Les tensioactifs fluorés dans les mousses extinctrices

Martial Pabon* *ingénieur développement tensioactifs fluorés,* **Jean-Marc Corpart**** *chef du service agent d'interfaces*

Summary : ***Fluorinated surfactants in fire fighting foams***

Fluorinated surfactants are amphiphilic molecules with a perfluorocarbon chain as hydrophobic part. The high bond strength between fluorine and carbon gives to those products a very high thermal and chemical stability. Because of this stability, fluorinated surfactants are used in aqueous fire fighting foams. In this paper, the behaviour in aqueous solution of a fluorinated surfactant is studied in terms of surface tension measurements, phase diagram and permeability face to hydrocarbon vapours. The results show that this fluorinated surfactant can be used as the main component in recipes for high performance fire fighting foams.

Mots clés : ***Fluor, tensioactifs, mousses aqueuses, extinction.***
Key-words : *Fluorine, surfactants, aqueous foams, fire fighting.*

Les mousses extinctrices sont utilisées dans la lutte contre les feux de solvants polaires (alcools, cétones, esters) et non polaires (hydrocarbures). Elles sont à base d'eau et contiennent plus de 80 % d'air. Leur densité apparente très faible (largement inférieure à celle des solvants), permet leur dépôt à la surface de ces liquides en combustion. L'évaporation de l'eau, du fait de la chaleur, permet de diminuer l'intensité du foyer et la présence de la mousse prive celui-ci d'oxygène. De plus, après extinction, la mousse est chargée de prévenir les risques de reprise du foyer en stoppant les vapeurs de solvant.

Les mousses extinctrices de hautes performances sont à base de tensioactifs fluorés tels que les produits de la gamme Forafac® vendus par Elf Atochem. L'atome de fluor comporte plusieurs particularités par rapport à l'atome d'hydrogène. Et, dans cet article, nous allons voir que ces particularités justifient pleinement l'utilisation des tensioactifs fluorés dans les mousses extinctrices. Après une description générale des mousses extinctrices et de leur formulation, nous nous intéresserons aux propriétés en solution aqueuse d'un tensioactif fluoré particulier (carboxybétaïne fluorée). Les paramètres étudiés, ici, sont la tension superficielle, le diagramme de phases et la perméabilité aux vapeurs d'hydrocarbure d'une solution aqueuse de ce tensioactif.

Généralités sur les tensioactifs

Les tensioactifs sont à la base de la formation des mousses extinctrices, ce sont des molécules composées d'une partie hydrophile (également appelée tête polaire) et d'une partie hydrophobe (*figure 1*). En fonction des conditions expérimentales (concentration, température, force ionique...), ces molécules peuvent s'organiser en agrégats de formes diverses. Des exemples d'agrégats sont représentés sur la *figure 2*. Les forces répulsives entre les parties polaires qui sont généralement chargées et les forces attractives entre les parties hydrophobes font partie des facteurs qui régissent l'existence de ces différentes organisations [1]. Aussi, les molécules individuelles sont peu solubles dans l'eau. Au-delà d'une concentration seuil, appelée concentration micellaire critique (CMC), elles s'associent en agrégats de façon à cacher leur partie hydrophobe de l'eau. Le paramètre d'empilement [1-4] permet de justifier l'existence de telle ou telle organisation. Ce paramètre a pour valeur V/(a.l) avec V le volume de la chaîne, l sa longueur et a l'aire par tête polaire. Le *tableau I* donne les types d'agrégats obtenus en fonction des différentes valeurs de ce paramètre d'empilement.

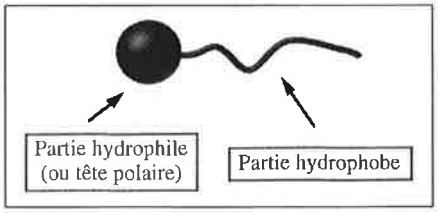

Figure 1 *- Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.*

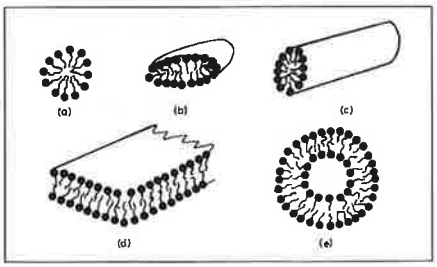

Figure 2 *- Exemples d'agrégats (extrait de : Basic Principle of Colloid Science [5] : (a) micelles sphériques ; (b) micelles en forme de disques ; (c) micelles cylindriques ; (d) phase lamellaire ; (e) vésicules sphériques.*

* Elf Atochem, Centre d'Application de Levallois, 95, rue Danton, 92303 Levallois Perret Cedex. Tél. : 01.47.59.14.52. Fax : 01.47.59.14.18. E-mail : martial.pabon@levl.elf-atochem.fr
** Elf Atochem, Centre d'application de Levallois, 95, rue Danton, 92303 Levallois Perret Cedex. Tél. : 01.47.59.14.20. Fax : 01.47.59.14.18. E-mail: jean-marc.corpart@levl.elf-atochem.fr

Tableau I - Type d'agrégats ou d'organisations obtenus en fonction des différentes valeurs du paramètre d'empilement [V/(a.l)].

