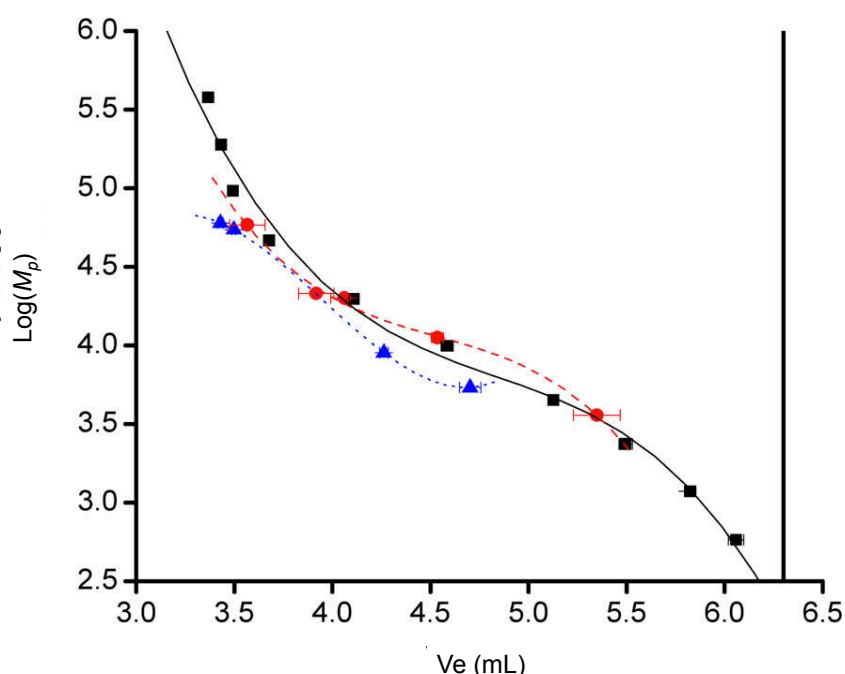


Figure 26 : Courbes de calibration $\text{Log } M_p = f(V_e)$ des PS étalons (— et ■), des copolymères diblocs POE-*b*-PS (- - - et ●) et des copolymères triblocs (. . . et ▲) aux conditions critiques du POE (méthode I). La ligne verticale à $V_e = 6,3$ mL indique le volume total de phase mobile dans la colonne V_m . Les barres d'erreur ont été déterminées à partir du calcul de l'écart-type σ sur cinq injections et l'erreur est considérée comme égale à $\pm 2\sigma$.

Il apparaît alors que :

- la courbe de calibration établie à partir des étalons PS est au dessus de la courbe de calibration établie à partir des masses molaires de PS totales des triblocs déterminées par RMN ^1H . Ainsi, les masses molaires de PS totales des triblocs seront légèrement surestimées si elles sont déterminées avec la courbe de calibration des étalons PS.
- la courbe de calibration établie à partir des étalons PS est légèrement dessous la courbe de calibration établie à partir des masses molaires de PS totales des diblocs déterminées par RMN ^1H . Ainsi, les masses molaires de PS totales des diblocs seront légèrement sous-estimées si elles sont déterminées avec la courbe de calibration des étalons PS.

Cependant, la taille des pores de la phase stationnaire étant étroite, les différences entre ces trois courbes de calibration sont très faibles. Par conséquent, la courbe de calibration établie à partir des étalons de PS pourra être utilisée pour la détermination des masses molaires de PS totales dans les copolymères à blocs. En revanche, il n'est pas possible de séparer les copolymères à blocs en fonction de leur architecture dans ces conditions chromatographiques.

3.5. Conclusion

Des conditions critiques du POE permettant une séparation en fonction de la polarité des groupements terminaux ont été déterminées et sont valides pour des masses molaires inférieures à $12 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dans ces conditions chromatographiques, nous avons pu mettre en évidence le caractère incomplet de l'addition radicalaire 1,2-intermoléculaire intervenant

dans la synthèse des POE macro-amorceurs. En effet, une petite quantité de POE–Acrylate ne réagit pas avec la MAMASG1 et est présente dans le mélange complexe de polymères obtenu après la polymérisation du styrène.

De plus, nous avons montré que la différence d'architecture entre les homopolymères de PS étalons, les copolymères diblocs et les copolymères triblocs n'influencent pas la séparation de manière significative. Ainsi, une courbe de calibration établie à partir d'étalons de PS peut être utilisée pour la détermination des masses molaires de PS totales dans les diblocs ou les triblocs.

Cependant, l'étroite gamme de masses molaires valide pour ces conditions critiques constitue un inconvénient majeur lors de l'analyse des copolymères à blocs à base de POE et de PS synthétisés au sein du laboratoire CROPS, en vue d'une application dans les batteries au lithium.

Toujours dans le but de caractériser précisément ces matériaux, nous avons développé ou appliqué d'autres méthodes et techniques de chromatographie liquide des polymères.

4. Caractérisation de copolymères à blocs à base de POE et de PS pour les batteries polymère-lithium par des techniques de chromatographie liquide des polymères

Ce paragraphe est basé sur les travaux publiés dans la référence 101. Les conditions expérimentales de chaque technique chromatographique sont décrites dans le paragraphe 2.2 de ce chapitre.

4.1. Généralités

Une des thématiques de recherche du laboratoire CROPS porte sur la synthèse d'électrolytes solides pour une application dans les batteries polymère-lithium. Les thèses de Michaël Robinet¹¹⁴ et David Glé¹¹⁵, réalisées au sein du CROPS, ont montré que les copolymères à blocs contenant un bloc POE de 35 kg.mol^{-1} présente une meilleure tenue mécanique et que le pourcentage de POE dans le copolymère à blocs doit être d'environ 60%.

De tels copolymères à blocs sont depuis synthétisés au laboratoire afin d'étudier leurs propriétés physico-chimiques et de correspondre au cahier des charges imposé par l'utilisation dans les batteries polymère-lithium.

Ces propriétés physico-chimiques étant directement liées à la masse molaire, à la composition chimique et à l'architecture de ces matériaux, il est

101. Rollet, M., B. Pelletier, A. Altounian, D. Berek, S. Maria, E. Beaudoin and D. Gigmes. *Anal. Chem.*, **2014**, *86*, 2694.

114. Robinet, M., Thèse, Université de Provence, 2010.

115. Glé, D., Thèse, Université d'Aix-Marseille, 2012.

nécessaire de les caractériser précisément afin d'établir des relations structures-performances pertinentes.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons choisi comme modèle d'étude un copolymère à blocs synthétisé au laboratoire en vue d'une application en tant qu'électrolyte dans les batteries polymère–lithium, le tribloc modèle PS_{23K}-*b*-POE_{35K}-*b*-PS_{23K} composé, d'après les analyses en RMN ¹H, de 43,5 % massique de POE et 56,5 % massique de PS.

La distribution massique et une masse molaire globale de cet échantillon, ont d'abord été obtenues par SEC, technique la plus accessible et la plus répandue dans les laboratoires. Le copolymère à blocs a ensuite été analysé en LC CC et en LC LCD, qui, comme nous l'avons décrit précédemment, sont probablement les techniques chromatographiques les plus efficaces pour la caractérisation des copolymères à blocs.

Enfin, une comparaison des résultats ainsi obtenus sera ensuite présentée et discutée.

4.2. Analyse du copolymère tribloc modèle en SEC

Les résultats obtenus lors de l'analyse en SEC du copolymère tribloc modèle PS_{23K}-*b*-POE_{35K}-*b*-PS_{23K} sont donnés dans le tableau 3 et la figure 27.

Tableau 3 : Masse molaire moyenne en nombre globale M_n en équivalent PS et dispersité D déterminées par SEC pour le copolymère tribloc modèle PS_{23K}-*b*-POE_{35K}-*b*-PS_{23K}.

Echantillon	M_n en kg.mol ⁻¹	D
PS _{23K} - <i>b</i> -POE _{35K} - <i>b</i> -PS _{23K}	80,5	1,20

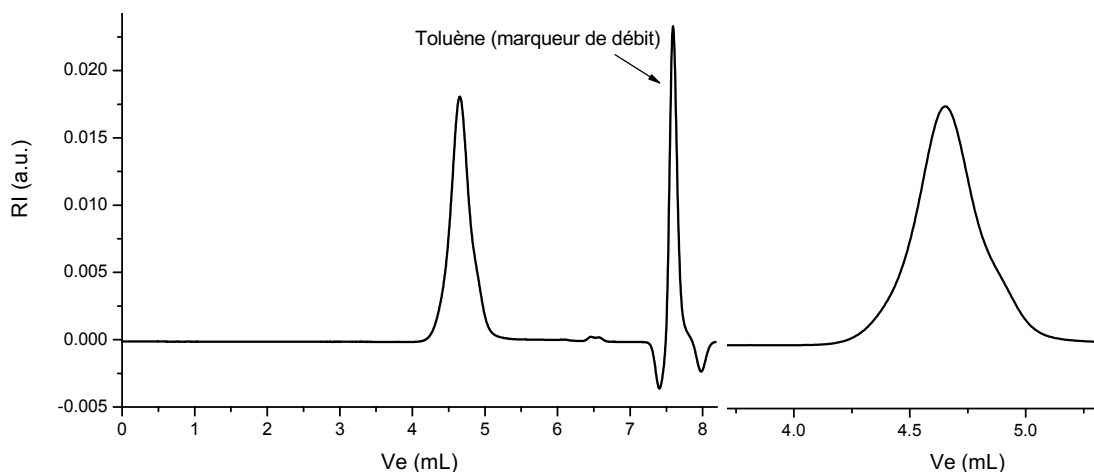


Figure 27 : Chromatogramme du copolymère tribloc PS_{23K} - b - POE_{35K} - b - PS_{23K} obtenu en SEC.

Comme nous nous y attendions, la résolution des analyses SEC est trop faible pour séparer le copolymère à blocs de ses homopolymères parents éventuellement présents dans l'échantillon. Le profil SEC ne présente qu'un seul pic pour ce copolymère tribloc. Néanmoins, on observe une montée de pic qui traîne un peu et un épaulement aux forts volumes d'élution qui pourrait indiquer la présence d'homopolymères parents POE et/ou PS.

Ainsi, les analyses SEC ne sont pas suffisamment résolutive pour permettre de conclure quant à la présence d'homopolymères parents dans les échantillons de copolymères à blocs.

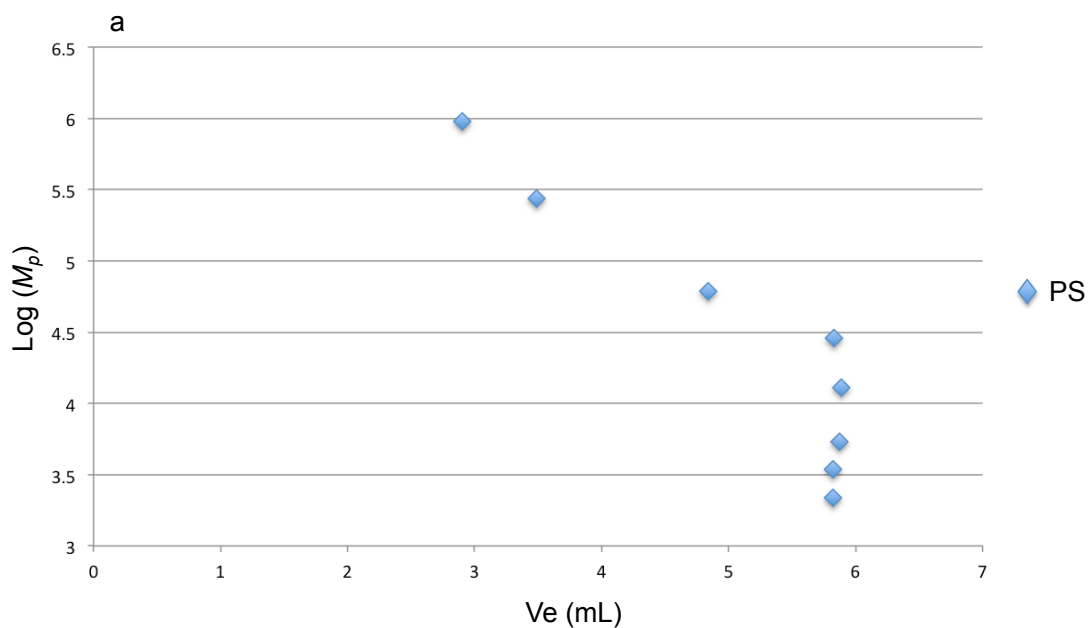
Nous étudierons alors une technique qui a fait ses preuves dans le passé, la LC CC.

4.3. Analyse du copolymère tribloc modèle en LC CC

Afin de déterminer la présence d'homopolymères de PS et de POE, nous appliquerons respectivement la LC CC du PS et la LC CC du POE (méthode II).

4.3.1. Analyse du copolymère tribloc modèle en LC CC du PS

La courbe $\text{Log } M_p = f(V_e)$ obtenue pour les homopolymères de PS étalons et les chromatogrammes résultants des analyses en LC CC du PS pour les PS étalons 2,17 et 28 kg.mol⁻¹ ainsi que pour le copolymère tribloc PS_{23K}-*b*-POE_{35K}-*b*-PS_{23K} sont présentés sur les figures 28-a et b, respectivement.



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



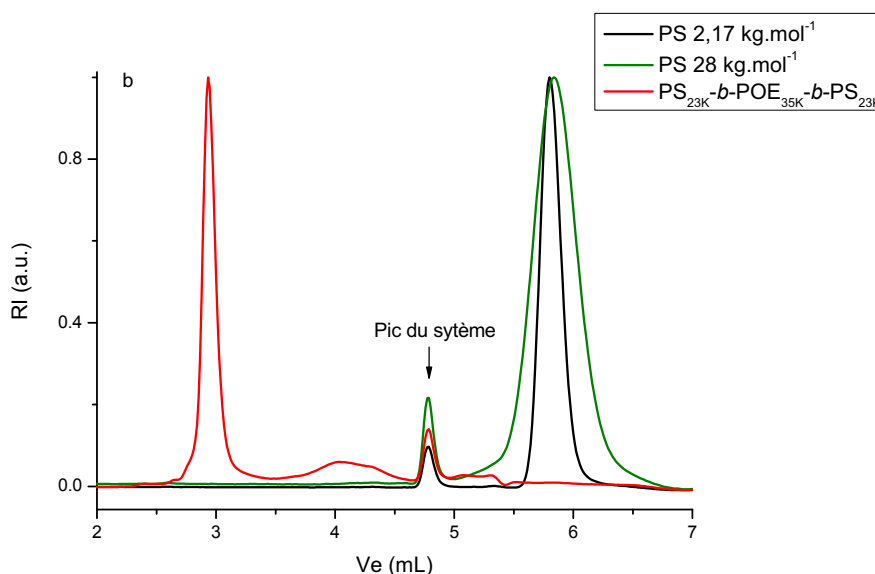


Figure 28 : Courbe $\text{Log } M_p = f(V_e)$ des PS étalons (a) et chromatogrammes obtenus en LC CC du PS pour les PS étalons 2,17 et 28 kg.mol^{-1} et le copolymère tribloc $\text{PS}_{23\text{K}}\text{-}b\text{-POE}_{35\text{K}}\text{-}b\text{-PS}_{23\text{K}}$ (b).

La courbe $\text{Log } M_p = f(V_e)$ montre clairement que la gamme de masses molaires applicable dans les conditions chromatographiques des analyses en LC CC du PS est comprise entre 2,17 et 28 kg.mol^{-1} . Les PS de masses molaires supérieures à 28 kg.mol^{-1} sont élués en SEC assistée par le partage enthalpique, SEC EPA. En effet, la phase stationnaire utilisée dans ces conditions est une phase inverse, greffée par des groupements C18. La phase mobile est du DMF pur à la température de 80°C. La séparation est basée sur la solubilité des PS dans les chaînes greffées solvatées de la phase stationnaire et la phase mobile. Si la solubilité des PS est plus grande dans les chaînes C18 solvatées que dans la phase mobile, les PS se solubiliseront préférentiellement dans la phase stationnaire et seront retenus. Au contraire, si la solubilité des PS est meilleure dans la phase mobile que dans la phase stationnaire, les PS se solubiliseront plus facilement dans la phase mobile, seront élués et leur volume d'élution diminuera avec la masse

molaire. Plus les macromolécules seront grandes par rapport à la taille des pores, plus leur volume d'élution sera faible¹¹⁶. Dans le cas présent, les interactions enthalpiques et la perte entropique se compensent pour des PS de masses molaires comprises entre 2,17 et 28 kg.mol⁻¹, qui sont alors élués aux conditions critiques. Les PS ayant des masses molaires supérieures à 28 kg.mol⁻¹ sont plus solubles dans la phase mobile que dans la phase stationnaire et sont donc soumis à des interactions enthalpiques plus faibles que les PS dont la masse molaire est inférieure à 28 kg.mol⁻¹; ainsi leur volume d'élution diminue avec la masse molaire.

Sur les chromatogrammes des étalons de PS et du copolymère à blocs obtenus aux conditions critiques du PS (cf. figure 28-b), nous notons la présence d'un pic de système probablement dû à une impureté dans le DMF. Sur le chromatogramme du copolymère tribloc PS_{23K}-*b*-POE_{35K}-*b*-PS_{23K}, le pic élué à $V_e = 3$ mL est attribué au copolymère. Aucun pic n'est présent au volume d'élution proche de 6 mL qui correspond au volume d'élution des étalons de PS aux conditions critiques. Néanmoins, on remarque la présence d'un pic large entre 3,5 et 4,5 mL qui pourrait correspondre à du PS de haute masse molaire auto-amorcé thermiquement lors de la synthèse du copolymère à blocs¹¹⁷.

La présence d'homopolymère de POE ne peut être détectée dans ces conditions. Il est donc nécessaire d'utiliser un second système aux conditions critiques du POE.

116. Berek, D., *Macromol. Symp.*, 2004, 216, 145.

117. Perrin, L., T. Phan, S. Querelle, A. Deratani and D. Bertin, *Macromolecules*, 2008, 41, 6942.

4.3.2. Analyses du copolymère tribloc modèle en LC CC du POE

Les conditions critiques développées précédemment pour l'analyse des POE fonctionnels et des copolymères à blocs à base de POE et de PS (méthode I) ne sont valides que pour des POE de masses molaires inférieures à 12 kg.mol^{-1} . Or le copolymère tribloc modèle $\text{PS}_{23\text{K}}\text{-}b\text{-POE}_{35\text{K}}\text{-}b\text{-PS}_{23\text{K}}$ étudié possède un bloc POE de 35 kg.mol^{-1} . Il nous faut donc utiliser d'autres conditions chromatographiques pour l'analyse de ce copolymère aux conditions critiques du POE. De plus, la taille des blocs de PS est telle que nous devons utiliser une phase mobile ne contenant pas d'eau pour éviter la précipitation de ce copolymère. A notre connaissance, les seules conditions chromatographiques permettant l'élution de POE de hautes masses molaires aux conditions critiques et mettant en œuvre une phase mobile totalement organique ont été reportées par Malik et son équipe⁶⁶. En effet, la phase mobile utilisée est un mélange de DMF (désorli) 4% et de THF (adsorli) 96% (% volumique) et la phase stationnaire est une phase normale Nucléosil 300 Å – 5 μm (Macherey-Nagel). Dans ces conditions, Malik et *al.* ont montré que les POE, dont les masses molaires sont comprises entre 0,20 et 100 kg.mol^{-1} , sont élués aux conditions critiques tandis que les PS sont élués en SEC. Cependant, le taux de recouvrement des POE diminue dramatiquement avec la masse molaire.

