

CHROM. 12,406

ÉTUDE DU MÉLANGE BINAIRE SQUALANE-STÉARONITRILE COMME PHASE STATIONNAIRE

I. COMPARAISON DES RÉSULTATS PROVENANT D'UNE ÉTUDE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE AVEC CEUX RÉSULTANT DES MESURES DE TENSION SUPERFICIELLE

M. LAFOSSE et M. DREUX

Laboratoire de Chimie Organique Physique et Chromatographie, U.E.R. Sciences, 45045-Orléans-Cedex (France)

(Reçu le 18 juin 1979, manuscrit modifié reçu le 11 septembre 1979)

SUMMARY

Study of mixed solvents: squalane-stearonitrile. I. Comparison of results by gas chromatography and surface tensions

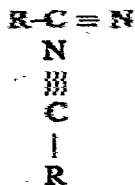
We have compared surface tension measurements of binary mixtures with chromatographic results obtained on these mixed stationary phases. At any concentration of stearonitrile the structure of the bulk mixture change. When measuring surface tension, it takes a long time before equilibrium is reached, but equilibrium is reached quickly by chromatography. Therefore the change of structure of the binary mixture is easily observed by chromatographic measurements.

INTRODUCTION

Littlewood et Wilmott¹ ont étudié les mélanges binaires squalane-dodécanol-1 et squalane-lauronitrite comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse. En employant comme variable la proportion en poids du groupe polaire -OH ou -CN dans le mélange de solvants, les auteurs ont observé que le volume de rétention spécifique (V_R) des solutés polaires varie linéairement en fonction de ce paramètre. Par contre V_R s'écarte de la linéarité pour les solutés peu polaires.

D'après ces résultats chromatographiques, les auteurs¹ ont entrepris de comparer l'organisation du lauronitrite et du dodécanol en solution dans le squalane. Écartant l'idée d'une dimérisation ils pensent que l'on a une "polymérisation en chaîne" pour le lauronitrite comme pour le dodécanol. Saum² au contraire, a proposé pour les mononitrites une structure fortement dimérisée où les groupes -CN ont tendance à s'associer par paire antiparallèle par interaction dipolaire. Cette structure symétrique en quadropole ne peut correspondre aux moments dipolaires et aux con-

stantes diélectriques élevées des mononitriles. C'est pourquoi Murray et Schneider³ ont suggéré une structure en T :



Cette structure évite la juxtaposition d'une forte densité d'électrons π que l'on trouve dans celle proposée par Saum. Cependant Dannhauser et Flueckinger⁴ pensent que cette structure est difficilement stable lorsque R est grand, ce qui est le cas du stéaronitrile.

Récemment Guérin⁵ a interprété le comportement diélectrique des nitriles en adoptant un modèle supposant la dimérisation partielle du soluté.

Nous avons repris ces travaux pour essayer de mieux définir l'organisation des molécules d'alkyl-nitriles en solution dans le squalane. Dans le présent article nous comparons des résultats chromatographiques concernant la variation de V_g de quelques solutés sur des phases mélangées squalane-stéaronitrile et les mesures de tension superficielle de ces mêmes phases. Nous avons écarté le lauronitrile employé par Littlewood et Willmot¹ car ce liquide par ailleurs toxique a une tension de vapeur trop élevée à 60° pour que les colonnes de chromatographie soient stables dans le temps.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les mesures chromatographiques ont été réalisées à 60° de la même manière que celles décrites dans un précédent article⁵. Les colonnes sont constituées d'un tube de longueur 1 m en acier inoxydable rempli de Gas-Chrom Q (80-100 mesh) garni de mélange squalane-stéaronitrile en taux d'imprégnation de 20%. Le gaz vecteur est l'azote U. Les mesures de constantes diélectriques ont été effectuées avec un dipolmètre type DM 01 (Wissenschaftliche Technische Werkstätten, R.F.A.).

