

CHROM. 14,635

IDENTIFICATION D'ALCANES LOURDS (MODÈLES DE POLY-ÉTHYLÈNE BASSE DENSITÉ) PAR LEUR TENSION DE VAPEUR

CORRÉLATION AVEC LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

PATRICK FRECHE et MARIE-FLORENCE GRENIER-LOUSTALOT*

Institut Universitaire de Recherche Scientifique, ERA 895, Avenue Philippon, 64000 Pau (France)

(Reçu le 8 septembre 1981; manuscrit modifié reçu le 2 novembre 1981)

SUMMARY

Identification of heavy hydrocarbons (models of low-density polyethylene) by their vapour pressure. Correlation with gas chromatography

The retention indices and the vapour pressure (10^{-3} to 10 mm Hg) of mono and branched heavy hydrocarbons, models of low-density polyethylene, are given ($C_{11}-\underset{\text{R}}{\text{C}}-C_{11}$, R = methyl to octyl; $C_{10}-\underset{\text{R}}{\text{C}}-C_n-\underset{\text{R}}{\text{C}}-C_{10}$ R = methyl, ethyl, butyl, $n =$

4, 5, 6, 8).

It is shown that for branched heavy hydrocarbons the decrease of the retention indice is mainly due to the length of the substituent group but also to its number in the chain.

A new method for the analysis of higher branched hydrocarbons is proposed.

INTRODUCTION

L'étude d'alcane légers par chromatographie en phase gazeuse a donné lieu à plusieurs travaux ces dernières années¹⁻³. Les résultats obtenus par ces auteurs ont montré qu'il était possible d'établir des relations entre les indices de rétention et les structures et de prévoir par règles incrémentielles les indices de composés de la même famille.

Ces données ont trouvé des applications importantes dans la détermination des programmes d'analyse de mélange complexe d'hydrocarbures. Cependant, si les alcanes légers ont été très étudiés, par contre les alcanes lourds ramifiés n'ont donné à notre connaissance que peu de travaux.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude d'alcane lourds (C_{23} à C_{38}) présentant une ou deux ramifications dans la chaîne. Ces composés représentant des modèles de polyéthylène basse densité pour des études par spectroscopie infra-rouge et par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C (Bibl. 4 et 5). Pour cette série de

composés nous avons déterminé les indices de rétention, puis leur tension de vapeur à partir d'un appareillage récemment mis au point au laboratoire⁶. Une analyse des résultats suivant les branchements a été faite et une comparaison des méthodes est proposée.

EXPÉRIMENTAL

Appareillage

Chromatographie. Les divers composés étudiés ont été chromatographiés (chromatographe Intersmat IGC 16) sur un solvant chromatographique le SE-30 (silicone méthylé) de la Général Electric. Les colonnes ont été réalisées par nos soins. Le support est du Chromosorb NAW de granulométrie 0.16–0.20 mm. Le tube est en acier inox de diamètre 1/8 de pouce et 4 m de longueur. Le taux d'imprégnation du support en solvant est de 2%.

Tension de vapeur. L'appareil de mesure de pression de vapeur utilisant la méthode de saturation d'un gaz inerte (pressiostat) a été fabriqué au laboratoire⁶.

Nous rappellerons qu'il se comporte principalement de trois parties: un injecteur, un tube de saturation de la vapeur en soluté enfermé dans un thermostat et un détecteur à ionisation de flamme. L'ensemble est parcouru par de l'azote dont le débit réglé est compris entre 5 et 20 ml/min.

Les deux principes d'utilisation de l'appareil sont: (1) une propreté absolue de l'injecteur et du saturateur afin d'éviter tout phénomène d'adsorption; (2) étant donné que la concentration du soluté dans le gaz inerte est celle obéissant aux lois établies à l'endroit le plus froid de l'appareillage il est nécessaire que l'injecteur, le détecteur ainsi que leurs raccords avec le saturateur soient portés à une température supérieure à celle de la mesure.