Nous avons appliqué ces conditions expérimentales au sein du laboratoire CROPS, et nous avons atteint les conditions critiques du POE pour des masses molaires comprises entre 4,60 et 114 kg.mol^{-1} avec une phase stationnaire Nucléosil 300 Å – 7 μm (Macherey-Nagel) et une phase mobile composée de DMF 4% et de THF 96% (% volumique). Ces résultats ont montré que la reproductibilité de cette méthode chromatographique est bonne. Par ailleurs, nous avons constaté que le taux de recouvrement était

très faible pour les masses molaires les plus élevées. Après une vingtaine d'analyses dans ces conditions, la quantité de macromolécules retenues est telle que nous avons observé une diminution d'un facteur 2 de l'efficacité de la colonne entraînant une variation des conditions critiques. Le nettoyage de cette colonne par une grande quantité d'un fort désorbi, le DMF pur, n'a pas permis de retrouver l'efficacité initiale de la colonne. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1 de ce manuscrit, la diminution du taux de recouvrement avec la masse molaire est due à une taille des pores trop petite par rapport à celle des macromolécules, qui pousse ces dernières à adopter une conformation punaise ou fleur pouvant entraîner leur adsorption définitive sur la phase stationnaire. Pour éviter ce phénomène, nous avons utilisé une colonne présentant une taille de pores de 1000 Å. Les conditions critiques ont alors été atteintes pour une composition de phase mobile DMF 8% et de THF 92% (% volumique). Avec une telle colonne, nous n'avons pas observé de problème au niveau du taux de recouvrement ni au niveau de l'efficacité de la colonne. Par contre, cette taille de pores élevée ne permet pas d'atteindre une bonne résolution pour l'élution des PS en SEC et les PS de masses molaires inférieures à $62,30 \text{ kg.mol}^{-1}$ ne sont pas séparées des POE aux conditions critiques ($V_e = 3,3 \text{ mL}$) avec un retour à la ligne de base. Dans le but d'augmenter le volume d'élution des POE et d'améliorer cette résolution, nous avons ajouté une deuxième colonne en série, présentant une taille de pore de 4000 Å. Avec une phase stationnaire constituée de deux colonnes 4000 + 1000 Å, la composition de la phase mobile permettant d'atteindre les conditions critiques du POE est de DMF 10% et de THF 90% (% volumique). Ces conditions chromatographiques correspondent à la méthode II que nous avons décrite dans le paragraphe 2.2.2.b.

Dans ces conditions, la résolution est légèrement améliorée, les PS de masses molaires supérieures à 13 kg.mol^{-1} peuvent être totalement séparés

des POE élués aux conditions critiques à $V_e = 6,4$ mL (avec un retour à la ligne de base).

Les chromatogrammes obtenus pour les étalons POE et le copolymère tribloc $PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K}$ aux conditions critiques du POE sont présentés figure 29.

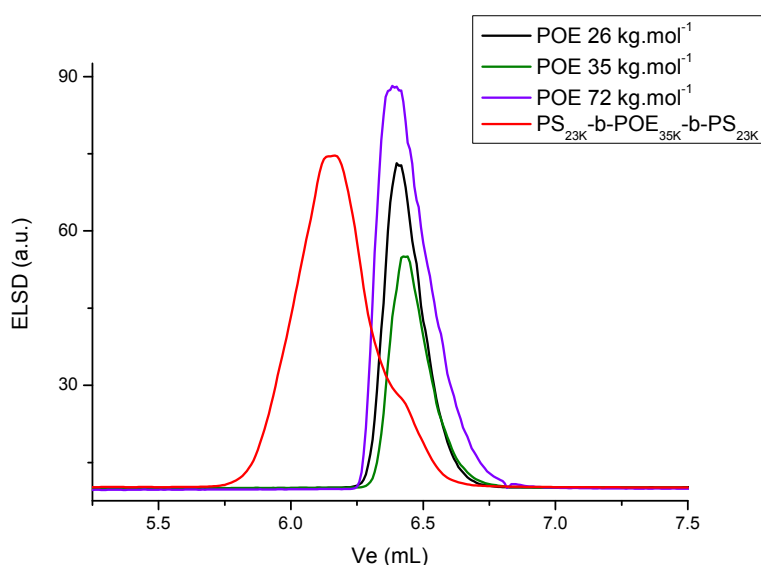


Figure 29 : Chromatogrammes des étalons POE 26, 35 et 72 $kg.mol^{-1}$ et du copolymère tribloc $PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K}$ obtenus aux conditions critiques du POE (méthode II).

Les étalons POE sont élués indépendamment de leur masse molaire pour un volume d'élution $V_e = 6,4$ mL. Le pic, dont le sommet a un volume d'élution $V_e = 6,1$ mL, est attribué au copolymère tribloc $PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K}$. Ce pic présente un épaulement à 6,4 mL qui pourrait correspondre à du POE résiduel. Cependant, le manque de résolution de cette technique ne permet pas de conclure avec certitude à ce sujet.

Il apparaît que la sélectivité de la séparation en LC CC est trop faible pour pouvoir séparer le copolymère à blocs de ses homopolymères parents. De plus, deux systèmes différents sont nécessaires pour essayer d'atteindre cette séparation.

Nous avons alors souhaité appliquer la LC LCD qui permettrait d'obtenir une séparation du copolymère à blocs de ses deux homopolymères parents en une seule analyse, avec une bonne résolution et une bonne sensibilité.

4.4. Analyse du copolymère tribloc modèle en LC LCD

4.4.1. Généralités

La séparation de copolymères diblocs POE-*b*-PS de leurs homopolymères parents POE et PS en LC LCD a déjà été décrite par Berek⁹⁰. La phase stationnaire utilisée est une phase normale 60 Å – 10 µm (300 mm x 7,5 mm), remplie par ses soins. La phase mobile est un mélange DMF (désorli) 20% / Toluène (adsorli) 80% (% massique). Dans ces conditions, il a été mis en évidence que la barrière 2 devait contenir entre 14 et 18 % de DMF, et que la robustesse de la méthode était limitée. Il est apparu que lorsqu'on utilise un désorli fort, comme le DMF, dans la phase mobile et dans les barrières, la robustesse de la méthode est meilleure si l'adsorli est très efficace.

Aucune condition chromatographique n'a été décrite pour la séparation de copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS de ses homopolymères parents POE et PS en LC LCD. Pour développer cette méthode chromatographique, nous avons utilisé une phase normale 60 Å – 10 µm (300 mm x 7,5 mm), conditionnée par le Professeur Berek. Le DMF étant un bon désorli du PS et du POE lors de l'utilisation d'une telle phase stationnaire, nous avons décidé

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



de le maintenir en tant que désorli dans cette nouvelle méthode chromatographique. Le désir d'obtenir une méthode robuste, la présence du deuxième bloc PS dans le tribloc et l'éventuelle possibilité de pouvoir séparer un copolymère dibloc d'un copolymère tribloc en LC LCD nous a poussés à choisir un adsorli plus efficace que le toluène. La force éluante du toluène sur une phase polaire est $\varepsilon^{\circ} = 0,29$. La force éluante du 1-chlorobutane (CLB) sur cette même phase est $\varepsilon^{\circ} = 0,26$. Le CLB s'avère être un bon solvant du PS et il provoque son adsorption sur une phase stationnaire normale. Nous avons alors sélectionné le CLB en tant qu'adsorli dans la phase mobile et les barrières pour cette méthode LC LCD.

L'ensemble des conditions expérimentales développées pour cette méthode est décrit dans le paragraphe 2.2.3 de ce chapitre.

4.4.2. Développement de la méthode chromatographique

a. Composition de la phase mobile

Dans un premier temps, nous avons recherché une composition de la phase mobile qui soit à la fois un bon solvant et un désorli pour les étalons de PS et de POE analysés. Ainsi, la composition de la phase mobile a été établie à 30% de DMF et 70% de CLB (% massique).

Les courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ obtenues dans ces conditions chromatographiques sont présentées sur la figure 30.

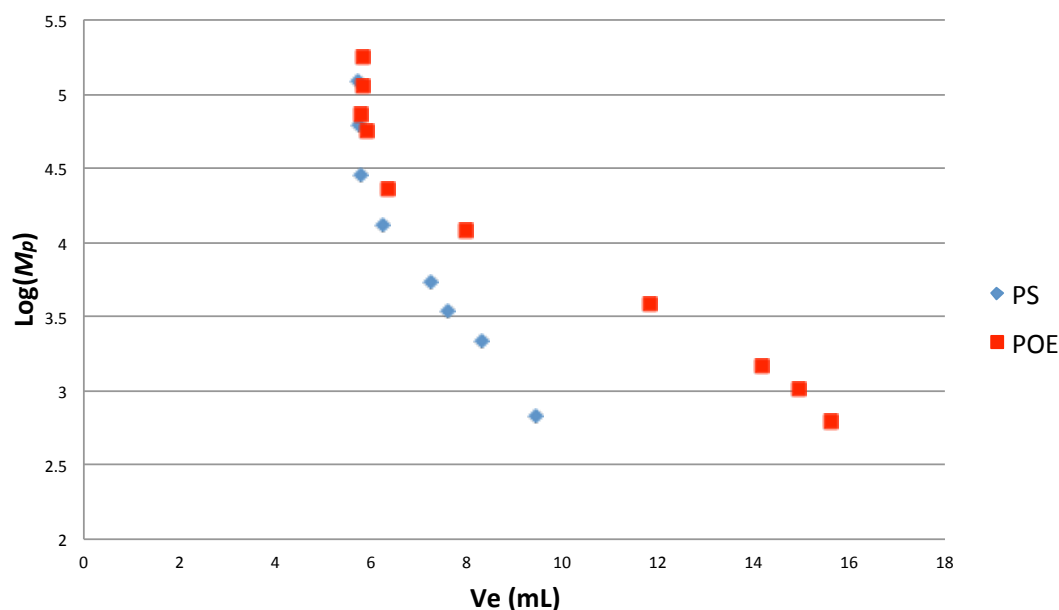


Figure 30 : Courbe $\text{Log } M_p = f(V_e)$ pour les étalons PS et POE obtenues en LC LCD.

Dans ces conditions, les PS sont éluées en SEC tandis que les POE sont élués en SEC ADA (cf. Chapitre 1/Paragraphe 3.3.1.b). Les petites masses molaires de POE sont éluées à un volume d'éluion supérieur à V_m , de l'ordre de 10 mL pour la colonne utilisée. La masse molaire exclue des pores est d'environ $28 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les PS et $50 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les POE.

L'étape suivante a été la recherche de la composition des barrières, ainsi que des délais d'injection entre la barrière 1 (B1), la barrière 2 (B2) et l'échantillon.

b. Composition des barrières

Notre système chromatographique étant proche de celui utilisé par Berek lors de la séparation de copolymères à blocs PMMA-*b*-PS de leurs homopolymères parents PMMA et PS⁸⁷, nous avons décidé d'appliquer les mêmes délais d'injection, à savoir 0-3-5'. Ainsi, B1 est injectée au temps $t = 0$

minute, B2 est injectée 3 minutes après B1 et l'échantillon est injecté 2 minutes après B2, démarrant alors l'enregistrement du chromatogramme.

B2 doit séparer le copolymère à blocs de son homopolymère parent POE, en retenant le POE mais sans affecter l'élution du copolymère à blocs. Nous avons donc cherché la composition de B2 qui permette la rétention du POE 35 kg.mol^{-1} , mais qui ne retienne pas le copolymère tribloc $\text{PS}_{23\text{K}}\text{-}b\text{-POE}_{35\text{K}}\text{-}b\text{-PS}_{23\text{K}}$. Ainsi, B2 est composée de 24% DMF et 76% CLB (% massique).

B1 doit séparer le copolymère à blocs de son homopolymère parent PS, en ralentissant l'élution du copolymère à blocs mais en ne modifiant pas l'élution du PS. La composition de B1 permettant d'atteindre cette séparation est de 5% DMF et 95% CLB (% massique). Cette barrière retient le copolymère tribloc $\text{PS}_{23\text{K}}\text{-}b\text{-POE}_{35\text{K}}\text{-}b\text{-PS}_{23\text{K}}$ sans affecter l'élution des étalons PS.

Dans ces conditions chromatographiques, en utilisant les deux barrières et les délais d'injection définis, nous avons analysé le copolymère tribloc $\text{PS}_{23\text{K}}\text{-}b\text{-POE}_{35\text{K}}\text{-}b\text{-PS}_{23\text{K}}$.

c. Résultats et validation de la méthode

La figure 31 présente les résultats obtenus pour les analyses en LC LCD du POE étalon 35 kg.mol^{-1} , du PS étalon $28,77 \text{ kg.mol}^{-1}$ et du copolymère tribloc $\text{PS}_{23\text{K}}\text{-}b\text{-POE}_{35\text{K}}\text{-}b\text{-PS}_{23\text{K}}$.

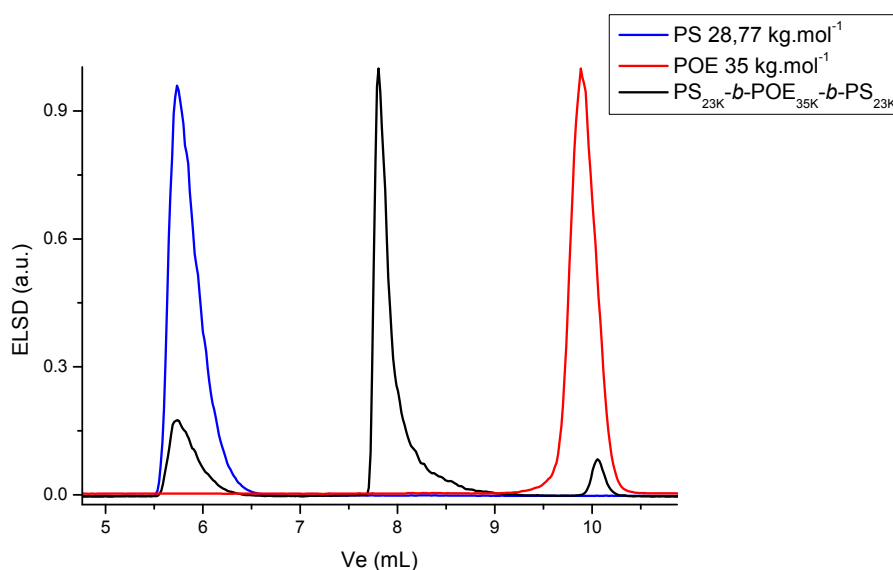


Figure 31 : Chromatogrammes du POE étalon 35 kg.mol⁻¹, du PS étalon 28,77 kg.mol⁻¹ et du copolymère tribloc PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K} obtenus en LC LCD.

Le POE étalon 35 kg.mol⁻¹, le PS étalon 28,77 kg.mol⁻¹ et le copolymère tribloc PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K} sont séparés avec un retour à la ligne de base entre chaque pic et élué à des volumes V_e = 10 mL, V_e = 5,9 mL et V_e = 7,7 mL, respectivement.

On constate que l'échantillon de copolymère tribloc PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K} contient une quantité non négligeable de chacun de ses homopolymères parents POE et PS.

Le PS 28,77 kg.mol⁻¹, exclu des pores de la phase stationnaire, élué à un volume d'élution égal au volume interstitiel, V_e = 5,8 mL. L'homopolymère parent PS présent dans le copolymère tribloc PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K} est élué en SEC, au même volume d'élution que les macromolécules exclues. Il n'est donc pas possible de déterminer la masse molaire de cet homopolymère de PS mais on peut tout de même en déduire que sa masse molaire est supérieure ou égale à 28 kg.mol⁻¹, confirmant ainsi qu'il s'agit de PS auto-

amorcé thermiquement lors de la synthèse du copolymère tribloc, comme l'avait déjà suggéré les analyses en LC CC PS.

Les POE sont retenus par B2 et sont élués indépendamment de leur masse molaire pour un volume d'éluion $V_e = 10$ mL. Ainsi, la masse molaire du POE résiduel contenu dans l'échantillon de copolymère tribloc $PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K}$ ne peut être déterminée. Néanmoins, le copolymère à blocs ayant été synthétisé à partir d'un POE commercial 35 kg.mol^{-1} de faible dispersité, il est fort probable que ce POE résiduel ait également une masse molaire de 35 kg.mol^{-1} . Il est intéressant de noter que, de part leur éluion en SEC ADA, les POE de masses molaires inférieures à 10 kg.mol^{-1} ont un volume d'éluion supérieur à 10 mL. Elles éluent ainsi trop lentement pour rattraper B2 et s'y accumuler, mais seront tout de même séparés du copolymère à blocs.

Ces résultats sont très satisfaisants et cette méthode de LC LCD nous a permis d'atteindre une qualité de séparation et une sensibilité nettement supérieures à celles obtenues avec la SEC ou les différentes méthodes de LC CC. Néanmoins, nous avons tout de même souhaité vérifier l'efficacité de cette séparation en nous assurant que les pics correspondants au PS et au POE ne contiennent pas de copolymère tribloc $PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K}$.

Dans ce but, nous avons réalisé 40 fois l'analyse du copolymère tribloc $PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K}$ en LC LCD et nous avons recueilli les fractions PS entre 5,5 et 7,0 mL et les fractions POE entre 9,4 et 10,5 mL. Les solutions ainsi récoltées sont ensuite séchées à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide. Les résidus solides sont alors solubilisés dans 700 μL de CDCl_3 et analysés en RMN ^1H .

Les résultats obtenus lors de ces analyses en RMN ^1H sont présentés sur la figure 32 pour le blanc, sur la figure 33 pour les fractions PS et le copolymère tribloc $PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K}$ et sur la figure 34 pour les fractions POE.

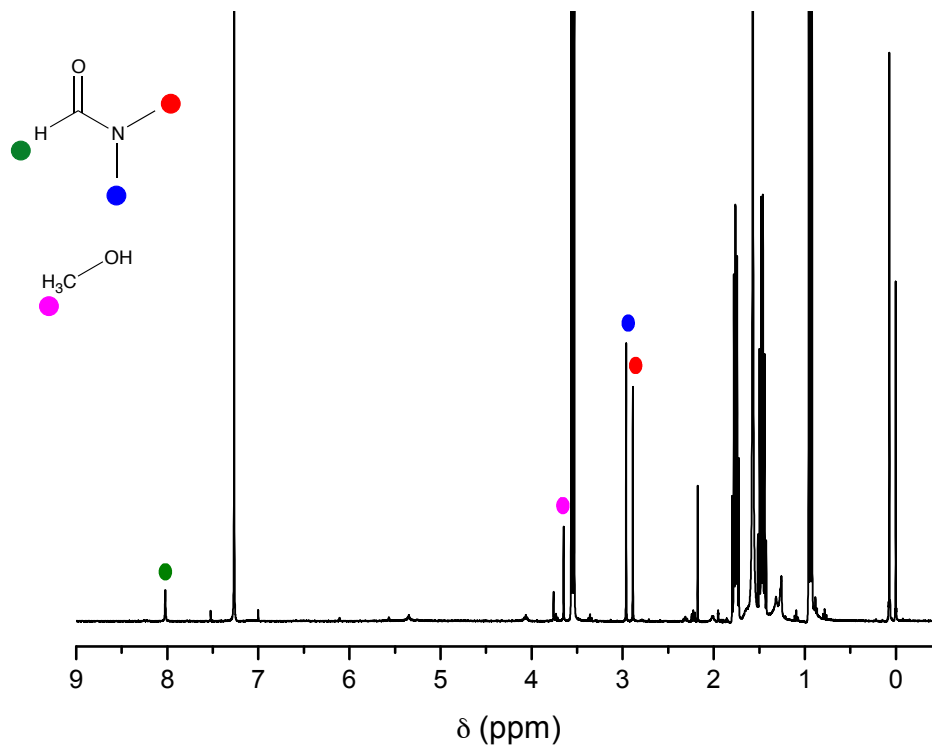


Figure 32 : Spectre RMN ¹H d'un blanc.

Sur le spectre RMN ¹H d'un blanc, on observe la présence de DMF résiduel (singulet à $\delta = 8$ ppm et doublet à $\delta = 2,9$ ppm). On retrouve également la présence de méthanol (singulet à $\delta = 3,65$ ppm) contenu dans le DMF selon le fournisseur (100 ppm par litre).