La tension superficielle des différentes solutions squalane-stéaronitrile a été mesurée dans une microcuve thermostatée à 60° par une circulation d'eau. Les mesures ont été effectuées par la méthode à l'arrachement d'une lame de platine à l'aide de l'appareil Dognon-Abribat (Prolabo, Paris, France). Au cours du temps, entre chaque mesure, la lame n'est pas complètement immergée pour éviter de perturber la solution et elle ne pénètre dans la solution qu'à la profondeur nécessaire pour obtenir l'angle de raccordement nul. Au dessus de la solution règne une atmosphère d'azote pour éviter la présence de vapeur d'eau, d'oxygène et de poussières.

Le squalane (Merck, Darmstadt, R.F.A.) est vérifié exempt de squalène. Le stéaronitrile (Aldrich-Europe, Beerse, Belgique) est distillé de façon à obtenir un solide blanc dont le point de fusion est 40°. La pureté des deux produits est contrôlée par chromatographie en phase gazeuse.

RÉSULTATS

Résultats chromatographiques

Les Figs. 1-3 illustrent la variation de V_g à 60° de trois solutés (benzène, iodure d'allyle, chlorobenzène) (Tableau I) en fonction de la fraction molaire X_A de stéaronitrile dans la phase mixte squalane-stéaronitrile. Dans un prochain article⁷ nous présenterons une étude plus complète sur une série de solutés.

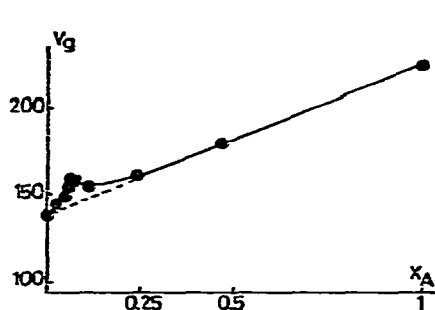


Fig. 1. Variation à 60° du volume de rétention spécifique V_g (cm^3) du benzène en fonction de la fraction molaire X_A de stéaronitrile dans le mélange squalane-stéaronitrile.

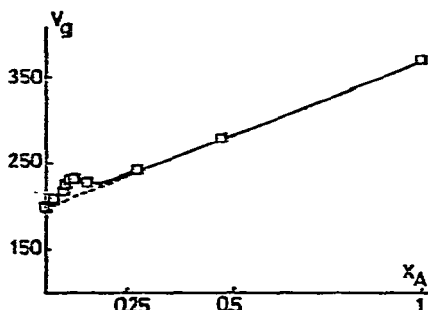


Fig. 2. Voir Fig. 1. Soluté: iodure d'allyle.

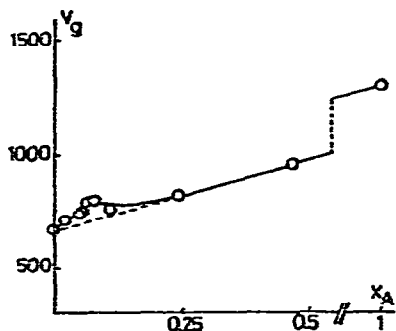


Fig. 3. Voir Fig. 1. Soluté: chlorobenzène.

La pente de la variation est différente selon que X_A est inférieur ou supérieur à 0.25. Il y a donc une différence de comportement du mélange binaire vis à vis des solutés pour cette concentration en stéaronitrile. Cette anomalie dans la courbe des V_g pourrait être due à une variation du volume molaire des mélanges. En fait il n'en est rien puisqu'à 60° les mesures des densités des mélanges ($\rho_{A,S}$) suivent la relation classique:

$$\frac{1}{\rho_{A,S}} = \frac{1}{\rho_S} + \left(\frac{1}{\rho_S} - \frac{1}{\rho_A} \right) w_A$$

où ρ_S et ρ_A sont respectivement les densités du squalane (S) et du stéaronitrile (A) et w_A est la fraction massique en nitrile; (A,S) étant le mélange des deux liquides.

