

N° D'ordre 25/2010-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

*MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE

FACULTE DE CHIMIE



Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité: Chimie Organique Appliquée

Par:

Mr BERRICHE LAKHDAR

Sujet

**SYNTHESES, CARACTERISATIONS ET ETUDES DES
PROPRIETES DE SURFACE DE DEUX SERIES DE
COMPOSES TENSIOACTIFS HYDROGENES ET FLUORES
A BASE D'ISOUREES ET ETUDE DE L'EFFETS DES
CONTR-IONS**

Soutenu publiquement le 14 / 07 / 2010 devant le jury composé de:

Mr A. DAHMANI

Professeur à L'U.S.T.H.B.

Président

M^{elle}.L BADACHE

Maître de Conférences L'U.S.T.H.B. **Directrice de Thèse**

Mr Y. FODIL CHERIF

Maître de Conférences L'U.S.T.H.B. **Examineur**

Mr L. HAMMAL

Maître de Conférences L'U.S.T.H.B. **Examineur**

Dédicaces

A mes très chers parents

A ma femme

A mes adorables enfants MARAME & WACIM

A mes sœurs et frères

A tous ceux qui me sont chers

REMERCEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté de Chimie sous la direction de Mademoiselle Leïla. BADACHE, Maître de conférences à l'Université des Sciences et de la technologie HOUARJ Boumédiène.

Je suis heureux aujourd'hui, de pouvoir exprimer à Mademoiselle Badache Leïla, ma profonde gratitude pour son aide, ses encouragements, son optimisme et sa grande expérience scientifique et pédagogique dont elle m'a fait bénéficier en dirigeant ce travail. Je la remercie aussi de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir confié le sujet de cette thèse.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur le professeur Abdallah DAHMANJ de l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Que Monsieur Yazid FODJL CHERJF, Maître de Conférences, veuille bien accepter mes sincères remerciements pour avoir bien voulu examiner et critiquer ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Lammouri. HAMMAL, Maître de Conférences, pour l'intérêt qu'il a apporté à ce travail en acceptant de l'examiner et de le critiquer.

Enfin que Mesdames Yamina.BOUABDELLAH, Salima Rakou et Zineb LEHANJNE, membres de notre équipe, trouvent ici l'expression de mes remerciements pour leurs aides et leurs encouragements. Je les remercie vivement.

Je ne saurais oublier de remercier ma femme, pour ces encouragements et ses sacrifices qui m'ont grandement aidé à mener ce travail.

A tous ceux qui m'ont aidée et que j'ai malencontreusement oubliés, un grand merci.

Sommaire

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : Généralités sur les composés tensioactifs

I-NOMENCMLATURE DES COMPOSES TENSIOACTIFS	6
II-DEFINITION	6
III-STRUCTURES DES COMPOSES TENSIOACTIFS	7
IV-DIFFERENTS CLASSES DES COMPOSES TENSIOACTIFS	8
<i>-Les surfactants anioniques</i>	8
<i>-Les surfactants non-ioniques</i>	8
<i>-Les surfactants amphotères</i>	9
<i>-Les surfactants cationiques</i>	9
V-TENSION SUPERFICIELLE	10
VI-CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE	10
VII-LES MICELLES	11
VIII-LES DIFFERENTS TYPES DE MICELLES	12
IX-LES PROPRIETES DES COMPOSES TENSIOACTIFS	12
<i>a) Le Mouillage</i>	12
<i>b) Le pouvoir émulsifiant</i>	13
<i>c) Le pouvoir dispersant</i>	14
<i>d) Le moussage</i>	15
<i>e) La détergence</i>	15
X-APPLICATION DES COMPOSES TENSIOACTIFS	15
XI-DIFFERENTS DOMAINES D'APPLICATION DES COMPOSES TENSIOACTIFS	18

XII-BIODEGRADABILITE	19
XIII-LES TENSIOACTIFS A BASE DES PRODUITS VERTS	19
<i>a- Agents tensioactifs à base de sucre</i>	19
<i>b- Agents tensioactifs à base d'acide aminé</i>	20
BIBLIOGRAPHIE	21

**CHAPITRE II : Synthèse des halogénures des O-dodécyl
et O-tridécafluoro octyl-N,N'-diisopropylisourées**

I- INTRODUCTION	22
II-NOMENCLATURE DES ISOUREES	22
III-DIFFERENTS TYPES DES ISOUREES	22
IV- STABILITE DES ISOUREES	23
V- APPLICATIONS DES ISOUREES	23
V-1- Applications aux composés monofonctionnels	23
V-2- Applications aux composés polyfonctionnels	24
<i>a- Synthèses des halogènes</i>	24
<i>b- Réaction avec les polymères</i>	25
VI-ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE DES ISOUREES	25
<i>a- A partir des cyanamides</i>	25
<i>b- A partir des N, N'-dialkylcarbodiimide</i>	26
VII- SYNTHÈSE DES CHLORHYDRATES, BROMHYDRATES ET IODHYDRATES DES O-DODECYL ET O-TRIDÉCAFLUORO OCTYL -N, N'- DIISOPROPYLISOUREES	27
VIII- RESULTATS	29
IX- CARACTERISATION SPECTRALES	30
IX-1- LES ISOUREES HYDROGENEES	30
<i>a- Spectroscopie Infrarouge</i>	30
<i>b- Résonance Magnétique Nucléaire du proton (CDCl₃)</i>	31
<i>c- Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 (CDCl₃)</i>	32

<i>d- Spectroscopie de masse</i>	33
IX- 2. LES ISOMERES FLUOREES	33
<i>a- Spectroscopie Infrarouge</i>	34
<i>b- Résonance Magnétique Nucléaire du proton</i>	35
<i>c- Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13</i>	36
<i>d- Spectroscopie de masse</i>	37
<i>e- Analyse élémentaire</i>	38
X-CONCLUSION	39
BIBLIOGRAPHIE	40

CHAPITRE III : Etude des propriétés physico-chimique de surface

I- INTRODUCTION	41
II-TENSION SUPERFICIELLE	41
<i>a- Définition de la tension superficielle</i>	41
<i>b- Principe de la tension superficielle</i>	42
<i>c- Méthode de mesure de la tension superficielle</i>	44
III- TEMPERATURE	45
<i>a-. Notion de point de Krafft</i>	45
<i>b- Détermination du point de Kraft notée (K)</i>	46
IV- BALANCE HYDROPHILE- LIPOPHILE NOTÉE «HLB»	46
V - DETERMINATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE ET LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE	47
V-1. PAR TENSIOMETRE	48
<i>a- Manipulation</i>	48
<i>b- Résultats</i>	59
V-2- - PAR CONDUCTIMETRE	60
<i>a- Résultats</i>	63

VI – INTERPRETATIONS	64
VII-CONCLUSION	66
BIBLIOGRAPHIE	67
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	68

Introduction générale

Les tensioactifs ou agents de surface sont des composés chimiques qui, dissous dans un liquide, sont préférentiellement adsorbés à la surface, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques. Ces substances sont caractérisées par la structure des molécules dont dépendent leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et leurs applications.

Les agents de surface sont des produits amphiphiles; ils possèdent aux moins deux groupements ayant des caractères de solubilités différentes.

Un groupement apolaire (chaîne hydrocarbonée, alcool gras, acide gras, noyau aromatique,...) qui confère une affinité pour les solvants organiques de faible polarité et un caractère lipophile.

Un groupement polaire (sulfate, sulfonate, carboxylate, polyoxyéthylène, ammonium quaternaire, ...) qui conditionne l'affinité pour les substances polaires, pour l'eau en particulier, et confère un caractère hydrophile

Cette structure particulière aux agents de surface permet de concevoir qu'ils se concentrent aux interfaces, chaque groupement étant dirigé vers la phase pour laquelle il a plus d'affinité [1,2].

Le premier tensioactif est le savon. Il a été utilisé pendant plusieurs siècles par l'être humain. Durant ce dernier siècle, la chimie de ce type de composé s'est considérablement enrichie et cela grâce à la révolution actuelle de la société industrielle. En ce qui concerne la lessive, de nouvelles techniques de lavage et de nouvelles exigences en matière d'hygiène ont été adoptées.

En plus, les structures moléculaires sont devenues de plus en plus élaborées pour tenir compte d'un domaine d'application qui s'élargie sans cesse que ce soit dans la vie courante que dans de nombreux domaines industriels et surtout biologique.

L'apparition de composés organiques fluorés a permis d'accéder à des produits tensioactifs fluorés. Ces derniers possèdent des propriétés particulièrement intéressantes et peuvent apporter des solutions là où les tensioactifs hydrogénés ont échoués et cela grâce à leur partie hydrophobe qui leur confère une meilleure stabilité chimique et thermique et aussi une grande activité de surface.

En effet cette originalité est essentiellement due, d'une part, aux forces inter et intramoléculaires et d'autres part, aux effets d'encombrement stériques liés à la taille des atomes de fluor [3].

Les tensioactifs cationiques hydrogénés et fluorés sous forme de chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate dans un milieu aqueux ont donnés de bons résultats concernant les

propriétés de surface. Notre équipe s'intéresse à la synthèse et à l'étude des propriétés de surface de ce type de composés dans l'espoir d'optimiser les propriétés de surface et de mettre au point de nouvelles méthodes de synthèse [4]

En ce qui nous concerne, comme applications, nous nous sommes intéressés au problème de la corrosion. Exemple, dans l'industrie pétrolière, l'injection de l'eau dans les puits de pétrole pour sa récupération assistée, provoque la corrosion des installations et des canalisations qui sont à base de métaux. Pour remédier à ce problème, les inhibiteurs de corrosion qui sont, en majorité, des composés tensioactifs cationiques sous forme de chlorhydrate. Ce type de surfactant constitue la classe la plus commode à aborder cette problématique [5].

En plus de cette application, ces surfactants présentent un grand intérêt dans le domaine des travaux publics et d'une façon particulière dans l'industrie routière. Notre pays importe de grandes quantités et à des coûts élevés des adhésifs qui sont utilisés dans les bitumes. Ces produits sont des composés tensioactifs cationiques. Ils sont utilisés pour améliorer l'adhésion entre bitume et agrégats [6].

Le bitume est le résidu qui provient du raffinage du pétrole, cependant l'agrégat est un mélange de minéraux acides (le granite et le quartz) et alcalins (le calcaire et le marbre). La figure suivante illustre le schéma d'adhésivité entre bitume et agrégats en présence du tensioactif [7,8].

