

FRACTIONNEMENT DE COPOLYMÈRES PAR FRACTIONNEMENT PAR COUPLAGE FLUX FORCE AVEC GRADIENT THERMIQUE, FFF THERMIQUE

J. E. BELGAIED

** Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie
B.P. 1080 Tunis cedex, Tunisie..*

(Soumis en février 1998, accepté en mai 1998)

ABSTRACT : The thermal field-flow fractionation technique is well suited to fractionate polymers and may be applied to the case of copolymers. The measurement of thermal diffusion coefficients from retention data allowed to study the effect of the composition of copolymers on thermal diffusion. We have shown that thermal diffusion depends both on the nature and composition of copolymers. The thermal FFF technique hence appears as a valuable fractionation and characterization tool for copolymers.

Keywords : Thermal FFF, copolymers, thermal diffusion.

RESUME : La technique de fractionnement par couplage flux-force avec gradient thermique est une technique particulièrement adapté au fractionnement de polymères. Nous avons montré qu'elle était aussi applicable aux copolymères. La détermination des coefficients de diffusion thermique à partir des données de rétention a permis d'étudier l'effet de la composition des copolymères sur la diffusion thermique. Nous avons montré que la diffusion thermique dépend de la nature du copolymère ainsi que de sa composition. Cette technique présente ainsi une excellente technique de fractionnement et de caractérisation de copolymères.

Mots-clés : FFF thermique, copolymères, diffusion thermique.

INTRODUCTION

L'appellation Fractionnement par Couplage Flux-Force (en anglais field-flow fractionation) est un nom générique donné à une vaste catégorie de techniques de séparations.

Le principe a été décrit par J. C. Giddings [1] et appliqué pour la première fois par Thompson et coll. [2] et Berg et Coll. [3, 4]. La FFF possède un champ d'application très vaste. En effet, l'étendue de son domaine de fractionnement va des relativement petites molécules [5] (masse moléculaire de l'ordre de 1000 Daltons environ) jusqu'à des particules de quelques dizaines de microns de diamètre, les matériaux analysés sont aussi très diversifiés (polymères, particules, virus, bactéries, cellules, colloïdes, macromolécules biologiques...).

Toutes les techniques de FFF associent un écoulement laminaire à un champ de force croisé à la direction de l'écoulement. La classification de ces techniques de FFF se fait selon la nature du

champ de force appliqué. On distingue le cas où le champ de force est un gradient thermique, on a alors la FFF thermique. Le champ croisé peut aussi être un champ magnétique on a dans ce cas la FFF magnétique. Un champ électrique est utilisé dans le cas de la FFF électrique. Dans le cas de la FFF gravitationnelle c'est le champ de gravitation terrestre qui est utilisé. On peut aussi utiliser une force centrifuge, c'est la technique de FFF par sédimentation. On distingue aussi la FFF par filtration qui utilise un écoulement perpendiculaire à la direction de l'écoulement principal au travers d'une membrane semi-perméable et qui joue le rôle de la force croisée.

Chaque technique de FFF possède son domaine d'applications. La FFF thermique est particulièrement adaptée à l'analyse des polymères solubles dans les solvants organiques, en particulier ceux de hautes masses moléculaires [6], des applications récentes pour des polymères solubles dans l'eau et des particules ont été décrites [7, 8].

Cette technique exploite le phénomène de migration de macromolécules sous l'influence d'un gradient thermique ou, en milieu liquide, l'effet Soret. L'un des points forts des techniques de FFF est que le mécanisme de séparation n'introduit pas de cisaillement élongationnel sur les analytes (substances injectées), ce qui fait de ces techniques des méthodes de choix pour le fractionnement et la caractérisation de molécules « fragiles », les macromolécules biologiques (protéines...), les polymères de hautes masses moléculaires et les matériaux biologiques (virus, bactéries, cellules...). La FFF avec gradient thermique, qui est l'objet de ce travail, est la technique de FFF la plus adaptée au fractionnement de polymères, elle s'apparente aux techniques à élution, à savoir la Chromatographie d'Exclusion Stérique (C.E.S) et la chromatographie hydrodynamique.

La FFF thermique est une technique de fractionnement de polymères qui présente par rapport à la CES les avantages suivants [9, 10] :

- absence de support poreux : risques d'adsorption réduits, les surfaces des canaux mis en jeu en FFF thermique sont petits en comparaison avec les très grandes surfaces spécifiques des milieux poreux utilisés en C.E.S;

- absence de cisaillement élongationnel responsable de la rupture des très longues chaînes polymériques en C.E.S.