Forme des objets	V/(a.l)
Micelles sphériques	0,33
Cylindres	0,5
Phases lamellaires	1
Cylindres ou micelles inverses	> 1

Les tensioactifs synthétiques sont classés en fonction de la nature de leur tête polaire et de leur partie hydrophobe [6, 7]. On distingue les tensioactifs anioniques dont la partie polaire peut, par exemple, être constituée d'un groupement phosphate, sulfonate ou carboxylate, les tensioactifs cationiques qui sont le plus souvent des sels d'ammonium quaternaire, les tensioactifs non ioniques comprenant des chaînes de poly(oxyéthylène) et, enfin, les tensioactifs amphotères dont la tête polaire peut-être une fonction bétaïne ou oxyde d'amine. Les tensioactifs sont également classés en fonction de la nature de leur partie hydrophobe qui peut être hydrocarbonée ou fluorocarbonée. La partie hydrophobe des tensioactifs hydrocarbonés est généralement constituée d'une chaîne linéaire synthétique, mais on trouve également des tensioactifs dont la partie hydrophobe est obtenue à partir de dérivés naturels comme l'huile d'arachide, de castor ou même de coco ! Pour les tensioactifs fluorés, la partie hydrophobe est toujours un produit de synthèse qui peut être linéaire ou ramifié.

Particularités de l'atome de fluor et conséquences sur les propriétés des tensioactifs fluorés

Stabilité chimique et thermique des chaînes fluorocarbonées

L'atome de fluor est l'élément le plus électronégatif de la classification périodique. Cette grande affinité pour les électrons fait que, dans une liaison covalente avec tout autre élément, l'électron de valence sera très proche du noyau de l'atome, ceci donne une énergie de liaison très élevée (552 $kJ.mol^{-1}$ pour une liaison carbone-fluor, contre 397 $kJ.mol^{-1}$ pour une liaison carbone-chlore et 338 $kJ.mol^{-1}$ pour une liaison carbone-hydrogène [8]. Il faut ajouter à cela que l'atome de fluor lié par liaison covalente a un diamètre de 0,72 Å. Avec ce faible encombrement stérique, dans une chaîne perfluorée, les atomes de fluor constituent une protection autour des carbones sans provoquer de tension [9]. Ces propriétés confèrent aux tensioactifs fluorés une stabilité chimique et thermique qui peut être nettement supérieure à celle des tensioactifs hydrocarbonés (ce dernier aspect est particulièrement intéressant pour l'application mousses extinctrices). Pour une chaîne fluorocarbonée donnée, la stabilité relative de différents tensioactifs fluorés dépend alors de la nature de la tête polaire et certains tensioactifs fluorés ne se décomposent que pour des températures élevées, supérieures à 300 °C.

Hydrophobie des chaînes fluorocarbonées

En se basant sur des mesures de concentration micellaire critique (CMC), Ravey *et al.* [10] ont montré, avec une série de tensioactifs ne se distinguant que par la nature de leur partie hydrophobe (perfluorée ou perhydrogénée), qu'un groupement $-CF_2-$ équivaut à 1,7 groupement $-CH_2-$. La grande hydrophobie des chaînes perfluorée est également illustrée par le fait que CF_4 est 7 fois moins soluble dans l'eau que CH_4 [11, 12].

L'une des conséquences de cette hydrophobie est que les tensioactifs fluorés peuvent abaisser la tension superficielle de l'eau jusqu'à des valeurs de l'ordre de 15 à 20 $mN.m^{-1}$ contre 30 à 40 $mN.m^{-1}$ pour des tensioactifs hydrocarbonés.

Le fluor et les radicaux libres

La combustion des hydrocarbures (notés RH) provoque la formation de radicaux libres selon la réaction suivante [13] :

$$RH + O_2 \rightarrow R^\bullet + HO_2^\bullet$$

Sachant que cette combustion peut donner lieu à des températures de l'ordre de 500 °C, des radicaux $F^\bullet$ peuvent également se former. Or, ces radicaux sont particulièrement actifs (de l'ordre de 30 fois plus actifs qu'un radical $H^\bullet$) [14] du fait de l'électronégativité du fluor et peuvent réagir avec ceux formés lors de la combustion des hydrocarbures. Il faut cependant noter que lors de l'application d'une mousse sur un foyer, le nombre de radicaux $F^\bullet$ susceptibles de se former est faible par rapport aux radicaux provenant de la combustion de l'hydrocarbure. Cet effet de capture de radicaux à haute température n'est donc pas prédominant par rapport aux deux autres aspects évoqués précédemment (stabilité thermique et hydrophobie).

Formulations pour mousses extinctrices, rôle de chacun des constituants [15]

Une mousse extinctrice est obtenue par la dilution d'un émulseur dans de l'eau (généralement 3 % d'émulseur en volume). Ce mélange eau/émulseur est appelé solution moussante.

La base moussante d'un émulseur est constituée soit d'un mélange de tensioactifs hydrocarbonés, soit d'un hydrolysat de protéine. Suivant le choix de la base moussante, on distingue d'ailleurs, les émulseurs synthétiques des émulseurs protéiniques. Notre discussion ne porte, pour des raisons de simplification, que sur les émulseurs synthétiques, à base de tensioactifs. La *figure 3* représente les familles de tensioactifs hydrocarbonés les plus fréquemment utilisées dans les émulseurs, ces tensioactifs étant utilisés à un taux de 5 à 10 % en poids. Les émulseurs les plus performants, qui vont seuls nous intéresser ici, contiennent également un ou plusieurs tensioactifs fluorés (les plus utilisés ont une partie hydrophile qui est une fonction bétaïne ou amine oxyde). Ces derniers participent notamment à la formation de la mousse ainsi qu'à la formation d'un film d'eau à la surface du solvant, ils représentent en matière active de 0,9 à 1,5 % du poids total de l'émulseur.