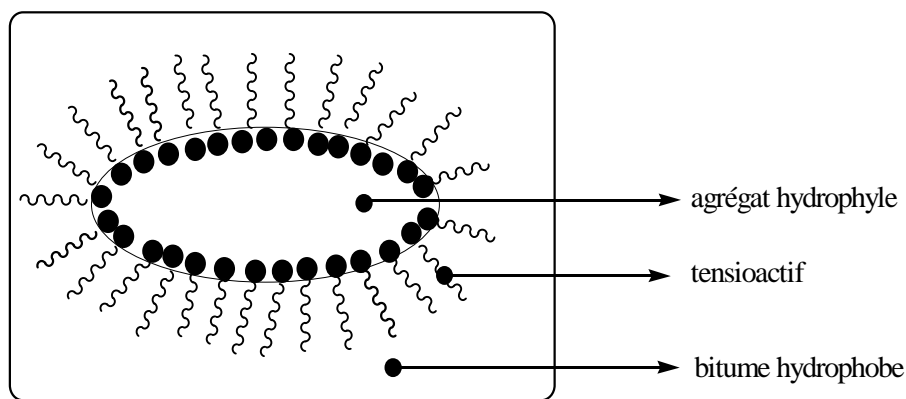


Schéma 1: Adhésivité entre bitume et agrégats en présence d'un composé tensioactif

La détérioration du revêtement routier est souvent due à un défaut d'adhérence. Dans certaines conditions, par exemple l'eau et/ ou la circulation des véhicules peuvent décoller le bitume de l'agrégat. Ce phénomène peut être évité par ajout de faibles quantités d'agents d'adhésivité

(dopes) dans le liant et cela pour un coût infime par rapport au revêtement bitumineux lui-même.

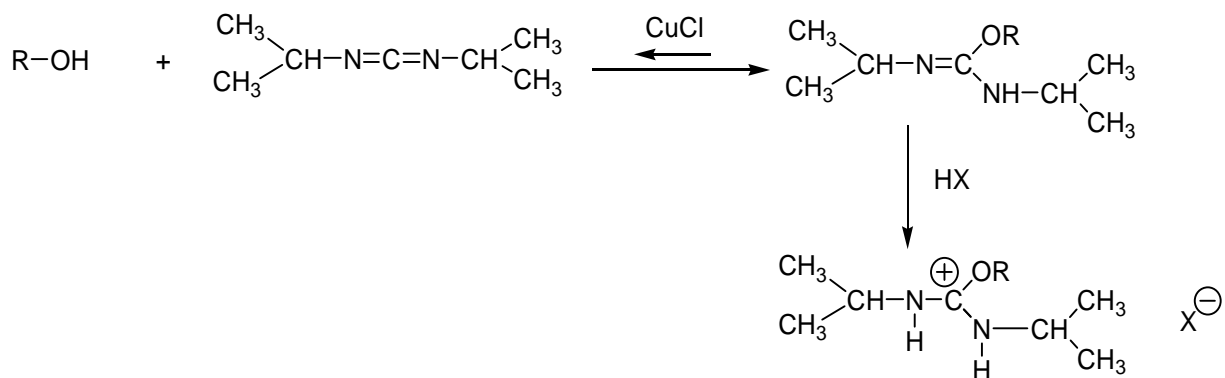
La formulation suivante est typique d'un bitume émulsifié:

<i>Bitume</i>	<i>100 Parts à 80°C</i>
<i>Eau</i>	<i>100 Parts</i>
<i>Imidazoline</i>	<i>1,5 Parts à 100°C</i>
<i>Acide chlorhydrique</i>	<i>1,0 Part</i>

Tableau 1: Formulation typique d'un bitume émulsifié

Notons qu'actuellement notre consommation annuelle en dopes, utilisée à l'échelle nationale est de trente tonnes, la SO.NA.T.RO. (Société Nationale des Travaux Routiers) à elle seule, consomme quinze à vingt tonnes en l'an 2000.

L'objectif de ce travail est la préparation et étude des propriétés de surface d'une série de composés tensioactifs hydrogénés et perfluorés à base des isourées, et ceci par une méthode de synthèse simple et économique (*réaction 1*) [9,10].



R = -C₁₂H₂₅, -CH₂-CH₂-C₆F₁₃

et

X = Cl⁻; Br⁻ et I⁻

Réaction 1: Synthèse de composés tensioactifs hydrogènes et fluorés à base des O-alkyl- N, N'-diisopropylisourées

Notons que le produit de base de notre synthèse et l'alcool gras qui est un produit national (matière première Algérienne.)

Vu l'importance des agents de surface, notre laboratoire s'intéresse à la synthèse des composés suivants et études de leurs propriétés physico-chimiques de surface.

Le schéma suivant représente les structures moléculaires des composés tensioactifs hydrogénés et fluorés cationiques synthétisés dans le cadre de ce travail

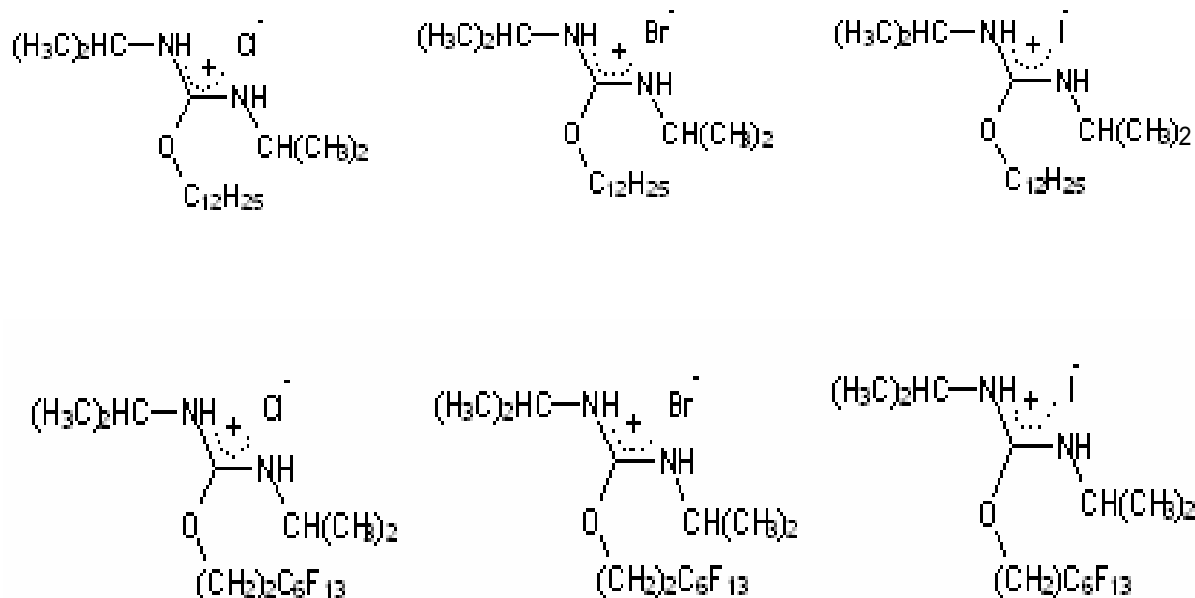


Schéma 2: Tensioactifs cationiques à base des O- dodécyl-N,N'-diisopropylisourées et O-tridécafluoro octyl-N,N'- diisopropylisourées

Dans ce travail, nous commencerons par présenter les propriétés et caractéristiques des composés tensioactifs hydrogénés et fluorés.

Dans le prolongement de ces travaux, le deuxième chapitre sera consacré à la synthèse et aux études spectroscopique (IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , SM, AE) de deux composés qui sont: la O-dodécyl-N,N'-diisopropylisourées et la O-tridécafluoro octyl-N,N'-diisopropylisourées. Ces derniers seront utilisés comme précurseurs dans la synthèse des tensioactifs cationiques.

Les propriétés physico-chimiques de surface seront étudiées dans le troisième chapitre.

Une conclusion générale est donnée à la fin de ce manuscrit avec quelques perspectives que nous a inspiré ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Schwartz A.M.; Perry J.W.; « Surface active agents and detergents»; Knieger R.E. publishing company; New York; **1977**
- [2] Mittal K.L.; « Solution chemistry of surfactants »; Plenum press, New York; **1979**
- [3] Badache L., Rahal S.; Publication dans le Journal of Fluorine Chemistry intitulée: «Synthèse et propriétés de O- perfluoroalkyl- N, N'- dialkylisourée» Vol.32.; **19**
- [4] Badache L., Bauduin G., Boutevin B., Rahal S.; J Fluor Chem.; 92, 53-58, **1998**
- [5] Wahiba B-N .; Thèse de magister; FC; U.S.T.H.B.; **2008**
- [6] Richardson F.B.; Spec. Publ. Soc. Chem.; 107; 161-83; **1992**
- [7] Ueno M.; Imaizumi K.; Sugita T.; Takata., Takheshita M.; Int. J. Immunopharmacol; 17, 597-603; **1995**
- [8] Mikeska L. A.; U.S. patent 2,361,488; Chem. Abstracts; 39; 2190; **1994**
- [9] Schmidte., Moosuller F., Justus Liebigs Ann.; Chem.; 597, 235, **195**
- [10] Badache L., Bauduin G., Bosch F., Ameduri B., Boutevin B.; publication dans le journal of fluorine chemistry intitulée: « Synthèse et étude des propriétés de surface de séries à base de O-alkyl et de O- perfluoro- N, N'-diisopropylisourées »

Chapitre I

**GENERALITES SUR LES
COMPOSES TENSIOACTIFS**

I- NOMENCLATURE DES COMPOSES TENSIOACTIFS

Du fait de sa double affinité, la molécule d'AMPHIPHILE a une très forte tendance à migrer aux interfaces, de façon à ce que son groupe polaire se trouve dans l'eau et que son groupe apolaire se trouve dans un solvant organique (à l'interface) ou dans une phase gazeuse (à la surface). Les Anglo-saxons utilisent le mot "SURFACTANT" (surface-active-agent) pour désigner une substance qui possède une activité superficielle (à la surface) ou une activité interfaciale (à l'interface). Il faut noter que tous les amphiphiles ne possèdent pas une telle activité; pour cela il faut que la molécule ait des propriétés relativement équilibrées, c'est-à-dire qu'elle ne soit ni trop hydrophile, ni trop hydrophobe. Dans la langue française ce sont les termes SURFACTIF ou AGENT DE SURFACE qui sont très utilisés.

Le terme "TENSIOACTIF" est très employé et se réfère à une activité sur la tension superficielle ou interfaciale. Ce terme n'est équivalent à "SURFACTANT" que si l'on suppose que l'activité superficielle ou interfaciale se traduit nécessairement par un abaissement de la tension. Ce terme TENSIOACTIF se réfère à une propriété de la substance.

Les amphiphiles ont d'autres propriétés que nous retrouvons dans les applications sous les qualificatifs de: Savon, détergent, humectant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide, inhibiteur de corrosion, antistatique et ou dans des structures de type membrane, microémulsion, cristal liquide, liposome, ou gel.

II- DEFINITION

Il y a plus d'une cinquantaine d'années, le mot **amphiphile** fit son apparition dans la chimie.

- Le préfixe grec *amphi* signifie "double", des deux côtés et autour, comme dans un «amphithéâtre»
- Le suffixe *philo* dénote l'amitié et l'affinité, comme dans "philanthrope" (l'ami de l'homme), "hydrophile" (affinité à l'eau), ou "philosophe" (ami de la sagesse).