La limite inférieure de détection est fonction de la nature chimique du composé (facteur K) et de son nombre d'atomes de carbone. On peut descendre beaucoup plus bas avec des produits possédant de nombreux atomes de carbone qu'avec des produits légers. La limite supérieure est fixée par la non conformité des équations établies pour $P^{\infty} \ll P$ et le seuil de saturation du détecteur. En moyenne le domaine de mesure s'étend d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ à 10 mm de mercure.

Les quantités injectées sont fonction de P' , de la température et du débit. Elles peuvent être de quelques dizaines à quelques fractions de microlitre, afin de pouvoir obtenir un palier de saturation de 2 à 10 min.

Origine des produits

Nous avons synthétisé les produits au laboratoire, leur mode de préparation variable selon les séries ainsi que leurs données spectroscopiques ont été décrits dans la littérature^{4,5}.

Méthodes

Chromatographie. La position des pics chromatographiques est caractérisée par l'indice de rétention de Kováts calculé par la relation:

$$I_x = 100 \frac{\log d'_{R(x)}/d'_{R(z)}}{\log d'_{R(z+1)}/d'_{R(z)}} + 100 z$$

où $d'_{R(z)}$ et $d'_{R(z+1)}$ sont les distances de rétention réduites (corrigées du volume mort) de deux n -alcane successifs possédant z et $z + 1$ atomes de carbone et dont les pics chromatographiques encadrent celui du composé x de distance de rétention $d'_{R(x)}$. La précision de ces valeurs généralement admise est de ± 2.5 unités d'indice.

Tension de vapeur. Nous rappellerons brièvement la théorie qui nous a permis d'étudier les hydrocarbures lourds faisant l'objet de ce travail.

La fraction molaire x_i d'un composé dans une vapeur est proportionnelle à sa pression de vapeur P_i dont la valeur à saturation est P_i° (pression de vapeur saturante):

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + N} = \frac{P_i}{P} \quad (1)$$

où P est la pression totale, n le nombre de molécules de soluté i et N le nombre de molécules de gaz inerte.

La pression totale étant maintenue constante, la mesure de P_i° se confond avec celle de x_i . Si, de plus, on se limite à la mesure de petites pressions de vapeur, x_i est assimilable au rapport molaire n_i/N :

$$n_i = \frac{P_i^\circ N}{P} \quad (2)$$

On dispose de nombreux dispositifs sensibles à la variation de composition d'un milieu gazeux. Le système choisi est un détecteur à ionisation de flamme. Rappelons, très brièvement, que cet appareil délivre un signal électrique proportionnel au nombre d'atomes de carbone ionisés par unité de temps. La tension délivrée par l'amplificateur opérationnel est:

$$E = k n_i Z_i \quad (3)$$

où Z_i est le nombre d'atomes de carbone de la molécule et k une constante d'appareillage. Selon l'équation 2

$$E = k \frac{P_i^\circ Z_i N}{P} \quad (4)$$

La réponse du détecteur est donc liée à la pression de vapeur du composé, au débit du gaz vecteur, et au coefficient k lui-même lié à la nature chimique du composé.

On trouvera, dans la littérature, l'étude de la réponse de différentes familles chimiques au détecteur à ionisation de flamme.

Si la mesure est effectuée par rapport à un étalon E , on peut écrire:

$$\alpha = \frac{E_i}{E_E} = K \frac{P_i^\circ Z_i}{P_E^\circ Z_E} \quad (5)$$

En prenant en compte une règle assez générale en série linéaire qui veut que la pression de vapeur soit liée au nombre d'atomes de carbone par:

$$\log P_i^\circ = a Z_i + b$$

et en considérant que a est lié à la température par une fonction puissance du type:

$$a = A T^B$$

autorisant un plus grand intervalle de température que la classique équation d'Antoine, on arrive à une relation générale permettant l'estimation des réponses obtenues expérimentalement:

$$\log \alpha = A(Z_i - ZE) T^B + 100 \log K \frac{Z_i}{ZE} \quad (6)$$

L'erreur expérimentale est directement liée à la stabilité de la température du thermostat. En effet on peut estimer une variation de 5% par degré.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chromatographie (Tableaux I et II)

Nous avons rassemblé sur le Tableau I les indices de rétention des alkyl-12, tricosanes (composés monobranchés de formule $C_{11}-C-C_{11}$, R = méthyl à octyl) et

de composés diramifiés de formule $C_{10}-C-C_n-C-C_{10}$ (R = méthyl, éthyl, butyl, $n =$

4, 5, 6, 8) et sur le Tableau II les incréments d'indice déterminés pour chaque ramification. Avec les colonnes chromatographiques utilisées nous ne pouvons espérer séparer les diastéréoisomères pour les composés dibranchés. Les études effectuées par résonance magnétique nucléaire ^{13}C semblent faire paraître qu'il n'est possible de séparer qu'en dessous de $n = 2$.