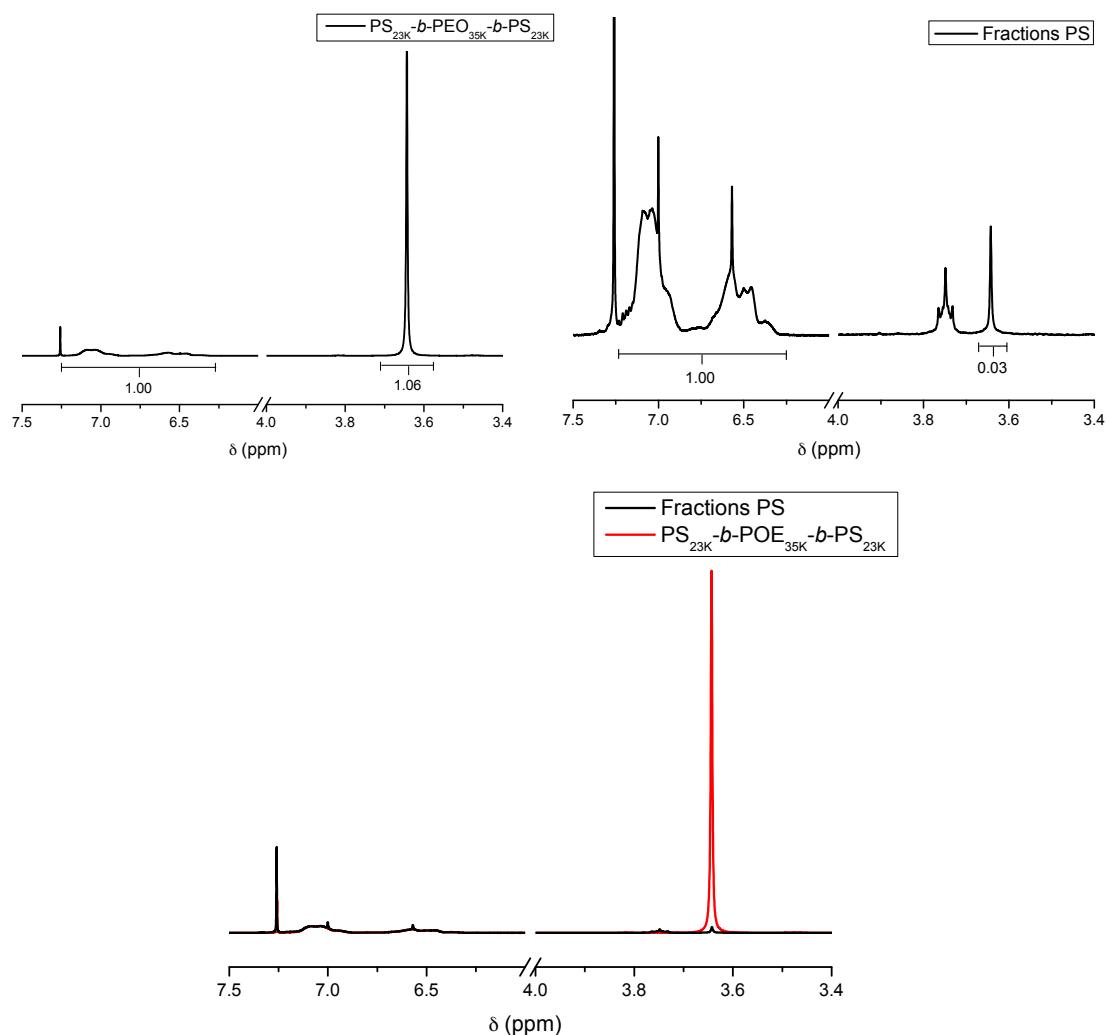


Figure 33 : Spectres RMN ^1H de l'échantillon de copolymère tribloc $\text{PS}_{23\text{K}}-b\text{-POE}_{35\text{K}}-b\text{-PS}_{23\text{K}}$ et des fractions PS cumulées.

Le spectre RMN ^1H de l'échantillon de copolymère tribloc $\text{PS}_{23\text{K}}-b\text{-POE}_{35\text{K}}-b\text{-PS}_{23\text{K}}$ (figure 33) montre un massif de pics de déplacement chimique δ compris entre 6,5 et 7,2 ppm correspondant aux protons phényles du bloc PS et un singulet à $\delta = 3,65$ ppm correspondant aux protons éthylènes du bloc POE. Lorsque l'intégration des protons phényles du bloc PS est attribuée à 1,00 ^1H , l'intégration calculée pour les protons éthylènes du bloc POE est égale à 1,06 ^1H . Le spectre RMN ^1H des fractions PS cumulées

(figure 33) montre également un massif de pics entre $\delta = 6,5$ ppm et $\delta = 7,2$ ppm, correspondant toujours aux protons aromatiques du PS, et un petit singulet à $\delta = 3,65$ ppm. Dans ce cas, lorsque l'intégration des protons phéniliques du PS est attribuée à $1,00$ ^1H , la valeur de l'intégration obtenue pour le singulet à $\delta = 3,65$ ppm est égale à $0,03$ ^1H .

Etant donné que le méthanol et le POE donne un singulet à la même position, il est difficile de conclure quant à la présence de POE résiduel dans les fractions PS ou la présence de traces de méthanol comme on en observe dans le blanc. Cependant, d'après la différence des valeurs d'intégration pour le singulet à $\delta = 3,65$ ppm entre le spectre RMN ^1H de l'échantillon de copolymère tribloc et celui des fractions PS cumulées, nous pouvons raisonnablement conclure que la quantité de copolymère à blocs présent dans les fractions PS cumulées est négligeable voire inexistante.

Par conséquent, B1 est une barrière efficace.

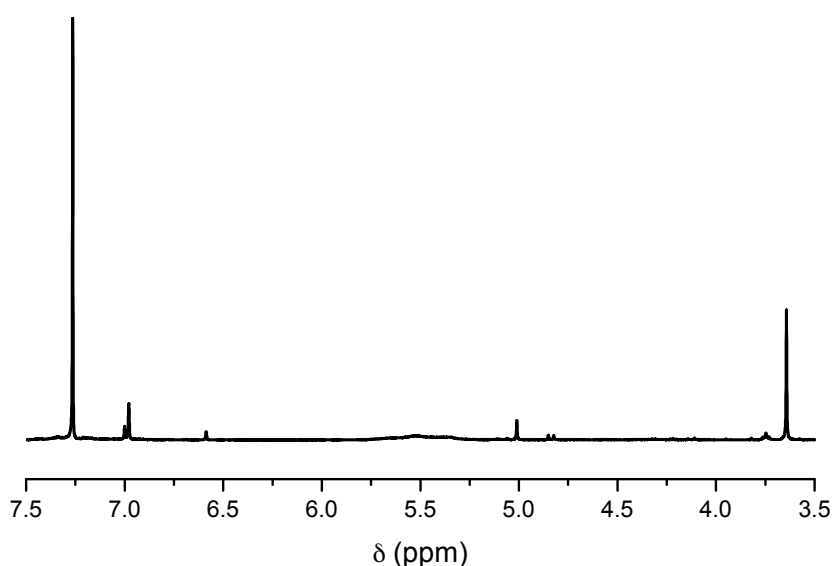


Figure 34 : Spectre RMN ^1H des fractions POE cumulées.

Le spectre RMN ^1H des fractions POE cumulées (figure 34) montre un singulet à $\delta = 3,65$ ppm. L'intensité de ce singulet est bien supérieure à celle du singulet à $\delta = 3,65$ ppm présent dans le spectre RMN ^1H de l'échantillon blanc, ce qui indique la présence de protons éthylènes du POE. Aucun massif de pics n'est détecté pour un déplacement chimique δ compris entre 6,5 et 7,2 ppm, qui correspondrait aux protons phéniliques du bloc PS, dans les fractions POE cumulées. B2 est par conséquent également une barrière efficace.

La méthode LC LCD ainsi développée est validée et permet d'atteindre la séparation totale du copolymère tribloc $\text{PS}_{23\text{K}}-b\text{-POE}_{35\text{K}}-b\text{-PS}_{23\text{K}}$ de ses homopolymères parents POE et PS.

4.5. Comparaison des techniques de chromatographie liquide des polymères pour la caractérisation du copolymère tribloc modèle

Nous avons démontré que la SEC n'était pas appropriée pour mettre en évidence la présence d'homopolymères parents résiduels dans l'échantillon de copolymère tribloc $\text{PS}_{23\text{K}}-b\text{-POE}_{35\text{K}}-b\text{-PS}_{23\text{K}}$.

Au cours d'une analyse, la LC CC ne peut séparer qu'un seul homopolymère parent du copolymère tribloc $\text{PS}_{23\text{K}}-b\text{-POE}_{35\text{K}}-b\text{-PS}_{23\text{K}}$ tandis que le second homopolymère parent est élué avec le copolymère tribloc.

La LC LCD s'avère être très efficace pour la séparation d'un copolymère tribloc (ou dibloc) de ses homopolymères parents en une seule analyse. De plus, cette technique chromatographique montre une sensibilité et une résolution particulièrement élevées en comparaison des techniques de LC CC et SEC. L'efficacité de cette technique a été confirmée par des prélèvements

et des analyses en RMN ^1H . Il serait toutefois intéressant de vérifier que la fraction du copolymère à blocs ne contient pas d'homopolymères PS et/ou POE.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence une limite de cette méthode concernant les faibles masses molaires de POE. En effet, à cause de leur élution en SEC ADA, ces petites masses molaires sont trop lentes pour atteindre B2 et s'y accumuler. Elles seront cependant tout de même bien séparées du copolymère à blocs.

5. Conclusion

Nous avons développé une méthode de LC CC du POE permettant la séparation des POE fonctionnels en fonction de la polarité de leurs groupements terminaux (méthode I). Grâce à cette méthode chromatographique, nous avons mis en évidence que l'étape d'addition radicalaire 1,2-intermoléculaire lors de la synthèse du POE macro-amorceur est incomplète conduisant à la présence de POE–Acrylate résiduel dans le milieu réactionnel. Ce POE–Acrylate, ne pouvant pas amorcer la polymérisation du styrène, se retrouve dans l'échantillon de copolymère à blocs.

Malheureusement, cette méthode de LC CC n'est valide que pour des POE de masses molaires inférieures à 12 kg.mol^{-1} . De plus, le copolymère à blocs est coélué avec son homopolymère parent PS éventuellement présent dans ce mélange complexe de polymères.

Nous avons alors appliqué d'autres techniques de chromatographie liquide des polymères afin de caractériser au mieux un copolymère tribloc modèle

PS_{23K}-*b*-POE_{35K}-*b*-PS_{23K}, synthétisé au sein du laboratoire CROPS en vue d'une application en tant qu'électrolyte solide dans les batteries polymère-lithium.

Bien que la SEC soit une technique rapide, simple et peu onéreuse, sa faible résolution ne permet pas de séparer le copolymère à blocs de ses homopolymères parents.

La méthode de LC CC du PS a montré, en plus du pic attribué au copolymère à blocs, la présence d'un pic large pouvant correspondre à un homopolymère de PS auto-amorcé thermiquement lors de la synthèse et dont la masse molaire élevée serait supérieure à la limite haute de la gamme de masses molaires applicable pour cette méthode, à savoir 28 kg.mol⁻¹.

Nous avons ensuite appliqué une méthode de LC CC permettant l'analyse de POE de masses molaires comprises entre 0,20 et 100 kg.mol⁻¹ (méthode II). Dans ces conditions chromatographiques, nous avons observé un épaulement du pic du copolymère à blocs PS_{23K}-*b*-POE_{35K}-*b*-PS_{23K} vers le volume d'élution des POE aux conditions critiques. Cependant, le manque de résolution de cette technique n'a pas permis de séparer totalement le copolymère à blocs étudié de son homopolymère parent POE.

La technique de chromatographie liquide aux conditions critiques nécessite l'application de deux systèmes chromatographiques différents pour avoir des informations sur la présence des homopolymères parents de POE et de PS dans le copolymère tribloc PS_{23K}-*b*-POE_{35K}-*b*-PS_{23K}. De plus, la résolution de cette technique est trop faible pour caractériser précisément ce mélange complexe de polymères.

Une méthode de LC LCD a ensuite été développée afin de séparer le copolymère tribloc de ses deux homopolymères parents en une seule analyse. Dans ces conditions chromatographiques, le chromatogramme obtenu pour l'analyse du copolymère tribloc a montré trois pics séparés par un retour à la ligne de base pouvant être attribué à de l'homopolymère PS

auto-amorcé thermiquement lors de la synthèse, au copolymère tribloc et à de l'homopolymère POE résiduel, étant probablement du POE–Acrylate. Des prélèvements de ces différentes fractions et leur analyse en RMN ^1H ont permis de valider l'efficacité de cette séparation. La méthode LC LCD s'est avérée être particulièrement sélective, sensible et simple à mettre en œuvre. C'est une technique chromatographique permettant la caractérisation précise de mélanges complexes de polymères.

Cependant, nous avons mis en évidence une limite de cette méthode concernant les faibles masses molaires des homopolymères POE. En effet, ces faibles masses molaires éluent en SEC ADA et sont trop lentes pour pouvoir rattraper la barrière 2 et s'y accumuler. La séparation entre le copolymère à blocs et ces petits POE est toujours possible mais la détection de ces derniers est peu sensible.

Une telle limite de la LC LCD avait été évoquée auparavant mais ne concernait que des oligomères de très faibles masses molaires⁸⁷. Or, dans ces conditions chromatographiques, cette limite s'applique aux masses molaires inférieures à $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il nous a alors semblé important d'étudier plus en détail les limites possibles de cette méthode concernant les masses molaires des homopolymères POE et PS et d'optimiser les conditions chromatographiques. Cette étude est présentée dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



CHAPITRE 3 : DETERMINATION DE LA GAMME DE MASSES MOLAIRES APPLICABLE A LA METHODE DE LC LCD ET OPTIMISATION DES CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



CHAPITRE 3 : DETERMINATION DE LA GAMME DE MASSES MOLAIRES APPLICABLE A LA METHODE DE LC LCD ET OPTIMISATION DES CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION.....	164
2. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	165
3. DETERMINATION DES LIMITES DE LA METHODE LC LCD ENVERS LES MASSES MOLAIRES DES HOMOPOLYMERES POE ET PS.....	166
4. OPTIMISATION DE LA METHODE LC LCD	174
4.1. Concernant la limite des PS de faibles masses molaires.....	174
4.2. Concernant la limite des POE de faibles masses molaires.....	176
4.3. Concernant la limite des POE de fortes masses molaires	181
4.4. Application des conditions chromatographiques optimisées.....	186
4.5. Concernant le taux de recouvrement	189
5. CONCLUSION	192

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



1. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en évidence la puissance de la Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Désorption pour la caractérisation de mélanges complexes de polymères tels que les échantillons de copolymères à blocs.

Jusqu'à présent, la LC LCD est décrite comme une technique analytique ne présentant aucune limite concernant les masses molaires élevées^{86,93}. Des limites concernant les faibles masses molaires du polymère non retenues par les barrières et du polymère retenu par la barrière 2 ont déjà été évoquées^{87,90} :

- si le délai d'injection entre la barrière 1 et l'échantillon est trop grand, le polymère non retenu élué en SEC peut être co-élué avec B1 et le polymère qu'elle retient ;
- les oligomères de très faibles masses molaires du polymère retenu par la barrière 2 peuvent être trop lents pour rattraper B2. Ils ne s'accumulent donc pas sur cette barrière, et éluent alors en SEC avec une sensibilité de détection diminuée due à l'élargissement du pic.

Nous avons développé une méthode en LC LCD pour la caractérisation de copolymères à blocs à base de POE et de PS, synthétisés au sein du laboratoire CROPS en vue d'une utilisation en tant qu'électrolyte solide dans les batteries polymère-lithium. Cette méthode permet la séparation de manière très efficace du copolymère tribloc $PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K}$ de ses homopolymères parents POE et PS, en une seule analyse.

Cependant, nous avons montré que dans ces conditions chromatographiques, il existe une limite concernant les faibles masses molaires du POE, non retenues par B2. Cette limite ne porte pas uniquement sur des oligomères. En effet, les masses molaires de POE inférieures à 10 kg.mol^{-1} sont éluées en SEC ADA, trop lentement pour pouvoir rattraper B2 et s'y accumuler. La sélectivité de la séparation en SEC ADA est telle que ces macromolécules peuvent tout de même être séparées du copolymère tribloc $\text{PS}_{23\text{K}}\text{-}b\text{-POE}_{35\text{K}}\text{-}b\text{-PS}_{23\text{K}}$ mais la sensibilité de leur détection sera diminuée. Ainsi, une faible quantité d'un POE de masse molaire inférieure à 10 kg.mol^{-1} pourrait ne pas être détectée en LC LCD.

Il nous a donc paru important d'étudier plus en détail l'influence des masses molaires des homopolymères POE et PS sur l'efficacité de la séparation en LC LCD. Forts de ces nouvelles informations, nous avons pu proposer des conditions chromatographiques optimisées pour la séparation de copolymères à base de POE et de PS de leurs homopolymères parents, sur une large gamme de masses molaires.

Ces résultats sont discutés dans le présent chapitre et ont fait l'objet d'une publication dans *Journal of Chromatography A*¹¹⁸.

2. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales concernant les analyses RMN ^1H et SEC ont été décrites dans le chapitre 2/Paragraphe 2.1 et 2.2.1, respectivement.

118. Rollet, M., B. Pelletier, A. Altounian, D. Berek, S. Maria, T. N. T. Phan and D. Gigmes, *J. Chromatogr. A*, 2015, 1392, 37.

Les conditions chromatographiques de la méthode LC LCD ont également été décrites dans le chapitre 2/Paragraphe 2.2.3. L'ensemble des modifications apporté à ces conditions expérimentales lors de l'optimisation de cette méthode LC LCD sera discuté dans le texte et indiqué dans les figures. Toutes les compositions de phase mobile ou de barrière utilisées sont données en % massique. Ainsi, la phase mobile constituée de 30% DMF et 70% CLB (% massique) sera indiquée DMF30/CLB70.

Les solvants et matériaux ont été abordés dans le chapitre 2/Paragraphe 2.3. Dans ces travaux, nous avons étudié le copolymère tribloc $PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K}$, présenté également dans le chapitre précédent, et un copolymère dibloc $PS_{2,3K}-b-POE_{3,1K}$. Ce copolymère dibloc, synthétisé par polymérisation anionique, provient de la société Polymer Source. Il nous a été généreusement donné par la Plateforme Technopolym de l'Université Paul Sabatier à Toulouse.

3. Détermination des limites de la méthode LC LCD envers les masses molaires des homopolymères POE et PS

Comme nous l'avons démontré dans le paragraphe précédent, la méthode LC LCD développée pour la séparation des copolymères à blocs à base de POE et de PS de leurs homopolymères parents est très efficace.

Dans ces conditions chromatographiques, les homopolymères POE sont élués en SEC ADA (cf. figure 30 et Chapitre 1/Paragraphe 3.3.1.b).

La figure 35 représente les courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ obtenues pour les étalons POE et PS injectés sans barrière ainsi que les volumes d'éluion des barrières B1 et B2, dans les conditions chromatographiques de la méthode LC LCD, à titre indicatif.

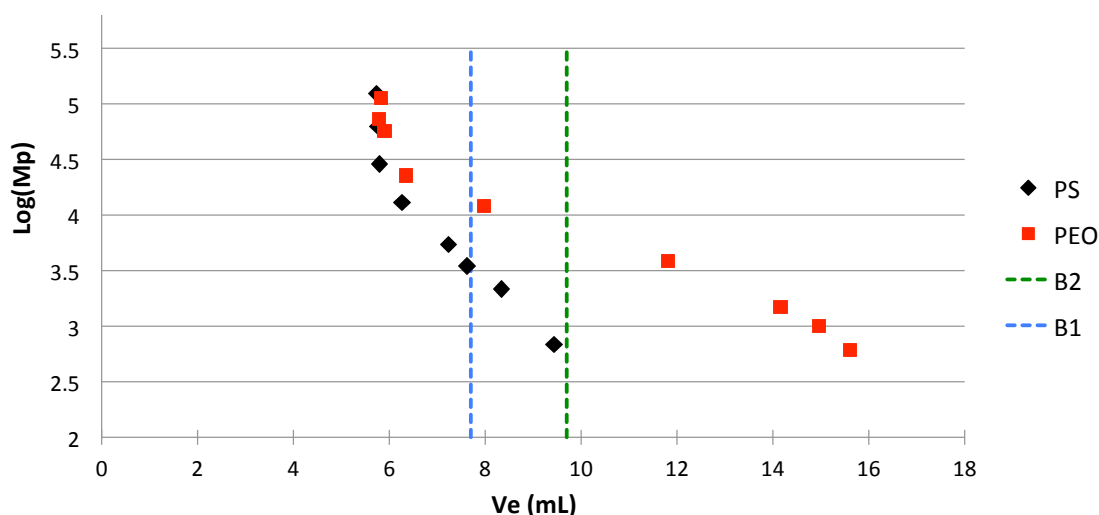


Figure 35 : Courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ des étalons POE et PS obtenues en LC LCD, sans barrière. Les volumes d'éluion des barrières B1 et B2 sont indiqués à titre informatif.