Une substance amphiphile possède une double affinité, que l'on définit du point de vue physico-chimique comme une dualité polaire- apolaire. La molécule d'un amphiphile comprend deux parties: d'une part un groupe polaire qui contient des hétéroatomes comme oxygène, soufre, phosphore, ou azote, qui se trouvent dans des groupes alcool, thiol, acide, sulfate, sulfonate, phosphate, amine, amide etc....; d'autre part, un groupe apolaire ou peu

polaire qui est en général un groupe hydrocarboné de type alkyle ou alkylbenzène, et qui peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène.

La partie polaire possède une affinité pour les solvants polaires, en particulier l'eau, et on l'appelle souvent la partie **hydrophile**. Par contre le groupement apolaire s'appelle la partie **hydrophobe** ou **lipophile**, du grec phobos: la peur et lipos: la graisse [1].

Le schéma 1 suivant représente la structure d'une molécule tensioactive



Schéma 1: Structure d'une molécule tensioactive

III-STRUCTURES DES COMPOSES TENSIOACTIFS

Ils existent quelques structures des composés tensioactifs qui sont représentées dans le tableau ci- dessous

Structure	Type
	Géminé
	Bolaforme
	Bolaforme
	Bicaténaire
	Tricaténaire
	Tensioactif asymétrique

Tableau 1: Structure de quelques composés tensioactifs

IV- DIFFERENTES CLASSES DE COMPOSES TENSIOACTIFS

Du point de vu commercial les tensioactifs sont classés suivant leurs applications. Toutefois, on constate que beaucoup de surfactants sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui provoque des confusions, donc leur classification a été établie suivant la structure moléculaire c'est-à-dire selon la charge portée par la partie hydrophile, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau. Il en ressort quatre classes.

•Les surfactants anioniques [2]

Ce type de composés dissocient en un anion et un cation. Le cation est généralement un métal alcalin.

La production annuelle de ce type de surfactant est à l'ordre de 4284.10^3 tonnes qui représente environ 65% dans le monde.

Le schéma 2 suivant représente la structure d'un tensioactif du type anionique.

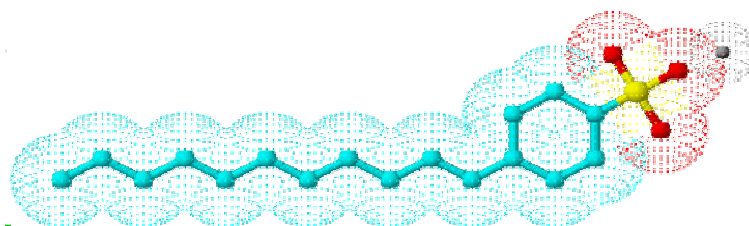


Schéma 2: Structure du dodécylsulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- Na^+$)

•Les surfactants non ioniques [3]

En solution aqueuse ils ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide. Une forte proportion de ces surfactants est rendue relativement hydrophile grâce à la présence d'une chaîne polyéther de type poly (oxyde d'éthylène). En ce qui concerne le groupe hydrophobe, c'est souvent un radical alkyle ou alkylbenzène.

Ce type de composé, en production annuelle, il vient au deuxième rang par ordre d'importance industrielle avec un peu moins de 1845.10^3 tonnes qui représente 28 %.

Le schéma 3 suivant représente la structure d'un tensioactif du type non ionique.

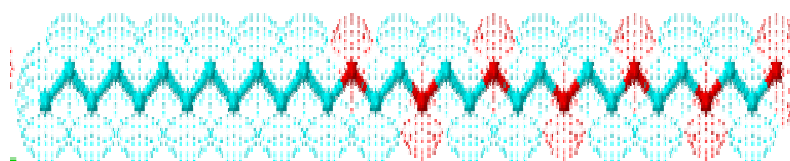


Schéma 3: Structure d'un tensioactif non ionique (dodécanol hexaéthoxylé n - $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$)

•Les surfactants amphotères (zwitterioniques) [4]

Ceux sont les plus récents, ils ont la particularité de réunir dans un même agent de surface les deux caractères cationique et anionique comme par exemple les aminoacides, les bétaines ou les phospholipides. Les amphotères sont en général aussi chers que les cationiques, et de ce fait leur utilisation est limitée à des applications particulières, à savoir une bonne compatibilité avec la peau et les muqueuses, de bonnes propriétés moussantes et détergentes, une toxicité nulle et une indépendance vis-à-vis du pH et de la dureté de l'eau.

Le schéma 4 suivant représente la structure d'un tensioactif du type zwitterionique

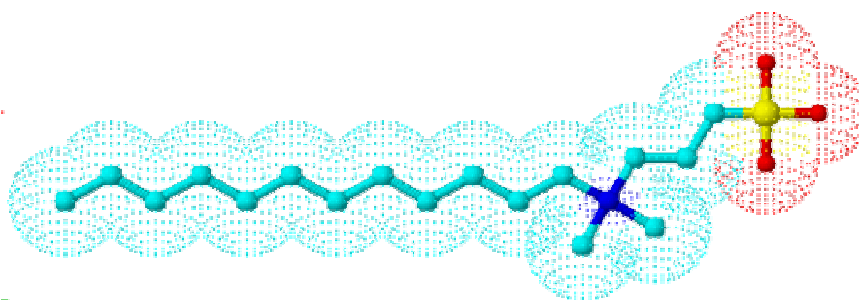


Schéma 4: Structure du N- dodécyl- N, N' - diméthylammonio propane sulfate

•Les surfactants cationiques [5]

Ces composés se dissocient en solution aqueuse, en un cation organique et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces surfactants sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire.

Ces surfactants sont beaucoup plus chers à fabriquer et de ce fait ils ne sont utilisés que dans des applications particulières qui font appel à leur propriété bactéricide ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats biologiques qui possèdent une charge négative. Grâce à cette adsorption, ce sont d'excellents agents antistatiques et aussi de bons inhibiteurs de corrosion.

Ils sont extrêmement utiles pour leurs propriétés particulières. Ils ne sont ni bons détergents, ni bons agents moussants, et ne peuvent pas s'employer dans des formulations qui contiennent des surfactants anioniques, sauf exception des surfactants azotés non quaternaires. Par contre ils possèdent en ce qui concerne leur production deux propriétés tout à fait exceptionnelles.

D'une part leur charge positive leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement comme le sont la plupart des substrats naturels à pH neutre. Cette propriété en fait des agents antistatiques et des adoucissants pour produits de rinçage du

linge, des cheveux et des textiles en général. Ils sont aussi des collecteurs de flottation et des inhibiteurs de corrosion. La charge positive qu'ils confèrent à la surface sur laquelle ils s'adsorbent en fait également de bons dispersants de particules solides. On les utilise comme émulsifiants dispersants de bitume, de peintures asphaltiques, d'encre, de pigments, de pâtes à papier, de slurry magnétique etc.

En ce qui concerne leur production, Les surfactants cationiques représentent seulement six pour cent du total

Vu l'importance de cette nouvelle catégorie, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux produits susceptibles d'avoir des applications originales (voir introduction).

Le schéma 5 suivant représente la structure d'un tensioactif du type cationique

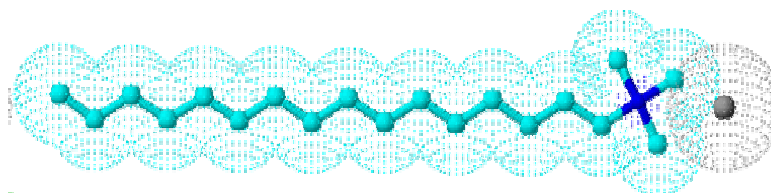


Schéma 5: Structure d'un tensioactif cationique

V- TENSION SUPERFICIELLE

Grâce à leurs structures, les composés tensioactifs sont adsorbés majoritairement à la surface ou aux interfaces

Le schéma 6 suivant représente l'adsorption des tensioactifs à la surface et aux interfaces

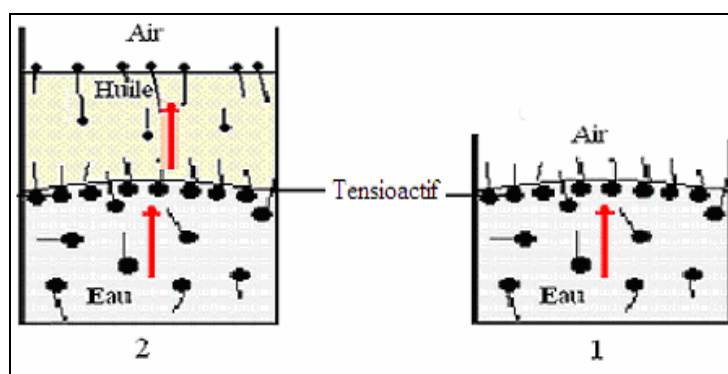


Schéma 6: L'adsorption des tensioactifs à la surface air/eau (1) et aux interfaces eau/huile (2)

VI- CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE

L'adsorption des tensioactifs en surface est limitée par la saturation de la surface [6]. La concentration correspondante est appelée concentration micellaire critique, car à

partir de cette dernière, les surfactants se regroupent à l'intérieur de la solution pour donner naissance à des micelles (schéma 7).

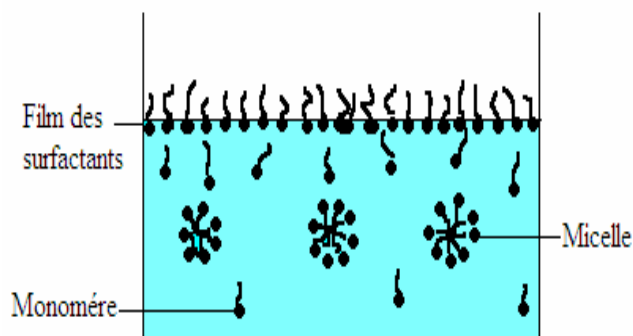


Schéma 7 Tensioactif dans l'eau

VII- LES MICELLES

Les micelles sont des structures stables. Leur taille et le nombre de molécules hydrophobes qu'elles peuvent contenir sont déterminés par la longueur des chaînes aliphatiques de ces molécules. Les micelles sont de minuscules particules qui restent indéfiniment en suspension dans l'eau, leurs diamètres sont de 1 à 3 nm [6,7]. Leurs cœurs apolaires dans un milieu polaire peuvent capturer et solvater des substances grasses, d'où le pouvoir nettoyant des tensioactifs. Le caractère mouillant permet la désorption des souillures de leur support et le caractère émulsifiant donne aux liquides de lavage la propriété de transporter les souillures désorbées.

VIII- LES DIFFERENTS TYPES DE MICELLES

Lorsque la concentration en agent de surface augmente, on observe une évolution de la taille et de la forme des micelles [7].

