

Nouveaux développements en SEC et HPLC des polymères

Compte rendu de l'atelier GFP-UPMC, Paris, 30 septembre 2002

La chromatographie est aujourd'hui une technique analytique essentielle pour la caractérisation des polymères synthétiques. Deux grands types de chromatographie sont disponibles : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), spécifique des polymères, et les techniques HPLC (chromatographie liquide haute performance). Beaucoup de faits nouveaux sont apparus ces dernières années, soit au niveau des équipements (types de colonnes, systèmes de détection, couplages avec d'autres techniques...), soit sur le plan théorique pour préciser les mécanismes qui gouvernent la séparation des espèces.

L'atelier de prospective organisé par le Groupe Français des Polymères (GFP) et l'université P. et M. Curie, le 30 septembre 2002, avait pour but de faire un point sur la situation actuelle et d'engager une réflexion critique au sein de la communauté française des polyméristes sur l'apport de ces nouvelles avancées.

Le programme de la journée, qui faisait intervenir des experts de la recherche académique européenne ainsi que des fournisseurs d'équipements, a rassemblé une centaine de participants, avec une représentation assez importante (20 %) de laboratoires étrangers (Belgique, Allemagne, Hollande, Angleterre, Pologne, Algérie, Slovaquie) et une bonne représentation industrielle (33 %).

L'atelier a débuté par une conférence de Harald Pasch (Deutsche Kunststoff Institut, Darmstadt) qui a écrit sur la question un ouvrage complet (*HPLC of Polymers*, Springer-Verlag) ainsi qu'une série d'articles qui font référence. Les nombreuses nouvelles techniques qui ont été développées dans son laboratoire ont été passées en revue en insistant sur ce qu'elles peuvent apporter par rapport aux divers objectifs recherchés par l'utilisateur : détermination des masses molaires, de la structure, de la composition (pour des copolymères)... Les apports de la SEC, de la chromatographie d'adsorption liquide (LAC), de la chromatographie

liquide au point critique d'adsorption (LC-CC), ainsi que les possibilités offertes par des couplages entre ces diverses techniques, avec la spectroscopie IRTF ou avec la spectrométrie de masse (MS-Maldi-Toff), ont été présentés et analysés dans ce contexte.

L'exposé de Armand Adjari (Laboratoire de physico-chimie théorique, ESPCI), a complété cette revue des techniques en introduisant la chromatographie d'adsorption à gradient de solvant ; il en a fait une présentation théorique complète et tiré les conclusions qui en découlent sur le plan pratique.

Dusan Berek (Académie Slovaque des Sciences, Bratislava) est un des grands spécialistes des mécanismes impliqués dans la séparation par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Il coordonne des travaux dans le cadre de l'IUPAC sur la reproductibilité de la mesure des masses molaires. Après avoir insisté sur le fait que de nombreuses lacunes subsistent encore dans la compréhension des mécanismes impliqués dans les diverses techniques de séparation chromatographiques, Dusan Berek a présenté différents résultats expérimentaux (étalement de colonnes) pour introduire et discuter des effets de rétention enthalpiques et entropiques, en montrant comment on peut avantageusement les coupler pour accroître la sélectivité des colonnes. Il a aussi attiré l'attention sur l'effet de l'« histoire » des colonnes (le mécanisme de séparation peut changer en fonction de ce qui a été précédemment injecté). Il a donc insisté sur la nécessité de recalibrer très souvent les colonnes en SEC avec calibration conventionnelle.

La société PSS de Mayence, représentée par P. Kilz, développe de nouveaux types de colonnes (traitements plasma...), tout en essayant par une bonne prise en compte des aspects théoriques, de simplifier et faciliter leur exploitation par les utilisateurs. PSS souligne l'importance en SEC du « triangle magique » : polarité de l'échantillon, polarité de la phase stationnaire et polarité de l'éluant. Ces

trois paramètres doivent être pris en compte soigneusement pour optimiser les conditions de séparation et c'est dans ce contexte que la société a été amenée à développer des phases stationnaires adaptées à une très large gamme de polarités d'échantillons.

Le développement des « SEC rapides » revêt aujourd'hui une importance particulière pour répondre aux besoins des approches de chimie combinatoire qui impliquent des tests de screening haut débit. Les divers fournisseurs d'équipement présents s'intéressent à cette question et l'ont évoquée dans leurs interventions. PSS propose ainsi de tous nouveaux types de colonnes permettant d'analyser des polymères avec une bonne résolution en 1 à 5 min là où 10 à 40 min sont nécessaires avec des colonnes classiques. Waters (J.M. Plankeele) commercialise un système donnant une moins bonne précision au niveau de la masse molaire et nécessitant un logiciel particulier ; il permet par contre de réduire la consommation du solvant. Polymer Lab développe aussi une SEC rapide en collaboration avec Symix. Viscotek (P. Clarke) propose un type différent de SEC rapide avec une analyse globale par triple détection permettant de mesurer les masses molaires, la viscosité intrinsèque et la taille des molécules en quelques minutes.