Un émulseur contient également du 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol (de l'ordre de 15 % en poids) qui participe à la stabili-

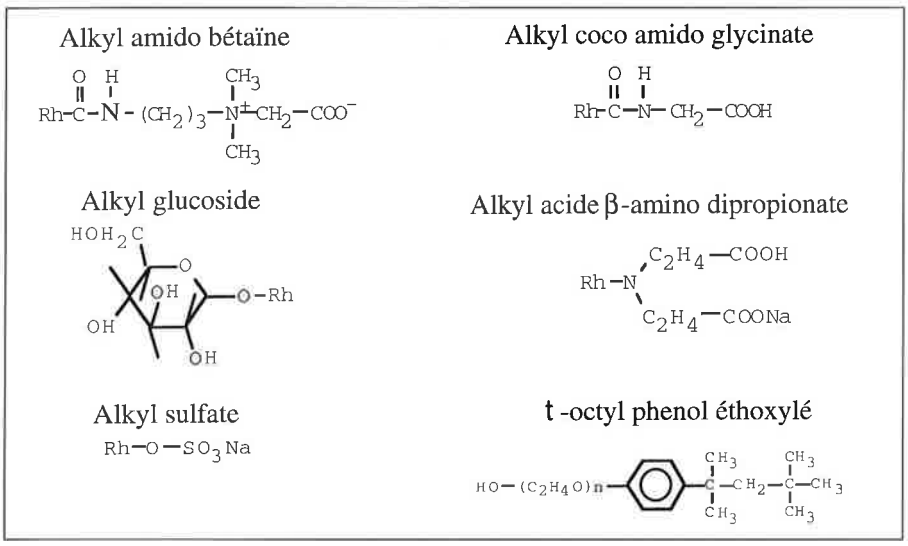

Figure 3 - Familles de tensioactifs hydrocarbonés les plus utilisées dans les émulseurs anti-incendies ; Rh représente la chaîne hydrocarbonée qui est de préférence une chaîne en C_8-C_{10}.

sation de la mousse mais sert également de cosolvant pour les différents tensioactifs. Du 1,2-propanediol (de l'ordre de quelques % en poids) est utilisé pour abaisser le point de gel des émulseurs stockés dans les raffineries, aéroports civils ou plate-formes de forage.

Parallèlement aux émulseurs classiques, il existe également un type d'émulseurs particulier dit « alcohol resistant ». Ce terme signifie que l'émulseur est polyvalent et qu'il peut être utilisé pour l'extinction de feux de solvants polaires tels que les éthers, cétones ou alcools. Les solvants polaires sont miscibles à l'eau et peuvent solubiliser la plupart des tensioactifs hydrocarbonés et fluorés. Ceci se traduit par une disparition quasi instantanée de la mousse extinctrice lorsqu'elle est déposée à la surface du solvant. La solution la plus employée pour obtenir une mousse stable au contact du solvant consiste à incorporer un polysaccharide dans l'émulseur. En contact avec le solvant polaire, le polymère précipite pour former une couche protectrice à l'interface qui isole la mousse du solvant polaire et empêche la destruction de la mousse. La *figure 4* représente un motif de répétition du xanthane qui est un type de polysaccharide particulièrement utilisé. Un émulseur destiné à être dilué à 3 % en volume dans l'eau, contient de 1 à 1,5 % en poids de polysaccharide.

Le *tableau II* constitue une liste récapitulative des différents éléments que l'on trouve dans un émulseur 3 % synthétique polyvalent.

Tableau II - Composition indicative d'un émulseur synthétique destiné à être dilué à 3 % en volume dans de l'eau afin d'obtenir la solution moussante.

Composant	% en poids
Tensioactif(s) hydrocarboné(s)	5 à 10 %
Tensioactif(s) fluoré(s)	0,9 à 1,5 %
2-(2-butoxyéthoxy)éthanol	≈ 15 %
1,2-propanediol	3 à 10 %
Polysaccharide	1 à 1,5 %
Eau	q.s.p* 100 %

* quantité suffisante pour

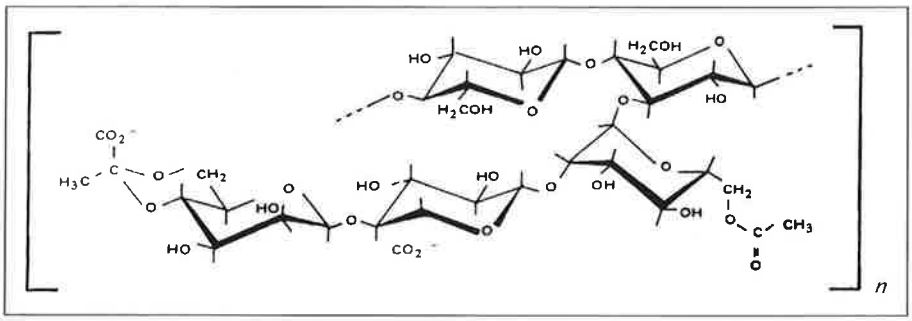

Figure 4 - Motif de répétition de la gomme xanthane.

La dilution de l'émulseur dans de l'eau donne une solution moussante. Cette solution moussante est injectée dans un générateur de mousse qui permet de projeter celle-ci sur le foyer.

Aspects physico-chimiques de l'étalement d'une mousse [15]

L'une des propriétés d'une mousse extinctrice est de pouvoir s'étaler à la surface du solvant. Ceci se produit lorsque le coefficient d'étalement (CE) de la solution moussante est positif. Ce coefficient est défini comme suit :

$$CE = \gamma_s - (\gamma_{hc} + \gamma_l) \qquad (1)$$

avec γ_s : tension superficielle du solvant (mN/m) ;

γ_{hc} : tension interfaciale solvant/solution moussante (mN/m) ;

γ_l : tension superficielle de la solution moussante (mN/m) ;

L'utilisation de tensioactifs hydrocarbonés permet un abaissement de la tension interfaciale solvant/solution moussante (γ_{hc}) et le ou les tensioactifs fluorés permettent de donner à cette même solution moussante une tension superficielle (γ_l) particulièrement faible. Sans un choix adapté de ces deux types de composants, le coefficient d'étalement d'une mousse sur un solvant serait négatif et l'extinction impossible.

