

Received: November 24, 1990; accepted: March 20, 1991

APPLICATION A UNE SERIE DE TENSIOACTIFS FLUORES DES METHODES DE CONSTRUCTION DE MATRICES D'EXPERIENCES OPTIMALES

J. LE FORESTIER, S. SZONYI, A. CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)

P. FRANQUART et R. PHAN TAN LUU

Laboratoire de Prospective Réactionnelle et d'Analyse de l'Information, Université de Marseille -Saint-Jérôme, rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13 (France)

SUMMARY

The concentrates of extinguishing foams including fluorinated surfactants are used in the fire fighting field. The efficiency of these solutions depending on surface tension, we have applied an optimization method by matrix building to one set of fluorinated surfactants. These methods allowed us to calculate the contribution of different structural parameters of surface-active molecules at the surface tension value of these solutions.

RESUME

Les concentrés de mousses extinctrices comportant des agents tensio-actifs fluorés sont utilisés dans la lutte anti-incendies. L'efficacité de ces solutions étant largement tributaire de la tension superficielle, nous avons trouvé intéressant d'appliquer une méthode d'optimisation par construction de matrices d'expériences à une série de tensio-actifs fluorés synthétisés au laboratoire. Cette méthode nous a permis de calculer la contribution des différents paramètres structuraux des molécules de tensio-actifs à la valeur des tensions superficielles de ces solutions.

INTRODUCTION

Les tensioactifs perfluorés augmentent les qualités des émulseurs synthétiques de type AFFF (Agent Formant Film Flottant). Ces émulseurs ont la propriété d'éteindre les feux de liquides inflammables insolubles ou partiellement solubles dans l'eau en produisant une couche de mousse à la surface du combustible en flamme. Cette mousse généralement produite à partir de solutions aqueuses (1 à 6%) s'étale et dépose par décantation un mince film d'eau (10-30 mm) flottant à la surface du liquide en feu, empêchant l'émission des vapeurs du combustible en isolant ainsi le foyer de l'oxygène de l'air [1].

L'étalement rapide et spontané, la nature oléophobe de ce film permettent d'obtenir des temps de contrôle du foyer et d'extinction très courts.

Dans le cas d'une solution S formant un film à la surface d'un hydrocarbure H la condition thermodynamique d'étalement [2] est donnée par l'équation de HARKINS [3]:

$$\frac{\sigma_S}{H} = \gamma_H - (\gamma_S + \frac{\gamma_S}{H})$$

où: γ_H est la valeur à l'équilibre de la tension superficielle de l'hydrocarbure par rapport à l'air.

Dans la littérature le cyclohexane ($\gamma_H = 25 \text{ mN.m}^{-1}$) et le benzène ($\gamma_H = 29 \text{ mN.m}^{-1}$) sont généralement pris comme hydrocarbures de référence; γ_S est la valeur à l'équilibre de la tension superficielle de la solution aqueuse par rapport à l'air; $\frac{\gamma_S}{H}$ est la valeur à

l'équilibre de la tension interfaciale entre la solution aqueuse et l'hydrocarbure; $S_{S/H}$ est le coefficient d'étalement de la solution aqueuse sur l'hydrocarbure. L'étalement spontané correspond à un coefficient d'étalement positif ($S_{S/H} > 0$).

Les formulations des émulseurs AFFF commerciaux [4] contiennent comme constituants principaux des mélanges de tensioactifs fluorocarbonés et hydrocarbonés. Les tensioactifs fluorocarbonés sont largement responsables du pouvoir filmogène [5] des émulseurs AFFF du fait de leur grande activité de surface à l'interface solution aqueuse/air (faible tension superficielle $\gamma_s = 15-20 \text{ m.Nm}^{-1}$). En revanche les tensions interfaciales entre ces solutions et les hydrocarbures sont relativement élevées d'où la nécessité d'ajouter aux formulations de type AFFF des tensioactifs hydrocarbonés qui permettent de ramener ces tensions interfaciales à des valeurs de 1 à 3 mN.m^{-1} . Pour que le coefficient d'étalement $S_{S/H}$ soit positif, étant donné que les tensions superficielles γ_H des hydrocarbures sont assez basses, il faut diminuer le plus possible la somme ($\gamma_s + \gamma_{S/H}$).

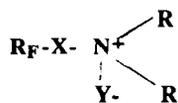
Grâce à leur tension superficielle très basse ces tensioactifs fluorocarbonés assurent également une grande résistance à la contamination de la mousse par l'hydrocarbure permettant par exemple de projeter la mousse en jet direct sur l'hydrocarbure en feu.

Les tensions superficielles ont donc été retenues comme paramètre prépondérant pour juger de la "qualité" des tensioactifs dans les applications AFFF.

