

## **ASPECT ENERGETIQUE DE L'AGREGATION DES TENSIOACTIFS CATIONIQUES**

*B. Faucompre, M. Bouzerda, M. Lindheimer, J. M. Douillard et S. Partyka*

Laboratoire de Physico-Chimie des Systèmes Polyphasés URA 330 du CNRS Université de Montpellier II, Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier Cedex 05, France

### **Abstract**

The critical micelle concentrations and the enthalpies of micellization of alkyltrimethylammonium bromides having dodecyl, tetradecyl and hexadecyl hydrocarbon chains have been studied using surface tension and calorimetry measurements as a function of temperature. As expected, the change of critical micelle concentrations is very small with an increase of temperature of 10 deg whereas we observe a drastic change of the enthalpies of micellization. As it has been found by applying the Van't Hoff law to the *cmc* values at different temperatures, the calorimetric measurements show that the enthalpy of micellization, exothermic above a minimal temperature, becomes endothermic below this temperature.

**Keywords:** microcalorimetry, micellization, critical micelle concentration, *n*-alkyltrimethylammonium bromides, tensioactives

### **Introduction**

Si les tensioactifs cationiques ne représentent qu'environ 5% de la totalité de la production mondiale des surfactifs, la littérature propose néanmoins de très nombreuses études relatives aux propriétés physico-chimiques de ces surfactifs, en particulier ceux de la famille des bromures de *n*-alkyltriméthylammonium. Ceci s'explique si l'on considère que ces tensioactifs peuvent être aisément synthétisés et qu'ils manifestent des propriétés antibactériennes, d'où leur utilisation comme agents antiseptiques, germicides et fongicides dans de nombreuses préparations pharmaceutiques et cosmétiques. Leur adsorption sur différents supports met en jeu de nombreuses contributions enthalpiques; globalement leur évaluation nécessite celle de l'enthalpie de micellisation accompagnant l'agrégation des tensioactifs en solution. Cette enthalpie peut être mesurée expérimentalement par microcalorimétrie. Celles des bromures de *n*-alkyltriméthyl ammonium sont quasi inexistantes dans la littérature. Il était alors intéressant de comparer ces valeurs avec celles obtenues par d'autres techniques

[1–3] ou par calcul à partir de la valeur des concentrations micellaires critiques (*cmc*) [4–5].

## Matériel

Le bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB), le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) sont des produits Fluka et le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) est un produit Merck. Ces surfactifs ont été utilisés sans purification après séchage sous vide à la température ambiante pendant 48 heures.

Toutes les solutions sont préparées en poids en utilisant de l'eau désionisée. Considérant les températures de Krafft  $< 0^{\circ}\text{C}$  pour le DTAB et respectivement égales à  $8\text{--}10^{\circ}\text{C}$  pour le TTAB et  $25\text{--}27^{\circ}\text{C}$  pour le CTAB, les mesures des tensions superficielles et des courbes thermoanalytiques ont été effectuées à  $25^{\circ}\text{C}$  pour le DTAB et le TTAB, et à  $35^{\circ}\text{C}$  pour le CTAB.

## Tensions superficielles

### *Influence de la longueur de la chaîne alkyle*

Les concentrations critiques micellaires et la surface par tête polaire des DTAB et TTAB à  $25^{\circ}\text{C}$  et du CTAB à  $35^{\circ}\text{C}$  ont été déterminées par la mesure des tensions superficielles (figure 1) consignées dans le tableau 1. Ces résultats montrent une relation linéaire entre le logarithme de la *cmc* et *n*, le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle telle que  $\ln(\text{cmc}) = -0.677 \cdot n + 3.942$ , relation dans laquelle les constantes *a* et *b* dépendent des contributions respectives des parties polaire et apolaire de la molécule tensioactive à l'enthalpie libre de micellisation et qui signifie que la contribution de la chaîne hydrophobe à cette enthalpie libre est proportionnelle au nombre de groupements méthylène.