Le schéma8 suivant représente les différentes structures des micelles:

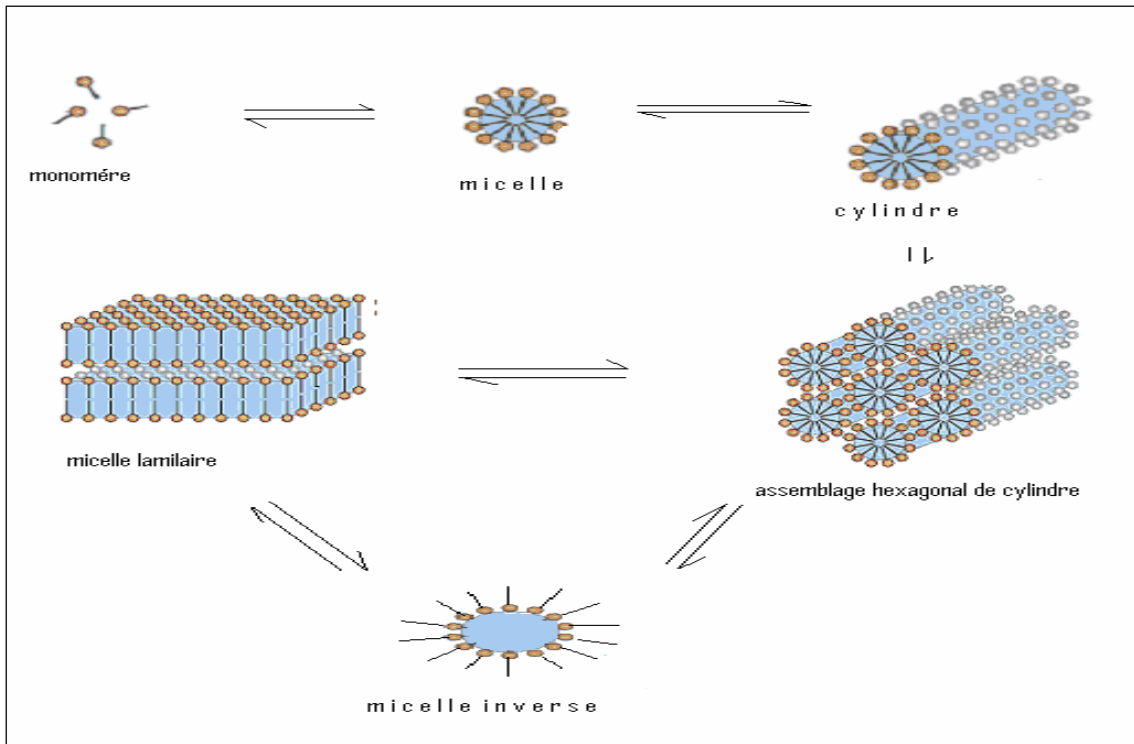


Schéma 8 : Evolution de la structure des micelles en fonction de l'augmentation du surfactant

IX- LES PROPRIETES DES COMPOSES TENSIOACTIFS

La structure particulière confère aux composés tensioactifs des propriétés intéressantes tel que le mouillage, l'émulsification, le moussage, la détergence.....

a)Le Mouillage

Grâce au phénomène d'adsorption, les tensioactifs améliorent le mouillage [8] qui est déterminé par la valeur de l'angle de contact θ , appelé aussi angle de mouillage. Ce dernier diminue avec la tension superficielle de la solution tensioactive. Le schéma9 suivant représente ce phénomène.

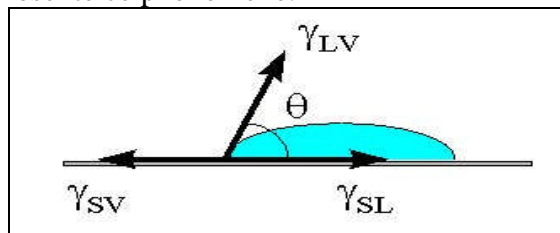


Schéma9:L'adsorption liquide/solide

$\theta = 0$	Solide parfaitement mouillable
$0 < \theta < 90^\circ$	Solide plus ou moins mouillable
$90^\circ < \theta < 180^\circ$	Solide plus ou moins non mouillable

b) Pouvoir émulsifiant

Ce phénomène d'adsorption fait également baisser la tension interfaciale. Cet effet favorise l'émulsification qui est une dispersion colloïdale de deux liquides non miscibles. Il entraîne la division du corps gras par la formation des micelles qui englobent de petites gouttes d'huile. La dispersion des gouttes d'eau dans les gouttes d'huile forme un système hétérogène[8].

le schéma 10 suivant représente la forme d'une émulsion



Schéma10: La forme d'émulsion

Le schéma 11 suivant représente le phénomène d'émulsification

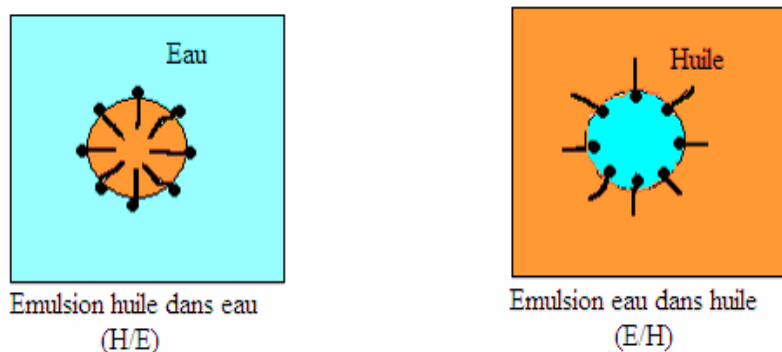


Schéma11: Phénomène d'émulsification E/H et H/E.

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un produit à faciliter la formation d'une émulsion [8].

Le pouvoir émulsionnant est mesuré via la fabrication d'une émulsion standard et le suivi de sa stabilité par observation visuelle. La méthode d'émulsification est déterminée par la vitesse et le temps d'agitation ainsi que par la nature et la fraction volumique de la phase dispersée. L'efficacité du tensioactif correspond à la mesure de la stabilité de l'émulsion par comparaison à une émulsion de référence. Les tests de stabilité sont généralement accélérés par le stockage à haute température (40 à 50°C) mais les mesures peuvent durer plusieurs jours.

c) Pouvoir dispersant

Degré d'aptitude d'un produit à provoquer une dispersion, constituée de plusieurs phases dont l'une est continue et l'autre est finement répartie [8].

Les dispersions aqueuses jouent un rôle important dans la vie courante. Leur formation est très utile à des fins comme l'alimentation, la cosmétologie, l'industrie textile, l'industrie métallurgique..... Elles ont fait l'objet de plusieurs travaux aussi bien dans le domaine de la recherche fondamentale que dans le domaine de la recherche industrielle. Si leur formation et leur stabilisation sont importantes, elles sont d'une gêne considérable dans le cas des eaux résiduaires ménagères ou industrielles, donc il faut les former, les stabiliser et les détruire. Les dispersions aqueuses ont été divisées en trois groupes:

- **Les suspensions** sont des systèmes constitués d'une phase liquide et d'une phase solide. Leurs floculations et leurs applications dans la purification des minerais ont fait l'objet de plusieurs études [9].

- **Les émulsions** sont des systèmes constitués de deux phases liquides. Leurs stabilités et leurs préparations ont fait aussi l'objet de plusieurs travaux [10].

- **Les mousses** sont formées d'une phase gazeuse et d'une phase liquide. Beaucoup de travaux sur les facteurs de leur stabilité ont été faits [11]

d) Le moussage

La mousse est un ensemble de cellules gazeuses séparés par des lames fines de liquide et forment par juxtaposition des bulles qui donnent un gaz dispersé dans le liquide. Les tensioactifs améliorent le moussage car cette adsorption compense l'augmentation de surface due à la formation des bulles [12].

Le schéma 12 suivant représente le phénomène de la formation de la mousse.

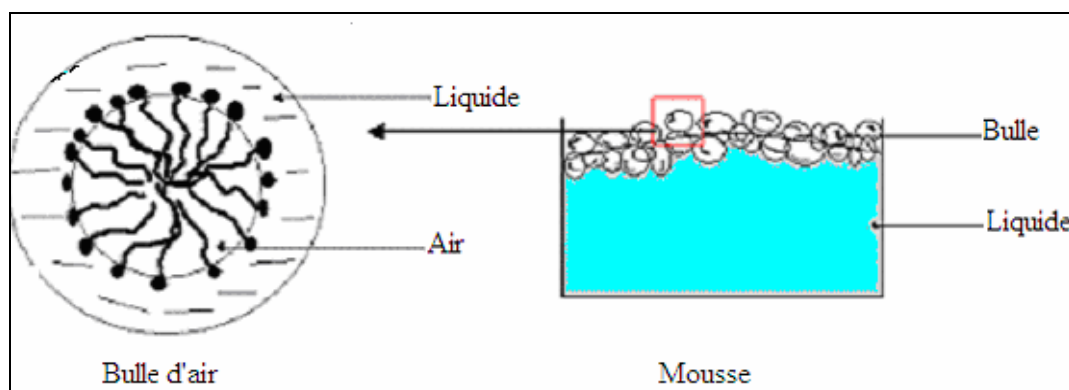


Schéma 12 : Formation de la mousse

e) La détergence

La détergence est le processus selon lequel des salissures sont enlevées et mises en solution.

La majorité des opérations de la vie courante concernant le lavage mettent en jeu un antagonisme existant entre les contaminants et l'eau. Pour remplir son rôle, le détergent doit être capable de plusieurs actions

- permettre à la solution de mouiller la surface du solide,
- déplacer les contaminants,
- et permettre l'enlèvement des saletés sous forme de suspension.

Le schéma 13 suivant décrit le phénomène de la détergence.

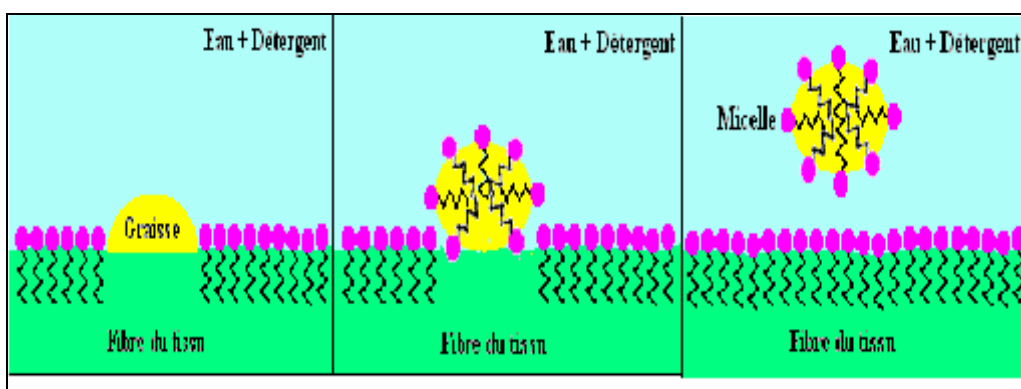


Schéma 13: Le pouvoir détergent

L'ensemble des propriétés déjà vues pour les agents de surface est à la base de la détergence. En effet, le caractère mouillant, permet la désorption des souillures de leur support, et les effets émulsifiants, solubilisant ou dispersant donnent aux liquides de lavage la propriété d'éliminer les souillures [13].