TABLEAU I

VOLUME DE RÉTENTION SPÉCIFIQUE V_r EN cm^3 DE SOLUTÉS EN FONCTION DU TAUX DE STÉARONITRILE (X_A) DANS LE MÉLANGE SQUALANE-STÉARONITRILE À 60°

Taux d'insprégation	X_A	Solutés		
		Iodure d'allyle	Chlorobenzène	Benzène
21.02	0	198.6	674.5	137.6
18.08	0.023	208.3	719.9	144.0
20.02	0.052	218.1	747.6	148.1
20.63	0.055	226.1	760.9	152.7
20.21	0.064	231.3	794.7	158.5
20.18	0.078	231.3	800.1	157.5
20.13	0.110	226.1	768.0	153.7
20.18	0.243	240.8	825.4	159.7
20.50	0.469	279.7	957.4	179.1
20.48	1	370.0	1288.3	222.9

Résultats concernant les tensions superficielles

La Fig. 4 représente la variation de la tension superficielle à 60° en fonction du temps pour les différents mélanges de X_A . On constate que pour les faibles valeurs de X_A , la tension superficielle σ ne varie presque pas avec le temps. Lorsque X_A atteint la valeur d'environ 0.25 (soit $0.62 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$), σ décroît au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur limite σ^∞ . Nous avons porté sur la Fig. 5 les valeurs σ_0 prises au temps zéro et σ^∞ lorsque l'équilibre est atteint (au bout de 6 h à 60°). Les valeurs de σ_0 sont les moins précises, car lorsque σ décroît avec le temps (t), la valeur absolue $\left| \frac{d\sigma}{dt} \right|$ de la variation de la tension superficielle avec le temps est grande au temps zéro. La grandeur σ^∞ est la plus intéressante comme étant caractéristique du système à l'équilibre.

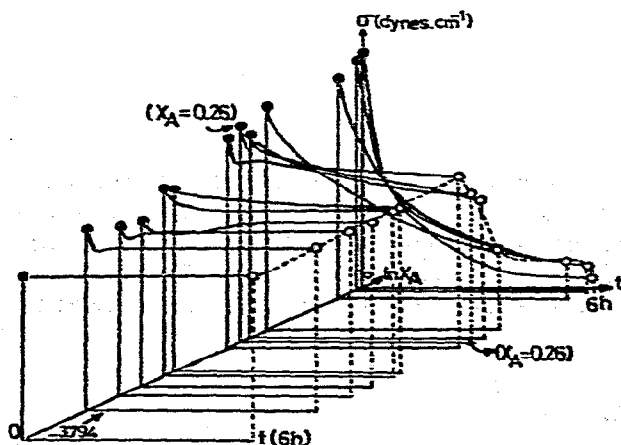


Fig. 4. Variation à 60° de la tension superficielle σ (dynes/cm) du mélange squalane-stéaronitrile en fonction de la fraction molaire X_A , (logarithme népérien: $\ln X_A$) et du temps t . ●, Temps zéro; ○, équilibre.

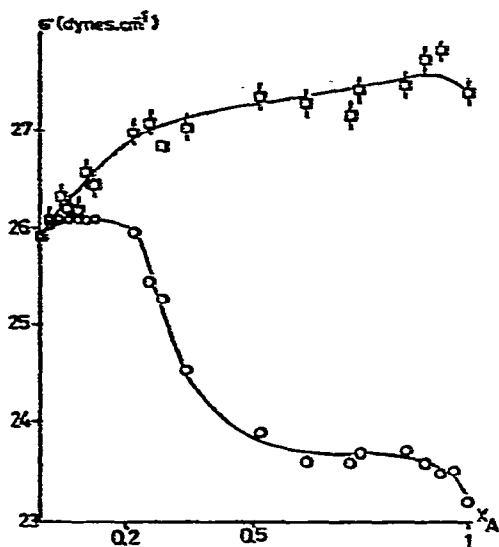


Fig. 5. Variation à 60° de σ_0 (\square) au temps initial et de σ^∞ (\circ) à l'équilibre en fonction de X_A .

La variation de la tension superficielle σ en fonction du temps a déjà été signalée par différents auteurs dans le cas de mélange aqueux⁸⁻¹¹. Dans la présente étude, la tension superficielle du stéaronitrile pur décroît au cours du temps alors que celle de l'acide stéarique dans les mêmes conditions ne varie pas (acide stéarique Merck avec l'acide oléique comme impureté). Le Tableau II donne à 50° et à 60° les valeurs de σ en fonction du temps. Cette tension superficielle dynamique implique que la structure au sein du liquide pur s'organise parallèlement à ce qui s'observe en surface. Au temps zéro, σ_0 a une valeur voisine de celle calculée par le Parachor (28 dynes·cm⁻¹ à 60°) ce qui signifie qu'avant équilibre le stéaronitrile a une structure désordonnée comme tout liquide. On retrouve cette structure initiale désordonnée (soit $\sigma = \sigma_0$) en agitant la solution ce qui a pour effet de perturber l'équilibre ainsi créé.