**Tableau 1** *CMC* des bromures de *n*-alkyltriméthyl ammonium à  $25^{\circ}\text{C}$

<i>n</i>	<i>cmc</i> / mol·kg <sup>-1</sup>	<i>cmc</i> / mol·kg <sup>-1</sup> [10]	<i>A</i> / nm <sup>2</sup>
12	$1.50 \cdot 10^{-2}$	$1.46 \cdot 10^{-2}$	0.61
14	$4.08 \cdot 10^{-3}$	$3.72 \cdot 10^{-3}$	0.59
16	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$0.96 \cdot 10^{-3}$	0.60

### *Influence de la force ionique*

Une concentration de  $0.1\text{ M}$  NaBr fait décroître la *cmc* du DTAB de 15 à  $4.4 \cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  (figure 2). Les ions Br<sup>-</sup> provoquent une diminution de la

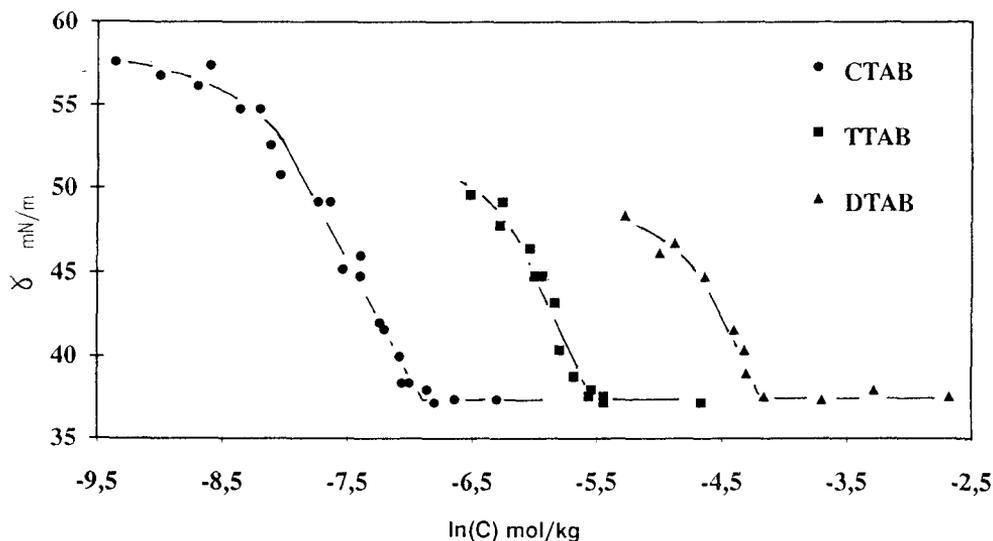


Fig. 1 Tension superficielle des bromures de *n*-alkyltriméthylammonium à 25°C en fonction de la concentration

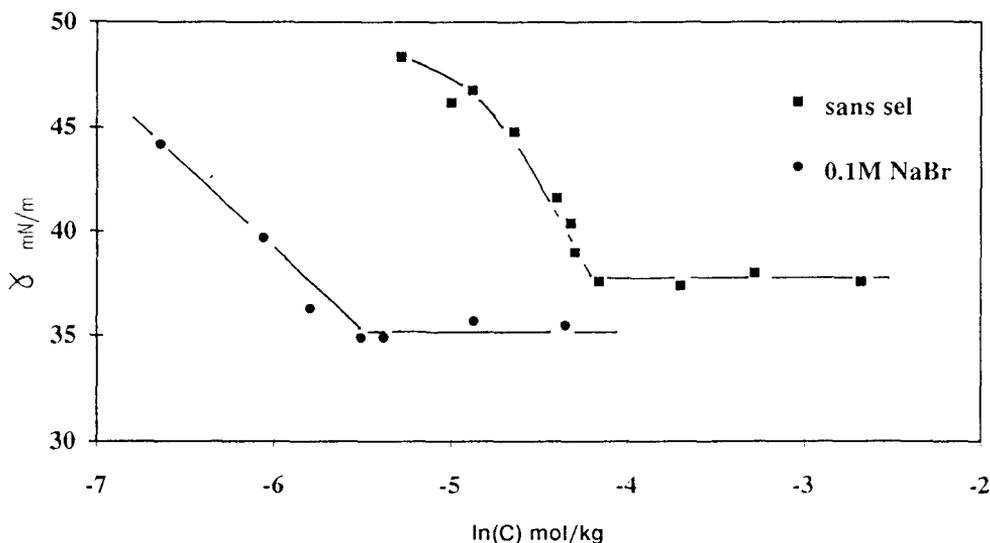


Fig. 2 Influence de la salinité sur la tension superficielle du DTAB à 25°C

charge de la micelle et nous pouvons considérer que le DTAB se comporte alors comme un tensioactif non ionique. En effet, l'application de la relation de Gibbs pour les tensioactifs non ioniques confirme, par le calcul de la surface de

la tête polaire, la perte du caractère ionique du DTAB à force ionique élevée, surface égale dans ce cas à  $0.51 \text{ nm}^2$ . Cette valeur est inférieure à celle déterminée en absence de sel,  $0.60 \text{ nm}^2$  parce que l'encombrement de la tête polaire est réduit par la déshydratation partielle.