Nous avons mesuré les tensions superficielles γ_s de nombreux tensioactifs fluorocarbonés synthétisés lors de travaux antérieurs [6]. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un tensiomètre à équilibrage automatique du type Lecomte de Noüy avec la méthode de la lame de Wilhelmy et avec des concentrations en tensioactifs supérieures ou égales à la concentration miscellaire critique (CMC) puisque c'est à partir de cette concentration que les tensions superficielles atteignent leur valeur optimale, la plus basse possible.

LES TENSIOACTIFS AMPHOTERES FLUORES

Les individus synthétisés du type betaïnes, sultaïnes et N-oxydes répondent à la formule générale:



R_F : C_6F_{13} ; C_8F_{17} X : CHOHCH_2 ; $\text{CHOHCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2$; $\text{CHOHCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3$

Y : CH_2CO_2 ; $(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$; $(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3$; O^- R : CH_3 ; C_2H_5

Toutes les combinaisons entre les différents paramètres structuraux représentent un total de $2 \times 3 \times 4 \times 2 = 48$ individus constituant cette série (Tableau I).

Nous ne pouvons pas synthétiser l'ensemble de ces 48 molécules (accès difficiles aux matériaux de départ, synthèses délicates ...), mais comme les premiers individus synthétisés mis en solution aqueuse à des concentrations supérieures à la CMC ont donné des tensions superficielles intéressantes (inférieures à 20 Nm^{-1}) nous nous sommes posés la question suivante:

" Peut-on étudier un sous ensemble de cette série qui nous permettrait de connaître les propriétés de ces 48 molécules? "

TABLEAU I

N°	RF1	RF2	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4	R1	R2
1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0
2	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
3	1	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0
4	0	1	0	1	0	1	0	0	0	1	0
5	1	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0
6	0	1	0	0	1	1	0	0	0	1	0
7	1	0	1	0	0	0	1	0	0	1	0
8	0	1	1	0	0	0	1	0	0	1	0
9	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0
10	0	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0
11	1	0	0	0	1	0	1	0	0	1	0
12	0	1	0	0	1	0	1	0	0	1	0
13	1	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0
14	0	1	1	0	0	0	0	1	0	1	0
15	1	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0
16	0	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0
17	1	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0
18	0	1	0	0	1	1	0	0	0	1	0
19	1	0	1	0	0	0	0	1	1	1	0
20	0	1	1	0	0	0	0	0	1	1	0
21	1	0	0	1	0	0	0	0	1	1	0
22	0	1	0	1	0	0	0	0	1	1	0
23	1	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0
24	0	1	0	0	1	0	0	0	1	1	0
25	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0
26	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	1
27	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1
28	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1
29	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1
30	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1
31	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1
32	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	1
33	1	0	0	1	0	0	1	0	0	0	1
34	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1
35	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1
36	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	1
37	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1
38	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	1
39	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	1
40	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1
41	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1
42	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1
43	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	1
44	0	1	1	0	0	0	0	0	1	0	1
45	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1
46	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	1
47	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1
48	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	1

RF1: C₆F₁₃
 X1: CHOCH₂
 Y1: CH₂CO₂
 R1: CH₃

RF2: C₈F₁₇
 X2: CHOCH₂S(CH₂)₂
 Y2: (CH₂)₂CO₂
 R2: C₂H₅

X3: CHOCH₂NH(CH₂)₃
 Y3: (CH₂)₃SO₃

Y4: O

TABLEAU II

N°	x_0	x_1	x_3	x_4	x_6	x_7	x_8	x_9
1	1	1	1	0	1	0	0	1
2	1	0	1	0	1	0	0	1
3	1	1	0	1	1	0	0	1
4	1	0	0	1	1	0	0	1
5	1	1	0	0	1	0	0	1
6	1	0	0	0	1	0	0	1
7	1	1	1	0	0	1	0	1
8	1	0	1	0	0	1	0	1
9	1	1	0	1	0	1	0	1
10	1	0	0	1	0	1	0	1
11	1	1	0	0	0	1	0	1
12	1	0	0	0	0	1	0	1
13	1	1	1	0	0	0	1	1
14	1	0	1	0	0	0	1	1
15	1	1	0	1	0	0	1	1
16	1	0	0	1	0	0	1	1
17	1	1	0	0	0	0	1	1
18	1	0	0	0	0	0	1	1
19	1	1	1	0	0	0	0	1
20	1	0	1	0	0	0	0	1
21	1	1	0	1	0	0	0	1
22	1	0	0	1	0	0	0	1
23	1	1	0	0	0	0	0	1
24	1	0	0	0	0	0	0	1
25	1	1	1	0	1	0	0	0
26	1	0	1	0	1	0	0	0
27	1	1	0	1	1	0	0	0
28	1	0	0	1	1	0	0	0
29	1	1	0	0	1	0	0	0
30	1	0	0	0	1	0	0	0
31	1	1	1	0	0	1	0	0
32	1	0	1	0	0	1	0	0
33	1	1	0	1	0	1	0	0
34	1	0	0	1	0	1	0	0
35	1	1	0	0	0	1	0	0
36	1	0	0	0	0	1	0	0
37	1	1	1	0	0	0	1	0
38	1	0	1	0	0	0	1	0
39	1	1	0	1	0	0	1	0
40	1	0	0	1	0	0	1	0
41	1	1	0	0	0	0	1	0
42	1	0	0	0	0	0	1	0
43	1	1	1	0	0	0	0	0
44	1	0	1	0	0	0	0	0
45	1	1	0	1	0	0	0	0
46	1	0	0	1	0	0	0	0
47	1	1	0	0	0	0	0	0
48	1	0	0	0	0	0	0	0