Ainsi, dans les conditions chromatographiques définies pour la méthode LC LCD, les POE de masse molaire inférieure à $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ éluent trop lentement pour rattraper B2. Ils seront toujours séparés du copolymère à blocs grâce à la sélectivité de la SEC ADA mais ne pourront s'accumuler sur la barrière. Ils seront alors élués sous la forme d'un pic peu intense et large. Une faible quantité d'un tel POE dans l'échantillon analysé pourrait même ne pas être détectée et conduire à des erreurs d'interprétation des résultats. Nous supposons que si les interactions adsorptives entre le POE et la phase stationnaire étaient plus faibles, les faibles masses molaires de POE élueraient plus vite et pourraient alors rattraper B2. Ainsi, en diminuant la proportion de CLB (adsorli) par rapport à celle de DMF (désorli) dans la phase mobile, nous pourrions repousser cette limite concernant les faibles masses

molaires de POE. Cette hypothèse sera discutée dans le paragraphe 4.2 de ce chapitre.

A partir de la figure 35, nous pouvons également émettre des conclusions concernant les masses molaires des homopolymères PS. Les PS de masses molaires inférieures à $3,40 \text{ kg.mol}^{-1}$ sont éluées en SEC à un volume d'éluion inférieur ou égal à celui de B1, c'est à dire 7,7 mL. Ainsi, ces homopolymères PS pourront être coélus avec le copolymère à blocs. Par conséquent, dans ces conditions chromatographiques, la méthode LC LCD montre une limite concernant les faibles masses molaires de PS et la séparation entre un copolymère à blocs et son homopolymère parent PS ne sera atteinte que si la masse molaire de ce dernier est supérieure à $3,40 \text{ kg.mol}^{-1}$. Cependant, en diminuant le délai d'injection entre les barrières et l'échantillon, les macromolécules élueront moins longtemps en SEC et rencontreront la barrière plus tôt. Si la barrière provoque leur adsorption, elles seront alors ralenties sur une plus longue durée et seront éluées à un volume d'éluion plus grand. L'éluion des macromolécules non retenues ne sera pas affectée par ce changement de délai et elles seront éluées au même volume d'éluion que précédemment. Ainsi, la différence de volumes d'éluion entre le copolymère à blocs et un homopolymère PS de faible masse molaire devrait être plus grande et leur séparation sera alors effective. Cette hypothèse sera discutée dans le paragraphe 4.1 de ce chapitre.

Pour déterminer l'existence d'une limite envers les fortes masses molaires de ces homopolymères dans les conditions chromatographiques de cette méthode LC LCD, nous avons analysé la même série d'étalons POE et PS que précédemment, mais cette fois en injectant les barrières B1 et B2. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 36.

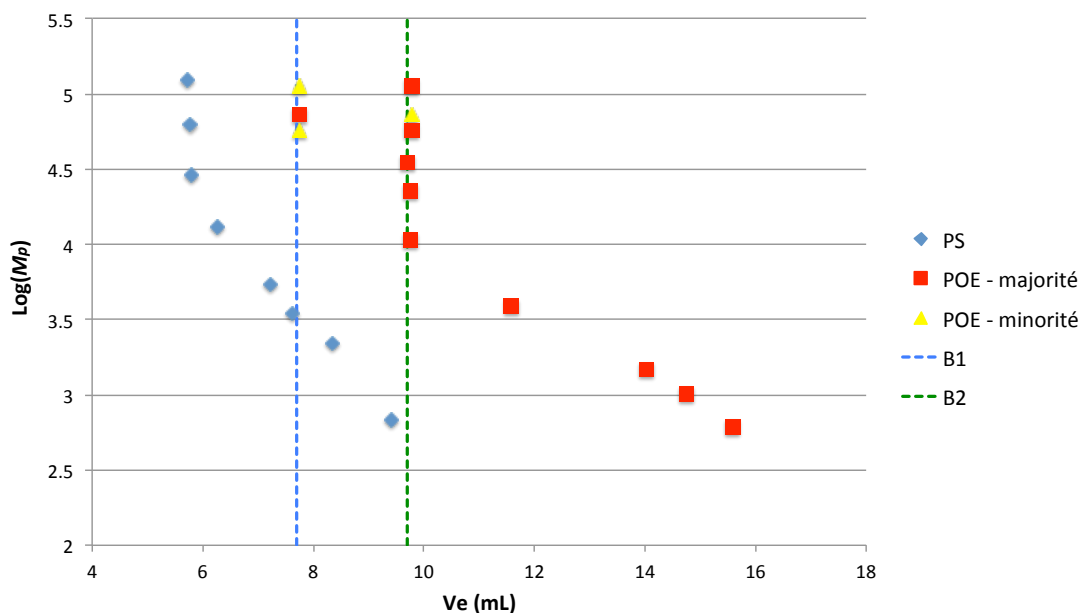


Figure 36 : Courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ des étalons POE et PS obtenues en LC LCD, avec injection des barrières B1 : DMF5/CLB95 et B2 : DMF24/CLB76 ; éluant : DMF30/CLB70 ; délais d'injection : 0-3-5'.

Sur cette figure, l'éluion des PS en SEC est vérifiée, même en présence des barrières B1 et B2. Ces barrières n'ayant aucune influence sur le comportement chromatographique des PS, nous pouvons en déduire qu'il n'existe pas de limite concernant les masses molaires élevées de PS.

Au contraire, les étalons POE de masses molaires 35, 22,68 et 10,68 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont totalement retenus par B2 tandis qu'étonnamment, une petite quantité des étalons POE de masses molaires 114, 72,75 et 56,70 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ n'est pas retenue par B2. Ces étalons POE présentent des masses molaires supérieures à la masse molaire exclue de la colonne, qui est d'environ 50 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Leurs chromatogrammes sont présentés sur la figure 37. On constate que la quantité de ces POE de hautes masses molaires traversant B2 est retenue par B1.

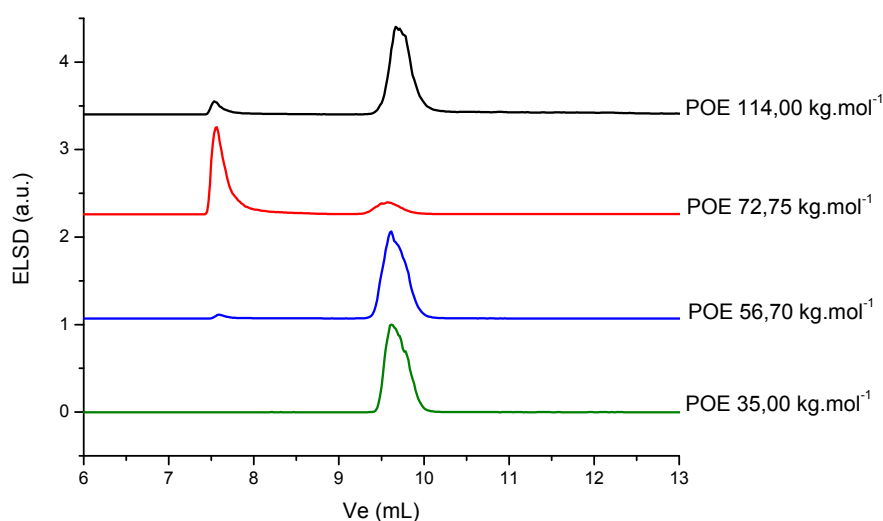


Figure 37 : Chromatogrammes des étalons POE 114, 72,75, 56,70 et 35 kg.mol⁻¹ obtenus en LC LCD, avec injection des barrières B1 : DMF5/CLB95 et B2 : DMF24/CLB76 ; éluant : DMF30/CLB70 ; délais d'injection : 0-3-5'.

Dans les pores, en ne tenant compte que du fait que les interactions polymère-phase stationnaire augmentent avec la masse molaire, comme c'est le cas en IC, les POE de masses molaires élevées devraient être plus facilement retenus par B2 que les POE de faibles masses molaires. La situation semble différente lorsque les macromolécules sont exclues des pores. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, en LC LCD, les macromolécules éluent en SEC, ou en SEC ADA avec de faibles forces adsorptives dans les conditions chromatographiques étudiées ici, jusqu'à ce qu'elles atteignent le gradient local de force éluante constitué par la barrière adsorli. Au sein de ce gradient local, elles vont s'accumuler sur une zone étroite pour laquelle la perte entropique conformationnelle globale est compensée par l'augmentation d'énergie enthalpique due aux interactions adsorptives polymère-phase stationnaire plus fortes.

Or, les macromolécules exclues des pores de la colonne adoptent la conformation fleur et la perte entropique conformationnelle globale qu'elles

subissent est bien plus importante que celle des macromolécules capables de pénétrer totalement dans les pores de la colonne.

De plus, la présence de sites attracteurs plus élevée dans les pores que sur la surface externe des pores⁶¹ peut également expliquer une plus faible rétention des macromolécules exclues par rapport à celles qui pénètrent dans les pores.

Ainsi, pour être retenues, ces macromolécules de masses molaires élevées doivent être en contact avec une phase mobile contenant plus d'adsorbi que leurs homologues de masses molaires plus faibles. Ceci explique que B2 (DMF24/CLB76) soit capable de retenir les POE de masses molaires inférieures à la masse molaire exclue, mais qu'une partie des POE de masses molaires supérieures à cette masse molaire exclue puissent la traverser. D'ailleurs, cette petite quantité de POE non retenue par B2 est retenue par B1, ce qui indique qu'en augmentant la proportion d'adsorbi dans B2, cette barrière devrait pouvoir retenir la totalité des POE de fortes masses molaires.

Nous devons tout de même signaler le comportement inattendu du POE 72,75 kg.mol⁻¹, dont une quantité majoritaire traverse B2. Nous avons analysé ce polymère en SEC en phase aqueuse et n'avons pas observé d'anomalies tant au niveau de ses masses molaires et de sa dispersité que de la forme du pic. Dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne pouvons malheureusement pas expliquer ce comportement étrange.

Par ailleurs, des études sur l'influence de la température du système chromatographique et de la concentration de l'échantillon injecté sur la séparation en LC LCD ont brièvement étaient menées. Les chromatogrammes obtenus à 25°C et 40°C étaient similaires à ceux obtenus à 30°C. De même, nous n'avons pas observé de différences pour les

chromatogrammes obtenus lorsque le copolymère tribloc est injecté à 2,5, 5 ou 10 mg.mL⁻¹. Ces résultats indiquent que ni la température du système chromatographique ni la concentration du copolymère analysé ne jouent sur la qualité de la séparation en LC LCD, dans ces conditions chromatographiques.

Nous nous sommes donc intéressés uniquement aux limites imposées par les masses molaires des homopolymères parents PS et POE. Il apparaît alors que notre méthode LC LCD puisse connaître des limites concernant sa capacité à séparer un copolymère à blocs de ses homopolymères parents. Cependant, il semble qu'en modifiant certains paramètres de ces conditions chromatographiques nous soyons capables de repousser ces limites. Le tableau 4 présente les limites que nous avons mis en évidence ainsi que leurs solutions potentielles, que nous allons étudier dans le paragraphe suivant.

CHAPITRE 3 : DETERMINATION DE LA GAMME DE MASSES MOLAIRE APPLICABLE A LA METHODE DE LC LCD ET OPTIMISATION CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

Tableau 4 : Les limites de la méthode LC LCD envers les masses molaires des homopolymères PS et POE et les solutions potentielles pour y remédier.

Homopolymères		Limites	Solutions potentielles
PS	Faible masse molaire	Les PS de masses molaires inférieures à $3,40 \text{ kg.mol}^{-1}$ sont élués avec ou après B1 et peuvent alors être coélus avec le copolymère à blocs.	En diminuant le délai d'injection entre les barrières et l'échantillon, la différence de volumes d'élution entre les macromolécules retenues et non retenues augmente et les PS de faibles masses molaires pourront être séparés du copolymère à blocs.
	Forte masse molaire	Aucune limite concernant les fortes masses molaires de PS n'a été observée.	
POE	Faible masse molaire	Les POE de masses molaires inférieures à 10 kg.mol^{-1} sont élués en SEC ADA et sont trop lents pour rattraper B2. Bien qu'ils soient tout de même séparés du copolymère à blocs, ils sont élués sous la forme d'un pic large et peu intense.	En diminuant la proportion d'adsorli dans l'éluant, les POE de faibles masses molaires subiront des interactions adsorptives moindres, ils élueront plus vite et devraient alors être capables de rattraper B2 et de s'y accumuler.
	Forte masse molaire	Les POE dont la masse molaire est supérieure à la masse molaire exclue de la colonne (environ 50 kg.mol^{-1}) ne sont pas totalement retenus par B2.	En augmentant la quantité d'adsorli dans B2, les POE de masses molaires élevées devraient être totalement retenus par B2.

4. Optimisation de la méthode LC LCD

4.1. Concernant la limite des PS de faibles masses molaires

Les PS de faibles masses molaires sont élués en SEC, avec ou après B1, en fonction des masses molaires étudiées. Leur élution ne pouvant être accélérée, le volume d'élution de B1, et donc du copolymère à blocs, doit alors être augmenté pour permettre la séparation d'un copolymère à blocs de son homopolymère parent PS de faible masse molaire.

Plus les délais d'injection entre les barrières et l'échantillon sont courts, plus le volume d'élution de la macromolécule retenue sera grand. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les macromolécules élueront en SEC, rapidement, pendant un laps de temps plus court avant de rencontrer la barrière capable de les retenir. Leur élution sera alors ralentie sur une période plus longue.

Dans le but de confirmer cette hypothèse, nous avons étudié un copolymère dibloc PS_{2,3K}-*b*-POE_{3,1K}, présentant un bloc PS de faible masse molaire.

Les figures 38-a et b présentent les chromatogrammes obtenus en LC LCD pour ce copolymère dibloc, pour un étalon PS 2,17 kg.mol⁻¹ et pour un étalon POE 3,87 kg.mol⁻¹, avec des délais d'injection 0-3-5' et 0-2-3'10, respectivement.

Nous pouvons constater sans ambiguïté que la diminution des délais d'injection a entraîné une augmentation des volumes d'élution de B1 et du copolymère dibloc PS_{2,3K}-*b*-POE_{3,1K}, passant de 8,5 à 9,7 mL. La séparation entre ce copolymère dibloc et son homopolymère parent PS est alors possible.

L'ajustement des délais d'injection permet donc bien de repousser la limite concernant les faibles masses molaires de PS.

CHAPITRE 3 : DETERMINATION DE LA GAMME DE MASSES MOLAIRES APPLICABLE A LA METHODE DE LC LCD ET OPTIMISATION CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

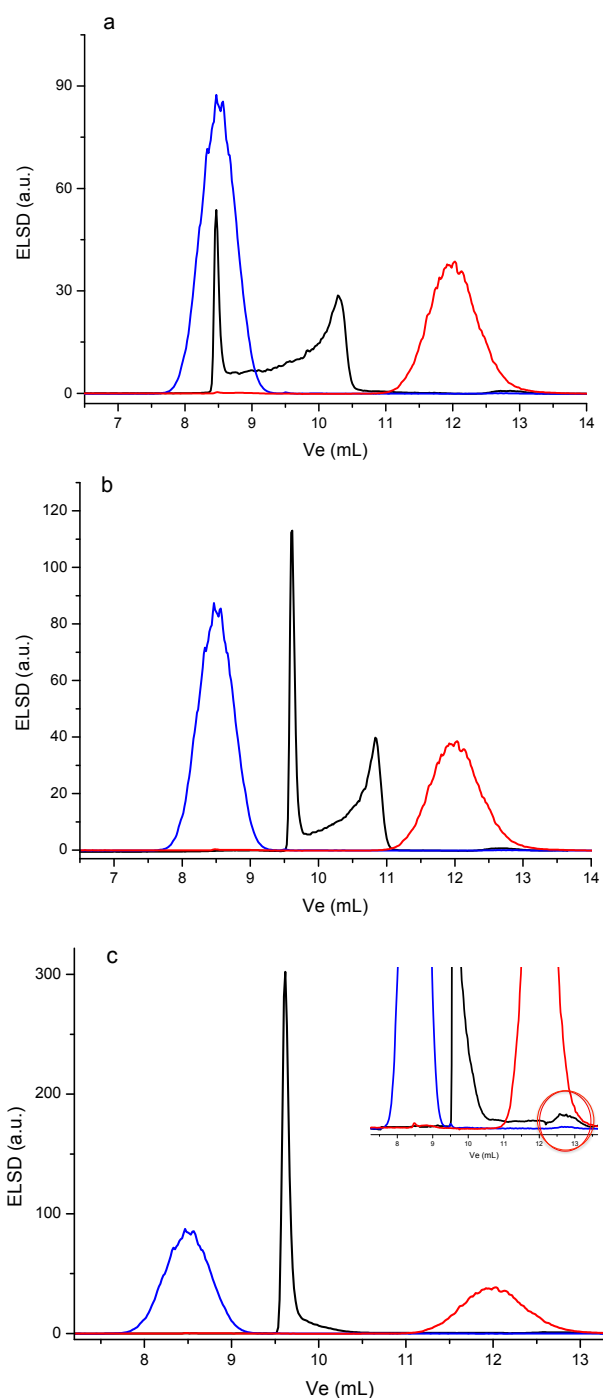


Figure 38 : Chromatogrammes du PS étalon $2,17 \text{ kg.mol}^{-1}$ (bleu), du POE étalon $3,87 \text{ kg.mol}^{-1}$ (rouge) et du copolymère dibloc $\text{PS}_{2,3\text{K}}\text{-}b\text{-}\text{POE}_{3,1\text{K}}$ (noir) en LC LCD. B1: DMF5/CLB95; B2 a et b : DMF24/CLB76; B2 c : DMF30/CLB70 (même composition que la phase mobile); Délais d'injection a : 0-3-5'; b et c : 0-2-3'10.

On note également que pour cet échantillon, B2 (DMF24/CLB76) est trop efficace et retient une grande quantité de copolymère à blocs. En effet, le copolymère dibloc $PS_{2,3K}-b-POE_{3,1K}$ présente un bloc PS plus petit que le bloc POE et il est possible que ce bloc PS ne soit pas suffisamment long pour permettre au copolymère à blocs de traverser B2. Lorsque B2 possède la même composition que la phase mobile, DMF30/CLB70, ou, si aucune B2 n'est injectée, le copolymère dibloc $PS_{2,3K}-b-POE_{3,1K}$ n'est retenu que par B1. Il est néanmoins séparé du POE $3,87 \text{ kg.mol}^{-1}$ car celui-ci est élué en SEC ADA, sous la forme d'un pic large et peu intense entre 12,5 et 13,2 mL (cf. figure 38-c).

De plus, l'étude du chromatogramme du copolymère dibloc $PS_{2,3K}-b-POE_{3,1K}$ indique que cet échantillon ne contient pas d'homopolymère parent PS car aucun pic n'est détecté avant $V_e = 9,5 \text{ mL}$.

4.2. Concernant la limite des POE de faibles masses molaires

Lorsque la phase mobile a une composition DMF30/CLB70, les POE sont élués en SEC ADA. Les POE de faibles masses molaires sont alors trop lents pour rattraper B2 et être retenus. Ils sont tout de même séparés des copolymères à blocs, comme on peut le voir sur les figures 38-a à c, pour le copolymère dibloc $PS_{2,3K}-b-POE_{3,1K}$, et sur la figure 39 pour l'échantillon de copolymère tribloc $PS_{23K}-b-POE_{35K}-b-PS_{23K}$ auquel on a ajouté du POE $3,87 \text{ kg.mol}^{-1}$, à hauteur de $2,5 \text{ mg.mL}^{-1}$. Etant donné que le POE $3,87 \text{ kg.mol}^{-1}$ ne peut s'accumuler sur B2, il est élué sous la forme d'un pic large et peu intense. Cette forme du pic est due au fait que les POE de faibles masses molaires éluent dans une zone chromatographique où la sélectivité est élevée, à cause du mécanisme d'éluion en SEC ADA. Par conséquent, si un

échantillon de copolymère à blocs contient une petite quantité d'un POE de faible masse molaire, celle-ci pourrait être éluée dans le bruit de fond, sans être détectée, ce qui conduirait à des erreurs d'interprétation.