Pour résumer, à ce stade, les mousses aqueuses destinées à l'extinction sont des mélanges complexes. Nous allons voir cependant maintenant qu'il est possible de limiter le propos à l'étude du comportement d'un tensioactif fluoré seul en solution aqueuse pour obtenir des informations pertinentes sur le rôle de ce tensioactif fluoré dans une mousse extinctrice entièrement formulée.

Étude du comportement d'une carboxybétaïne fluorée en solution aqueuse

Dans la suite de cet article, nous allons étudier le comportement de la carboxybétaïne fluorée représentée *figure 5*.

Cette étude débute par les mesures classiques de tension superficielle en

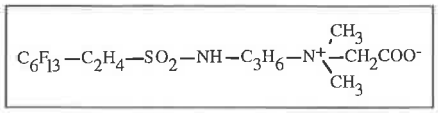

Figure 5 - Formule développée de la carboxybétaïne fluorée utilisée pour cette étude.

solution aqueuse en fonction de la concentration en carboxybétaïne fluorée. A partir de cette courbe, nous aurons accès à la concentration micellaire critique (CMC) ainsi qu'à l'aire par tête polaire (a). Cette dernière, nous permettra de calculer le paramètre d'empilement [V/(a.l)]. La valeur de la tension superficielle au-delà de la CMC nous permettra, quant à elle, d'évaluer le coefficient d'étalement en prenant l'exemple d'une simple solution aqueuse de carboxybétaïne fluorée. Nous nous intéresserons ensuite au diagramme de phases de la carboxybétaïne fluorée en solution aqueuse. Pour terminer, nous étudierons la perméabilité aux vapeurs d'hydrocarbures d'une solution aqueuse de carboxybétaïne fluorée.

Mesures de tensions superficielles

Les mesures de tension superficielle, en fonction de la concentration en carboxybétaïne fluorée, ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre Lauda par la méthode d'arrachement de l'étrier, à 25 °C. Les résultats obtenus sont représentés sur la *figure 6*.

Concentration micellaire critique (CMC)

La CMC de la carboxybétaïne fluorée est déterminée lors du changement de pente de la courbe représentée *figure 6*. La valeur obtenue est de 5.10^{-2} g.L^{-1} soit $8{,}8.10^{-5}$ mol.L^{-1}. Cette valeur est particulièrement faible, ce qui est le plus souvent le cas pour les tensioactifs fluorés. On peut citer à titre de comparaison, la CMC du dodécyl sulfate de sodium (SDS) à 25 °C [16] qui est de $8{,}3.10^{-3}$ mol.L^{-1}. Pour des concentrations supérieures à sa CMC, ce tensioactif donne, en solution aqueuse, des valeurs de tensions superficielles [17] allant de 39 à 37 mN.m^{-1} respectivement pour des concentrations de 10.10^{-3} et 70.10^{-3} mol.L^{-1}.

Aire par tête polaire et paramètre d'empilement

L'aire par tête polaire (a) est obtenue à partir de l'équation de Gibbs grâce à la pente de la courbe γ_l vs. ln(C) avant la CMC :

$$d\gamma = -\Gamma\, d\mu_s \qquad (2)$$

avec γ_l : tension superficielle (en J.m^{-2} ou N.m^{-1})

Γ : excès de surface (en mol.m^{-2})

μ_s : potentiel chimique en solution diluée : $d\mu_s = R.T.\ d\ln(C)$ (en J.mol^{-1})

C : concentration en tensioactif

L'excès de surface est lié à l'aire par tête polaire selon la relation suivante :

$$a = 10^{20}.Na^{-1}.\Gamma^{-1} \text{ (en Å}^2\text{.molécule}^{-1}) \qquad (3)$$

avec Na : nombre d'Avogadro.

Les points expérimentaux présentés *figure 6* donnent une aire par tête polaire de 34 Å^2 par molécule.

Pour pouvoir calculer le paramètre d'empilement, en plus de l'aire par tête polaire, il faut pouvoir estimer l et V. Ces valeurs sont obtenues à partir de données de la littérature [18] (pour V) et, grâce à l'utilisation d'un modèle moléculaire (pour l). Les valeurs obtenues sont : V = 477 Å^3.molécule^{-1} ; l = 18 Å.molécule^{-1}. Avec ces données, le paramètre d'empilement [V/ (a.l)] est de 0,8 valeur qui correspond à la formation de phases lamellaires (voir *tableau I*).

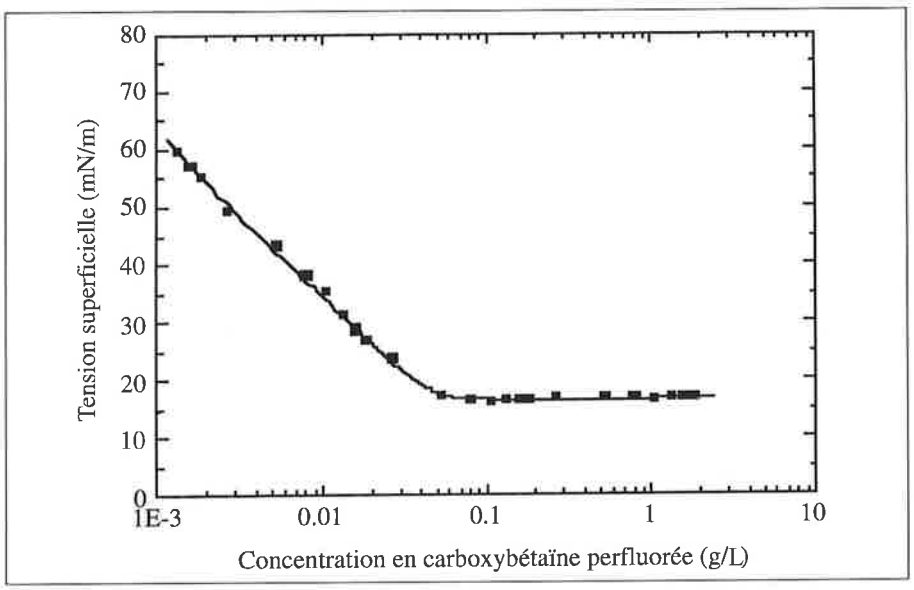

Figure 6 - Tension superficielle en fonction de la concentration en carboxybétaïne fluorée.