En plus de toutes ces propriétés communes aux agents de surfaces, les cationiques présentent des propriétés bactéricides [2].

X- APPLICATIONS DES COMPOSES TENSIOACTIFS

Le comportement des agents de surface présente un intérêt également fondamental. De nos jours, plusieurs chercheurs travaillent pour faire progresser la compréhension de ce domaine, notamment en étudiant le comportement des surfaces et interfaces, les propriétés thermodynamiques, cinétique, catalyse micellaire et l'activité de surface et de l'interface. La matière première des agents de surface est à base des hydrocarbures ou des corps gras d'origine animale ou végétale.

L'agent de surface, le plus ancien, est le savon de formule suivante RCOO^-Na^+ [14] avec R: Chaîne d'alkyle grasse.

Toutefois, son utilisation est assez limitée vu sa précipitation en eau dure, son hydrolyse en milieu ainsi que son insolubilité dans les eaux riches en électrolytes.

Les premiers agents de surface synthétiques ont été préparés à la fin du 18^{ème} siècle, mais leur production ne s'est développée qu'à partir de la 2^{ème} guerre mondiale et cela grâce aux progrès de la chimie organique et de la pétrochimie, et du fait aussi de leurs applications.

XI-DIFFERENTS DOMAINES D'APPLICATION DES COMPOSES TENSIOACTIFS

La grande variété des propriétés des agents de surface les fait utiliser dans un grand nombre de secteurs [2]. Les deux tableaux suivants 2et 3 regroupent les différents secteurs ainsi que les différentes applications des composés tensioactifs.

SECTEURS	APPLICATIONS
Domestique.	Détergents cosmétiques, dispersants, solubilisants, savons
Agriculture.	Emulsifiants, mouillants, dispersants, agents anti- mottants pour engrais
Industrie des textiles.	Agents de lavage, solubilisants de teinture, adoucissants, antistatiques, assouplissants
Industrie pharmaceutique.	Désinfectants, bactéricides, émulsifiants, dispersants, solubilisants
Industrie des polymères.	Polymérisation en émulsion
Industrie minière.	Flottation des minerais, dépoussiérage de l'air
Industrie métallurgique.	Lubrifiants, anti-corrosifs
Industrie pétrolière.	Récupération tertiaire du pétrole

Tableau2: Répartition des agents de surface selon les différents usages

Tensioactif	Propriétés	Domaine D'application
Anionique	Moussant Détergent Emulsionnant Antimicrobien Agent de suspension Solubilisant	Cosmétologie : formulation de crèmes, shampooing, bains moussants, dentifrice, savons de toilette Pharmacologie : nettoyage de peaux atteintes d'eczéma Détergent : entrent dans la composition des poudres à laver
Cationique	Détergent Emulsionnant Propriétés Bactéricides	Adoucissants de Textiles, Germicides et désinfectants Inhibiteurs de corrosion, cosmétologie
Amphotère	Mouillant Moussant Détergent Bactéricide Faiblement Toxique	Cosmétologie : déodorant, gels, crème, entrent dans la composition des shampooings Pharmacologie Industrie textile
Non ionique	Emulsionnat Dispersant Lubrifiant Solubilisant	Cosmétologie : eau de Cologne, shampooing Mouillage rapide des végétaux, conservation des produits à froid, composition de certains médicaments.

Tableau3: Les différentes propriétés des composés tensioactifs

En l'an 2000 le marché mondial des agents de surface était de 90120 (en milliers de tonnes) [15]

<i>Domaines d'applications</i>	<i>Valeur (en millions de livres sterling)</i>	<i>Volume (en milliers de tonnes)</i>
Détergents ménagers	3 200	4 240
Produits de nettoyage industriels	490	570
Soins personnels	1 130	960
Produits antiparasitaires	310	200
Champs de pétrole	440	460
Peintures et revêtements	160	170
Ensimage de filature	230	170
Produits pour le textile	510	530
Construction	220	500
Polymérisation en émulsion	280	310
Produits alimentaires	225	220
Additifs plastiques	65	40
Pâtes et papier	110	120
Autres	830	630
TOTAL	8 200	9 120

Tableau 4: Marché mondial des tensioactifs

XII- BIODEGRADABILITE

Dès la fin de la seconde guerre mondiale, les agents de surface ont connu un développement considérable du fait de la diversité de leurs usages. Entre autres, La consommation des détergents à usage ménagers ou industriels a augmenté brusquement et a contribué à la pollution des eaux [16]. Après usage, les surfactants sont rejetés par le

biais des égouts dans les eaux des rivières et des océans. Ils causent ainsi une perturbation de l'équilibre écologique. En effet la présence de ces surfactants en forte concentration (de l'ordre de 5 ppm) provoque une réduction considérable de la vitesse d'oxygénation de l'eau des rivières et empêche ainsi toute forme de vie aquatique [17]. Face à une telle situation, et pour une meilleure protection de l'environnement, dès 1960, il s'est avéré indispensable de supprimer ou de limiter de telles nuisances, en interdisant l'emploi des agents de surface non biodégradables au sein des milieux aquatiques. Pour cette raison, les tensioactifs à base de produits naturels, sont très recommandés et aussi très demandés.

XIII- LES TENSIOACTIFS A BASE DES PRODUITS VERTS

a-Agents tensioactifs à base de sucre

L'utilisation d'agents tensioactifs moins dommageables pour l'environnement en remplacement de produits synthétiques est la base de l'appellation produit vert pour plusieurs produits de nettoyage. À titre d'exemple, il existe des agents tensioactifs à base de sucre qui sont fabriqués à partir de graisse de coco et d'amidon végétal. Il s'agit de molécules facilement biodégradables par les bactéries, comme le montre le schéma 14 suivant [18]



Schéma 14: Synthèse des tensioactifs glycosidiques par l'intermédiaire de sucres halogénés. Thioethers et sulfones dérivés de l' α -d-glucoside et l' α -d-mannoside de méthyle

La synthèse des tensioactifs à base de sucres, susceptibles d'être utilisés en dépollution par le procédé de flottation, permet d'entraîner un polluant d'une phase aqueuse vers une mousse à l'aide d'un tensioactif (schéma 15) [19].

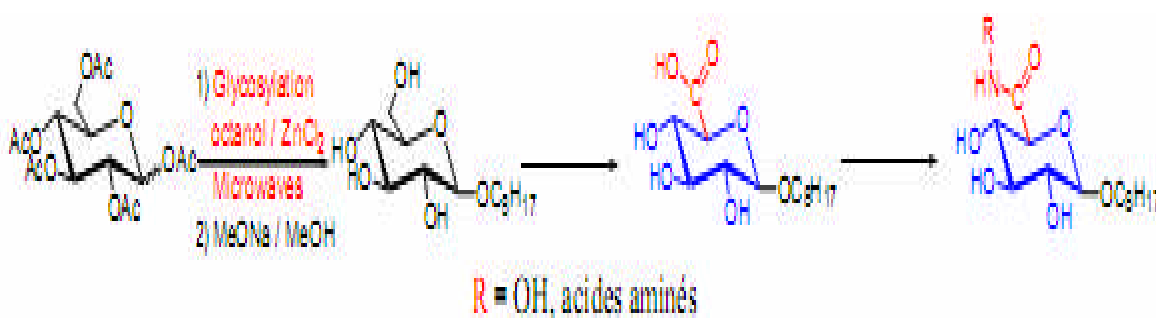


Schéma 15 : Synthèse des tensioactifs à base de sucre

b- Agents tensioactifs à base d'acide aminé

Il existe des molécules tensioactives à base d'acide aminé. L'acide aminé constitue la partie polaire, l'alkyle constitue la partie apolaire. Elles sont biodégradables, efficaces et favorites pour les applications alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques. Du fait de leur structure naturelle et simple, elles présentent une faible toxicité (schéma 16) [20].

Le schéma 16 suivant représente la structure d'un tensioactif à base d'un acide aminé