- contrôle possible de la rétention : pour un couple polymère-solvant fixé.

Les copolymères sont des macromolécules issues de la polymérisation de deux ou plusieurs types de monomères. Le copolymère obtenu possède une double distribution l'une de masse moléculaire, tout comme les polymères, l'autre de composition c'est-à-dire du rapport relatif de la fraction molaire des deux monomères dans la chaîne de polymère.

De part la nature même des copolymères, une caractérisation parfaite de ces derniers nécessite une connaissance de la masse moléculaire de ces macromolécules mais aussi de la

composition, ce qui nécessite de disposer de deux techniques indépendantes, l'une qui sépare en fonction de la masse moléculaire tandis que l'autre sépare en fonction de la composition.

La technique de référence du fractionnement de polymères, à savoir la CES, est une technique qui sépare en fonction du volume hydrodynamique. Elle permet donc, quand la variation de la composition induit des variations du volume hydrodynamique, de séparer en fonction de la composition.

La technique de fractionnement par couplage flux-force avec gradient thermique est une technique qui permet d'effectuer des séparations en fonction du coefficient Soret des macromolécules. Le coefficient Soret n'est autre que le rapport du coefficient de diffusion thermique au coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion thermique est lui, indépendant de la masse moléculaire mais dépend de la nature du polymère. Le coefficient de diffusion dépend de la masse moléculaire et de la nature du polymère. Ce qui permet ainsi d'envisager le fractionnement de ce type de macromolécules par FFF thermique.

Les travaux concernant le fractionnement de copolymères par FFF thermique sont quasi inexistant, seul un travail sur des copolymères statistiques peut être évoqué [11].

Dans ce travail nous avons étudié le fractionnement de copolymères statistiques et de copolymères séquencés par FFF thermique .

THEORIE GENERALE DE LA FFF THERMIQUE

Le canal de FFF est une cellule à section rectangulaire aux extrémités triangulaires de longueur typique, L , d'environ 50 cm, la largeur, b , est de l'ordre de 2 cm, l'épaisseur varie entre 0.1 et 0.2 mm, dans laquelle circule en continu le liquide vecteur. Le champ de force est appliqué perpendiculairement à la direction de l'écoulement (figure 1).

A l'aide d'un dispositif approprié, on injecte à une extrémité du canal une faible quantité de soluté dissoute dans le liquide vecteur et on suit à l'aide d'un détecteur connecté à l'autre extrémité, la distribution du temps de séjour dans le canal.

Sous l'influence du champ de force appliqué, l'analyte migre perpendiculairement à la direction de l'écoulement vers une des parois dite paroi d'accumulation. Du fait même de la forme du profil de vitesse dans le canal, le soluté est entraîné parallèlement à la direction de l'écoulement avec une vitesse qui dépend de la position transversale moyenne du nuage de soluté dans le canal, ce qui permet d'effectuer des séparations.

L'application du champ de force provoque l'apparition d'un flux convectif de matière auquel s'oppose le flux diffusif résultant du gradient de concentration ainsi formé. Procédons d'abord à une

mise au point concernant le sens du champ de force, ce dernier est appliqué dans le sens opposé de la coordonnée x (figure 1).