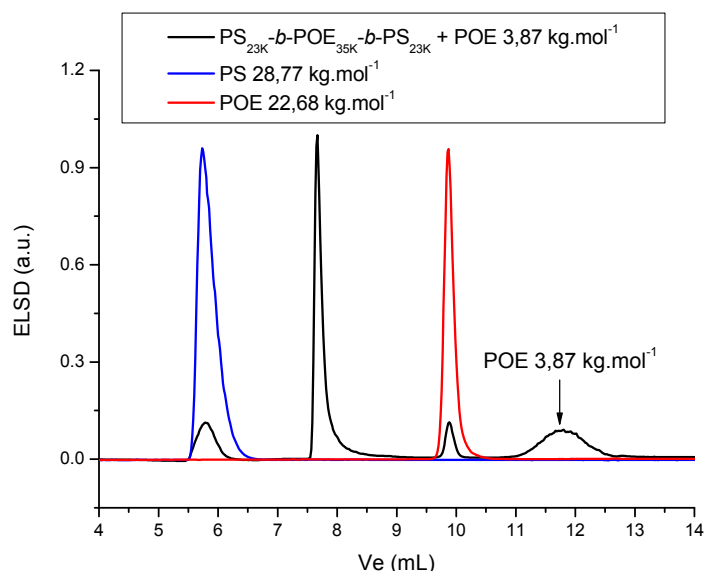


Figure 39 : Chromatogrammes du PS étalon 28,77 kg.mol⁻¹, du POE étalon 22,68 kg.mol⁻¹ et du copolymère à blocs PS_{23K}-b-PEO_{35K}-b-PS_{23K} auquel on a ajouté le POE étalon 3,87 kg.mol⁻¹ (2,5 mg.mL⁻¹) en LC CD. Eluant : DMF30/CLB70 ; B1 : DMF5/CLB95 ; B2 : DMF24/CLB76 ; délais d'injection : 0-3-5'.

Pour repousser cette limite, les forces adsorptives entre la phase stationnaire et les POE dans les pores doivent être diminuées. Pour cela, il faut diminuer la quantité d'adsorli dans la phase mobile. La figure 40 présente les courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ pour les étalons POE obtenues avec différentes compositions de phase mobile, sans injection de barrière. Les positions de B1 et B2 pour les différents délais d'injection sont données à titre indicatif.

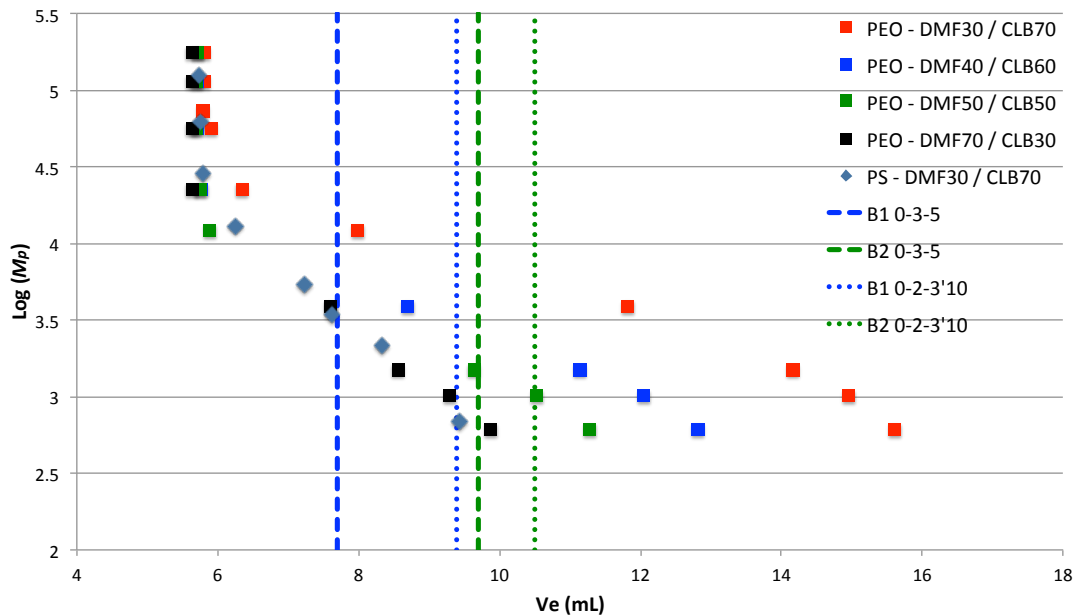


Figure 40 : Courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ pour les étalons POE obtenues pour différentes compositions de phase mobile, sans injection de barrière. Les positions de B1 et B2 pour les délais d'injection 0-3-5' et 0-2-3'10 sont données à titre indicatif.

Les résultats présentés sur la figure 40 confirment que l'adsorption des POE décroît avec la proportion d'adsorli dans la phase mobile. Les courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ pour les étalons PS obtenues avec ces mêmes compositions de phase mobile ne sont pas exposées car elles ne varient pas avec la proportion de CLB. Seule la courbe $\text{Log } M_p = f(V_e)$ obtenue pour une composition DMF30/CLB70 est tracée à titre informatif.

Pour une composition de la phase mobile DMF70/CLB30, les courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ pour les étalons POE et les étalons PS se superposent. Malheureusement, pour une telle composition de phase mobile, nous n'avons pas pu déterminer une composition de barrière capable de retenir les POE, même pour une barrière de CLB pur. Les courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ obtenues pour les étalons POE avec les éluants DMF50/CLB50 et DMF40/CLB60 montrent également une diminution des forces adsorptives par rapport à l'éluant DMF30/CLB70. Avec une phase mobile DMF50/CLB50, aucune

composition de barrière suffisamment efficace pour retenir les POE n'existe. Par contre, pour un éluant composé de DMF40/CLB60, des compositions de barrières efficaces pour B1 et B2 ont pu être définies. Ainsi, B1 est constituée de CLB100 tandis que B2, déterminée à partir du POE $35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, est composée de DMF23/CLB77. Pour cette composition d'éluant, sans injection de barrière, les étalons POE $1,48$, $1,01$ et $0,615 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont toujours trop lents pour rattraper B2 et éluent à des volumes d'éluion supérieurs à 11 mL . Au contraire, le POE $3,87 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ élue à $V_e = 8,9 \text{ mL}$, il devrait donc être retenu par B2. Le copolymère dibloc $\text{PS}_{2,3\text{K}}\text{-}b\text{-POE}_{3,1\text{K}}$ a été analysé en LC LCD avec ces compositions de phase mobile et de barrières. Comme nous l'avions précédemment observé pour l'éluant DMF30/CLB70, la barrière B2 doit être ajustée afin d'éviter qu'une grande quantité de ce copolymère à blocs, dont les masses molaires des blocs sont faibles, ne soit retenue par B2. Nous avons alors utilisé B2 de composition DMF30/CLB70. Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur la figure 41.

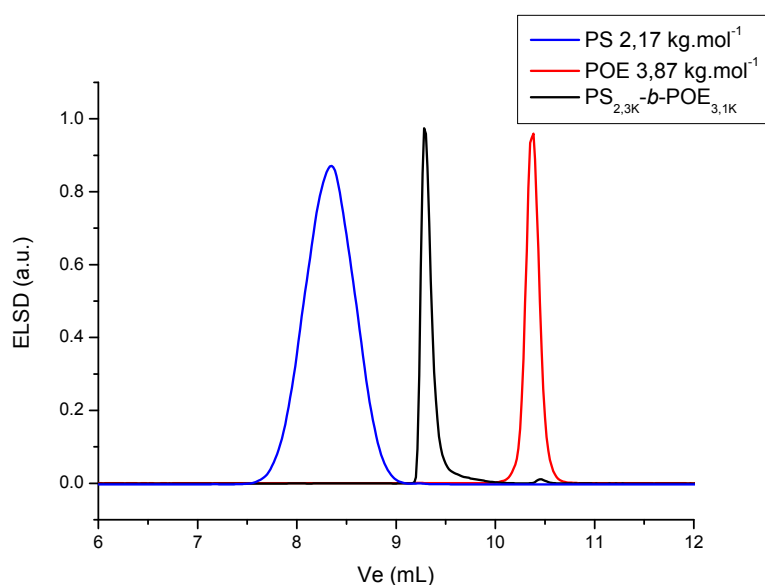


Figure 41 : Chromatogrammes du PS étalon $2,17 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, du POE étalon $3,87 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et du copolymère à blocs $\text{PS}_{2,3\text{K}}\text{-}b\text{-POE}_{3,1\text{K}}$ en LC LCD. Eluant : DMF40/CLB60 ; B1 : CLB100 ; B2 : DMF30/CLB70 ; délais d'injection : 0-2-3'10.

Dans ces conditions chromatographiques, nous avons séparé le copolymère dibloc $PS_{2,3K}-b-POE_{3,1K}$ de ses homopolymères parents. De plus, nous constatons que le POE $3,87 \text{ kg.mol}^{-1}$ a rattrapé B2, s'y est accumulé, et élue sous la forme d'un pic fin et intense. Cela nous permet de détecter sans ambiguïté la présence de l'homopolymère parent POE dans cet échantillon, contrairement aux résultats obtenus sur les figures 38-a à c.

Bien que ce changement de la composition de la phase mobile permette d'améliorer les résultats obtenus pour le copolymère dibloc $PS_{2,3K}-b-POE_{3,1K}$, la limite concernant les faibles masses molaires des POE n'est pas complètement supprimée. En effet, les étalons POE $1,48$, $1,01$ et $0,615 \text{ kg.mol}^{-1}$ sont toujours élués en SEC ADA, sans rattraper B2. De plus, cette amélioration n'est utile que dans le but de détecter des traces de POE résiduel de faible masse molaire. Sur la figure 40, nous remarquons que :

- pour un éluant DMF40/CLB60, avec des délais d'injection de 0-3-5', les POE de masses molaires supérieures à environ $2,50 \text{ kg.mol}^{-1}$ éluent à des volumes d'élution inférieurs à celui de B2, qui est environ égal à $V_e = 9,7 \text{ mL}$. Pour des délais de 0-2-3'10, les POE de masses molaires supérieures à $1,60 \text{ kg.mol}^{-1}$ éluent à des volumes d'élution inférieurs à celui de B2, qui est environ égal à $V_e = 10,5 \text{ mL}$.
- pour un éluant DMF30/CLB70, les masses molaires des POE doivent être supérieures à $5,00 \text{ kg.mol}^{-1}$ pour éluer avant B2.

Par conséquent, l'éluant DMF40/CLB60 n'apporte un réel intérêt que si la masse molaire du POE résiduel est comprise entre $2,50$ et $5,00 \text{ kg.mol}^{-1}$ pour des délais de 0-3-5', et entre $1,60$ et $5,00 \text{ kg.mol}^{-1}$ pour des délais de 0-2-3'10. Lorsque la masse molaire du POE est supérieure à $5,00 \text{ kg.mol}^{-1}$ ou inférieure à $2,50$ ou $1,60 \text{ kg.mol}^{-1}$, suivant les délais d'injection utilisés, les deux compositions de phase mobile donneront des résultats similaires en

terme de séparation et de détectabilité du POE résiduel. Par contre, un éluant contenant une proportion d'adsorli plus faible devrait conduire à des taux de recouvrement plus élevés⁹⁰. Ce point sera discuté dans le paragraphe 4.5 de ce chapitre.

Dans tous les cas, la composition des barrières doit être ajustée en fonction de la composition de la phase mobile, et parfois aussi en fonction de la masse molaire des blocs du copolymère à analyser.

4.3. Concernant la limite des POE de fortes masses molaires

Comme nous l'avons vu sur les figures 36 et 37, les POE dont la masse molaire est supérieure à 50 kg.mol^{-1} ne sont pas totalement retenus par B2 (DMF24/CLB76). Ceci est dû au fait que ces POE, exclus des pores de la phase stationnaire, subissent soit une plus grande perte d'entropie conformationnelle que leurs homologues capables de pénétrer dans ces pores, soit qu'ils sont en contact avec moins de sites attracteurs. Par conséquent, l'augmentation des interactions enthalpiques adsorptives, par l'augmentation de la quantité d'adsorli dans la barrière, devrait permettre la rétention totale de ces POE de fortes masses molaires par B2.

Les courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ pour les étalons POE et les étalons PS obtenues avec l'éluant DMF30/CLB70 et les barrières B1 DMF5/CLB95 et B2 DMF23/CLB77 sont présentées sur la figure 42.

CHAPITRE 3 : DETERMINATION DE LA GAMME DE MASSES MOLAIRES APPLICABLE A LA METHODE DE LC LCD ET OPTIMISATION CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

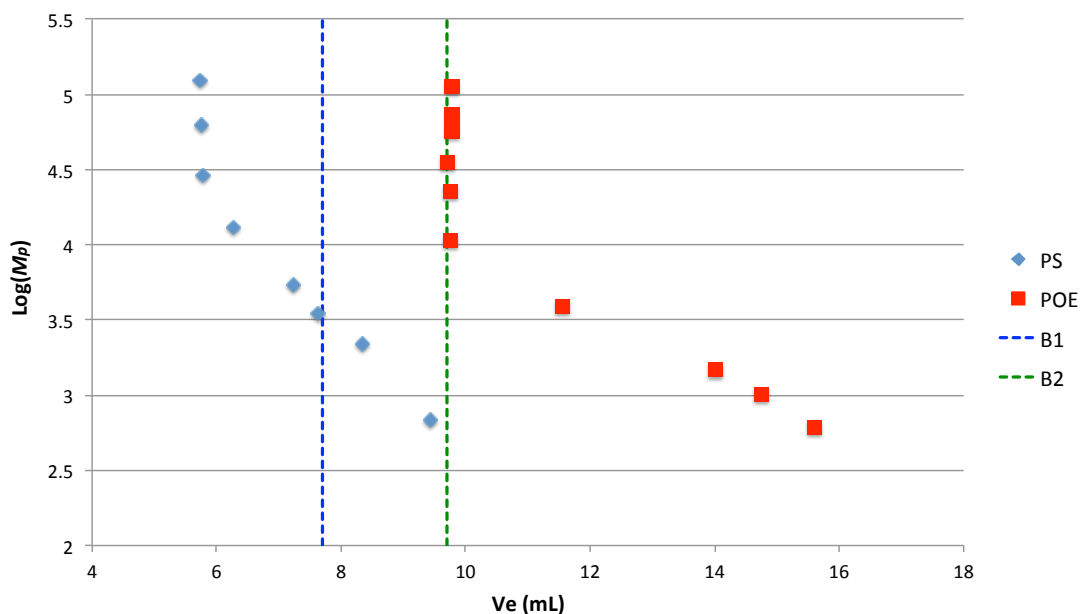


Figure 42 : Courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ pour les étalons POE et les étalons PS en LC LCD. Eluant : DMF30/CLB70 ; B1 : DMF5/CLB95 ; B2 : DMF23/CLB77 ; délais d'injection : 0-3-5'.

Dans ces conditions, les étalons POE de masse molaire supérieure à $3,87 \text{ kg.mol}^{-1}$ sont totalement retenus par B2. La figure 43 présente une comparaison des résultats obtenus lors de l'analyse du copolymère $\text{PS}_{23\text{K}}\text{-}b\text{-PEO}_{35\text{K}}\text{-}b\text{-PS}_{23\text{K}}$ en LC LCD avec B2 DMF24/CLB76 et B2 DMF23/CLB77.

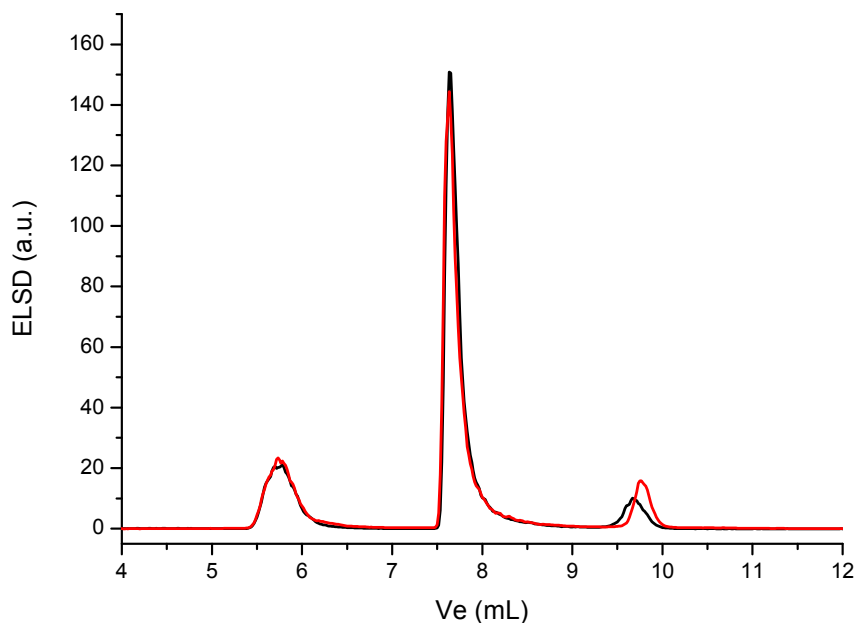


Figure 43 : Chromatogrammes du copolymère tribloc $PS_{23K}-b-PEO_{35K}-b-PS_{23K}$ obtenus en LC LCD. Eluant : DMF30/CLB70 ; B1 : DMF5/CLB95 ; B2 : DMF24/CLB77 (noir) ; B2 : DMF23/CLB77 (rouge) ; délais d'injection : 0-3-5'.

Il apparaît que l'intensité du pic de POE résiduel à $V_e = 9,7$ mL est plus importante lorsque la barrière B2 DMF23/CLB77 est utilisée par rapport à l'intensité observée avec B2 DMF24/CLB76. Cela pourrait indiquer que cette nouvelle barrière retient une certaine quantité de copolymère à blocs.

Lors du développement de la méthode LC LCD, pour B2 DMF24/CLB76, nous avons procédé à des prélèvements des différentes fractions ainsi qu'à leur analyse en RMN 1H et nous avons prouvé que la fraction POE ne contenait pas de copolymère à blocs retenu.

Nous avons alors employé la même méthode pour vérifier si du copolymère à blocs est retenu par B2 DMF23/CLB77. La séparation du copolymère tribloc $PS_{23K}-b-PEO_{35K}-b-PS_{23K}$ dans ces conditions chromatographiques a été répétée 30 fois et les fractions POE entre 9,2 et 10,5 mL ont été collectées.

Le cumul de ces fractions a ensuite été séché avec un évaporateur rotatif sous vide. Ensuite, le résidu solide obtenu a été solubilisé dans 1000 μL de CDCl_3 et analysé en RMN ^1H . La figure 44 présente le spectre RMN ^1H obtenu ainsi qu'un agrandissement de ce spectre.

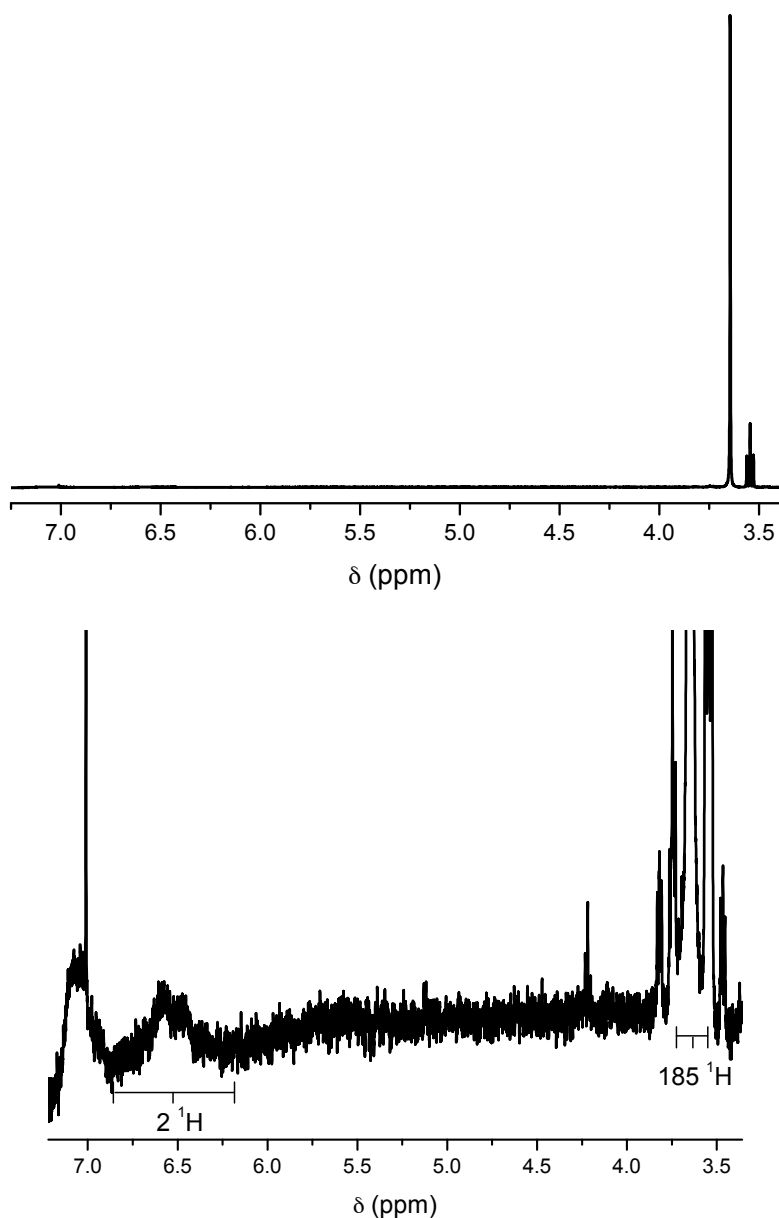


Figure 44 : Spectre RMN ^1H (taille réelle et agrandissement) dans le CDCl_3 du cumul des fractions POE obtenues en LC LCD avec B2 DMF23/CLB77.