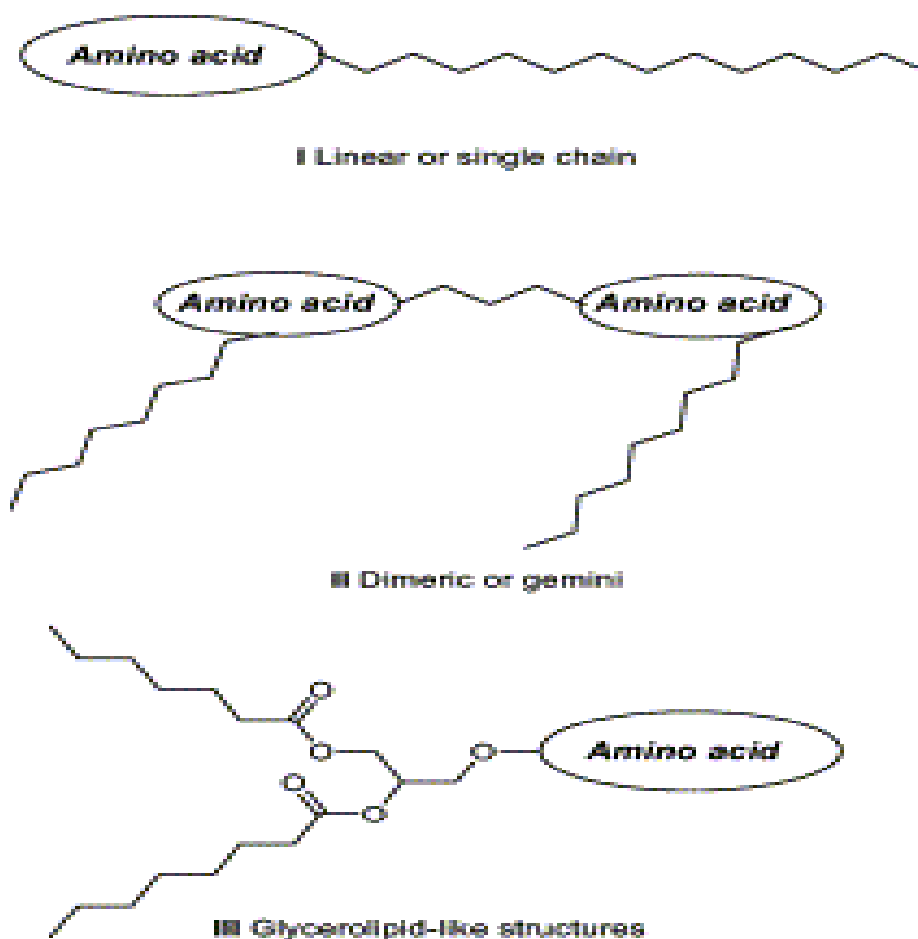


Schéma 16: Structure de tensioactif à base d'acide aminé.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Wahiba B.N.; Thèse de Magister; FC; U.S.T.H.B.; **2008**
- [2] Schwartz A.M.; «Surface active Agents and Detergent»; Kiniger R.E; publishing company; New York, **1977**
- [3] Mittalk K.L.; «Solution Chemistry of Surfactants»; Ed plenum press; New York; **1997**
- [4] Rosen M. J.; «Surfactants and interface phenomena»; Ed John Wiley and sons; **1978**
- [5] Puisteux M. F., Galenica S.; les systèmes dispersés, Technique et documentation Lavoisier ; **1983**
- [6] Rosen M. J.; «Surfactants and interface phenomena»; Wiley J and Sons; **1978**
- [7] Menger F.M.; « Accounts of Chemical Research »; 12; 4; 111-117; **1979**
- [8] Port J.; « Les dispersions aqueuses, suspension, émulsion, mousses »; Paris; **1975**
- [9] Tsujii K., «Surface Activity, Principles, Phenomena and Applications», academic press, London, **1998**.
- [10] Broze .G, «Handbook of Detergents», 1st ed. By Marcel Dekker, New York, **1998**.
- [11] BIRDI K. S, «Handbook of surface and colloid chemistry » 1st ed. by C.R.C press, New York, **1997**.
- [12] James Richmond .M.; « Cationic Surfactants-Surfactant Science Series»;3; Volume 34; New York; **1990**
- [13] Jungerman E., Dekker M.; « Cationic Surfactants-Surfactant Science Series»; Volume 4, New York; **1970**
- [14] Francois R.; « Les Industries des Corps Gras »; **1974**
- [15] Système de Gestion des Marchés Stratégiques.; «Agents de Surface»; Ed Information Info strategg; **2002**
- [16] Pores J.; «Emulsions micros-émulsions, émulsions multiples»; Ed, techniques des industries des corps gras;**1992**
- [17] Gilbert P. H., Pettigrew R.; Int J of Cosmetic Science; 6; 149-158; **1984**
- [18] Pascal L. R., Daniel ; Plusquelle uni;**2001**
- [19] Grand.E., Coll.;univ de Picardie;Jules Verne;**2002**
- [20] Maria R., Infante L ; J, Chm, Phys.;**2004**

Chapitre II

**Synthèse des halogénures des
O-dodécyl et O-tridécafluoro
octyl-N,N'-diisopropylisourées**

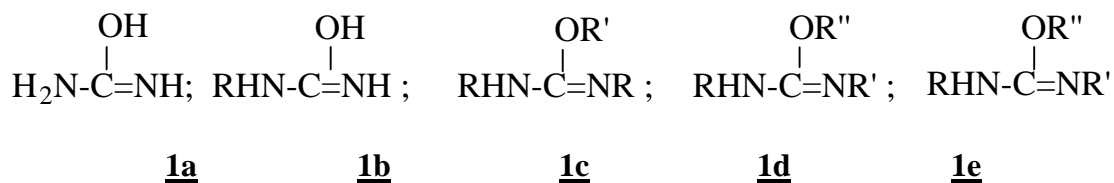
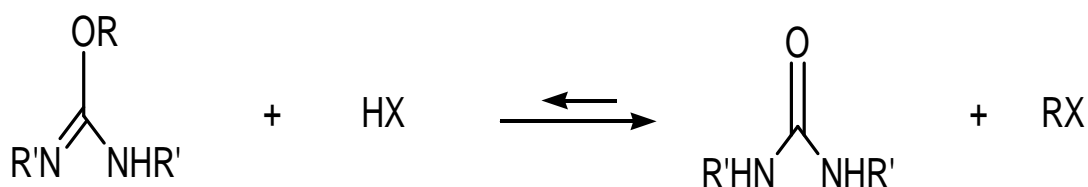


Schéma 2; Différents types des isourées

IV- STABILITE DES ISOUREES

Du point de vue thermodynamique, les urées sont plus stables que les isourées. Ces dernières se transforment facilement en urées correspondantes en perdant le substituant qui se trouve sur l'oxygène (réaction 1).



Réaction 1: Transformation des isourées en urées

V- APPLICATION DES ISOUREES

Vu la perte facile du substituant de l'oxygène, les isourées sont de bons agents d'alkylation. Elles sont très utilisées dans la synthèse des esters et des éthers [3]. En ce qui concerne l'alkylation sur l'azote, le carbone et le soufre, les rendements reportés par les auteurs sont intéressants par rapport aux méthodes connues [3]. L'alkylation sur l'azote donne des bétaines [4].

V-1. Application aux composés monofonctionnels

Dans le schéma 3 qui suit, nous avons représenté une série de réactions d'alkylation de composés à hydrogène mobile. Pour chaque réaction figure la référence et le rendement des produits obtenus.

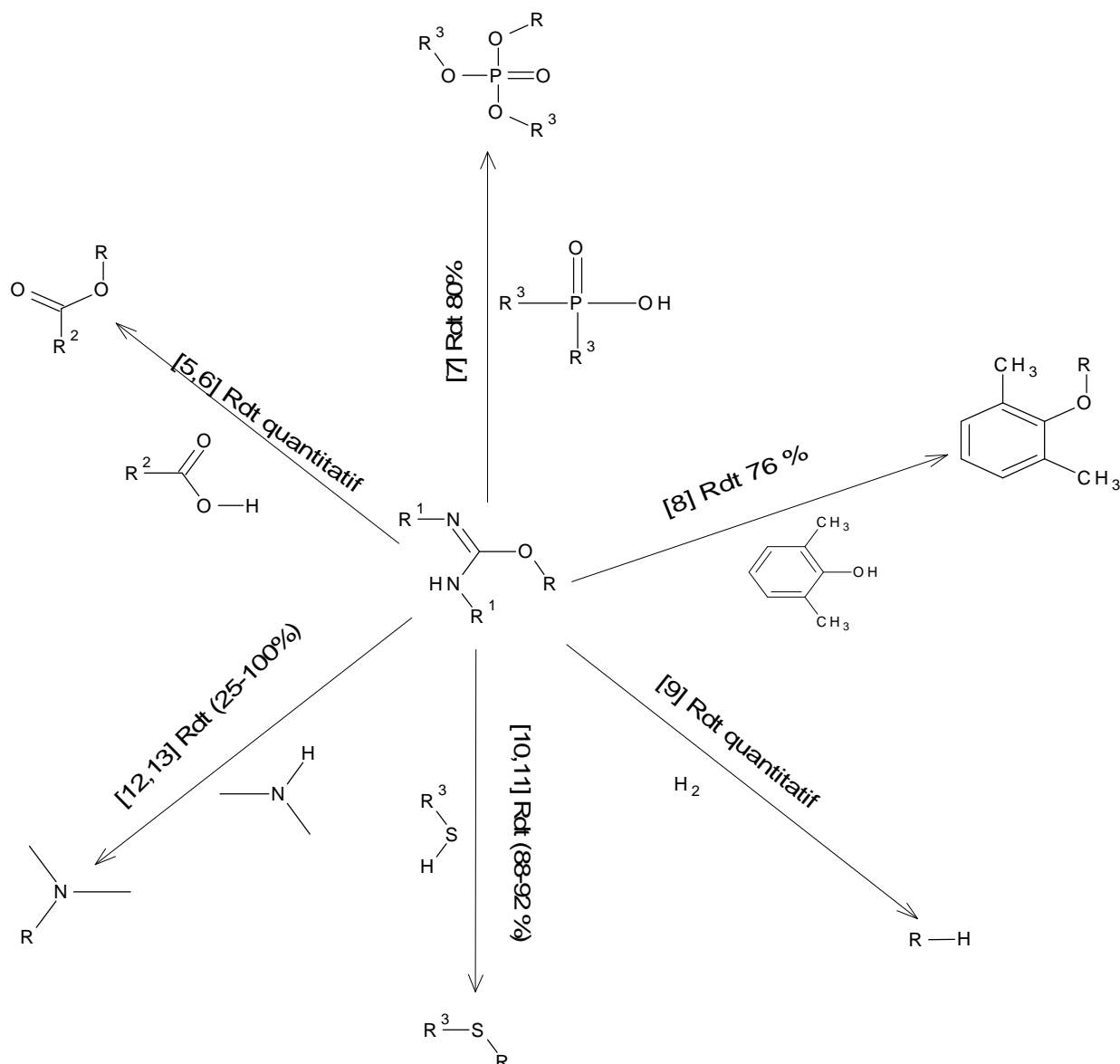


Schéma 3: Réaction d'alkylation de composés à hydrogène mobile

Nous constatons que les isourées sont des agents d'alkylation puissants et que les rendements sont souvent élevés [14].

V- 2. Application aux composés polyfonctionnels

a- Synthèse des halogènes

L'activation des O-alkylisourées par réaction acido-basique pour convertir un groupement partant qui est l'isourée [15.16.17] dans une seule étape a été l'objet de nouveaux travaux, à titre d'exemple nous situons le travail réalisé par *GOLDING* et son équipe, dont ils ont utilisé un acide très fort en présence d'un halogène en excès (.schéma 4)

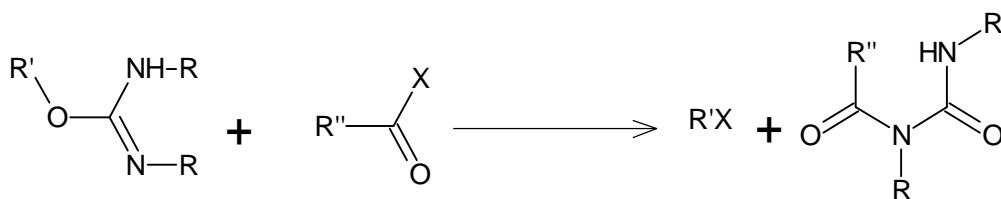


Schéma 4: Synthèse des halogènes

b- Réaction avec les polymères

Vu l'importance des O-alkyl-N, N'- dialkylisourée dans la synthèse des esters. Ces produits ont été également synthétisés par un groupe de polyméristes, en intégrant un support de polymère dans le carbodiimide (schéma 5).

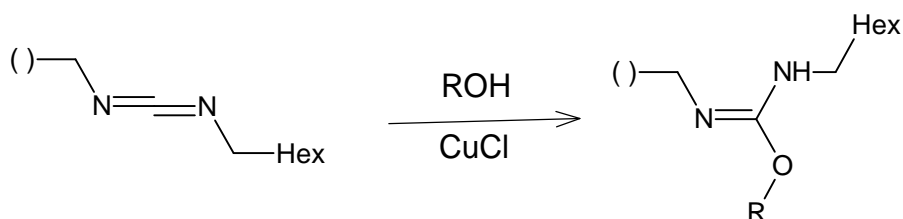


Schéma 5: Synthèse des polymères à partir d'un O-alkyl-N, N'- dialkylisourée

Après avoir synthétisé le support polymère de O-alkyl-N, N'- dialkylisourée, on le fait réagir avec les acides carboxyliques pour donner des esters avec un bon rendement (schéma 6) [18].