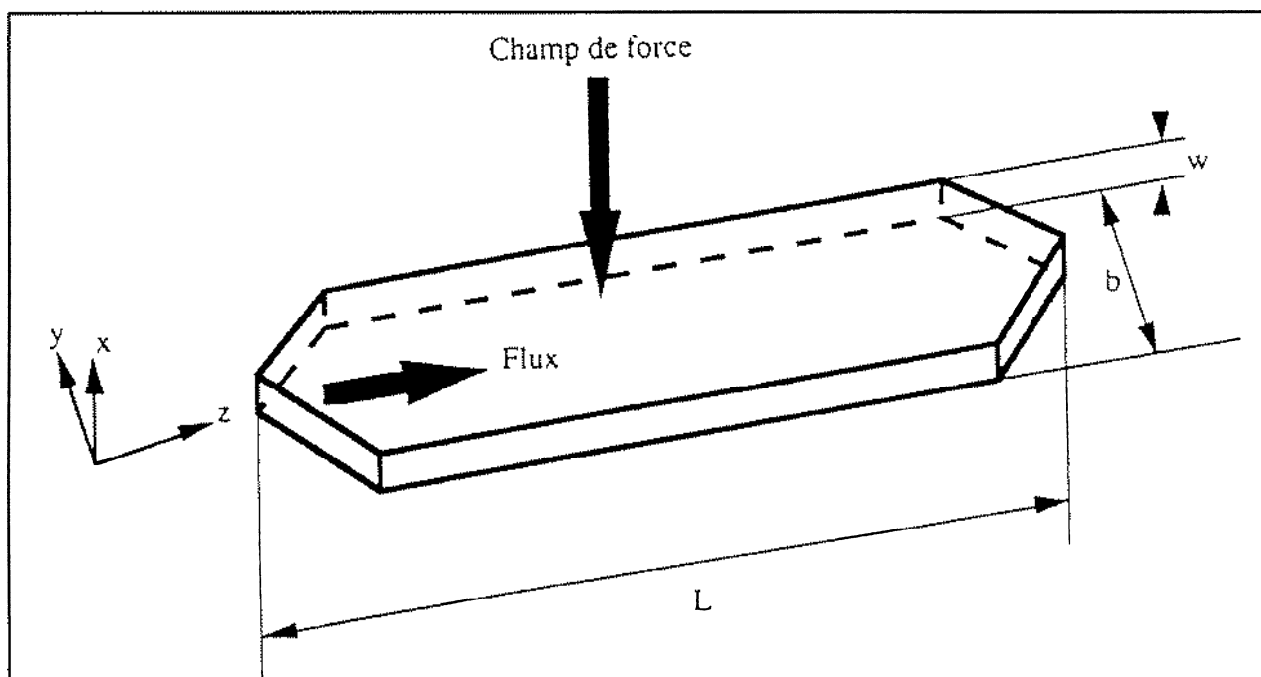


Figure (1) : Schéma d'un canal de fractionnement par couplage Flux-Force (FFF).

Le soluté (qu'on supposera formé de particules ponctuelles en régime dilué) soumis à l'influence du champ de force va migrer vers la paroi d'accumulation. Le flux de matière global résultant qu'on notera J est composé de deux parties ; une partie convective, $U.c$ et une partie diffusive, J_{diff} , exprimée par la première loi de Fick qui définit le coefficient de diffusion :

$$J_{diff} = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

le flux de matière global est alors donné par :

$$J = U c - D \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

U représente la vitesse induite par le champ de force dans la direction $-x$, c est la concentration du soluté à une distance x de la paroi d'accumulation.

Quand l'équilibre est atteint, on a $J = 0$ quelle que soit la distance de la paroi d'accumulation, on a alors :

$$\frac{c(x)}{c_0} = \exp\left(\int_0^x \frac{U}{D} dx\right) \quad (3)$$

c_0 étant la concentration du soluté à la paroi d'accumulation.

La résolution de l'équation (3) est aisée si le rapport U/D ne dépend pas de la position dans le canal, on obtient alors :

$$\frac{c(x)}{c_0} = \exp\left(-\frac{|U|}{D}x\right) \quad (4)$$

soit en posant :

$$\ell = \frac{D}{U} \quad (5)$$

$$\frac{c(x)}{c_0} = \exp\left(-\frac{x}{\ell}\right) \quad (6)$$

Dans ces conditions on a pris la valeur absolue de U car le sens de migration du soluté est opposé à la direction Ox . La concentration diminue quand on s'écarte de la paroi d'accumulation, le facteur ℓ est une constante d'espace caractéristique du soluté donné. Une espèce fortement affectée par le champ de force ou qui diffuse faiblement est caractérisée par une faible valeur de ℓ . Par ailleurs, pour des espèces qui ne sont pas affectées par le champ de force, $U = 0$, ℓ est infini, ce qui se traduit le fait que la distribution reste, dans ce cas, uniforme sur l'épaisseur du canal.

Cette constante d'espace peut être exprimée sous la forme adimensionnelle suivante :

$$\lambda = \frac{\ell}{w} = \frac{D}{|U|w} \quad (7)$$

w étant l'épaisseur du canal.

Le facteur λ caractéristique d'un soluté donné est obtenu directement à partir des données expérimentales de rétention FFF.