Sur cette figure, on distingue un singulet à $\delta = 3,65$ ppm correspondant aux protons éthylènes du POE. A première vue, on n'observe pas de pic entre 6,5 et 7,2 ppm qui correspondrait aux protons phényliques du PS. Cependant, en focalisant sur cette région, nous pouvons identifier la présence de traces de PS. Ce résultat signifie que B2 DMF23/CLB77 retient une petite quantité de copolymère à blocs $PS_{23K}-b-PEO_{35K}-b-PS_{23K}$, ou un copolymère à blocs qui porterait un bloc PS de très faible masse molaire, ou un dibloc $PEO_{35K}-b-PS_{23K}$. Le copolymère tribloc $PS_{23K}-b-PEO_{35K}-b-PS_{23K}$ étant synthétisé par NMP du styrène à partir du POE fonctionnalisé, la polymérisation du styrène est bien contrôlée et la dispersité des blocs PS devrait donc être faible. Il est donc peu probable qu'un copolymère à blocs portant un bloc PS de faible masse molaire soit présent dans l'échantillon. De plus, les expériences préliminaires que nous avons menées sur la séparation des copolymères diblocs et triblocs ne se sont pas avérées concluantes. Par conséquent, la présence de traces de PS dans les fractions POE provient vraisemblablement du copolymère tribloc $PS_{23K}-b-PEO_{35K}-b-PS_{23K}$ retenu par B2 à savoir DMF23/CLB77. A partir de l'intégration des signaux des protons du POE et de ceux du PS, nous estimons que la quantité de copolymère à blocs retenue est inférieure à 4% molaire. L'incertitude des analyses RMN et le fait que les signaux des protons phényliques du PS sont très peu intenses impliquent que ce pourcentage est très probablement surestimé. Nous considérons donc que la quantité de copolymère à blocs retenue est négligeable et que B2 de composition DMF23/CLB77 est efficace.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la quantité d'adsorli dans B2 permet de retenir totalement les POE de fortes masses molaires.

Ainsi, les différentes stratégies mises en place pour repousser les limites de la méthode LC LCD sont, dans l'ensemble, concluantes et des conditions

chromatographiques optimisées pour la caractérisation des copolymères à blocs à base de POE et de PS en LC LCD ont été établies.

4.4. Application des conditions chromatographiques optimisées

Pour définir les conditions chromatographiques optimisées de la méthode LC LCD, nous avons combiné les différentes solutions apportées pour repousser les limites déterminées avec les conditions chromatographiques précédentes, dites « limitantes ».

Ainsi, les paramètres expérimentaux modifiés pour les conditions chromatographiques optimisées sont les suivantes :

- éluant : DMF40/CLB60 ;
- B1 : CLB100 ;
- B2 : DMF23/CLB77 ;
- Délais d'injection : 0-2-3'10.

Dans ces conditions, nous avons tout d'abord injecté les mêmes séries d'étalons PS et POE que précédemment. Les courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ ainsi obtenues sont présentées sur la figure 45.

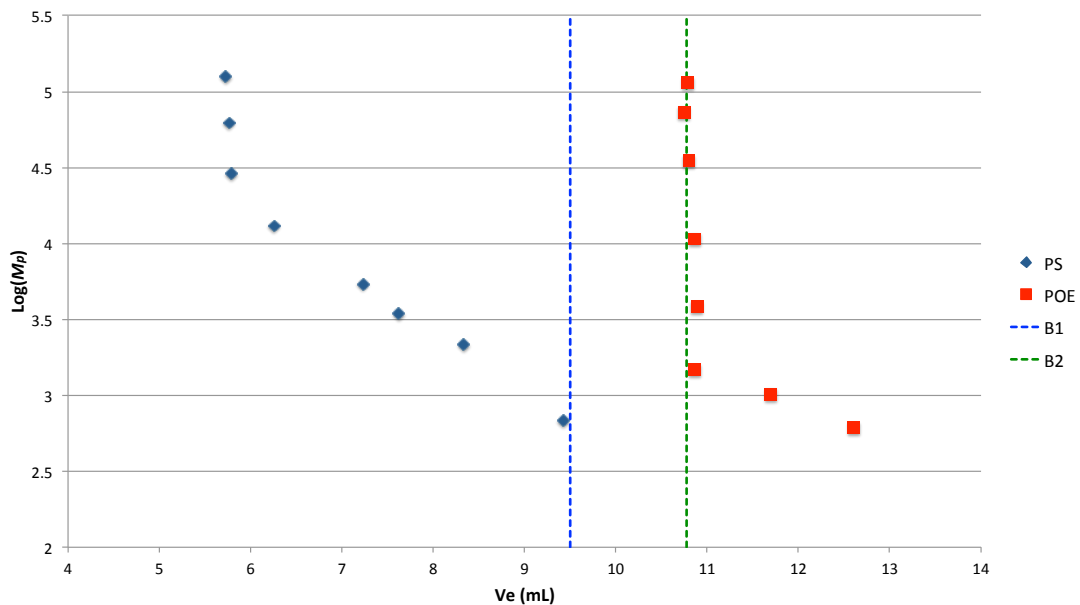


Figure 45 : Courbes $\text{Log } M_p = f(V_e)$ obtenues pour les étalons PS et POE, en LC LCD, dans les conditions chromatographiques optimisées. Eluant : DMF40/CLB60 ; B1 : CLB100; B2 : DMF23/CLB77 ; Délais d'injection : 0-2-3'10.

L'analyse de cette figure montre clairement que les PS de faibles masses molaires sont élués avant B1 et que les POE de masses molaires élevées sont totalement retenus par B2. Malheureusement, les POE de masses molaires inférieures à $1,48 \text{ kg.mol}^{-1}$ sont toujours trop lents pour rattraper B2 et s'y accumuler. Toutefois, ils seront toujours séparés des copolymères à blocs, qui eux devraient éluer entre 9,5 et 10,8 mL, bien séparés de leurs homopolymères parents.

La figure 41 (cf. paragraphe 4.2 de ce chapitre) présente les chromatogrammes du PS étalon $2,17 \text{ kg.mol}^{-1}$, du POE étalon $3,87 \text{ kg.mol}^{-1}$ et du copolymère dibloc $\text{PS}_{2,3\text{K}}\text{-}b\text{-POE}_{3,1\text{K}}$ dans ces conditions optimisées, excepté pour la composition de B2 DMF30/CLB70, ajustée en fonction des faibles masses molaires des blocs du copolymère étudié. Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la séparation de ces trois polymères est efficace, et le copolymère dibloc $\text{PS}_{2,3\text{K}}\text{-}b\text{-POE}_{3,1\text{K}}$ est séparé de ses homopolymères parents.

La figure 46 présente les chromatogrammes du PS étalon 28,77 kg.mol⁻¹, du POE étalon 35 kg.mol⁻¹ et du copolymère tribloc PS_{23K}-*b*-PEO_{35K}-*b*-PS_{23K} obtenus dans les conditions chromatographiques optimisées.

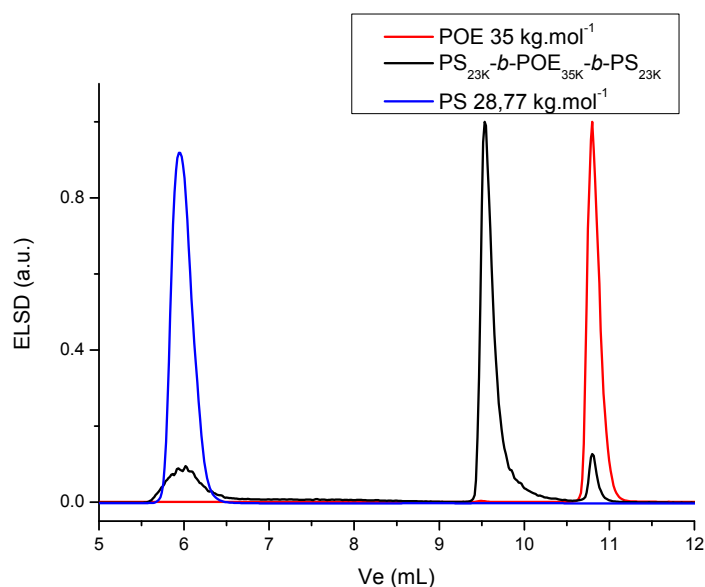


Figure 46 : Chromatogrammes du PS étalon 28,77 kg.mol⁻¹, du POE étalon 35 kg.mol⁻¹ et du copolymère à blocs PS_{23K}-*b*-PEO_{35K}-*b*-PS_{23K} en LC CD, dans les conditions optimisées. Eluant : DMF40/CLB60 ; B1 : CLB100 ; B2 : DMF23/CLB77 ; délais d'injection : 0-2-3'10.

Dans ces conditions, le copolymère tribloc PS_{23K}-*b*-PEO_{35K}-*b*-PS_{23K} est également bien séparé de ses homopolymères parents.

Cependant, une légère différence au niveau des volumes d'élution des barrières, et donc des macromolécules retenues, est à noter. En effet, sur la figure 41, B1 et le copolymère dibloc PS_{2,3K}-*b*-PEO_{3,1K} sont élués à V_e = 9,3 mL et B2 et le POE 3,87 kg.mol⁻¹ sont élués à V_e = 10,5 mL. Sur la figure 46, B1 et le copolymère tribloc PS_{23K}-*b*-PEO_{35K}-*b*-PS_{23K} sont élués à V_e = 9,5 mL et B2 et le POE 35 kg.mol⁻¹ sont élués à V_e = 10,8 mL. Ces

différences de volumes d'élution proviennent de légères variations des temps d'injection lors de l'injection manuelle des barrières, et n'influencent pas la qualité de la séparation.

Les conditions chromatographiques ainsi optimisées permettent la caractérisation de copolymères à blocs, diblocs et triblocs, de manière efficace, *a priori* sans limite concernant les masses molaires de leurs homopolymères parents PS et POE. Cependant, un autre paramètre limitant des méthodes de chromatographie liquide des polymères doit être évalué. Il s'agit du taux de recouvrement qui peut diminuer fortement avec la masse molaire du polymère retenu, ici le POE.

4.5. Concernant le taux de recouvrement

Comme toutes les techniques couplées de chromatographie liquide des polymères, la LC LCD peut souffrir d'une limite concernant le taux de recouvrement. Bien que les taux de recouvrement observés avec cette technique soient particulièrement élevés par comparaison aux autres techniques telles que la LC CC, la LAC ou la LC LCA, ils ne sont pas pour autant parfaits. Nous avons notamment observé que les taux de recouvrement les plus faibles ont été reportés^{86,88-90} lorsque l'éluant provoque l'élution des macromolécules à retenir en SEC ADA et non en SEC, sans injection de barrière. De plus, il apparaît que le taux de recouvrement dépend de la force éluante de la phase mobile et qu'il augmente avec la proportion de désorli contenue dans la phase mobile⁸⁷.

Dans le but d'apprécier la diminution du taux de recouvrement avec la masse molaire des POE, nous avons superposé les chromatogrammes obtenus pour

différents étalons POE dans les conditions chromatographiques limitantes et optimisées. Ces résultats sont présentés respectivement sur les figures 47-a et b. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus dans ces différentes conditions chromatographiques, le pic du POE étalon 10,68 kg.mol⁻¹, présentant la plus forte intensité, à été normalisé à 1 et les intensités des pics des autres étalons ont ensuite été recalculées par proportionnalité.

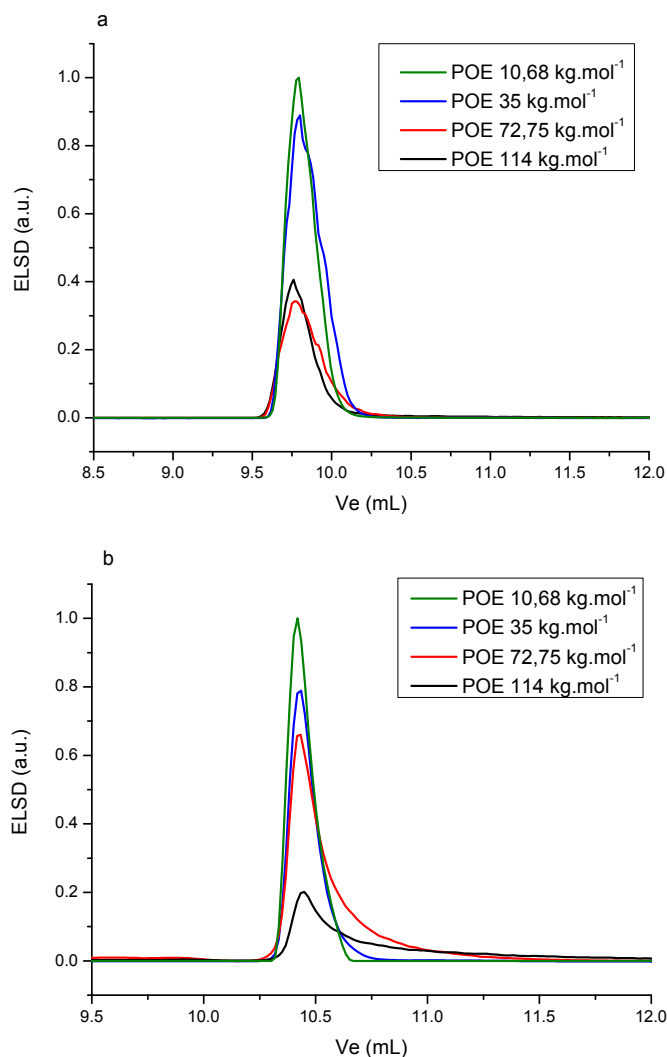


Figure 47 : Chromatogrammes des étalons POE 10,68, 35, 72,75 et 114 kg.mol⁻¹ obtenus en LC LCD. a) Eluant : DMF30/CLB70 ; B1 : DMF5/CLB95 ; B2 : DMF23/CLB77 ; délais d'injection : 0-3-5' (conditions limitantes) et b) Eluant : DMF40/CLB60 ; B1 : CLB100 ; B2 : DMF23/CLB77 ; délais d'injection : 0-2-3'10 (conditions optimisées).

Avec les deux méthodes chromatographiques, nous notons une baisse significative de l'intensité des pics avec la masse molaire des POE. Les intensités observées pour les pics du POE 114 kg.mol⁻¹ sont très faibles dans les deux cas. Cependant, l'intensité du POE 72,75 kg.mol⁻¹ est plus importante dans les conditions optimisées.

Il n'est cependant pas évident de conclure avec certitude quant aux conditions chromatographiques conduisant au meilleur taux de recouvrement. En effet, d'une part, la réponse du détecteur ELS n'étant pas linéaire avec la masse d'échantillon injectée, une petite variation de la concentration de l'échantillon peut influencer l'intensité des pics enregistrés. D'autre part, cette réponse varie également avec la masse molaire du composé détecté.

De plus, il nous semble que les taux de recouvrement observés pour ces deux méthodes LC LCD sont relativement faibles par rapport aux taux de recouvrement précédemment reportés dans la littérature en LC LCD. En effet, la faible intensité des pics du POE 114 kg.mol⁻¹ laisse présager que des POE de masses molaires beaucoup plus élevées, de l'ordre de 1000 kg.mol⁻¹ par exemple, serait totalement retenue sur la phase stationnaire alors que des PMMA 16 000 kg.mol⁻¹ ont déjà été analysés en LC LCD et l'intensité de leur pic était *a priori* comparable à celles des pics de masses molaires plus faibles⁹⁰.

Malgré cela, les copolymères à blocs à base de POE et de PS sont efficacement séparés de leurs homopolymères parents, en une seule analyse. La méthode LC LCD ainsi développée est robuste, simple à mettre en œuvre et à optimiser et a permis d'atteindre une qualité de caractérisation de ces copolymères à blocs jamais atteinte auparavant avec les autres techniques de chromatographie liquide des polymères. De plus, un utilisateur

averti pourra au besoin essayer d'augmenter le taux de recouvrement en augmentant la taille des pores de la phase stationnaire.

5. Conclusion

L'analyse d'une série d'étalons PS et POE en appliquant la méthode LC LCD développée dans le chapitre précédent nous a permis de mettre en évidence plusieurs limites de cette méthode chromatographique envers les masses molaires des homopolymères parents PS et POE. Néanmoins, ces limites ont été repoussées par la modification de certains paramètres expérimentaux.

Ainsi, les PS de faibles masses molaires, élués en SEC, peuvent être coélus avec B1 et le copolymère à blocs. En modifiant les délais d'injection de 0-3-5' à 0-2-3'10, le volume d'élution de B1 et du copolymère à blocs a été augmenté. La séparation des PS de faibles masses molaires des copolymères à blocs est alors possible.

De part leur élution en SEC ADA, les POE de masses molaires inférieures à 10 kg.mol^{-1} sont trop lents pour rattraper B2 et être retenus. La diminution des interactions entre les POE et la phase stationnaire, en augmentant la proportion de désorli dans la phase mobile, entraîne une élution plus rapide de ces POE de faibles masses molaires. Alors, pour des délais d'injection de 0-3-5', les POE de masses molaires supérieures à $2,50 \text{ kg.mol}^{-1}$ rattrapent B2, s'y accumulent et sont élués sous la forme de pics fins et intenses. Bien que les POE de masses molaires inférieures à $2,50 \text{ kg.mol}^{-1}$ soient toujours trop lents, ils sont néanmoins séparés des copolymères à blocs. Avec des

délais d'injection de 0-2-3'10, cette masse molaire « charnière » est alors de $1,60 \text{ kg.mol}^{-1}$.

Les POE de masses molaires supérieures à la masse molaire exclue des pores de la colonne (environ 50 kg.mol^{-1}) ne seront eux pas totalement retenus par B2 DMF24/CLB76. En effet, lors de leur élution en SEC ADA, la perte entropique conformationnelle globale subie par ces macromolécules est nettement supérieure à la variation d'énergie enthalpique due à leurs interactions avec la phase stationnaire. L'augmentation de ces interactions adsorptives polymère-phase stationnaire par l'application d'une barrière contenant une quantité plus importante d'adsorli, B2 DMF23/CLB77, a permis d'atteindre la rétention totale des POE de masses molaires élevées par B2.

Des conditions chromatographiques optimisées ont alors été définies à partir des conditions précédentes, en ne changeant que les paramètres expérimentaux suivants :

- Eluant : DMF40/CLB60 ;
- B1 : CLB100 ;
- B2 : DMF23/CLB77 ;
- Délais d'injection : 0-2-3'10.

Dans ces conditions chromatographiques, la caractérisation précise d'un copolymère dibloc $\text{PS}_{2,3\text{K}}-b\text{-POE}_{3,1\text{K}}$ et d'un copolymère tribloc $\text{PS}_{23\text{K}}-b\text{-PEO}_{35\text{K}}-b\text{-PS}_{23\text{K}}$ a été réalisée. Ces copolymères à blocs ont été séparés efficacement de leurs homopolymères parents PS et POE respectifs, en une seule analyse, avec une haute sensibilité.