### *Influence de la température*

Les mesures des tensions superficielles à 25 et à 35°C montrent que la *cmc* du DTAB varie peu dans cet intervalle de température, comme le confirment d'autres auteurs [3–6] et les mesures calorimétriques présentées ci après.

## **Calorimétrie**

### *Influence de la température*

La figure 3 représente les enthalpies différentielles molaires de dilution en fonction de la concentration normalisée  $Ce/cm_c$  du DTAB et du TTAB à 25°C et des DTAB, TTAB et CTAB à 35°C. Les enthalpies différentielles molaires sont déterminées à partir des mesures de chaleurs de dilution d'une solution micellaire dans de l'eau pure. Les chaleurs de dilution sont la somme d'enthalpies de dilution de monomères, de dilution de micelles et de désagrégation de micelles. La forme des courbes expérimentales obtenues montre que les valeurs des enthalpies de dilution des monomères et des micelles restent faibles. La différence des enthalpies avant et après la *cmc* représente l'enthalpie molaire de micellisation  $\Delta h_{mic}$ . Desnoyers *et coll.* [7] ont montré que  $\Delta h_{mic}$  déterminée à la *cmc*, représente la variation de l'enthalpie de dilution lorsqu'une mole de tensioactif passe de la forme monomère à la forme micellaire  $\Delta h_{mic} = L_M - L_m$ , où  $L_M$  et  $L_m$  sont respectivement les enthalpies molaires relatives du soluté à l'état micellaire et à l'état monomère.

Les courbes des enthalpies de la figure 3 sont endothermiques et leur analyse permet de distinguer trois régions:

- la région I dans laquelle les concentrations en tensioactif à l'équilibre sont inférieures à la *cmc*, l'enthalpie de dilution est quasi constante et due à la destruction des micelles et à la dilution des monomères.
- la région II correspond à la partie de la courbe de dilution dont le point d'inflexion correspond à la *cmc* du tensioactif. Dans ce domaine intermédiaire se superposent la dilution des micelles et leur dissociation.
- dans la région III les concentrations sont supérieures à la *cmc* et la faible contribution enthalpique correspond à la dilution des micelles.

Les valeurs des *cmc* déduites des courbes calorimétriques ne peuvent l'être avec suffisamment de précision pour que leur variation puisse être correctement évaluée. Cependant, une faible variation de température, égale dans notre cas à 10°C, modifie considérablement les enthalpies de micellisation, comme le montre le tableau 2. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas de tensioactifs anioniques.

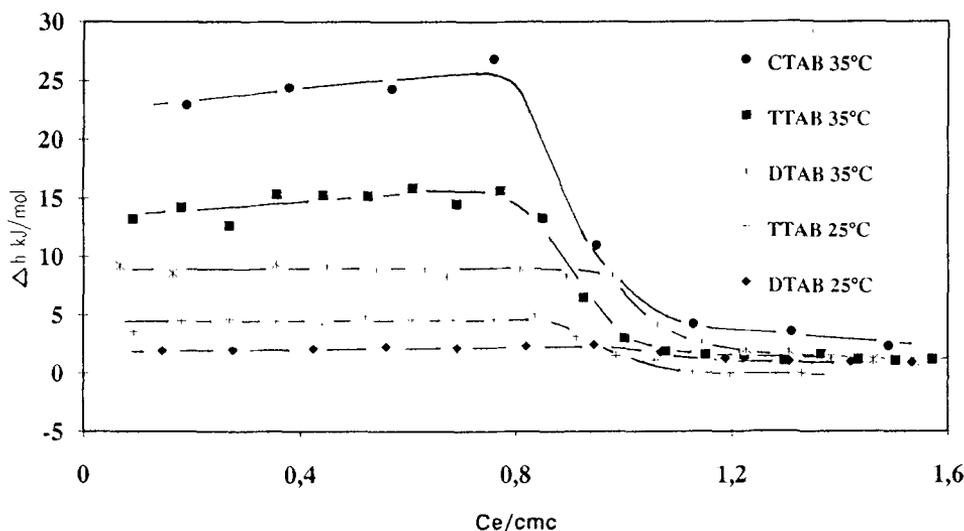


Fig. 3 Enthalpies différentielles molaires de dilution en fonction de la concentration normalisée  $C_e/cmc$