La vitesse de migration transversale des particules est donnée par la relation :

$$|U| = \frac{F}{f} \quad (8)$$

F est la force exercée par le champ sur chaque particule (ou molécule), qui provoque la migration transversale du soluté.

f étant le coefficient de friction donné par la relation d'Einstein qui donne le coefficient de diffusion, rapport de l'énergie thermique au coefficient de friction.

$$D = \frac{kT}{f} \quad (9)$$

En combinant les relations (7), (8) et (9) on aboutit à :

$$\lambda = \frac{kT}{|F|w} \quad (10)$$

λ apparaît alors comme le rapport de l'énergie thermique d'une particule au travail nécessaire pour déplacer la particule d'une distance w .

Le profil de concentration peut être écrit dans ces conditions :

$$\frac{c(x)}{c_0} = \exp\left(-\frac{x/w}{\lambda}\right) = \exp\left(-\frac{|F|x}{kT}\right) \quad (11)$$

La rétention en FFF est due à la migration des analytes avec des vitesses longitudinales différentes. La non-uniformité du profil de vitesse dans le canal FFF est responsable de ces différences de vitesses.

Nous allons dans ce qui suit écrire les équations qui régissent le phénomène. A des fins de commodité, on fait les approximations suivantes : on suppose que le liquide est incompressible, que l'écoulement est unidimensionnel et que l'écoulement ne dépend que de x . Il est caractérisé par une vitesse $v_z(x)$, qu'on note simplement v . Les dimensions L et b du canal sont supposées très grandes devant l'épaisseur w .

L'équation de Navier-Stokes s'écrit dans ces conditions :

$$\eta \frac{d^2v}{dx^2} = \frac{dP}{dz} \quad (12)$$

v est la vitesse à une distance x , dP/dz est le gradient axial de pression, η étant la viscosité du liquide vecteur supposée constante sur l'épaisseur du canal.

La résolution de cette équation aboutit à la relation (13) de la vitesse en fonction de x/w , x/w étant la coordonnée transversale réduite :

$$v\left(\frac{x}{w}\right) = \frac{w^2 \Delta P}{2\eta L} \left(\left(\frac{x}{w}\right) - \left(\frac{x}{w}\right)^2 \right) \quad (13)$$

ΔP étant la perte de charge dans le canal de longueur L (différence de pression entre la sortie et l'entrée du canal).

La vitesse moyenne sur l'épaisseur du canal est donnée par :

$$\langle v \rangle = \frac{w^2 \Delta P}{12 \eta L} \quad (14)$$

La vitesse relative est donnée dans ces conditions par :

$$\frac{v\left(\frac{x}{w}\right)}{\langle v \rangle} = 6 \left(\left(\frac{x}{w}\right) - \left(\frac{x}{w}\right)^2 \right) \quad (15)$$

Le profil de vitesse est en première approximation parabolique, la vitesse étant maximale au centre du canal, elle s'annule quand on se rapproche des parois. La vitesse maximale dans le canal est 1.5 fois plus élevée que la vitesse moyenne.

Le facteur de rétention est défini comme le rapport de la vitesse moyenne de migration axiale de la zone de soluté, V , à la vitesse moyenne du liquide vecteur, $\langle v \rangle$:

$$R = \frac{V}{\langle v \rangle} \quad (16)$$

La vitesse de migration de la zone est donnée par :

$$V = \left\langle \frac{c}{\langle c \rangle} v \right\rangle \quad (17)$$

En combinant les relations (16) et (17), on aboutit à :

$$R = \frac{\langle cv \rangle}{\langle c \rangle \langle v \rangle} \quad (18)$$

Les vitesses de migration du liquide vecteur et de la zone de soluté sont données respectivement par $\langle v \rangle = L/t_0$ et $V = L/t_r$. t_0 est le temps de séjour moyen du liquide vecteur dans le canal, t_r étant le temps de séjour moyen du soluté dans le canal appelé aussi temps de rétention. On a alors :

$$R = \frac{t_0}{t_r} \quad (19)$$

Cette équation permet la détermination expérimentale de la rétention, qu'on peut d'ailleurs exprimer en fonction des volumes V_0 et V_r respectivement le volume mort (volume au bout duquel sort un soluté non retenu) et volume de rétention connaissant le débit du liquide vecteur :

$$R = \left(\frac{V_0}{V_r} \right) \quad (20)$$

Dans le cas d'un profil de vitesse parabolique et d'une distribution de concentration exponentielle, la combinaison des équations (11), (13), (14) et (18) permet d'obtenir l'expression du facteur de rétention :

$$R = 6\lambda \left(\coth\left(\frac{1}{2\lambda}\right) - 2\lambda \right) \quad (21)$$