Cette méthode LC LCD optimisée est applicable à une large gamme de masses molaires. Cependant, le taux de recouvrement reste un paramètre limitant non négligeable. Il diminue de façon considérable avec la masse

molaire des POE injectés. Il est fort probable que des POE de masses molaires très élevées soient totalement retenus sur la phase stationnaire. L'utilisation d'une phase stationnaire présentant des pores plus larges devra alors être envisagée.

Par ailleurs, nous avons observé qu'en fonction de la masse molaire de ses différents blocs, le copolymère à blocs peut être retenu par une barrière 2 trop efficace. La composition de B2 doit être alors ajustée en fonction de la masse molaire des blocs du copolymère étudié. Il serait néanmoins intéressant d'étudier l'influence des masses molaires des blocs du copolymère sur la séparation en LC LCD.

Enfin, dans le but de caractériser les mélanges complexes de polymères que constituent les copolymères à blocs, aussi bien d'un point de vue de leur composition chimique que de leur distribution en masse molaire, le couplage de la LC LCD avec la SEC devrait être appliqué. Pour cela, deux solutions sont envisageables, et en cours de développement au sein de l'équipe CROPS :

- la Chromatographie Liquide en Deux Dimensions (LC 2D) avec la LC LCD en première dimension puis la SEC en deuxième dimension, le transfert de la première à la deuxième dimension étant assuré par une électrovanne à 8 voies.
- la LC LCD à l'échelle préparative, qui permettrait de recueillir de grandes quantités des fractions de PS, de POE et du copolymère à blocs. Ainsi, un éventail d'analyses physico-chimiques supplémentaires pourrait être réalisé sur ces polymères, notamment la SEC et la RMN ^1H pour estimer précisément les masses molaires de chacun des blocs. Les copolymères à blocs à base de POE et de PS purifiés pourraient ensuite être évalués du point de vue de leur qualité en tant

CHAPITRE 3 : DETERMINATION DE LA GAMME DE MASSES MOLAIRES APPLICABLE A
LA METHODE DE LC LCD ET OPTIMISATION CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

qu'électrolyte solide dans les batteries polymère-lithium. Les connaissances sur la relation structure-propriétés de ces matériaux s'en trouveraient alors améliorées.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



CONCLUSION GENERALE

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



CONCLUSION GENERALE

Une des thématiques de recherche de l'équipe CROPS de l'ICR consiste en la synthèse de copolymères à blocs à base de POE et de PS pour une application en tant qu'électrolyte solide dans les batteries au lithium métallique.

Pour une telle application, la connaissance de la relation structure-propriétés de ces matériaux est nécessaire afin de maîtriser et améliorer les performances de ces batteries.

Dans ce contexte, la caractérisation précise de ces copolymères à blocs d'un point de vue de leur composition chimique, de leur architecture et de leur distribution en masses molaires semble alors capitale dans ce contexte.

Les méthodes de chromatographie liquide appliquées à l'analyse des polymères sont les plus prometteuses de part leur modularité, leur sensibilité et leur accessibilité.

Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient alors pour objectif l'étude des différentes techniques de chromatographie liquide des polymères concernant notamment leur capacité à caractériser les copolymères à blocs à base de POE et de PS synthétisés au sein du laboratoire CROPS.

Une étude bibliographique a permis, dans un premier temps, de comprendre les mécanismes d'élution prenant part dans les différentes techniques de chromatographie liquide des polymères, notamment d'un point de vue des changements conformationnels des macromolécules au sein de la colonne chromatographique. Il a ensuite été défini que la LC CC et la LC LCD sont les

techniques de chromatographie liquide des polymères les plus pertinentes pour la caractérisation des copolymères à blocs.

Ainsi, nous avons développé une méthode de LC CC pour l'analyse des POE fonctionnels générés dans la première étape de synthèse des copolymères à blocs à base de POE et de PS. L'application de cette méthode analytique a montré, d'une part, que l'étape d'addition radicalaire 1,2-intermoléculaire à partir du POE–Acrylate pour former le POE–MAMASG1 correspondant, macro-amorceur de la polymérisation du styrène, n'est pas quantitative. Une quantité de POE–Acrylate résiduelle est alors retrouvée dans les échantillons de POE–MAMASG1, et de ce fait également dans les échantillons de copolymères à blocs. D'autre part, la détermination de la masse molaire du ou des blocs PS portés par le copolymère à blocs est possible grâce à une calibration du système chromatographique par des étalons PS. Malheureusement, cette méthode ne s'applique qu'à une étroite gamme de masses molaires et les POE de masses molaires supérieures à $12 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ne peuvent être analysés dans ces conditions chromatographiques.

Malik et *al.*⁶⁶ ont reporté en 2012 une méthode de LC CC du POE pour l'analyse de copolymères à blocs à base de POE et de PS, valide pour des POE de masses molaires inférieures à $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nous avons alors appliqué cette méthode pour la caractérisation d'un copolymère tribloc modèle $\text{PS}_{23\text{K}}\text{-}b\text{-PEO}_{35\text{K}}\text{-}b\text{-PS}_{23\text{K}}$ étudié en tant qu'électrolyte solide dans les batteries polymère-lithium, au sein du laboratoire CROPS. Bien que les résultats obtenus indiquent que ce copolymère à blocs pourrait contenir de l'homopolymère POE résiduel, le manque de résolution de cette méthode chromatographique ne nous permet pas de conclure avec certitude. De plus, le copolymère à blocs est coélué avec son homopolymère parent PS. Un autre système chromatographique aux conditions critiques du PS a alors été employé afin de séparer le copolymère à blocs de cet homopolymère PS.

La méthode de LC CC du PS a été développée au sein de l'équipe CROPS en 2007⁹⁹ et n'est valide que pour des PS de masses molaires inférieures à 28 kg.mol^{-1} . L'analyse du copolymère tribloc modèle $\text{PS}_{23\text{K}}-b\text{-PEO}_{35\text{K}}-b\text{-PS}_{23\text{K}}$ dans ces conditions n'a pas mis en évidence la présence d'homopolymère PS présentant une masse molaire inférieure à 28 kg.mol^{-1} . Par contre, la présence d'un pic secondaire large dans le chromatogramme du copolymère à blocs laisse penser que cet échantillon contient de l'homopolymère PS auto-amorcé thermiquement de masse molaire élevée.

La LC LCD étant décrite dans la littérature comme une méthode robuste, capable de séparer un copolymère à blocs de ses homopolymères parents en une seule analyse, nous avons développé une méthode de LC LCD adaptée à la caractérisation de copolymères à blocs à base de POE et de PS.

Grâce à cette méthode de LC LCD, la séparation du copolymère tribloc modèle $\text{PS}_{23\text{K}}-b\text{-PEO}_{35\text{K}}-b\text{-PS}_{23\text{K}}$ de ses deux homopolymères parents PS et POE a été réalisée en une seule analyse, avec une grande efficacité et une grande sensibilité. Nous avons alors mis en évidence la présence de PS, probablement auto-amorcé thermiquement ayant une masse molaire supérieure à 28 kg.mol^{-1} , et de POE résiduel, probablement fonctionnalisé par des groupements acrylate et de masse molaire autour de 35 kg.mol^{-1} .

Par la suite, une étude des limites de cette méthode, notamment envers les masses molaires des homopolymères PS et POE, a été menée. Trois limites, et leur solution potentielle, ont été ainsi déterminées :

- une limite concernant les PS de faibles masses molaires : Ces macromolécules éluent en SEC pour un volume d'élution égal ou supérieur à celui de la barrière 1 et sont susceptibles d'être coélues avec les copolymères à blocs. Pour y remédier, nous avons opéré une diminution des délais d'injection entre les barrières et l'échantillon, afin d'augmenter le volume d'élution de la barrière 1, et du copolymère à

- blocs qu'elle retient, et de permettre la séparation du copolymère à blocs de son homopolymère parent PS de faible masse molaire.
- une limite concernant les POE de faibles masses molaires : sous l'action de la phase mobile appliquée dans ces conditions chromatographiques, les POE interagissent faiblement avec la phase stationnaire et sont élués non pas en SEC mais en SEC ADA. Ainsi les POE de faibles masses molaires (inférieures à 10 kg.mol^{-1}), sont élués lentement et ne sont pas capables de rattraper la barrière 2 afin d'être retenus et de s'y accumuler. Bien que toujours séparés du copolymère à blocs, ils sont élués sous la forme de pics larges et peu intenses. La sensibilité de leur détection est alors faible et une petite quantité d'un tel POE contenu dans un échantillon de copolymère à blocs pourrait même ne pas être détectée, conduisant à des erreurs de caractérisation. Diminuer les interactions polymère-phase stationnaire, en augmentant la proportion de désorli dans la phase mobile, a permis d'accélérer l'éluion de ces POE de faibles masses molaires. Ainsi, pour les délais d'injection 0-3-5', les POE dont la masse molaire est supérieure à $2,50 \text{ kg.mol}^{-1}$ éluent plus vite que la barrière 2. Ils s'y accumulent à son contact et sont détectés sous la forme d'un pic fin et intense, avec une sensibilité de détection accrue. Pour des délais d'injection de 0-2-3'10, cette masse molaire limite est alors égale à $1,60 \text{ kg.mol}^{-1}$.
 - une limite concernant les POE de fortes masses molaires : les POE de fortes masses molaires, exclus des pores de la colonnes, ne sont pas retenus totalement par la barrière 2. Une faible quantité traverse cette barrière et pourrait être coéluee avec le copolymère à blocs. Cette plus faible rétention des POE exclus par rapport aux POE pénétrant dans les pores peut s'expliquer soit par la présence plus faible des sites attracteurs hors des pores que dans les pores, soit par la conformation

fleur qu'ils adoptent. Dans tous les cas, la perte d'entropie conformationnelle globale subie par ces macromolécules est nettement supérieure à l'augmentation de l'énergie enthalpique due aux interactions polymère-phase stationnaire et les interactions adsorptives générées par la barrière 2 doivent être suffisamment fortes pour pouvoir retenir la totalité des POE de masses molaires élevées. Nous avons pu vérifier cette hypothèse lorsque ces POE ont été complètement retenus par une barrière 2 plus efficace.

Des conditions chromatographiques optimisées pour la séparation en LC LCD de copolymères à blocs à base de POE et de PS ont alors été définies.

Néanmoins, le taux de recouvrement des POE ne semble pas être très élevé, même dans ces conditions optimisées. Ceci est encore une fois dû à la taille des pores et aux faibles interactions adsorptives intervenant entre la phase stationnaire et les POE. L'utilisation de pores plus grands devrait permettre d'augmenter ce taux de recouvrement, mais pourrait également diminuer l'efficacité de la séparation.

De plus, nous avons vu qu'en fonction de la taille des blocs du copolymère, la composition de la barrière 2 devait être ajustée pour ne pas retenir de copolymère à blocs. Cela peut être considéré comme une autre limitation de cette méthode LC LCD. Ainsi, l'influence de la masse molaire des blocs de POE et de PS dans les copolymères à blocs sur l'efficacité de la séparation en LC LCD mérite d'être étudiée plus en détail. Ces travaux sont actuellement en cours au sein de l'équipe CROPS.

Bien que les techniques de chromatographie liquide des polymères aient été extensivement étudiées et décrites, tant sur un aspect théorique que pratique, les zones d'ombre sur ce sujet restent nombreuses. Ainsi, lors de la rédaction de ce manuscrit, plusieurs perspectives de recherche se sont révélées intéressantes, telles que l'étude de :

- la relation entre le taux de recouvrement et la vitesse du gradient en LAC ;
- la détermination de la composition de la phase mobile au volume d'élution des polymères retenus en LC LCA et LC LCD ;
- l'impact des phénomènes de séparation de phase sur les mécanismes d'élution, lors notamment de l'utilisation de phases stationnaires inverses.

Plus particulièrement, concernant la méthode de LC CC du POE pour la caractérisation des POE fonctionnels, il serait intéressant d'utiliser une phase stationnaire présentant une taille de pores plus importante. La gamme de masses molaires valide de cette méthode pourrait alors être étendue.

De plus, si les techniques couplées de chromatographie liquide permettent, en général, la caractérisation des mélanges complexes de polymères en ne tenant compte que de la composition chimique et/ou de l'architecture, la distribution massique doit pourtant être déterminée. Pour cela, l'utilisation de la chromatographie liquide des polymères en deux dimensions, ou de la chromatographie liquide préparative des polymères, semble inévitable. C'est pourquoi, au sein de l'équipe CROPS, nous nous efforçons de développer la LC LCD couplée à la SEC ainsi que la LC LCD préparative. Cette dernière est d'autant plus intéressante qu'elle fournirait une quantité de copolymères à blocs purifiés suffisante pour la réalisation de nombreuses autres analyses et

l'établissement de relations structure-propriété précises des échantillons analysés.

Les études théoriques des changements conformationnels lors de la pénétration de polymères dans des pores pourraient être approfondies. En effet, il serait intéressant de prendre en compte certaines propriétés des macromolécules comme la longueur des chaînes, leur flexibilité ou leur composition chimique sur ces changements conformationnels. L'impact du débit de la phase mobile sur les conformations adoptées par les polymères au sein d'une colonne chromatographique mériterait également d'être étudié.

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



BIBLIOGRAPHIE

Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



Université d'Aix-Marseille – Service de Formation Professionnelle Continue
Hôtel Maynier d'Oppède – 23 rue Gaston de Saporta – 13625 Aix-en-Provence cedex 1

<http://fpc.univ-amu.fr/>

DQ/VAE 14/0097 Révision 02 du 17/03/2014



BIBLIOGRAPHIE

1. Abetz, V.; Goldacker, T. "Formation of superlattices via blending of block". *Macromol. Rapid. Commun.*, **2000**, *21*, 16.
2. Ouari, O.; Phan, T.; Ziarelli, F.; Casano, G.; Aussenac, F.; Thureau, P.; Gigmes, D.; Tordo, P.; Viel, S. "Improved structural elucidation of synthetic polymers by dynamic nuclear polarization solid-state NMR spectroscopy". *ACS Macroletters*, **2013**, *2*, 715.
3. Dao, L.; Casano, G.; Phan, T. N. T.; Ziarelli, F.; Ouari, O.; Aussenac, F.; Thureau, P.; Mollica, G.; Gigmes, D.; Tordo, P.; Viel, S. "Optimizing sample preparation methods for dynamic nuclear polarization solid-state NMR of synthetic polymers". *Macromolecules*, **2014**, *47*, 3909.
4. Mollica, G.; Dao, L.; Ziarelli, F.; Casano, G.; Ouari, O.; Phan, T. N. T.; Aussenac, F.; Thureau, P.; Gigmes, D.; Tordo, P.; Viel, S. "Observing apparent nonuniform sensitivity enhancements in dynamic nuclear polarization solid-state NMR spectra of polymers". *ACS Macro Lett.*, **2014**, *3*, 922.
5. Dao, L.; Ziarelli, F.; Phan, T. N. T.; Mollica, G.; Thureau, P.; Aussenac, F.; Ouari, O.; Gigmes, D.; Tordo, P.; Viel, S. "Up to 100% improvement in dynamic nuclear polarization solid-state NMR sensitivity enhancement of polymers by removing oxygen". *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, 2015.

6. Matyjaszewski, K., editor. "Advances in controlled/living radical polymerization". *ACS symposium series*, **2003**, 854, Washington.
7. Panday, A.; Mullin, S.; Gomez, E. D.; Wanakule, N.; Chen, V. L.; Hexemer, A.; Pople, J.; Balsara, N. P. "Effect of molecular weight and salt concentration on conductivity of block copolymer electrolytes". *Macromolecules*, **2009**, 42, 4632.
8. Riess, G. "Micellization of block copolymers". *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1107.
9. Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. "Chain transfer activity of omega-unsaturated methyl methacrylate oligomers". *Macromolecules*, **1996**, 29, 7717.
10. Casassa, E. F. "Equilibrium distribution of flexible polymer chains between a macroscopic solution phase and small voids". *J. Polym. Sci. B*, **1967**, 5, 773.
11. Casassa, E. F.; Tagami, Y. "An equilibrium theory for exclusion chromatography of branched and linear polymer chains". *Macromolecules*, **1969**, 2, 14.
12. Casassa, E. F. "Theoretical models for peak migration in gel permeation chromatography". *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 3929.
13. Skvortsov, A. M.; Gorbunov, A. A. "Adsorption effects in the chromatography of polymers". *J. Chromatogr.*, **1986**, 358, 77.

14. Gorshkov, A. V.; Evreinov, V. V.; Entelis, S. G. "Universal dependence of the retention volume on the eluting strength of a solvent in the liquid chromatography of macromolecules near the critical conditions". *Rus. J. Phys. Chem.*, **1985**, 59, 1702.
15. Gorshkov, A. V.; Evreinov, V. V.; Entelis, S. G. "Achievement of "critical conditions" and the role of water in the liquid chromatography of macromolecules". *Russian J. Phys. Chem.*, **1985**, 59, 869.
16. Entelis, S. G.; Evreinov, V. V.; Gorshkov, A. V. "Functionality and molecular weight distribution of telechelic polymers". *Adv. Polym. Sci.*, **1986**, 76, 129.
17. Guttman, C. M.; Di Marzio, E. A.; Douglas, J. F. "Influence of polymer architecture and polymer surface interaction on the elution chromatography of macromolecules through a microporous media". *Macromolecules*, **1996**, 29, 5723.
18. Skvortsov, A. M.; Gorbunov, A. A.; Berek, D.; Trathnigg, B. "Liquid chromatography of macromolecules at the critical adsorption point : behaviour of a polymer chain inside pores". *Polymer*, **1998**, 39, 423.
19. Baran, K.; Laugier, S.; Cramail, H. "Investigation of molecular dimension of polystyrene as a function of the solvent composition : application to liquid chromatography at the exclusion-adsorption transition point". *Macromol. Chem. Phys*, **1999**, 200, 2074.
20. Berek, D.; Tarbajovska, J. "Evaluation of high-performance liquid chromatography column retentivity using macromolecular probes II.

- Silanophilic interactivity traced by highly polar polymers". *J. Chromatogr. A*, **2002**, 976, 27.
21. Lee, W.; Lee, H.; Lee, H. C.; Cho, D.; Chang, T.; Gorbunov, A.; Roovers, J. "Retention behavior of linear and ring polystyrene at the chromatographic critical conditions". *Macromolecules*, **2002**, 35, 529.
 22. Berek, D.; Janco, M.; Meira, G. R. "Liquid chromatography of macromolecules at the critical adsorption point. II. Role of column packing: bare silica gel". *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, **1998**, 36, 1363.
 23. Orelli, S.; Jiang, W.; Wang, Y. "A computational investigation of the critical condition used in the liquid chromatography of polymers". *Macromolecules*, **2004**, 37, 10073.
 24. Zhu, Y.; Ziebarth, J. D.; Wang, Y. "Dependance of Critical Condition in Liquid Chromatographie on the Pore Size of Column Substrates". *Polymer*, **2011**, 52, 3219.
 25. Cifra, P.; Bleha, T. "Steric exclusion/adsorption compensation in partitioning of polymers into micropores in good solvents". *Polymer*, **2000**, 41, 1003.
 26. Ziebarth, J.; Orelli, S.; Wang, Y. "The adsorption and partitioning of self-avoiding walk polymer chains into pores from a bulk theta solution". *Polymer*, **2005**, 46, 10450.