Le but étant de déterminer:

-Quels seront les individus de plus grande "qualité" (γ_{CMC} le plus bas) pour une application AFFF?

-Quelle modification de "qualité" va apporter la modification d'un ou plusieurs paramètres structuraux?

MATRICES D'EXPERIENCES OPTIMALES

Les outils développés [7,8,9] au Laboratoire de Prospective Réactionnelle et d'Analyse de l'Information de l'Université de Marseille permettent à partir d'un ensemble d'expériences réalisable, la sélection des expériences les plus "informatives". Le sous-ensemble, ainsi défini, doit obéir à certains critères (déterminant, trace, facteurs d'inflation, ...) pour que l'estimation des coefficients du modèle postulé soit la plus précise possible. Cette méthodologie déjà expérimentée avec succès dans de nombreux domaines nous a semblé particulièrement intéressante pour étudier celui des tensioactifs, où elle n'avait jamais été utilisée, puisque cette classe de produits comporte un grand nombre d'individus et que nous en avons synthétisés plus d'un millier dans notre laboratoire. Nous avons donc décidé de la tester sur la série décrite ci-dessus.

Les 48 individus candidats sont régis par 4 paramètres structuraux (R_F , X, Y, R). Nous avons au total $2+3+4+2=11$ groupements différents ne pouvant être que présents ou absents. Nous devons donc postuler un modèle du premier degré sans interactions (modèle Free-Wilson):

$$\gamma_{CMC} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \dots + a_{11}x_{11} \quad (1)$$

où x_i ne peut prendre que les valeurs 1 (présence du paramètre structural) ou 0 (absence). Il existe entre les variables les relations suivantes:

$$x_1+x_2=1 \quad x_3+x_4+x_5=1 \quad x_6+x_7+x_8+x_9=1 \quad x_{10}+x_{11}=1$$

ce qui permet d'écrire:

$$\gamma_{CMC} = a_0 + a_1x_1 + a_2(1-x_1) + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5(1-x_3-x_4) + a_6x_6 + a_7x_7 + a_8x_8 + a_9(1-x_6-x_7-x_8) + a_{10}x_{10} + a_{11}(1-x_{10})$$

ou plus simplement:

$$\gamma_{CMC} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_6x_6 + b_7x_7 + b_8x_8 + b_{10}x_{10} \quad (2)$$

avec:

$$\begin{aligned} b_0 &= a_0 + a_2 + a_5 + a_9 + a_{11} \\ b_1 &= a_1 - a_2 \\ b_3 &= a_3 - a_5 \\ b_4 &= a_4 - a_5 \\ b_6 &= a_6 - a_9 \\ b_7 &= a_7 - a_9 \\ b_8 &= a_8 - a_9 \\ b_{10} &= a_{10} - a_{11} \end{aligned}$$

La matrice d'expériences construite avec l'ensemble des molécules conduit à la matrice X du tableau II formée de 48 lignes correspondant aux 48 individus et 8 colonnes correspondant aux 8 termes du modèle mathématique représenté par l'équation (2).

En tenant compte des molécules que nous avons déjà synthétisées et de critères de plus ou moins grande accessibilité chimique les algorithmes d'échange utilisés par le logiciel NEMROD [10] ont sélectionné un sous-ensemble de 17 individus permettant d'obtenir une précision acceptable sur la détermination des 8 coefficients de l'équation (2):

Expériences N°: 4,5,6,7,9,10,11,12,16,18,25,26,31,32,43,44.