Le comportement d'une macromolécule en FFF thermique est mesuré par le facteur de rétention défini dans ce qui précède. En effet, une espèce injectée dans le canal et soumise à l'influence du gradient thermique. Plus elle est affectée par le gradient thermique, plus elle migre vers la paroi d'accumulation où la vitesse longitudinale est faible, plus le facteur de rétention tend vers zéro.

La rétention est directement mesurable à l'aide du temps de séjour de l'analyte par le temps de séjour d'un soluté non retenu.

Le facteur de rétention est aussi relié à la grandeur fondamentale de rétention en FFF, λ , par la relation (21). λ est directement lié au facteur Soret. En supposant que le gradient de température est linéaire sur l'épaisseur du canal et en négligeant l'expansion thermique du solvant, on peut écrire :

$$\lambda = \frac{D}{D_T \Delta T} = \frac{1}{s \Delta T} \quad (22)$$

Cette relation permet d'accéder au facteur Soret connaissant la différence de température appliquée et la grandeur caractéristique de la rétention λ .

Connaissant ainsi s , l'utilisation d'une autre technique qui permet de déterminer le coefficient de diffusion moléculaire permet de déterminer le coefficient de diffusion thermique (22).

MATERIEL ET METHODE

Le canal de fractionnement par couplage flux force est constitué de deux barres métalliques qui prennent en sandwich une feuille de Mylar de 75 μm d'épaisseur. Le canal proprement dit est découpé dans la feuille de Mylar. Le gradient de température est appliqué en chauffant la plaque supérieure à l'aide de résistances électriques et en refroidissant la plaque inférieure à l'aide d'un

courant d'eau froide. Une disposition inverse peut provoquer l'apparition d'instabilités thermogravitationnelles qui sont dues au mouvement ascendant du liquide chaud.

Un potentiostat permet de fixer la valeur de la tension appliquée aux bornes des résistances et de fixer le flux thermique imposé et, par conséquent, le gradient de température appliqué.

L'écoulement du liquide vecteur est assuré par seringue (Razel Instruments, Stamford, Connecticut, USA) qui assure un écoulement très régulier exempt de pulsations. L'injection se fait à l'aide d'une vanne d'injection à 6 voies, le volume de la boucle étant de 10 μL . La détection est assurée par un détecteur réfractométrique (R401, Waters Ass., Milford, MA, USA).

Les échantillons du copolymère statistique Vinyl-chlorure vinyl acétate ont été synthétisés et caractérisés par J. Jança [12]. Les échantillons de copolymères di-blocs polystyrène-polyméthylméthacrylate, PS-PMMA, de différentes masses molaires et de différentes composition ont été gracieusement fournis par Polymer Standard Service (Mayence, Allemagne).

METHODE DE DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

La détermination des coefficients de diffusion moléculaire des copolymères statistiques, nécessaire pour connaître leurs coefficients de diffusion thermique, a été effectuée à l'aide de la relation entre la masse moléculaire et la viscosité intrinsèque des échantillons de copolymères.

La masse moléculaire des échantillons a été déterminée par étalonnage universel de la colonne de chromatographie d'exclusion stérique utilisée avec des standards de polystyrène, PS, dans le tétrahydrofurane, THF. L'étalonnage universel suppose l'égalité des volumes hydrodynamiques de deux polymères qui sont élués au même volume.

Le volume hydrodynamique d'un polymère de masse molaire M et de viscosité intrinsèque $[\eta]$ étant, d'après la relation d'Einstein sur la viscosité des suspensions diluées, proportionnelle au produit $[\eta]M$, ceci se traduit par :

$$[\eta]_{cop} M_{cop} = [\eta]_{PS} M_{PS} \quad (24)$$

La viscosité intrinsèque, $[\eta]$, d'un polymère est donné par la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (25)$$

K et α étant des constantes caractéristiques du couple polymère-solvant à une température donnée.