On remarque:

(a) sur le Tableau I que les valeurs des indices déterminés à deux températures 220 et 270°C sont très peu dépendantes de la température. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature¹⁻³;

TABLEAU I

INDICES DE RÉTENTION SUR SILICONE SE-30 DES DÉRIVÉS $C_{11}-C-C_{11}$ ET $C_{10}-C-C_n-C-C_{10}$

R	<i>I</i> monobranchés		<i>I</i> _{270°C} dibranchés			
	<i>I</i> _{220°C}	<i>I</i> _{270°C}	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 6	<i>n</i> = 8
Méthyle	2340	2340	2670	2774	2867	3068
Éthyle	2405	2414	2809	2903	3008	3205
Propyle	2478	2480				
Butyle	2560	2565	3090	3188	3298	3485
Pentyle	2648	2650				
Hexyle	2735	2745				
Heptyle		2839				
Octyle		2930				

TABLEAU II

INCRÉMENTS D'INDICE ΔI POUR UNE RAMIFICATION ($T = 270^\circ\text{C}$)

R branchement	ΔI_{100}^{*+}	ΔI_{270}^{*+} monobranchés	ΔI_{270}^{*+} dibranchés			
			$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 8$
Méthyl	- 68	- 60	- 64	- 63	- 66	- 66
Éthyl	- 95	- 86	- 95	- 98	- 96	- 97
Propyl	- 118	- 120				
Butyl	- 133	- 135	- 155	- 156	- 151	- 157
Pentyl	- 137	- 150				
Hexyl		- 155				
Heptyl		- 161				
Octyl		- 170				

* Valeurs de Rappoport et Gaumann³ sur les alcanes monoramifiés légers (C_7 à C_{10}).

** $\Delta I = I$ alcane ramifié - I alcane normal ayant le même nombre d'atomes de carbone.

(b) sur le Tableau II que les incréments d'indice ΔI_R d'un branchement sont différents de ceux des dibranchés; ceci semble indiquer qu'il n'y a pas additivité incrémentielle des effets de substituants lorsqu'on passe d'un dérivé monobranché à un dérivé dibranché (quel que soit le nombre de carbones qui sépare les branchements). La décroissance observée avec la longueur de la chaîne est en accord avec les travaux de Rappoport et Gaumann³ sur les alcanes légers.