Zielinski *et coll.* [3] ont observé que les courbes représentant la variation de la *cmc* des bromures d'alkyltriméthylammonium en fonction de la température présentent un minimum  $T_m$  qui apparaît à une température plus basse pour les homologues supérieurs. L'existence de ce minimum n'est pas spécifique à ces tensioactifs, et ce phénomène a déjà été observé pour des tensioactifs anioniques [8], pour des tensioactifs cationiques [9] et même pour des tensioactifs non ioniques [10] et des zwitterioniques [11, 12]. Les interactions hydrophobes et hydrophiles peuvent expliquer l'existence de ce minimum. Selon la littérature, la température de ce minimum est respectivement de 20°C pour le DTAB et de 15°C pour le TTAB.

Les températures de nos expériences (25 et 35°C) sont supérieures aux températures du minimum  $T_m$ , les enthalpies de micellisation des deux tensioactifs sont exothermiques et l'exothermicité croît avec la température. En accord avec Bashford et Woolley [4], nous estimons que l'enthalpie de micellisation change de signe à la température du minimum  $T_m$ . Cette variation enthalpique avec la

température peut être expliquée en considérant la déstructuration de l'eau autour des chaînes alkyles des monomères et la déshydratation partielle des têtes polaires lors de la micellisation. Goddard [13] a proposé qu'à basse température l'eau forme une structure iceberg autour des chaînes alkyles des monomères libres et que cette structure iceberg disparaît au delà de la température  $T_m$ . Cette modification de structure induit principalement une variation de la capacité calorifique du matériel tensioactif libre; il n'est donc pas anormal de constater qu'une faible variation de la *cmc* puisse être accompagnée d'une forte variation d'enthalpie de micellisation qui exprime l'état énergétique du système avant et après agrégation.

**Tableau 2** Enthalpies de micellisation en fonction de la longueur de la chaîne alkyle

Enthalpie de micellisation $10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	25°C		35°C	
	calorimétrie	Van't Hoff	calorimétrie	Van't Hoff
$\Delta h_{\text{mic}, C_8}$	2.63 <sup>c</sup>	3.17 <sup>l</sup>	6.88 <sup>c</sup>	2.40 <sup>l</sup>
$\Delta h_{\text{mic}, C_{10}}$	0.25 <sup>c</sup> -0.37 <sup>l</sup> 0.21 <sup>l</sup> 0.25 <sup>l</sup>	0.51 <sup>l</sup>	-0.56 <sup>c</sup>	-1.95 <sup>l</sup>
$\Delta h_{\text{mic}, C_{12}}$	-1.60 <sup>a</sup> -1.39 <sup>l</sup> -2.34 <sup>l</sup>	-2.62 <sup>l</sup> -2.45 <sup>l</sup>	-8.3 <sup>a</sup>	-6.28 <sup>l</sup>
$\Delta h_{\text{mic}, C_{14}}$	-4.70 <sup>a</sup> -4.86 <sup>l</sup>	-4.27 <sup>l</sup> -4.85 <sup>l</sup>	-14.9 <sup>a</sup>	-7.02 <sup>l</sup>
$\Delta h_{\text{mic}, C_{16}}$	-	-	-23.2 <sup>a</sup>	-

a: mesures expérimentales l: valeurs publiées [3] c: valeurs calculées.

### *Influence de la longueur de la chaîne alkyle*

L'interaction hydrophobe des chaînes aliphatiques des surfactifs est l'une des contributions les plus importantes dans le processus de micellisation. Nous allons examiner l'influence de la partie hydrophobe des bromures de *n*-alkyl-triméthylammonium sur la valeur de l'enthalpie de micellisation à 35°C pour les trois surfactifs cationiques et à 25°C pour le DTAB et le TTAB. Le nombre d'agrégation des micelles formées augmente avec la longueur de la chaîne aliphatique du tensioactif. Sur la figure 4 représentant les enthalpies de micel-

lisation en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle, nous constatons que la contribution de la chaîne à l'enthalpie de micellisation est proportionnelle au nombre de groupements méthylène.