Par ailleurs, le coefficient de diffusion est inversement proportionnel au rayon hydrodynamique du polymère, ce qui permet d'écrire :

$$D \propto \frac{1}{R_h} \propto \frac{1}{(V_h)^{1/3}} \propto \frac{1}{([\eta]M)^{1/3}} \propto \frac{1}{(KM^{\alpha+1})^{1/3}} \propto \frac{1}{M^{\frac{\alpha+1}{3}}} \quad (26)$$

soit encore :

$$D = kM^{-a} \quad (27)$$

avec $a = (1 + \alpha)/3$.

La combinaison des relations (24) et (27) permet de déterminer le coefficient de diffusion du copolymère connaissant la loi de variation avec la masse moléculaire des viscosités intrinsèques du standard et du copolymère et la loi de variation du coefficient de diffusion du standard avec la masse moléculaire.

$$D_{cop} = k_{PS} \left(\frac{(K_{cop})^{1/\alpha_{cop}} K_{PS}}{[\eta_{cop}] \left(\frac{1}{\alpha_{cop}} + 1 \right)} \right) \quad (28)$$

Ceci est valable si le même solvant a servi à l'analyse du copolymère et à l'étalonnage de la colonne avec des standards de polystyrène. Dans le cas contraire, le coefficient obtenu d'après l'équation (28) est à multiplier par le rapport des viscosités des deux solvants pour fournir le coefficient de diffusion du copolymère.

Cette méthodologie nous permet de déterminer les coefficients de diffusion des copolymères, connaissant les viscosités intrinsèques des fractions de PVcVa dans le THF [14], la relation entre la masse moléculaire du polystyrène et son coefficient de diffusion donnée dans la littérature [13] et la relation entre la masse moléculaire et la viscosité intrinsèque du PS dans le THF utilisée pour l'étalonnage. Cette dernière a été déterminé par Janca et coll. [14]. Les valeurs des coefficients de diffusion thermique des homopolymères ont été relevées de la littérature [13]. En ce qui concerne les fractions de copolymères séquencés, les coefficients de diffusion moléculaire ont été obtenus selon la même approche, en partant des données de viscosités intrinsèques de la littérature [15].

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La variation du coefficient de diffusion thermique avec la composition du copolymère est porté sur la figure (2) pour le PVcVa. Le coefficient de diffusion thermique du copolymère varie linéairement avec la composition. Ce comportement résulte probablement du fait que la caractère aléatoire de la répartition des deux monomères dans la chaîne macromoléculaire ne permet d'avoir

des séquences d'un seul monomère suffisamment longues pour induire un phénomène de ségrégation structurale entraînant une modification significative de la conformation de la macromolécule.

Dans le cas du PVcVa, les deux homopolymères correspondants ont des coefficients de diffusion thermique très voisins. Le coefficient de diffusion thermique des copolymères apparaît alors pratiquement indépendant de la composition. Il en résulte que la sélectivité de la FFF thermique pour la séparation de ces copolymères de PVcVa selon la composition est uniquement due à la dépendance du coefficient de diffusion avec la composition. Elle est donc, alors, intrinsèquement similaire à celle de la CES.