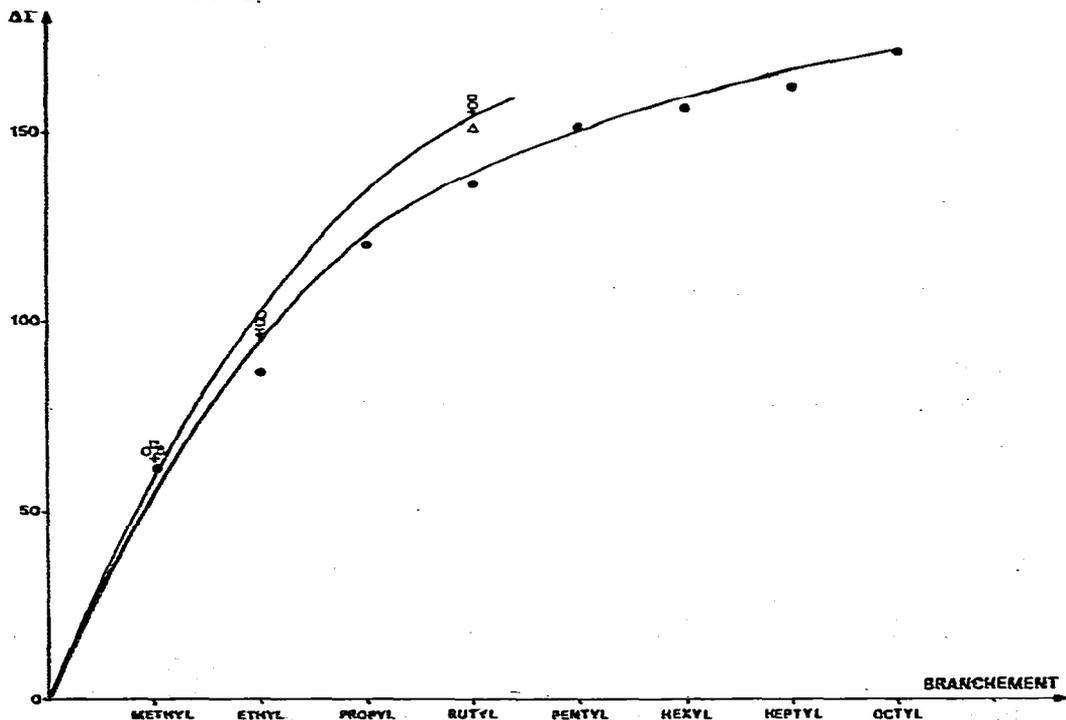


Fig. 1. Variation de l'incrément d'indice ΔI en fonction de la ramification. ●, Monobranchés. Dibranchés: +, $n = 4$; ○, $n = 5$; △, $n = 6$; □, $n = 8$.

TABLEAU III

log α ET PRESSION DE VAPEUR DES COMPOSÉS DE LA SÉRIE $C_{11}-C-C_{11}$ A $T = 161.9$ ET 180.8°C

Ref.: *n*-octacosane, $K = 1$.

Composé	Z	Température ($^\circ\text{C}$)					
		161.9 ± 0.1			180.8 ± 0.1		
		log α	P°	I_P	log α	P°	I_P
Méthyl-12,tricosane	24	0.987	0.28	2336	0.898	0.74	2338
Ethyl-12,tricosane	25	0.854	0.20	2404	0.766	0.53	2408
Propyl-12,tricosane	26	0.700	0.13	2480	0.629	0.37	2481
Butyl-12,tricosane	27	0.528	0.09	2562			
Pentyl-12,tricosane	28	0.334	0.05	2656			
Hexyl-12,tricosane	29	0.121	0.033	2756			
Heptyl-12,tricosane	30	-0.066	0.021	2839			
Octyl-12,tricosane	31	-0.260	0.014	2930			

La Fig. 1 montre l'écart des indices entre l'alcane ramifié par rapport à l'alcane linéaire correspondant. On constate qu'à partir d'une ramification à cinq chaînons (pentyl) le ΔI_R demeure constant. Les groupements méthylènes supérieurs possèdent alors une valeur indiciaire de 100 comme ceux des chaînes linéaires.

Pression de vapeur (Tableaux III et IV). Nous avons pour analyser les composés étudiés dans ce travail pris comme étalon le *n*-octacosane. A partir de valeurs⁸ précédemment publiées sur les *n*-alcane (C_6 au C_{20}), l'équation d'Antoine pour les pressions de vapeur inférieure à 1 mmHg est

$$\log P^\circ = 10.766 - \frac{5383.0}{T (^\circ\text{K})}$$

Si l'on estime que les coefficients d'activité sont proches, l'indice de rétention des

TABLEAU IV

log α ET PRESSION DE VAPEUR DES COMPOSÉS DE LA SÉRIE $C_{10}-C-C-C-C_{10}$ À 161.9°C

Ref.: *n*-octacosane, $K = 1$.

n	R								
	Méthyle			Éthyle			Butyle		
	log α	log α calculé P°		log α	log α calculé P°		log α	log α calculé P°	
4	—	0.29	—	—	0.009	—	—	—0.574	
5	0.09	0.07	0.030	-0.19	-0.19	0.015	-0.81	-0.784	0.0031
6	-0.11	-0.12	0.018	-0.39	-0.41	0.009	-1.00	-1.021	0.002
8	-0.49	-0.55	0.007	-0.85	-0.83	0.003	-1.40	-1.422	0.0007

composés étudiés peut être calculé à partir de l'équation suivante:

$$I_p = 100 \frac{\log P_z^o/P_x^o}{\log P_z^o/P_{z+1}^o} + 100 Z$$

x , z et $z + 1$ ayant leur signification précédente.