TABLEAU III

N°	γ_{CMC} m.Nm ⁻¹	
	calculé	expérimental
4	15,6	15,1
5	16,7	16,9
6	16,4	16,0
7	16,0	16,0
9	15,2	15,9
10	15,0	15,0
11	16,1	16,3
18	15,6	15,8
25	16,5	16,6
26	16,2	16,8
31	15,9	15,2
32	15,7	15,7
43	17,5	17,0
44	17,2	17,5

TABLEAU IV

Coefficient	Valeur m.Nm ⁻¹	Groupement concerné
a ₀	16,1	Constante
a ₁	0,13	R _F : C ₆ F ₁₃
a ₂	-0,13	R _F : C ₈ F ₁₇
a ₃	0,23	X: CHOHC ₂ H ₅
a ₄	-0,52	X: CHOHC ₂ H ₅ S(CH ₂) ₂
a ₅	0,30	X: CHOHC ₂ H ₅ NH(CH ₂) ₃
a ₆	0,10	Y: CH ₂ CO ₂
a ₇	-0,49	Y: (CH ₂) ₂ CO ₂
a ₈	-0,68	Y: (CH ₂) ₃ SO ₃
a ₉	1,08	Y: O
a ₁₀	0,05	R: CH ₃
a ₁₁	-0,05	R: C ₂ H ₅

ANALYSE ET RESULTATS

La synthèse puis les mesures des γ_{CMC} de ces 17 individus (tableau III) nous ont permis de calculer les valeurs présumées des γ_{CMC} des 48 molécules de cette série de tensioactifs amphotères.

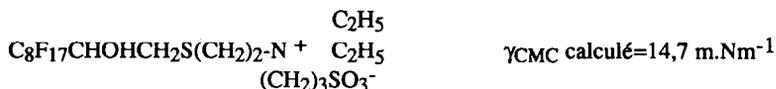
$$\gamma_{CMC} = \text{constante} + R_F + X + Y + R \quad (3)$$

Les valeurs des coefficients a₀, a₁, a₂, a₁₁ de (1) correspondant à la constante et aux différentes possibilités pour R_F, X, Y, R sont reportés dans le tableau IV.

Pour l'ensemble des 18 molécules de la série la tension superficielle γ_{CMC} calculée par notre modèle varie entre 14,7 et 17,7 m.Nm⁻¹ avec un écart type de l'estimation égal à 0,5 m.Nm⁻¹, approximation satisfaisante pour une utilisation industrielle.

Cette famille est très homogène au niveau des propriétés tensioactives. Les meilleures performances (γ_{CMC} minimum) sont obtenues d'après notre modèle avec :

R_F: C₈H₁₇; X: CHOHC₂H₅S(CH₂)₂; Y: (CH₂)₃SO₃; R: C₂H₅ soit



La molécule a été synthétisée et l'on a trouvé: γ_{CMC} expérimental = 14,7 m.Nm⁻¹

L'équation (3) simule de manière satisfaisante le phénomène. Toutefois nous pouvons constater que les groupements R_F d'une part et les groupements R d'autre part ne sont pas significativement différents.

CONCLUSION

Cette méthode d'optimisation de la structure des produits les plus performants pour une application donnée est très générale. L'impératif essentiel est de définir un critère de qualité quantifiable. Mais dans une série de produits donnée, la difficulté réside dans le fait que le rapport entre le domaine de variation du critère et l'erreur expérimentale doit être le plus grand possible. Dans le domaine des mousses extinctrices et des tensioactifs fluorés utilisés dans leur préparation nous sommes en train d'envisager d'autres critères tels que la vitesse d'étalement (mousse AFFF) ou le temps de décantation.

Enfin nous souhaitons étudier, toujours dans ce domaine, le comportement de tensioactifs bicaténaires mixtes synthétisés par ailleurs [11] et définir le produit le plus performant.

REFERENCES

- 1 C. Jho, J. Colloid Interface Sci., **117** (1987) 139.
- 2 A. Adamson, Physical chemistry of surfaces, Interscience Publ. (1967).
- 3 W. Harkins, A. Feldman, J. Am. Chem. Soc., **44** (1922) 2665.
- 4 N. Ishikawa, Yukogaku, **26** (10) (1977) 613;
J. Meussdoerffer, H. Niederprum, Chemischer Zeitung, **104** (1980) 45.
- 5 V. Francen, US Pat. 3 772 195 (1973); A. Falk, US Pat. 4 090 967 (1978).
- 6 S. Szönyi, R. Vandamme, A. Cambon, J. Fluorine Chem., **30** (1985) 37;
S. Szönyi, A. Cambon, Fr. Demande Fr. 2 530 623 (1984).
- 7 C. Cativiela, J. Elguero, D. Mathieu, E. Melendez, R. Phan Tan Luu, Eur. J. Med. Chim., **18** (1983) 359.
- 8 E. Fargin, M. Sergent, D. Mathieu, R. Phan Tan Luu, Biosciences, **4** (1985) 77.
- 9 C. Cativiela, J.I. Garcia, J. Elguero, D. Mathieu, R. Phan Tan Luu, Quant. Struct.-Act. Relat., **6** (1987) 173.
- 10 D. Mathieu, R. Phan Tan Luu, NEMROD Software LPRAI Université Aix-Marseille, (1982).
- 11 A. Sismondi Thèse de doctorat, 1989 (Nice).