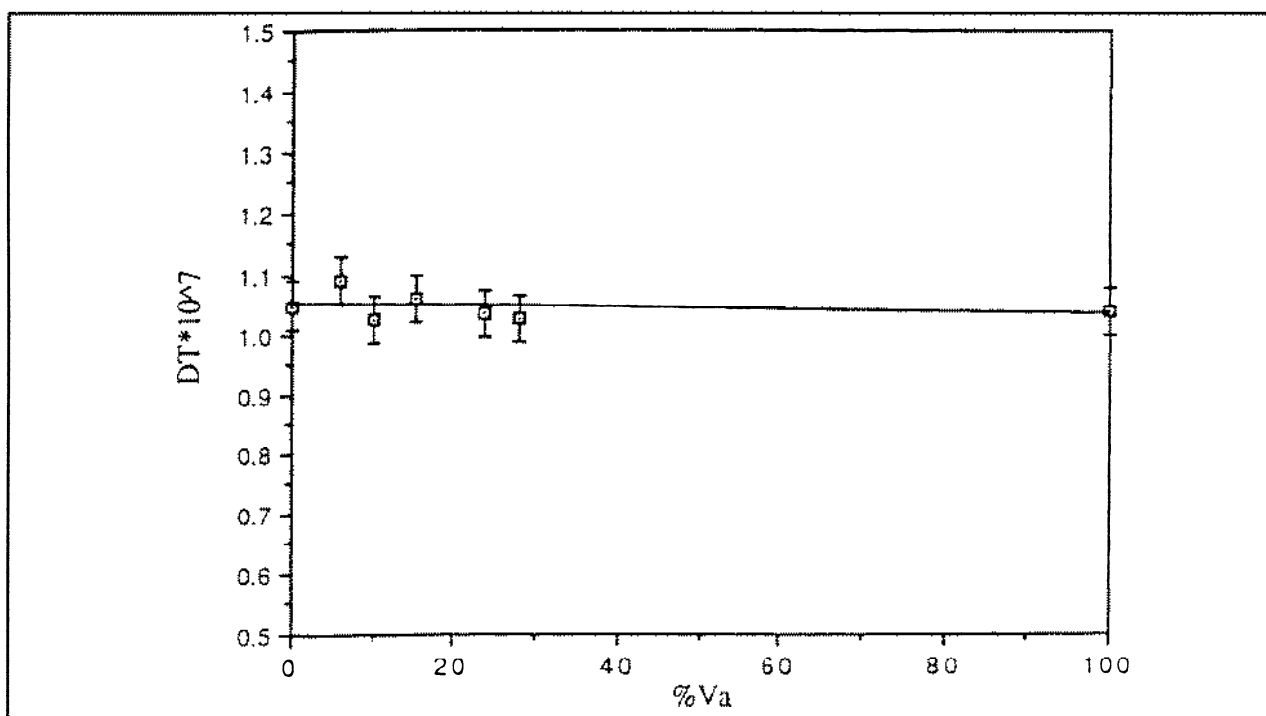


Figure 2 : Coefficient de diffusion thermique du polyvinylchlorure-vinylacétate ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) en fonction de la fraction molaire de vinyl acétate (%), température de la plaque froide : 19°C , différence de température appliquée, ΔT , 34°C , liquide vecteur : THF.

Dans le cas du copolymère séquencé PS-PMMA, le coefficient de diffusion thermique décroît pour passer par un minimum (correspondant à une teneur en PMMA de l'ordre de 50%) avant d'augmenter à nouveau (figure 3).

Schimpf et Giddings [13] ont montré que les coefficients de diffusion thermique des copolymères séquencés dépendaient de la surface du copolymère solvate. Dans un copolymère séquencé, il existe des portions de chaînes exclusivement formées d'un seul type de monomère. Dans notre cas, les segments formés exclusivement de styrène sont les solubles dans le THF que ceux formés exclusivement de PMMA vont ainsi se trouver à l'intérieur.

En partant du PS pur et en augmentant la composition en PMMA (qui reste inférieur à 50%), le coefficient de diffusion thermique est une moyenne sur cette conformation avec le PS qui se

trouve à l'extérieur du copolymère. En continuant à augmenter la composition, on atteint une composition, de l'ordre de 50%, où le PMMA se déploie à l'extérieur (à cause, peut être, du gêne stérique qui surmonte à cette composition les contraintes de solubilité). Le coefficient de diffusion thermique commence alors à augmenter.