Coefficient d'étalement

Pour une concentration en carboxybétaïne fluorée supérieure à la CMC (1 g.L^{-1}), nous calculons ici à titre d'exemple, le coefficient d'étalement (CE) dans le cas où l'hydrocarbure à éteindre est le cyclohexane. Les données utilisées pour ce calcul ainsi que la valeur CE obtenue sont représentées dans le *tableau III*.

Tableau III - Calcul de CE pour une solution aqueuse (1 g.L^{-1}) de carboxybétaïne fluorée en contact avec du cyclohexane. Tensions superficielles et interfaciales déterminées à ± 0,2 mN.m^{-1}.

γ_s (cyclohexane)	25,3 mN.m^{-1}
γ_{hc} (cyclohexane/ solution aqueuse)	6 mN.m^{-1}
γ_l (1 g.L^{-1} carboxybétaïne fluorée)	15,8 mN.m^{-1}
CE = γ_s - (γ_{hc} + γ_l)	+ 3,5

Notons que, la tension interfaciale entre la solution aqueuse de carboxybétaïne fluorée et le cyclohexane est mesurée à l'aide du même dispositif expérimental que celui utilisé pour les mesures de tension superficielle, si ce n'est que cette fois la barre horizontale de l'étrier est placée à l'interface solution aqueuse/cyclohexane et non plus solution aqueuse/air.

Le coefficient d'étalement obtenu est de + 3,5. La solution à 1 g.L^{-1} de carboxybétaïne fluorée peut donc former un film aqueux à la surface du cyclohexane. Par contre, le même calcul de coefficient d'étalement effectué avec une solution aqueuse à base d'un tensioactif hydrocarboné qui aurait une tension superficielle de l'ordre de 30 mN.m^{-1} donne un coefficient d'étalement négatif et ceci quelle que soit la valeur de la tension interfaciale solution aqueuse/cyclohexane.

Cet exemple montre clairement le rôle clé du tensioactif fluoré dans le phénomène d'étalement du film d'eau à la surface du solvant en feu. Pour les hydrocarbures ayant une tension superficielle encore plus faible (c.-à-d. heptane : γ_s = 20,3 mN.m^{-1} ; hexane :

γ_s = 17,9 mN.m^{-1}), seul, un mélange tensioactif(s) fluoré(s)/tensioactif(s) hydrocarbonés(s) permet l'obtention d'un tel film aqueux. En effet, les tensioactifs hydrocarbonés permettent d'abaisser fortement la tension interfaciale entre la solution moussante et l'hydrocarbure.

Agrégats formés en solution aqueuse par la carboxybétaïne fluorée

Diagramme de phases

Le diagramme de phases de la carboxybétaïne fluorée en solution aqueuse à été dressé en fonction de la température et de la concentration. Pour chaque concentration, la caractérisation des phases et la détermination des températures de transition de phases sont effectuées en capillaire scellé au microscope entre polariseurs croisés. Le capillaire est chauffé à l'aide d'une platine Mettler. Pour faciliter la caractérisation des phases, un recuit préalable des solutions à 74 °C a été effectué dans tous les cas.

Le diagramme de phases obtenu est représenté sur la *figure 7*. Pour des températures inférieures à 45 °C, une phase lamellaire (notée L_α) est obtenue. Cette organisation en phase lamellaire subsiste à des concentrations relativement faibles (de l'ordre de 50 g.L^{-1}). Ce résultat est une des caractéristiques des tensioactifs fluorés car, à notre connaissance, aucun des tensioactifs hydrocarbonés monocaténères classiques utilisé seul ne donne de phase lamellaire à d'aussi faibles concentrations.

A température ambiante et pour une concentration de 30 g.L^{-1}, la microscopie optique par contraste interférentiel, type Nomarski, a permis de caractériser des objets pouvant être des vésicules. Cette observation est confirmée par les mesures de diffusion quasi élastique de la lumière qui montrent l'existence d'objets polydispersés dont la taille est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Des mesures complémentaires de microscopie électronique après cryofracture devraient pouvoir confirmer la présence de ces vésicules, ce que nous n'avons pas fait.

Sur la *figure 7*, la zone hachurée correspond à une zone diphasique. Pour l'utilisation de ce tensioactif dans un émulseur, l'existence de cette zone ne pose pas de problèmes particuliers car, en présence des autres composants (tensioactifs hydrocarbonés, solvants organiques), ce déphasage n'apparaît plus.

La phase nématique représentée sur la *figure 7* est une phase isotrope dans laquelle on retrouve des fragments de phase lamellaire.

Pour des températures encore supérieures à celles où apparaît la phase nématique, nous observons enfin une phase isotrope où le tensioactif est organisé sous forme de micelles.

Pour des concentrations comprises entre 50 g.L^{-1} et 450 g.L^{-1}, la transition entre la phase L_α et la phase nématique est obtenue vers 45 °C. Cette température de transition relativement élevée illustre la grande stabilité de la phase lamellaire formée par la carboxybétaïne fluorée utilisée dans cette étude.