Un exemple de ces déterminations est donné sur le Tableau III. On constate par comparaison avec les valeurs groupées sur le Tableau I, une bonne concordance des données entre les deux techniques.

Il en résulte que les indices de composés présentant la même structure apparaissent très peu touchés par la température conformément aux résultats de Torres¹ et Rappoport et Gaumann³ et que l'hypothèse de l'invariabilité des coefficients d'activité est bien vérifiée.

Inversement la valeur de α peut être calculée à partir des indices de rétention:

$$\log \alpha_i = (I_i - 100 Z) \frac{k}{100} + \log \frac{Z_i}{Z_E}$$

avec

$$k = \log \frac{P_{z+1}^o}{P_z^o}$$

Un exemple d'un tel calcul est donné dans le Tableau IV (les valeurs des pressions de vapeur des n -alcanes sont déduites d'un précédent travail⁸).

D'autre part, à partir des données déduites de ce travail, il résulte que la formule générale établie pour les alcanes normaux peuvent être utilisée pour les alcanes branchés sous la forme:

$$\log \alpha_i = \frac{A}{100} |I_i - I_E| T^B + \log \frac{Z_i}{Z_E}$$

avec $A = 114,400$ et $B = 2.15$. Cette relation permet de connaître les pressions de vapeur saturante à toute température.

CONCLUSION

Si l'on compare les résultats obtenus par les deux méthodes on remarque que la mesure des tensions de vapeur est une méthode plus rapide (environ 5 à 10 min) pour l'étude d'alcanes lourds, cependant elle nécessite des composés très purs. En effet, la présence d'une impureté de tension de vapeur très proche du composé étudié est un écueil pour la méthode (ceci explique l'absence de données sur le Tableau IV pour les composés $n = 4$).

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Dr P. Grenier pour son aide lors de la mesure des tensions de vapeur, ainsi que les sociétés SNEA(P) et Ato Chimie, pour leur soutien financier.

RESUME

Nous avons déterminé les indices de rétention et les pressions de vapeur (10^{-3} à 10 mmHg) d'une série d'alcane lourds, mono- et dibrançhés, modèles de polyéthylène basse densité. ($C_{11}-\underset{\substack{| \\ R}}{C}-C_{11}$ R = méthyl à octyl, $C_{10}-\underset{\substack{| \\ R}}{C}-C_n-\underset{\substack{| \\ R}}{C}-C_{10}$ R =

méthyl, éthyl, butyl, $n = 4, 5, 6, 8$) Nous avons montré pour les alcane lourds brançhés, que l'indice de rétention était sensible à la longueur du substituant mais aussi au nombre dans la chaîne.

Nous proposons une nouvelle méthode d'analyse pour cette série de composés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. A. Tourres, *J. Chromatogr.*, 30 (1967) 357; et articles cités.
- 2 G. Castello, M. Berg et M. Lunardelli, *J. Chromatogr.*, 79 (1973) 23.
- 3 S. Rappoport et T. Gaumann, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1145.
- 4 P. Freche, M. F. Grenier-Loustalot, F. Metras et A. Gascoin, *Makromol. Chem.*, 182 (1981) 2305-2320.
- 5 P. Freche, M. F. Grenier-Loustalot et A. Gascoin, *Makromol. Chem.*, (1982) sous presse.
- 6 M. F. Grenier-Loustalot, C. Guihal, J. Bonastre, D. Leveque et P. Grenier, *Analisis*, 6 (1978) 24.
- 7 H. V. Regnault, *Ann. Chim., Paris*, 15 (1845) 129.
- 8 M. F. Grenier-Loustalot, M. Potin et P. Grenier, *Anal. Lett.*, (A 16) (1981) 14.