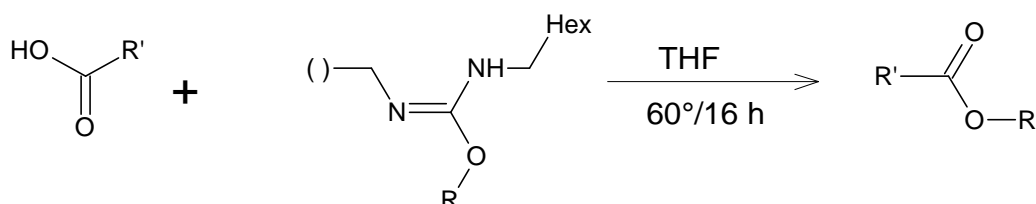


Schéma 6: Synthèse des esters à partir d'un O-alkyl-N, N'- dialkylisourée

VI- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE DES ISOURÉES

Les O- alkyliourées sont synthétisées à partir des cyanamides ou des N, N'-dialkylcarbodiimides

a- A partir des cyanamides

La méthode consiste à faire réagir des cyanamides disubstituées sur les alcools en présence soit d'un alcoolate de sodium [19], soit du diazométhane [20]. Ces méthodes n'ont pas connu beaucoup de succès vue la nature dangereuse des produits mis en jeu et la mise au point de méthodes plus intéressantes.

b- A partir des N, N'- dialkylcarbodiimides

Les O- alkyl- N,N'-dialkylisourées sont préparées par addition des alcools correspondants sur les carbodiimides (schéma 7). Les carbodiimides les plus utilisées sont la dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et la diisopropylcarbodiimide (DIC), cette dernière étant plus réactive. Une série de O-alkyl-N, N'-dialkylisourée a été synthétisé par E.Vowinkel [8] à partir d'un alcool hydrogéné et un carbodiimide

Le schéma suivant7 suivant représente la synthèse des O-alkyl-N, N'-dialkylisourée à partir d'un alcool et d'un carbodiimide.

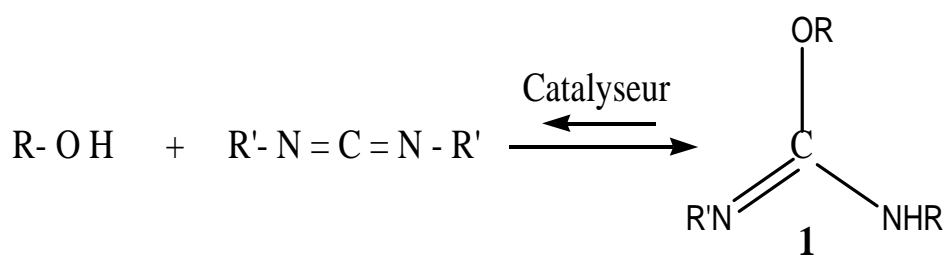


Schéma 7: Synthèse des O-alkyl-N, N'-dialkylisourées

En absence de catalyseur, les alcools sont inertes vis à vis des carbodiimides aliphatiques à température ambiante. Sous des conditions dures, LENGFELD et STIEGLITZ [21] ont synthétisé une série de N, N'- diaryl- O- alkylisourée. Un peu plus tard, STIEGLITZ [22] et DAINS [23] ont trouvé que cette réaction peut être catalysée par un alcoolate. KHORANA [7] a montré que les N, N'- dialkylcarbodiimides ne réagissent pas avec les alcools sous ses conditions.

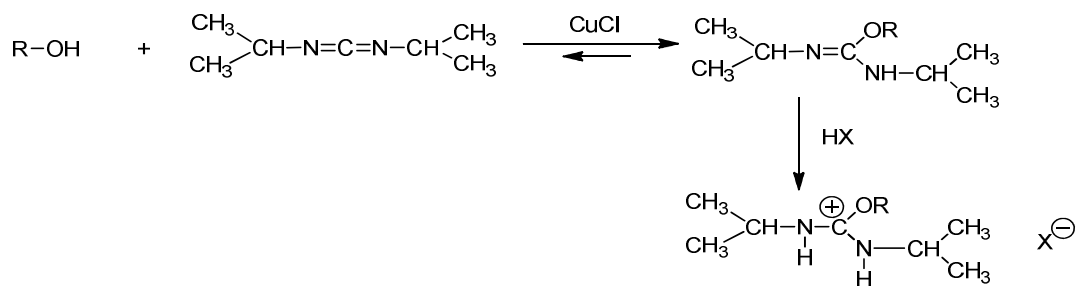
SCHMIDT ET MOOSMULLER ont utilisé une série de catalyseur. Suite aux rendements obtenus, ils ont sélectionné le chlorure cuivreux [24].

. Les sels de palladium [25], d'étain [26] ainsi que les acides [14] sont aussi utilisés comme catalyseur.

Le catalyseur le plus utilisé par les auteurs intéressés par la synthèse des O- alkyl-N,N'-dialkylisourées est le chlorure cuivreux.

VII- SYNTHÈSE DES CHLORHYDRATES, BROMHYDRATES ET IODHYDRATES DES O-DODÉCYL ET DE O-TRIDÉCAFLUORO OCTYL-N,N'-DIISOPROPYLISOURÉES

Les tensioactifs cationiques hydrogénés et perfluorés étudiés sont synthétisés comme indiqué dans le schéma 8 suivant.



R = -C₁₂H₂₅, -CH₂-CH₂-C₆F₁₃ et , X = Cl⁻, Br⁻ et I⁻

Schéma 8 Synthèse des isourées et des halogénohydrates.

Mode opératoire

La méthode consiste à faire réagir, mole à mole, le carbodiimide et l'alcool (le dodécanol pour l'isourée hydrogénée et le tridécafluorooctanol pour l'isourée fluorée). La réaction se fait en présence du catalyseur CuCl. Le mélange réactionnel est soumis à une agitation magnétique à l'abri de l'humidité. La réaction est suivie par spectroscopie infrarouge. On note l'apparition d'une bande à 1660 cm⁻¹ (-N-C=N-) (figure 1) et la disparition de celle de 2100 cm⁻¹ (-N=C=N-) (figure 2). A température ambiante, le temps de réaction est très long (quelques jours). Une augmentation de température vers 60 °C permet de le diminuer à quelques heures. Au delà de 80°C, la formation de l'urée correspondante est favorisée; cela entraîne une diminution du rendement de la réaction. L'utilisation du dichlorométhane comme solvant dans le milieu réactionnel fait augmenter le temps de la réaction.

Une fois la réaction terminée, on filtre le catalyseur. Le filtrat est traité avec une solution d'ammoniaque. Ce traitement permet de récupérer les ions cuivriques qui se trouvent complexé avec l'isourée en [Cu(NH₃)₃]²⁺ du fait que le ligand NH₃ est plus fort que l'isourée. Le filtrat est lavé avec de l'eau afin d'éliminer tous les ions minéraux. Ce traitement est répété plusieurs fois jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne incolore et que son pH soit neutre. La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant, on récupère une huile incolore. Les produits sont purifiés par distillation sous une pression (10⁻³ mm Hg). Expérimentalement, les isourées que nous avons synthétisées peuvent ne pas être distillées vu qu'elles sont suffisamment pures d'après les analyses usuelles utilisées en chimie organique. Les degrés de pureté sont de 99% (d'après la chromatographie en phase liquide).