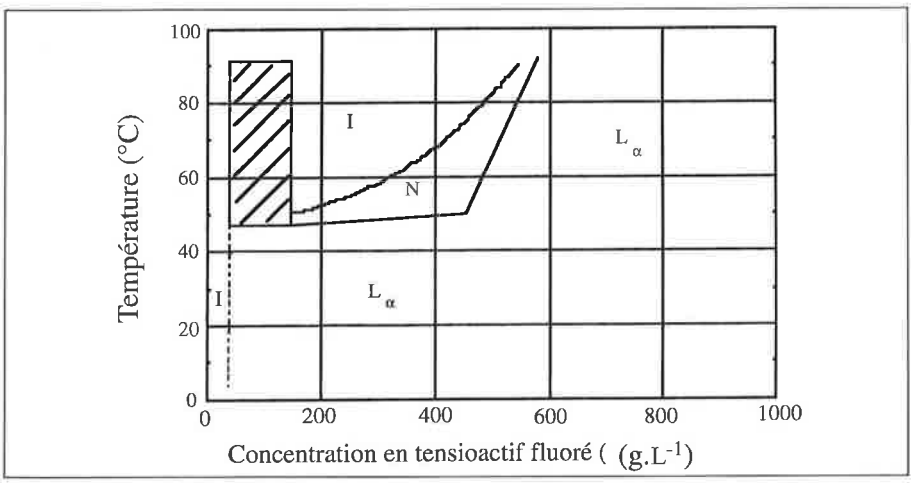

Figure 7 - Diagramme de phase de la carboxybétaïne fluorée en solution aqueuse. I : phase isotrope ; N : phase nématique ; L_α : phase lamellaire.

Mesures de paramètre d'ordre dans le diagramme de phases

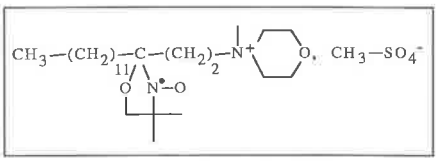

Figure 8 - Formule développée du tensioactif marqué d'un radical nitroxyde.

Les mesures effectuées sont des mesures locales de résonance paramagnétique électronique (RPE), obtenues en incorporant, à la solution aqueuse de carboxybétaïne fluorée, un tensioactif dont la chaîne est marquée d'un radical nitroxyde paramagnétique (*figure 8*).

Ces mesures ont été effectuées sur l'appareillage RPE du Collège de France (Varian E9-EPR spectrometer). Le spectre observé dépend de l'amplitude et de la fréquence des mouvements de la chaîne hydrocarbonée. On mesure habituellement un « paramètre d'ordre » S (S = 0 pour un système totalement liquide, S = 1 pour un système organisé rigide). Dans une phase lamellaire ou nématique, les molécules de tensioactifs s'alignent dans une direction préférentielle spécifiée par un vecteur unitaire $\vec{n}$. On caractérise l'ordre dans la solution de tensioactif par le taux d'alignement des molécules le long de $\vec{n}$. Si θ est l'angle entre $\vec{n}$ et l'axe moléculaire, le paramètre d'ordre S est défini par :

$$S = \frac{1}{2} < (3\cos\Delta\theta - 1) > \qquad (4)$$

La *figure 9* représente la variation du paramètre d'ordre en fonction de la température pour deux solutions aqueuses de carboxybétaïne fluorée (200 et 400 g.L^{-1}). Les résultats obtenus sont comparés aux mesures effectuées pour deux solutions d'un alcool éthoxylé (5 motifs oxyéthylène et 12 carbones perhydrogénés ; noté 5OE12C) ; une solution contient 730 g.L^{-1} de ce tensioactif (solution lamellaire) et la seconde 200 g.L^{-1} (solution micellaire).

Les résultats présentés sur la *figure 9* montrent que de façon systématique, à même température, les paramètres d'ordre sont plus élevés pour le système fluoré, bien qu'il soit plus dilué. Ceci s'explique par la plus grande rigidité de la chaîne fluorée. Le comportement

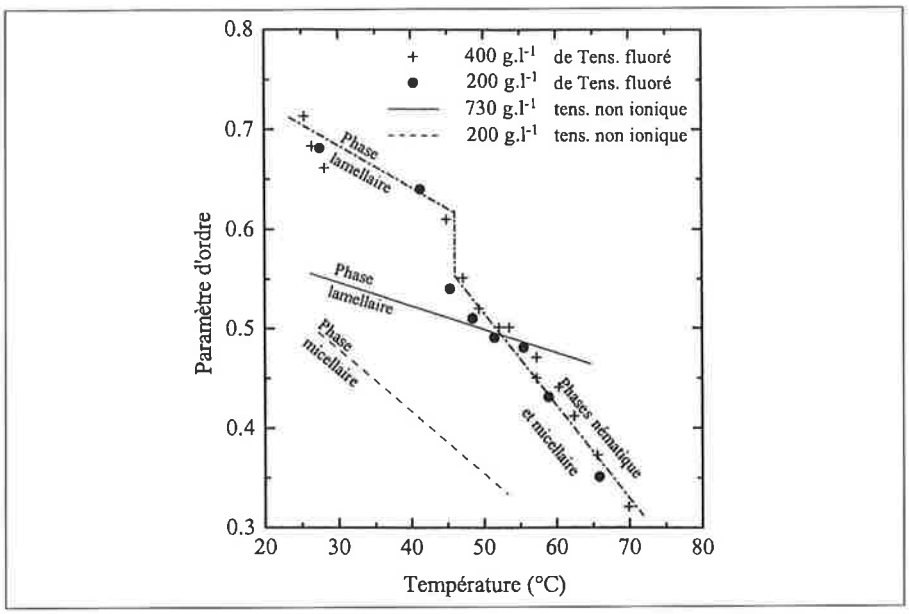

Figure 9 - Variation du paramètre d'ordre dans une solution aqueuse de tensioactif fluoré (carboxybétaïne fluorée) et hydrogéné (5OE12C) en fonction de la température (mesures RPE).

d'ensemble des deux systèmes, est néanmoins similaire :

- les deux courbes correspondant aux phases lamellaires pour le tensioactif fluoré (T° < 45 °C) et pour le tensioactif non ionique sont approximativement parallèles ;
- la courbe correspondant à la phase micellaire pour le tensioactif non ionique est quasiment parallèle à celle correspondant aux phases nématique puis micellaire pour le tensioactif fluoré (T° > 45 °C).