Patrice Castignolles (LCP-UPMC) a fait une présentation ainsi qu'une analyse critique des diverses méthodes permettant d'atteindre la distribution des masses molaires avec précision. Le possible couplage de la SEC avec l'osmométrie a été évoqué ; la triple détection apparaît comme la technique de choix dans le cas de polymères autres que le polystyrène et le polyméthacrylate de méthyle et qui peuvent présenter des branchements.

Enfin, la problématique de la SEC haute température et les nouvelles solutions proposées par Waters ont été abordées par James Lesec (Laboratoire de physico-chimie des polymères, ESCPI).

En conclusion, même si beaucoup reste encore à préciser au niveau des

mécanismes de séparation, de nombreuses techniques ont pu être développées et sont aujourd'hui accessibles aux analystes pour apporter des informations précieuses sur les caractéristiques moléculaires des polymères. Il est possible maintenant avec ces techniques d'accéder aux distributions de masses molaires ou de compositions, et même aux structures des polymères synthétiques ou naturels. Cela impose toutefois de faire un choix parmi les divers outils proposés pour traiter de façon pertinente une problématique particulière. Ceci ne peut se faire sans un personnel averti et expérimenté et parfois des investissements conséquents.

Parmi les divers points évoqués dans les discussions, on rapportera l'appel de Dusan Berek invitant les laboratoires présents à participer aux « round robin tests » organisés par l'IUPAC, visant à valider des méthodes et des conditions opératoires et à apprécier la précision et la fiabilité des résultats.

Un utilisateur industriel a fait remarquer que l'on s'est bien intéressé aux structures hautement branchées (étoiles, peignes...), mais que le traitement des polymères faiblement branchés (type polyéthylène radicalaire) restait encore difficilement accessible par la chromatographie. Le couplage avec la RMN paraît constituer une solution, mais son

utilisation est actuellement limitée par la difficulté technique et le prix.

Plusieurs participants ont insisté sur la nécessité de mieux prendre en compte le problème du branchement dans les logiciels de SEC.

D'une façon générale, l'auditoire aurait aimé pouvoir discuter plus profondément sur l'analyse des copolymères, en particulier leur analyse par SEC seule ou sur les techniques applicables au cas des copolymères amphiphiles. Aussi, le souhait de voir se reproduire ce type d'atelier dans un avenir pas trop lointain s'est exprimé de façon très nette dans l'assistance.

Patrice Castignolles

En direct de l'Union des Physiciens

Clermont-Ferrand, 26-29 octobre 2002

Les 50^e Journées nationales de l'Union des Physiciens (UdP) se sont tenues à Clermont-Ferrand dans une ambiance extrêmement chaleureuse et avec une organisation très professionnelle.

Environ 400 enseignants, essentiellement du secondaire, étaient réunis pour écouter samedi et dimanche les conférences de Guy Tondeur (*Le pneu, comment ça marche ?*), de Paul Colonna (*Matériaux nouveaux à base de biopolymères*), de Jacques Lemaire (*Matériaux polymères : photoprotection*), de David O'Connell (*Merck Sharp Dhome : une industrie pharmaceutique en Auvergne*), de Wanda Kaminski (*Optique sans lumière*), de Didier Felbacq (*Une nouvelle optique*), puis de Benjamin Van Wyk de Vries (*Modélisation physique des risques volcaniques*).

Chimie, physique, géophysique et didactique étaient donc au programme, et chacun de ces exposés a suscité un grand nombre de questions.

Les ateliers du lundi ont permis de travailler en petit groupe sur des sujets plus pointus.

Il faut noter que lors de l'atelier sur « la liaison entre les enseignements secondaires et supérieurs », plusieurs représentants de diverses régions ont fait état d'actions communes SFP-SFC-UdP ayant pour but l'information des enseignants-chercheurs sur l'évolution des enseignements de physique et de chimie du secondaire. Il a été souhaité que les trois

associations dressent un bilan de ces actions communes et incitent les autres régions à en faire de même.

Lors de l'assemblée générale du dimanche matin, les questions « comment faire adhérer les jeunes collègues ? », « qu'attend-on de l'association ? », montrent que tout le mouvement associatif rencontre les mêmes difficultés.

L'une des grandes préoccupations des enseignants est celle de la désaffection des jeunes pour les disciplines scientifiques et cette préoccupation rejoint totalement celle des deux sociétés savantes présentes à ces journées : la SFP (Société Française de Physique) et la SFC. A ce propos, un communiqué de presse, cosigné par les associations de professeurs du secondaire, les associations de professeurs de classes préparatoires aux grandes écoles et les sociétés savantes de physique, de chimie et de mathématiques a été envoyé le lundi 21 octobre. Ce communiqué est disponible sur le site de la SFC (<http://www.sfc.fr>, sous la rubrique « dernière minute »). D'autres actions communes sont à l'étude.

Les **prochaines Journées** nationales de l'UdP se dérouleront à **Strasbourg du 24 au 27 octobre 2003**, et il faut souhaiter qu'un plus grand nombre d'enseignants du supérieur y participent.

Marie-Claude Vitorge