D'autres auteurs ont obtenu des résultats similaires dans le cas de surfactifs zwitterioniques [12]. A partir de nos résultats expérimentaux ou de ceux de la littérature (tableau 2), nous pouvons paramétrer les enthalpies de micellisation en  $10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  par les équations suivantes:

$$\Delta h_{\text{mic}, 25^\circ\text{C}} = -1.20 \cdot n + 12,25 \quad \Delta h_{\text{mic}, 35^\circ\text{C}} = -3.725 \cdot n + 36,68$$

La contribution d'un groupement méthylène à l'enthalpie de micellisation est de  $-1,2 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  et de  $-3,7 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $35^\circ\text{C}$ , si l'on suppose que le degré d'hydratation du groupement polaire est indépendant de la longueur de la chaîne hydrophobe. Par extrapolation, on peut prévoir la valeur et le signe de  $\Delta h_{\text{mic}, 25^\circ\text{C}}$  et de  $\Delta h_{\text{mic}, 35^\circ\text{C}}$  des homologues inférieurs ( $n = 8$  et  $10$ ).

Le tableau 2 montre que l'enthalpie de micellisation du  $\text{C}_8\text{TAB}$  est endothermique à  $25$  et  $35^\circ\text{C}$  alors que celle du  $\text{C}_{10}\text{TAB}$  change de signe entre  $25$  et  $35^\circ\text{C}$ .

#### *Influence de la force ionique du milieu*

Les enthalpies différentielles molaires de dilution du DTAB en présence de  $0.1 \text{ M NaBr}$  présentent la même allure que celles en absence de sel. Le processus de micellisation du DTAB est identique en absence ou en présence de sel,

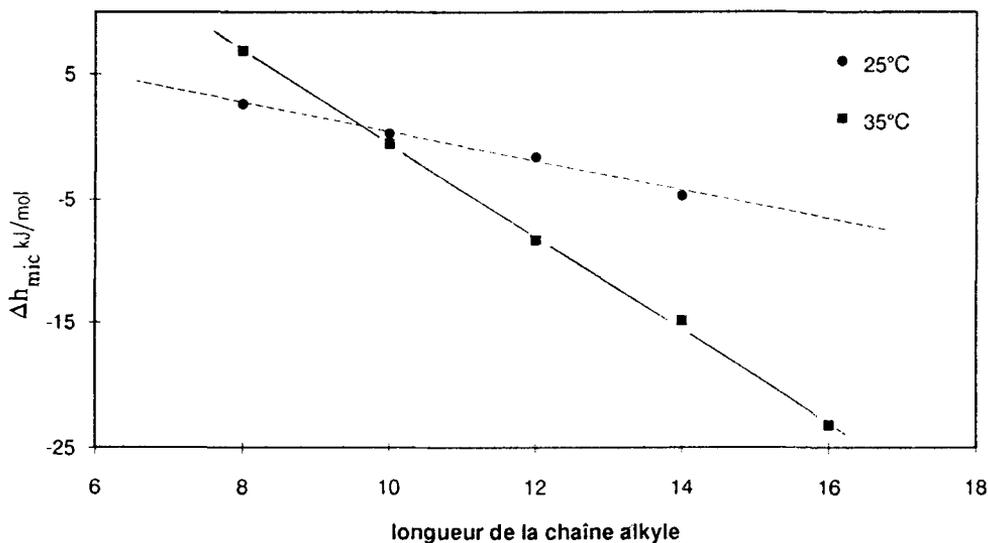


Fig. 4 Enthalpies de micellisation en fonction de la longueur de la chaîne alkyle

alors que la *cmc* chute de  $15 \cdot 10^{-3}$  à  $4.4 \cdot 10^{-3}$  mol·kg<sup>-1</sup>. On constate que l'enthalpie de micellisation varie peu, puisqu'elle passe de  $-1.6$  à  $-2.1 \cdot 10^3$  J·mol<sup>-1</sup> (figure 5).