TABLEAU II

TENSION SUPERFICIELLE σ DU STÉARONITRILE EN FONCTION DU TEMPS

50°		60°	
t (min)	σ (dynes/cm)	t (min)	σ (dynes/cm)
0	29.55	0	27.36
6	28.38	26	26.07
17	27.79	43	25.20
37	27.61	85	24.58
70	27.11	120	24.20
99	26.59	160	23.86
264	26.07	228	23.63
413	25.37	288	23.36
478	25.15	323	23.21
558	25.12	366	23.21
591	24.87	480	23.21
1440	24.33		

DISCUSSION

Alors que les mesures de tension superficielle montrent que l'équilibre est atteint au bout de plusieurs heures, il est à noter que l'on n'observe pas de variation de la rétention au cours du temps. En effet, le benzène, le cyanure d'allyle et le méthanol ont été chromatographiés sur une colonne remplie de Gas-Chrom Q recouvert de stéaronitrile (taux d'imprégnation 20%). Le temps de rétention ne varie pas sur plusieurs heures depuis l'instant où la colonne se stabilise à 60°. On peut expliquer cette stabilité en considérant que le temps nécessaire pour la mise en température est suffisant pour que la phase stationnaire déposée en film très fin soit à l'équilibre lors des chromatographies. Ainsi les volumes de rétention mesurés par chromatographie permettent d'évaluer les interactions des solutés avec le système squalane-stéaronitrile à l'équilibre⁷.

La question est donc d'étudier le type d'interactions qui existent dans le système squalane-stéaronitrile. La mesure de la constante diélectrique du stéaronitrile à 60° montre une valeur élevée ($\epsilon = 6.10$) ainsi que celle de la polarisation moléculaire à dilution infinie $(M_A P_A)_{W_A \rightarrow 0} = 321.3$, ce qui est conforme à la littérature⁵.

L'étude de la variation de la polarisation moléculaire $M_{A,S} P_{A,S}$ du mélange à 60° en fonction de la fraction massique W_A en stéaronitrile (Fig. 6) montre un abaissement de la courbe, ce qui s'explique par une auto-association des molécules de nitrile dans ce domaine ($M_{A,S} = X_A M_A + X_S M_S$ où M_A et M_S sont les masses moléculaires du stéaronitrile et du squalane).

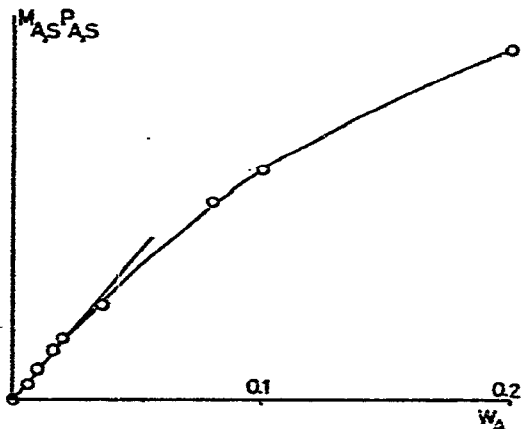


Fig. 6. Polarisation moléculaire $M_{A,S} P_{A,S}$ du mélange binaire à 60° en fonction de la fraction massique W_A de stéaronitrile. ($W_A = \text{masse stéaronitrile} / \text{masse stéaronitrile} + \text{masse squalane}$).

Compte-tenu du fait que pour les acides notamment l'acide stéarique, ϵ est faible¹², les molécules sont dimérisées et qu'il n'existe pas de micelles inverses avec le dodécane¹³, on peut penser qu'avec les alkylnitriles, la formation de micelles inverses est probable. Lorsque la concentration de nitrile dans le squalane devient suffisante ($X_A > 0.25$) les molécules de stéaronitrile s'organisent pour donner à l'équilibre un interface air-solution dont la tension superficielle est comprise entre celle du pentadécane et celle du tétradécane.