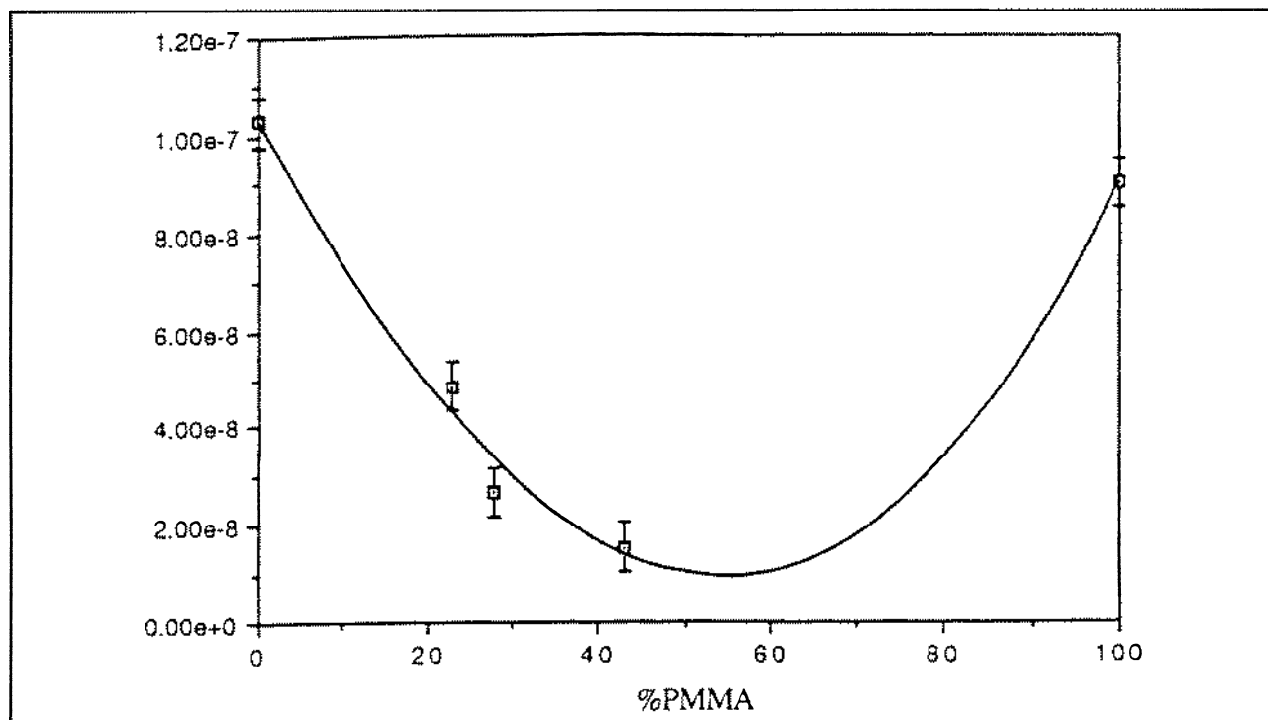


Figure 3 : Coefficient de diffusion thermique ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) en fonction de la fraction molaire en PMMA, température de la paroi froide, 19°C , différence de température imposée, 34°C , liquide vecteur : THF.

CONCLUSION

Nous avons montré dans ce travail qu'il est possible, sous certaines conditions, d'obtenir une sélectivité intrinsèque des séparation en fonction de la composition en FFF thermique différente de celle de la CES, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour le couplage des deux techniques.

Il semble que ce soit généralement le cas pour les copolymères séquencés dont les coefficients de diffusion thermique dépendent d'une façon complexe de la composition chimique. Par contre, pour qu'il en soit de même pour les copolymères statistiques il est nécessaire, puisque la variation du coefficient de diffusion thermique avec la composition est monotone, que les deux homopolymères correspondants possèdent des coefficients de diffusion thermique sensiblement différents.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Giddings, J. C., *Sep. Sci.*, **1966**, *1*, 123-125.
- [2] Thompson, G. H., Myers, M. N. et Giddings, J. C., *Sep. Sci.*, **1967**, *2*, 797-800.
- [3] Berg, H. C., Purcell, E. M., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **1967**, *58*, 862-869.

- [4] Berg, H. C., Purcell, E. M., Stewart, W. W., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **1967**, *58*, 1286-1291.
- [5] Giddings, J. C., Smith, L. K. et Myers, M. N., *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 2389.
- [6] Gao, Y., Chen, X., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1992**, *45*, 887-892.
- [7] Liu, G., Giddings, J. C., *Chromatographia*, **1992**, *34*, 9-10.
- [8] Lou, J., Myers, M. N., Giddings, J. C., *J. Liq. Chromatogr.*, **1994**, *17*, 3239-3260.
- [9] Giddings, J. C., Yoon, Y. H. et Myers, M. N., *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 126.
- [10] Gunderson, J. J., Giddings, J. C., *Anal. Chim. Acta.*, **1986**, *189*, 1-15.
- [11] Schimpf, M. E., Giddings, J. C., *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **1990**, *28*, 2673-2680.
- [12] Janca, J., Mrkvickova, L., Kolinsky, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1978**, *22*, 2661-2668.
- [13] Schimpf, M. E., Giddings, J. C., *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **1989**, *27*, 1317-1332.
- [14] Janca, J. et Kolinsky, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, *21*, 83.
- [15] Gores, F., Kilz, P., dans « *Chromatography of Polymers* », éditions T. Provolev, ACS Symp. Ser., 512, Washington, **1993**.