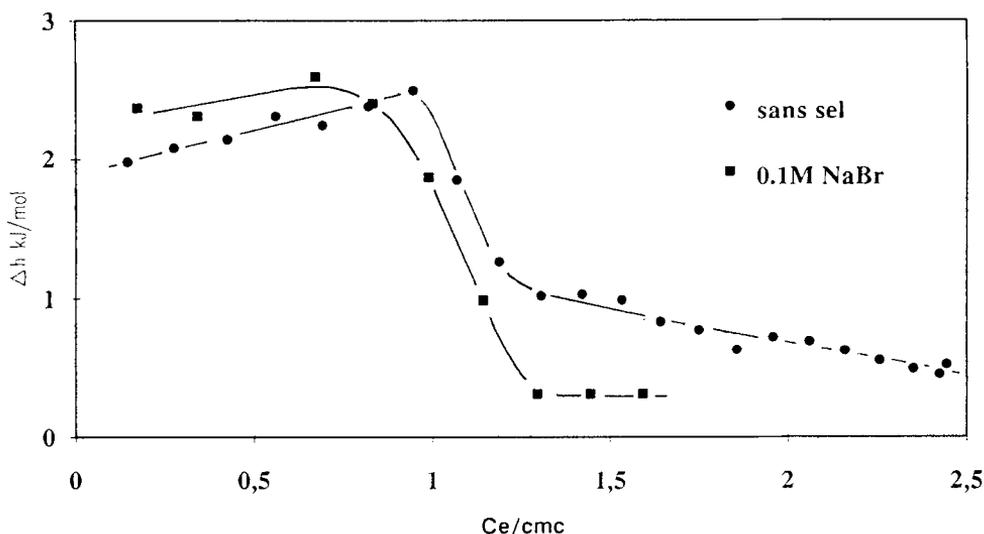


Fig. 5 Influence de la salinité sur l'enthalpie de micellisation du DTAB à 25°C

## Conclusion

La calorimétrie appliquée à la détermination expérimentale des enthalpies de micellisation confirme une importante modification de la structure de la couche d'hydratation des monomères d'un tensioactif selon que la température est inférieure ou supérieure à la température  $T_m$  du minimum des courbes  $cmc = f(T)$ . La calorimétrie montre d'une part que l'enthalpie de micellisation varie considérablement sous l'influence de la température alors que les *cmc* n'en dépendent que faiblement, et d'autre part que l'enthalpie de micellisation est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone. La contribution énergétique d'un groupement méthylène à cette enthalpie dépend peu de la température  $T_m$  mais par contre fortement de la température à laquelle la micellisation est étudiée. La calorimétrie montre enfin que sous l'influence de la force ionique la *cmc* peut varier d'un facteur 4 comme dans le cas du DTAB en présence de NaBr sans que l'enthalpie de micellisation en soit considérablement affectée.

## Références

- 1 R. Zielinski, S. Ikeda, H. Nomura and S. Kato, *J. Coll. Interface Sci.*, 119 (1987) 398.
- 2 R. Zielinski, S. Ikeda, H. Nomura and S. Kato, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 84 (1988) 151.
- 3 R. Zielinski, S. Ikeda, H. Nomura and S. Kato, *J. Coll. Interface Sci.*, 129 (1989) 175.
- 4 M. T. Bashford and E. M. Woolley, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 3173.
- 5 B. W. Barry and R. Wilson, *Colloid Polym. Sci.*, 256 (1978) 251.
- 6 M. Bouzerda, Thèse Montpellier (1991).
- 7 J. E. Denoyers, R. Delisi and G. Perron, *Pure Appl. Chem.*, 52 (1980) 443.
- 8 Y. Moroi, N. Nishihido, H. Vehara and R. Matura, *J. Coll. Interface Sci.*, 50 (1975) 254.
- 9 T. Inoue, R. Tashiro, Y. Shibuya and R. Shimozawa, *J. Coll. Interface Sci.*, 73 (1980) 105.
- 10 E. H. Crook, G. F. Trebbi and B. D. Fordyce, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 3593.
- 11 J. Swarbrick and J. Daruwala, *J. Chem. Phys.*, 73 (1969) 2627.
- 12 P. Molyneux, C. T. Rodes and T. Swarbrick, *Trans. Faraday Soc.*, 61 (1965) 1043.
- 13 E. D. Goddard, C. A. Hoeve and G. C. Benson, *J. Chem. Phys.*, 61 (1957) 593.

**Zusammenfassung** — Mittels Messungen der Oberflächenspannung und kalorimetrischer Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur wurden die kritischen Mizellkonzentrationen und Enthalpien der Mizellisierung von Alkyltrimethylammoniumbromiden mit Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecyl-Kohlenwasserstoffketten untersucht. Wie erwartet ändert sich mit einer Temperaturerhöhung um 10 deg die kritische Mizellkonzentration sehr wenig, dafür aber umso drastischer die Enthalpie der Mizellisierung. Wie man unter Anwendung des van't Hoff'schen Gesetzes für die Werte *cmc* bei verschiedenen Temperaturen fand, zeigen die kalorimetrischen Messungen, daß die Mizellisierungsenthalpie oberhalb einer Mindesttemperatur exotherm, darunter jedoch endotherm ist.