Conclusions sur les agrégats formés par la carboxybétaïne fluorée

Dans les deux paragraphes précédents, « diagramme de phases » et « mesures de paramètres d'ordre dans le diagramme de phases », nous venons de montrer que la carboxybétaïne fluorée étudiée forme des phases lamellaires dans certaines conditions de température et de concentration. Ce résultat est en bonne adéquation avec la valeur du paramètre d'empilement [V/(a.l) = 0,8] déterminée au paragraphe précédent. En effet, Israelachvili *et al.* [2] indiquent qu'avec un paramètre de l'ordre de 1, un tensioactif a tendance à s'organiser sous forme de lamelles (*cf. tableau I*).

Le fait que ce tensioactif puisse former des lamelles est favorable à son utilisation dans les mousses. En effet, les tensioactifs sont organisés dans les membranes d'une mousse comme dans une phase lamellaire. Cette similitude est représentée sur la *figure 10*.

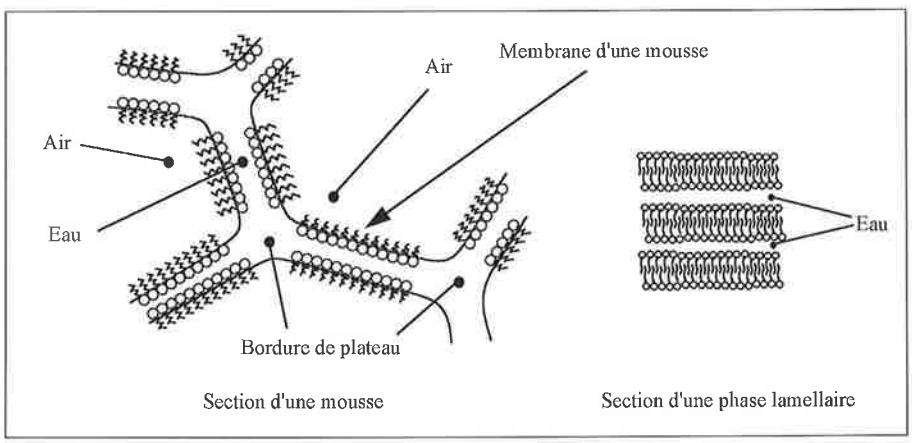

Figure 10 - Représentation schématique de l'organisation des molécules de tensioactifs à l'interface eau/air des membranes d'une mousse et dans une phase lamellaire.

Perméabilité d'une goutte de solution à la vapeur d'hydrocarbure

Comme nous l'avons vu dans la première partie de cet article, l'une des fonctions d'une mousse extinctrice est de stopper les vapeurs de solvant après extinction. La perméabilité d'une goutte constituée d'une solution aqueuse de carboxybétaïne fluorée a été étudiée et comparée à celle d'une goutte constituée d'une solution de tensioactif hydrocarboné.

Une goutte de solution de tensioactif est déposée à l'intérieur d'un tube de PVDF (diamètre intérieur : 1,6 mm) dont l'une des extrémités est connectée à un réservoir contenant de l'heptane. D'un côté, la goutte est exposée aux vapeurs d'hydrocarbure et, de l'autre, on mesure la quantité de vapeur qui a traversé la goutte en dosant l'heptane de l'air par chromatographie en phase gazeuse.

Le dispositif expérimental qui permet de réaliser deux expériences simultanément est schématisé sur la *figure 11*, il est inspiré de celui développé par Cohen-Addad *et al.* [19]. On utilise une vanne de distribution quatre voies, en PVDF, disposée en « T ». Deux tubes en PVDF sont placés en sortie des deux voies horizontales de la vanne. Dans la direction verticale, on place le réservoir d'heptane. Il est immergé dans un bain thermostaté (25 °C). Les gouttes sont déposées à l'extrémité de chaque tube et éloignées de 25 mm de l'ouverture en aspirant lentement à l'aide d'une seringue reliée à la voie verticale de la vanne. La concentration en heptane dans l'air, C (*cf. figure 11*), est déterminée en prélevant un échantillon de celui-ci et en l'injectant dans un chromatographe gaz (Shimazu C-R.3A, injecteur SPLIT, détecteur FID, colonne capillaire HP1 5m x 0,53 mm, épaisseur de film 2,65 µm).

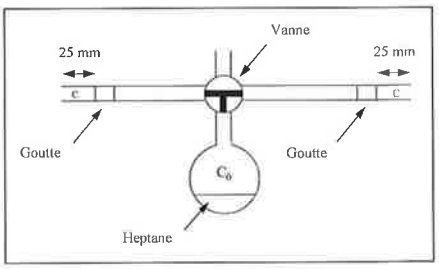

Figure 11 - Dispositif expérimental pour mesure d'étanchéité d'une solution de tensioactif. C : concentration en heptane dans l'air après la goutte. C_0 : concentration en heptane imposée par la pression de vapeur saturante de l'heptane.

Tableau IV - Valeur du rapport C/C_0 à 50 min après le début de l'expérience. SDS : CMC à 25 °C [16] est de $8{,}3.10^{-3}$ mol.L^{-1} = 2,4 g.L^{-1}.