27. Gong, Y.; Wang, Y. "Partitioning of polymers into pores near the critical adsorption point". *Macromolecules*, **2002**, *35*, 7492.
28. Wang, Y.; Teraoka, I.; Hansen, F. Y.; Peters, G. H.; Hassager, O. "A theoretical study of the separation principle in size exclusion chromatography". *Macromolecules*, **2010**, *43*, 1651.
29. Hermesen, G. F.; de Geeter, B. A.; van der Vegt, N. F. A.; Wessling, M. "Monte Carlo simulation of partially confined flexible polymers". *Macromolecules*, **2002**, *35*, 5267.
30. Hermesen, G. F.; Wessling, M.; Van der Vegt, N. F. A. "Polymer intrusion into narrow pores at the interface between a poor solvent and adsorbing and non-adsorbing surfaces". *Polymer*, **2004**, *45*, 3027.
31. Hermesen, G. F.; van der Vegt, N. F. A.; Wessling, M. "Monte Carlo calculations of polymer adsorption at the entrance of cylindrical pores in flat adsorbing surfaces". *Soft Mater.*, **2003**, *1*, 295.
32. Hermesen, G. F., "Conformational properties of linear polymers at a porous interface: a monte carlo simulation study". Twente University, 2003.
33. Berek, D. In *Physical Chemistry of Macromolecules - Macro to Nanoscales*; Chan, C. H., Chia, C. H., Thomas, S., Eds.; Apple Academic Press, Inc.: 2014, p 221.
34. Snauko, M.; Berek, D. "Liquid chromatography under limiting conditions of adsorption and limiting conditions of desorption for

- separation of complex polymers. The role of "flower-like" interactions of macromolecules". *Chromatographia*, **2003**, *57 Suppl*, S55.
35. Macko, T.; Denayer, J. F.; Pasch, H.; Pan, L.; Li, J.; Raphael, A. "Adsorption of polypropylene and polyethylene on liquid chromatographic column packings". *Chromatographia*, **2004**, *59*, 461.
36. Berek, D. "Adsorption and enthalpic partition retention mechanisms in liquid chromatography of non-charged synthetic polymers". *Chromatographia*, **2003**, *57 Supplement*, S45.
37. Scheutjens, J. M. H. M.; Fler, G. J. "Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms". *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 1619.
38. Netz, R. R.; Andelman, D. "Neutral and charged polymers at interfaces". *Physics Reports*, **2003**, *380*, 1.
39. Jeon, B. H.; Lee, J. W.; Ryu, C. Y. "Confocal Raman microscopy for the in-situ characterization of polymer adsorption into nanoporous silica in solution". *Polymer Preprints*, **2010**, *51*, 168.
40. Leermakers, F. A. M.; Gorbunov, A. A. "Polymer-surface interactions in bridging escape and localization transitions". *Macromolecules*, **2002**, *35*, 8640.
41. Snyder, L. R. "*Principle of adsorption chromatography*". Marcel Dekker, Inc.: New York, 1968; Vol. 3.

42. Casassa, E. F. "Comments on exclusion of polymer chains from small pores and its relation to gel permeation chromatography". *Macromolecules*, **1976**, 9, 182.
43. Berek, D. "Size exclusion chromatography - a blessing and a curse of science and technology of synthetic polymers". *J. Sep. Sci.*, **2010**, 33, 315.
44. Gorbunov, A.; Skvortsov, A. "Statistical properties of confined macromolecules". *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1995**, 62, 31.
45. Brun, Y. "The mechanism of copolymer retention in interactive polymer chromatography. 1. Critical point of adsorption for statistical copolymers". *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, **1999**, 22, 3027.
46. Brun, Y. "The mechanism of copolymer retention in interactive polymer chromatography. 2. Gradient separation". *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, **1999**, 22, 3067.
47. Brun, Y.; Alden, P. Gradient separation of polymers at critical point of adsorption. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 966, 25.
48. Meira, G.; Netopilik, M.; Potschka, M.; Schnöll-Bitai, I.; Vega, J. "Band broadening function in size exclusion chromatography of polymers: review of some recent developments". *Macromol. Symp.*, **2007**, 258, 186.

49. Castro, J. V.; Ward, R. M.; Gilbert, R. G.; Fitzgerald, M. A. "Measurement of the molecular weight distribution of debranched starch". *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 2260.
50. Trathnigg, B.; Jamelnik, O. "Characterization of different reversed phase systems in liquid adsorption chromatography of polymer homologous series". *J. Chromatog. A*, **2007**, 1146, 78.
51. Russ, A.; Berek, D. "Enthalpy assisted size exclusion chromatography. Part 2. Adsorption retention mechanism". *J. Sep. Sci.*, **2007**, 30, 1852.
52. Beaudoin, E.; Favier, A.; Galindo, C.; Lapp, A.; Petit, C.; Gignes, D.; Marque, S.; Bertin, D. "Reduced sample recovery in liquid chromatography at critical adsorption point of high molar mass polystyrene". *Eur. Polym. J.*, **2008**, 44, 514.
53. Belenkii, B. G.; Valchikhina, M. D.; Vakhtina, I. A.; Gankina, E. S.; Tarakanov, O. G. "Thin-layer chromatography of oligomers". *J. Chromatog.* , **1976**, 129, 115.
54. Belenkii, B. G.; Gankina, E. S. "Thin-layer chromatography of polymers". *J. Chromatog.*, **1977**, 141, 13.
55. Gorbunov, A.; Skvortsov, A. "Molecular weight dependances in chromatography of polymers". *Polymer Science U.S.S.R.*, **1980**, 22, 1251.

56. Gorbunov, A. A.; Skvortsov, A. M. "Adsorption effects in the chromatography of polymers". *Polymer Science U.S.S.R.*, **1986**, *28*, 2729.
57. Gorbunov, A. A.; Skvortsov, A. M. "Theory of chromatographic separation of linear and ring macromolecules". *Polymer Science U.S.S.R.*, **1987**, *29*, 1025.
58. Skvortsov, A.; Gorbunov, A. "Influence of adsorption effects on the chromatographic separation of oligomers with respect to functionality". *Polymer Science U.S.S.R.*, **1980**, *22*, 2893.
59. Abdulahad, A. I.; Ryu, C. Y. "Liquid Chromatography at the critical conditions thermodynamic significance and influence of pore size". *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, **2009**, *47*, 2533.
60. Philipsen, H. J. A.; Klumperman, B.; van Herk, A. M.; German, A. L. "Critical retention behaviour of polymers. A study on the influence of some practical parameters". *J. Chromatogr. A*, **1996**, 727, 13.
61. Philipsen, H. J. A. "Determination of chemical composition distributions in synthetic polymers". *Journal of Chromatography A*, **2004**, 1037, 329.
62. Favier, A.; Petit, C.; Beaudoin, E.; Bertin, D. "Liquid chromatography at the critical adsorption point (LC CAP) of high molecular weight polystyrene: pushing back the limits of reduced sample recovery". *e-Polymers*, **2009**, *9*, 1.

63. Siskova, A.; Macova, E.; Corradini, D.; Berek, D. "Liquid chromatography of synthetic polymers under critical conditions of enthalpic interactions - 4: Sample recovery". *J. Sep. Sci.*, **2013**, *36*, 2979.
64. Guillaneuf, Y.; Dufils, P. E.; Autissier, L.; Rollet, M.; Gigmes, D.; Bertin, D. "Radical chain end chemical transformation of SG1-based polystyrenes". *Macromolecules*, **2010**, *43*, 91.
65. Beaudoin, E.; Dufils, P. E.; Gigmes, D.; Marque, S.; Petit, C.; Tordo, P.; Bertin, D. "Polystyrene-block-poly(ethylene oxide) from nitroxide mediated polymerization: detection of minor species by coupled chromatographic techniques". *Polymer*, **2006**, *47*, 98.
66. Malik, M. I.; Harding, G. W.; Grabowsky, M. E.; Pasch, H. "Two-dimensional liquid chromatography of polystyrene-polyethylene oxide block copolymers". *J. of Chromatogr. A*, **2012**, *1244*, 77.
67. Sinha, P.; Grabowsky, M. E.; Malik, M. I.; Harding, G. W.; Pasch, H. "Characterization of polystyrene-block-polyethylene oxide copolymers and blends of homopolymers by liquid chromatography at critical conditions". *Macromolecular Symp.*, **2012**, *313-314*, 162.
68. Yang, X.; Zhu, Y.; Wang, Y. "Can the individual block in block copolymer be made chromatographically "invisible" at the critical conditions of its corresponding homopolymer?". *Polymer*, **2013**, *54*, 3730.

69. Gorbunov, A. A.; Vakhrushev, A. V. "Theory of chromatographic separation of linear and star-shaped binary block-copolymers". *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1064, 169.
70. Park, I.; Park, S.; Cho, D.; Chang, T.; Kim, E.; Lee, K.; Kim, Y. J. "Effect of block copolymer chain architecture on chromatographic retention". *Macromolecules*, **2003**, 36, 8539.
71. Jiang, W.; Khan, S.; Wang, Y. "Retention behaviors of block copolymers in liquid chromatography at the critical conditions". *Macromolecules*, **2005**, 38, 7514.
72. Jiang, X.; van der Horst, A.; Schoenmakers, P. J. "Breakthrough of polymers in interactive liquid chromatography". *J. Chromatog. A*, **2002**, 982, 55.
73. Pasch, H.; Trathnigg, B. "*HPLC of Polymers*". Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New York, 1999.
74. Berek, D.; Nguyen, S. H.; Pavlinec, J. "Molecular characterization of statistical copolymers : 1. Potential and limitations of full adsorption-desorption procedure in separation of statistical copolymers". *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 75, 857.
75. Berek, D. "Coupled liquid chromatographic techniques for the separation of complex polymers". *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 873.

76. Brun, Y.; Foster, P. Characterization of synthetic copolymers by interaction polymer chromatography: Separation by microstructure. *J. Sep. Sci.*, **2010**, *33*, 3501.
77. Berek, D.; Russ, A. "Limited sample recovery in coupled methods of high-performance liquid chromatography of synthetic polymers". *Chem. Pap.*, **2006**, *60*, 249.
78. Karanam, S.; Goossens, H.; Klumperman, B.; Lemstra, P. "Controlled synthesis and characterization of model methyl methacrylate/*tert*-butyl methacrylate triblock copolymers via ATRP". *Macromolecules*, **2003**, *36*, 3051.
79. Schmid, C.; Weidner, S.; Falkenhagen, J.; Barner-Kowollik, C. "In-depth LCCC-(GELC)-SEC characterization of ABA block copolymers generated by a mechanistic switch from RAFT to ROP". *Macromolecules*, **2012**, *45*, 87.
80. Bartkowiak, A.; Hunkeler, D.; Murgasova, R.; Berek, D. "Liquid chromatography of macromolecules under limiting conditions of solubility: first experimental observations". *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **1997**, *77*, 35.
81. Bartkowiak, A.; Murgasova, R.; Janco, M.; Berek, D.; Spychaj, T.; Hunkeler, D. "Mechanism of liquid chromatography of macromolecules under limiting conditions of adsorption". *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **1999**, *5*, 137.

82. Berek, D. "Liquid chromatography of macromolecules under limiting conditions of desorption. 1. Principles of the method". *Macromolecules*, **1998**, *31*, 8517.
83. Berek, D.; Hunkeler, D. "Liquid chromatography of macromolecules under limiting conditions of adsorption. 1. Principles of the method". *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, **1999**, *22*, 2867.
84. Bartkowiak, A.; Hunkeler, D.; Berek, D.; Spycha, T. "Novel methods for the characterization of water-soluble polymers". *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, *69*, 2549.
85. Berek, D. "Critical conditions and limiting conditions in liquid chromatography of synthetic polymers". *Macromol. Symp.*, **2006**, *231*, 134.
86. Berek, D. "Separation of parent homopolymers from diblock copolymers by liquid chromatography under limiting conditions of desorption - 1 - Principle of the method". *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, *209*, 695.
87. Berek, D. "Separation of parent homopolymers from diblock copolymers by liquid chromatography under limiting conditions of desorption - 2 - Optimization of experimental arrangement". *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, *209*, 2213.
88. Berek, D. "Separation of minor macromolecular constituents from multicomponent polymer systems by means of liquid chromatography

- under limiting conditions of enthalpic interactions". *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*, 1798.
89. Berek, D. "Separation of parent homopolymers from diblock copolymers by liquid chromatography under limiting conditions of desorption - 3 - Role of the column packing". *Polymer*, **2010**, *51*, 587.
90. Berek, D. "Separation of parent homopolymers from diblock copolymers by liquid chromatography under limiting conditions of desorption - 4 - Role of eluent and temperature". *J. Sep. Sci.*, **2010**, *33*, 3476.
91. Berek, D.; Capek, I.; Mendichi, R.; Labatova, S. "Liquid chromatography under limiting conditions of enthalpic interactions: enthalpic partition retention mechanism". *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, *207*, 2074.
92. Sauzedde, F.; Hunkeler, D. "Determination of the composition of statistical copolymers by liquid chromatography under limiting conditions of adsorption". *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **2001**, *6*, 295.
93. Snauko, M.; Berek, D. "Liquid chromatography of polymers under limiting conditions of adsorption. 3- Role of experimental variables". *J. Sep. Sci.*, **2005**, *28*, 2094.
94. Snauko, M.; Berek, D.; Hunkeler, D. "Liquid chromatography of polymers under limiting conditions of adsorption IV. Sample recovery". *J. Chromatogr. A*, **2005**, *1084*, 173.

95. Berek, D. "Liquid chromatography of synthetic polymers under limiting conditions of insolubility. I. Principle of the method". *Chem. Pap.*, **2006**, 60, 71.
96. Berek, D. "Liquid chromatography under limiting conditions of insolubility, II Role of experimental variables". *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 207, 893.
97. Bartkowiak, A.; Hunkeler, D. "Copolymer characterization by liquid chromatography under limiting conditions of adsorption and solubility". *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **2000**, 5, 475.
98. Snauko, M.; Berek, D. "Liquid chromatography of polymers under limiting conditions of desorption. II. Tandem injection and quantitative molar mass determination". *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1094, 42.
99. Petit, C.; Luneau, B.; Beaudoin, E.; Gigmes, D.; Bertin, D. "Liquid chromatography at the critical conditions in pure eluent: an efficient tool for the characterization of functional polystyrenes". *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1163, 128.
100. Rollet, M.; Glé, D.; Phan, T. N. T.; Guillaneuf, Y.; Bertin, D.; Gigmes, D. "Characterization of functional poly(ethylene oxide)s and their corresponding polystyrene block copolymers by liquid chromatography under critical conditions in organic solvents". *Macromolecules*, **2012**, 45, 7171.
101. Rollet, M.; Pelletier, B.; Altounian, A.; Berek, D.; Maria, S.; Beaudoin, E.; Gigmes, D. "Separation of parent homopolymers from polystyrene-

- b-poly(ethylene oxide)-b-polystyrene triblock copolymers by means of liquid chromatography: 1. Comparison of different methods". *Anal. Chem.* , **2014**, *86*, 2694.
102. Batsberg, W.; Ndoni, S.; Trandum, C.; Hvidt, S. "Effects of poloxamer inhomogeneities on micellization in water". *Macromolecules*, **2004**, *37*.
103. Pasch, H.; Brinkmann, C.; Much, H.; Just, U. "Chromatographic investigations of macromolecules in the "critical range" of liquid chromatography. 2. Two-dimensional separations of poly(ethylene oxide-block-propylene oxide)". *J. Chromatogr.*, **1992**, *623*, 315.
104. Gorshkov, A. V.; Much, H.; Becker, H.; Pasch, H.; Evreinov, V. V.; Entelis, S. G. "Chromatographic investigations of macromolecules in the "critical range" of liquid chromatography. 1. Functionality type and composition distribution in polyethylene oxide and polypropylene oxide copolymers". *J. Chromatogr.*, **1990**, *523*, 91.
105. Gorbunov, A. A.; Trathnigg, B. "Theory of liquid chromatography of mono and difunctional macromolecules. 1 Studies in the critical interaction mode". *J. Chromatogr. A*, **2002**, *955*, 9.
106. Rappel, C.; Trathnigg, B.; Gorbunov, A. A. "Liquid chromatography of polyethylene glycol mono and diesters : functional macromolecules or block copolymers?". *Journal of Chromatography A*, **2003**, *984*, 29.
107. Ahmed, H.; Trathnigg, B. "Characterization of poly(ethylene glycol)-b-poly(ϵ -caprolactone) by two-dimensional liquid chromatography". *J. Sep. Sci.*, **2009**, *32*.

108. Ahmed, H.; Trathnigg, B.; Oliver Kappe, C.; Saf, R. "Characterization of PEG-b-PCL by liquid chromatography under critical conditions: influence of catalysts and reaction conditions on product composition". *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*, 2338.
109. Lee, H.; Chang, T.; Lee, D.; Shim, M. S.; Ji, H.; Nonidez, W. K.; Mays, J. W. "Characterization of poly(l-lactide)-block-poly(ethylene oxide)-block-poly(l-lactide) triblock copolymer by liquid chromatography at the critical condition and by MALDI-TOF mass spectrometry". *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 1726.
110. Girod, M.; Phan, T.; Charles, L. "On-line coupling of liquid chromatography at critical conditions with electrospray ionization tandem mass spectrometry for the characterization of a nitroxide-mediated poly(ethylene oxide)/polystyrene block copolymer". *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, **2008**, *22*, 3767.
111. Cho, D.; Park, S.; Hong, J.; Chang, T. "Retention mechanism of poly(ethylene oxide) in reversed-phase and normal-phase liquid chromatography". *J. Chromatogr. A*, **2003**, *986*, 191.
112. Dufils, P.-E.; Chagneux, N.; Gignes, D.; Trimaille, T.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Tordo, P. "Intermolecular radical addition of alkoxyamines onto olefins: An easy access to advanced macromolecular architectures precursors". *Polymer*, **2007**, *48*, 5219.
113. Gignes, D.; Dufils, P. E.; Glé, D.; Bertin, D.; Lefay, C.; Guillaneuf, Y. "Intermolecular radical 1,2-addition of the BlocBuilder MA alkoxyamine

- onto activated olefins: a versatile tool for the synthesis of complex macromolecular architecture". *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 1624.
114. Robinet, M., "Synthèse et caractérisation de copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS - Application aux batteries au lithium". Université de Provence, 2010.
115. Glé, D., "Synthèse de copolymères à architectures complexes à base de POE utilisés en tant qu'électrolytes polymères solides pour une application dans les batteries lithium-métal-polymère". Université d'Aix Marseille, 2012.
116. Berek, D. "Enthalpic partition assisted size exclusion chromatography. 1. Principle of the method". *Macromol. Symp.*, **2004**, *216*, 145.
117. Perrin, L.; Phan, T.; Querelle, S.; Deratani, A.; Bertin, D. "Polystyrene-block-poly(ethylene oxide)-block-polystyrene: A new synthesis method using nitroxide-mediated polymerization from poly(ethylene oxide) macroinitiators and characterization of the architecture formed". *Macromolecules*, **2008**, *41*, 6942.
118. Rollet, M.; Pelletier, B.; Altounian, A.; Berek, D.; Maria, S.; Phan, T. N. T.; Gigmes, D. "Separation of parent homopolymers from poly(ethylene oxide) and polystyrene based block copolymers by liquid chromatography under limiting conditions of desorption – 1. Determination of the suitable molar mass range and optimization of chromatographic conditions". *J. Chromatogr. A*, **2015**, *1392*, 37.

RESUME

Différentes techniques de chromatographie liquide des polymères ont été étudiées selon leur principe d'élution et le comportement conformationnel des polymères suscité au sein de la phase stationnaire. De part leur capacité à caractériser des copolymères à blocs, la Chromatographie Liquide aux Conditions Critiques (LC CC) et la Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Désorption (LC LCD) ont été utilisées pour déterminer la composition chimique de copolymères à blocs à base de poly(oxyde d'éthylène) et de polystyrène. La LC LCD s'est distinguée par sa capacité à séparer de manière efficace les copolymères à blocs de leurs homopolymères parents. Cette méthode chromatographique a ensuite été optimisée afin d'être appliquée à une plus large gamme de masses molaires.

Mots clés : Copolymère à blocs ; Poly(oxyde d'éthylène) ; Polystyrène ; Composition chimique ; Chromatographie liquide aux Conditions Critiques ; Chromatographie Liquide aux Conditions Limites de Désorption.

ABSTRACT

Several advanced techniques of liquid chromatography of polymers were studied according to their elution principle and the conformational behaviour of polymers along the stationary phase. Because of their potential to characterize block copolymers, Liquid Chromatography under Critical Conditions (LC CC) and Liquid Chromatography under Limiting Conditions of Desorption (LC LCD) were employed to determine the chemical composition of Poly(ethylene oxide) and Polystyrene based block copolymers. Interestingly, LC LCD was proved to be particularly efficiently to separate block copolymers from both their parent homopolymers. LC LCD method was then optimized to extend the applicable molar masses ranges.

Key words: Block copolymers; Poly(ethylene oxide); Polystyrene; Chemical Composition; Liquid Chromatography under Critical Conditions; Liquid Chromatography under Limiting Conditions of Desorption.