Ce phénomène est à rapprocher de celui des molécules d'éthanol dans l'eau. L'éthanol abaisse la tension superficielle de l'eau. Ceci s'explique par une concentration des molécules d'éthanol en surface avec les groupes hydroxyles orientés dans l'eau, où ils peuvent créer des liaisons hydrogènes¹⁴. Les chaînes alkyles sont tournées vers la surface. Cette explication ne vaut pas pour le mélange squalane-stéaronitrile car si la tension de surface s'abaisse environ comme celle du pentadécane, les groupes -CN à dipôles très élevés ne peuvent s'orienter vers l'intérieur du liquide apolaire. La seule explication réside pour X_A élevé dans la formation de micelles inverses avec tous les groupes polaires orientés vers un centre et les chaînes alkyles lipophiles vers le squalane. Comme le signalait déjà Littlewood et Willmott¹ les alkyl-nitriles dispersés dans le squalane doivent se "polymériser" et ne pas s'arrêter au stade dimère. Si l'on admet que la formation de micelles a lieu à 60° pour $X_A = 0.25$ environ, cela correspond à une "concentration micellaire critique" de l'ordre du dixième de gramme par décilitre de solvant, concentration très élevée que l'on note dans le cas de micelles en milieu non aqueux (benzène, tétrachlorure de carbone)¹⁵.

CONCLUSION

La confirmation de l'existence de micelles inverses, la taille et la structure de telles micelles ainsi que l'orientation des molécules pour $X_A < 0.25$ sera déterminée par diffusion Rayleigh dépolarisée. La chromatographie permet de suivre en parallèle de tels mélanges comme elle a déjà été employée pour étudier des changements de phase^{16,17}. Elle nous permettra dans un prochain article de donner les coefficients d'interaction de divers solutés avec les groupes nitriles non associés.

RÉSUMÉ

Nous avons comparé des mesures de tension superficielle relatives à des mélanges binaires aux résultats chromatographiques obtenus en employant ces mélanges comme phase stationnaire. Le mélange squalane-stéaronitrile étudié présente une organisation de structure qui change pour une certaine concentration et stéaronitrile. Par mesure de tension superficielle l'état d'équilibre est long à obtenir, alors qu'en chromatographie il est atteint rapidement d'où une étude facilitée de l'organisation des solutions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. B. Littlewood et F. W. Willmott, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1031.
- 2 A. M. Saum, *J. Polym. Sci.*, 42 (1960) 57.
- 3 F. E. Murray et W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, 33 (1955) 797.
- 4 W. Dannhäuser et A. F. Flueckinger, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 1814.
- 5 M. Guérin, *Thèse Docteur Es-Sciences*, Université de Poitiers, 1975.
- 6 M. Lafosse et M. Durand, *J. Chromatogr.*, 171 (1979) 183.
- 7 M. Lafosse, *J. Chromatogr.*, soumis pour publication.
- 8 B. I. Tamamushi, in K. Shinoda (Rédacteur), *Colloidal Surfactants*, Academic Press, New York, 1963, p. 185.
- 9 J. J. Kipling, *Adsorption from solutions of non electrolytes*, Academic Press, New York, 1965, p. 236.
- 10 A. W. Neumann et W. Tanner, *Tenside*, 4 (1967) 220.

- 11 J. Kloubek et A. W. Neumann, *Tenside*, 6 (1969) 4.
- 12 *Table of Dielectric Constants of Pure Liquids*, NBS Circular, 514 (1951).
- 13 F. W. Fowkes, in K. Shimoda (Rédacteur), *Solvent properties of Surfactants Solutions*, Marcel Dekker, New York, 1967.
- 14 G. N. Lewis et M. Randall, *Thermodynamics*, 2ème édition, Mc Graw-Hill, New York, 1961, p. 476.
- 15 P. Becher, in M. J. Shick, (Rédacteur), *Non Ionic Surfactants*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1966, p. 513.
- 16 J. Serpinet, *Thèse Docteur es-sciences*, Université Claude Bernard, Lyon, 1974.
- 17 H. Funnell, *New Developments in Gas Chromatography*, Vol. 11, Interscience, 1973, pp. 87, 187.