	Concentration	C / C_0
Eau pure		$< 5.10^{-6}$
Solution aqueuse carboxybétaïne fluorée	1 g.L^{-1} (20 x CMC)	$< 5.10^{-6}$
Solution aqueuse SDS	8 g.L^{-1} (3,3 x CMC)	2.10^{-4}

Afin de comparer la perméabilité aux vapeurs d'heptane de différentes solutions, nous considérons la valeur du rapport C/C_0, 50 min après le début de l'expérience. Le *tableau IV* représente les résultats obtenus avec l'eau pure, une solution de carboxybétaïne fluorée et une solution de tensioactif hydrocarboné.

Les mesures réalisées avec ce dispositif montrent qu'une solution à 1 g/L de carboxybétaïne fluorée a une perméabilité à l'heptane extrêmement réduite. La valeur obtenue est du même ordre que celle de l'eau pure. Par contre, une solution aqueuse de tensioactif hydrocarboné est beaucoup plus perméable à l'heptane. Cohen-Addad *et al.* [19] ont montré que le transport d'heptane à travers les solutions de tensioactif hydrocarboné est due à la présence de micelles. Ce transport n'a pas lieu dans le cas d'une solution micellaire de carboxybétaïne fluorée du fait de l'oléophobie des chaînes fluorées.

En conclusion, ces résultats montrent que l'addition de tensioactif fluoré dans une formulation de mousse extinctrice n'augmente pas la perméabilité aux vapeurs d'heptane.

Conclusions

Les mousses extinctrices de hautes performances à base de tensioactifs fluorés sont utilisées pour combattre les feux de combustibles liquides. Elles agissent en s'étalant à la surface du solvant en flammes, le foyer est alors privé d'oxygène. Après extinction, elles doivent être le plus étanche possible aux vapeur de solvants afin de minimiser les risques de réinflammation.

Dans le première partie de cet article, nous avons donné les règles de base pour la formulation de ce type particulier de mousses. Des tensioactifs hydrocarbonés, plusieurs cosolvants ainsi que du polysaccharide, sont associés aux tensioactifs fluorés.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le comportement en solution aqueuse d'une carboxybétaïne fluorée.

Celle-ci abaisse très fortement la tension superficielle de l'eau. Ainsi, une mousse à base de ce tensioactif s'étale parfaitement à la surface d'un hydrocarbure tel que le cyclohexane.

L'étude du diagramme de phases, montre que cette carboxybétaïne fluorée forme des phases lamellaires sur une large gamme de concentration et de température. Le paramètre d'ordre dans cette phase lamellaire est particulièrement élevé (mesures par résonance paramagnétique électronique). Le fait que ce tensioactif s'organise en lamelles est en adéquation avec le paramètre d'empilement [V/(a.l)] calculé grâce à des mesures de tension superficielle. Nous pensons que la capacité qu'a ce tensioactif à former ce type de phases est très favorable à son utilisation dans les mousses.

Nous avons mesuré la perméabilité aux vapeurs d'heptane d'une solution aqueuse de ce tensioactif fluoré. Les résultats montrent que, contrairement au cas d'un tensioactif hydrocarboné, la présence du tensioactif fluoré dans la solution aqueuse n'augmente pas la perméabilité de celle-ci aux vapeurs d'heptane.

L'ensemble de ces résultats :

- faible tension superficielle en solution aqueuse,
- formation de lamelles avec paramètre d'ordre élevé,
- et non-augmentation de la perméabilité de l'eau aux vapeurs d'heptane,

permet de justifier l'utilisation de la carboxybétaïne fluorée dans la formulation des mousses extinctrices.

Remerciements

Les auteurs ont rassemblé dans cet article un certain nombre de résultats qui doivent beaucoup aux personnes suivantes : Mme Barthelemy, M. Allain, M. Razet, M. Di Megglio, Mlle Aubert-Lafayette, Mlle Cohen-Addad. Que toutes ces personnes soient remerciées.

Références

[1] Israelachvili J.N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1992**.

[2] Israelachchvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1976**, *72*, p. 1525.

[3] Fennel Evans D., Wennerstrom H., *The Colloidal Domain*, Advances in interfacial engineering Series, VCH Publ., États-Unis, **1994**.

[4] D.J. Mitchell, B.W. Niham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1981**, *77*, p. 609.

[5] Everett D.H., *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London, **1989**.

[6] *Surfactants Europa*, 3rd Edition, Royal Society of Chemistry, London, **1996**.

[7] Ash M., Ash I., *Handbook of Industrial Surfactants*, Gower, **1993**.

[8] Weast R.C., Astle M.J., Beyer W.H., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, **1985**.

[9] Kissa E., *Fluorinated Surfactants Synthesis-Properties-Applications*, Ed. Marcel Dekker, **1994**.

[10] Ravey J.C., Gherbi A., Stebe M.J., *Prog. Colloïd Polym. Sci.*, **1988**, *76*, p. 234.

[11] Mukerjee P., Mysel K.J., *Pap. Symp.*, ACS Symp., Ser. 9, **1975**, p. 239.

[12] Hildebrand J.H., Praunitz J.M., Scott R.L., *Regular and Related Solutions*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1970**, p. 204.

[13] Borghi R., Destriau M., De Soete G., *La combustion et les flammes*, Technip, **1995**.

[14] March J., *Advanced in Organic Chemistry*, Ed. John Wiley, **1985**.

[15] Garcia G., *Speciality Chemicals*, vol. 14, **1994**.

[16] Jönson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, John Wiley & Sons, **1998**.

[17] Elworthy P.H., Misels K.J., *J. Colloid and Inteface Sc.*, **1966**, *21*, p. 339.

[18] Van Krevelen D.W., *Properties of Polymers*, Elsevier, New York, **1990**.

[19] Cohen-Addad S., Quéré D., *NATO ASI Ser.*, Ser. B, 323 (Soft Order in Physical Systems), **1994**, *8*, p. 195.