La figure 1 suivante représente le spectre IR au cours de la réaction

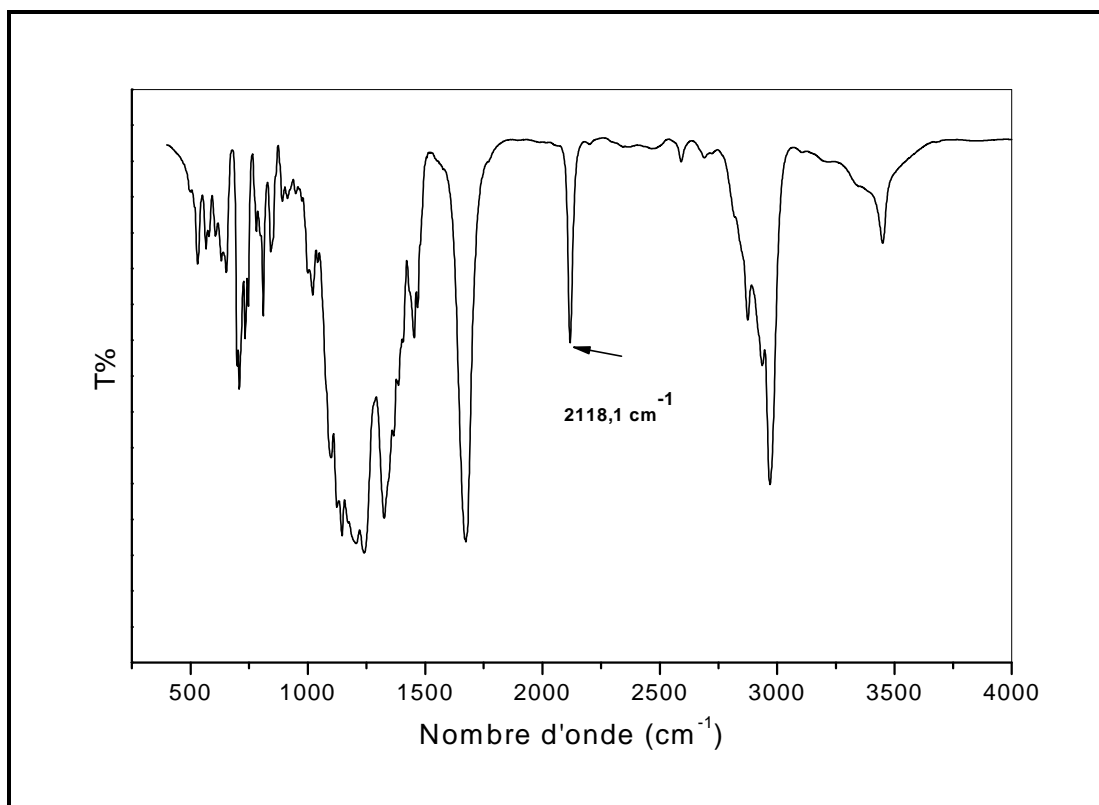


Figure 1 : Spectre IR au cours de la réaction

Et la figure 2 suivante représente le spectre IR à la fin de la réaction

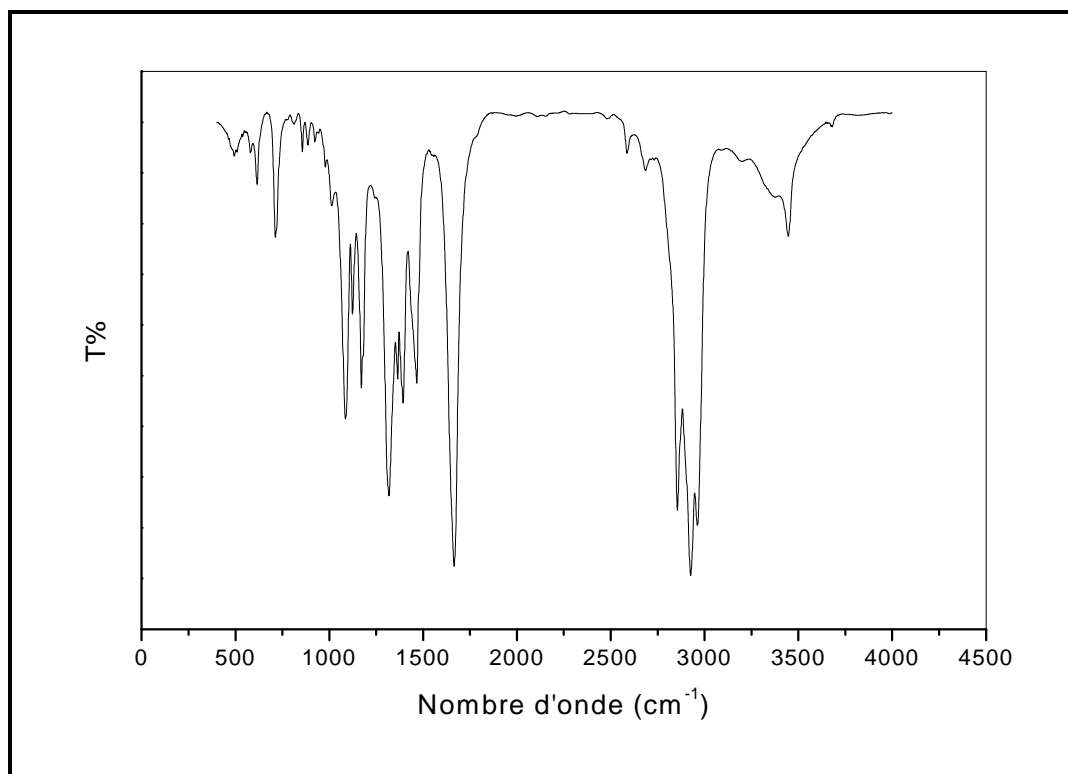


Figure 2: Spectre IR à la fin de la réaction

Du point de vue synthèse, les chlorhydrates des isourées sont obtenus en faisant barboter de l'acide chlorhydrique gazeux provenant de la réaction, chlorure de sodium (Na Cl) et de l'acide sulfurique (H₂SO₄). Concernant la synthèse du bromhydrate et celle de l'iodhydrate, nous avons utilisé respectivement de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique. Ce sont des réactions instantanées, elles se font sans solvant. Les rendements sont quantitatifs. Les produits obtenus ont l'aspect d'une pâte. Cependant l'iodhydrate de la o-tridécafluoro octyl-N,N'-diisopropylisourées est très instable, il se transforme en N, N'-diisopropylisourée et en iodure de tridécafluoro octane. (Schéma 9)

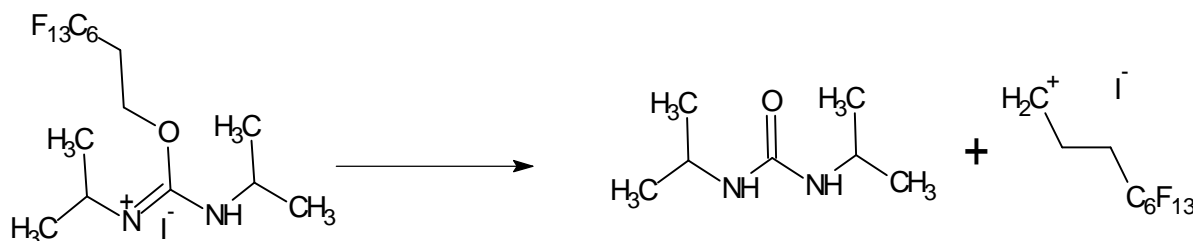


Schéma 9 : Transformation de l'iodhydrate de la O-tridécafluoro octyl-N, N'-diisopropylisourées en N, N'-diisopropylurée et en iodure de tridécafluoro octane.

VIII-RESULTATS

Le tableau suivant regroupe quelques caractéristiques de la O-dodécyl-N,N'-diisopropylisourée et de O-tridécafluoro octyl-N,N'-diisopropylisourée

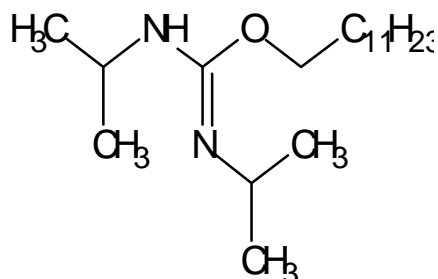
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{c} \text{OR} \\ \text{NH}-\text{CH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
-R	temps (h)	Point d'ébullition (C°)	Rdt (%)	T(C°)
-C ₁₂ H ₂₅	5	/	98 (brut)	50
-(CH ₂) ₂ C ₆ F ₁₃	5	72	90(brut)	25

Tableau 1: Quelques caractéristiques des isourées hydrogénées et fluorées.

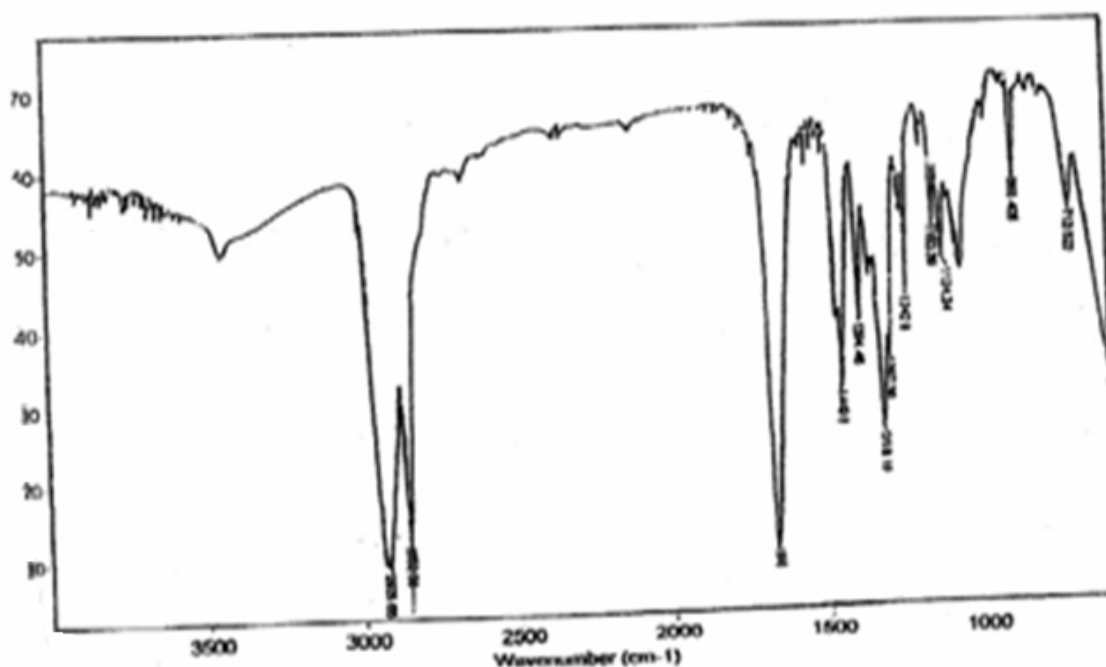
IX- CARACTERISATIONS SPECTRALES

IX- 1. LES ISOUREES HYDROGENEES

Identification de la O- dodécyl- N, N' - diisopropylisourées



a- Spectroscopie Infrarouge

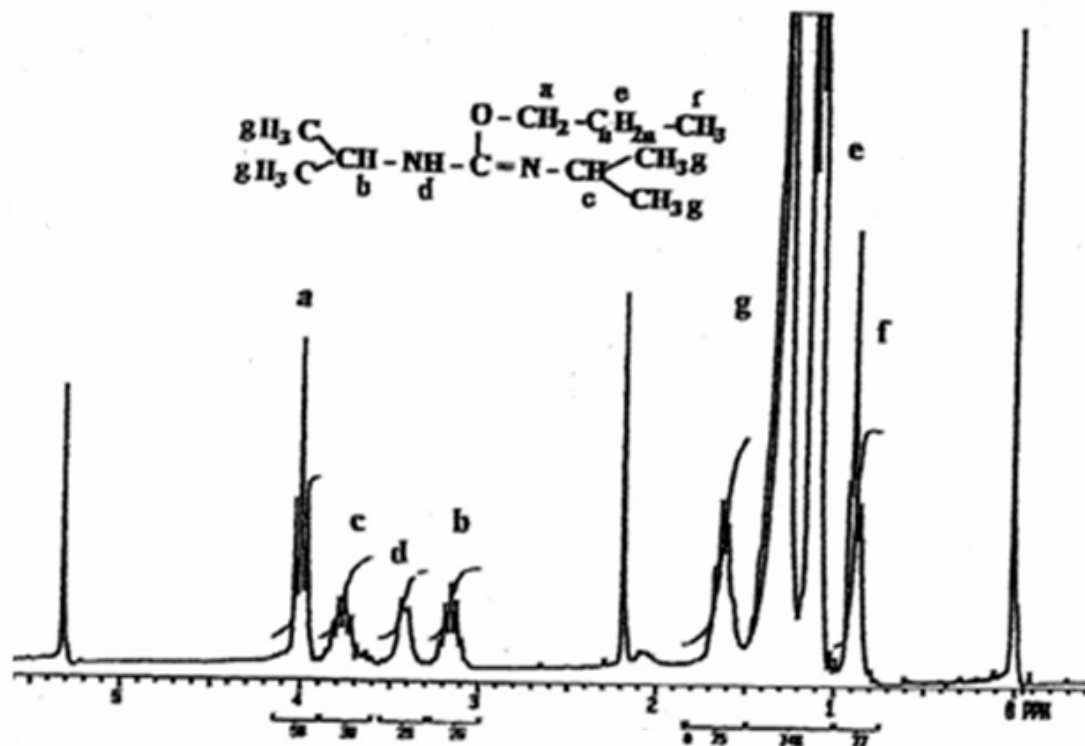


Spectre infrarouge de O-dodécyl-N,N'-diisopropylisourée

Le spectre infrarouge de O-dodécyl-N,N'-diisopropylisourée présente plusieurs bandes caractéristiques ,les bandes principales sont :

- [3000 - 2800] cm⁻¹ vibration due aux élongations C- H.
- 3440 cm⁻¹ vibration faible due à l'élongation N- H.
- 1655 cm⁻¹ vibration forte due aux élongations C- O- C et C= N.
- 1400 cm⁻¹ vibration moyenne due à l'élongation C- N.

b- Résonance Magnétique Nucléaire du proton (CDCl₃)

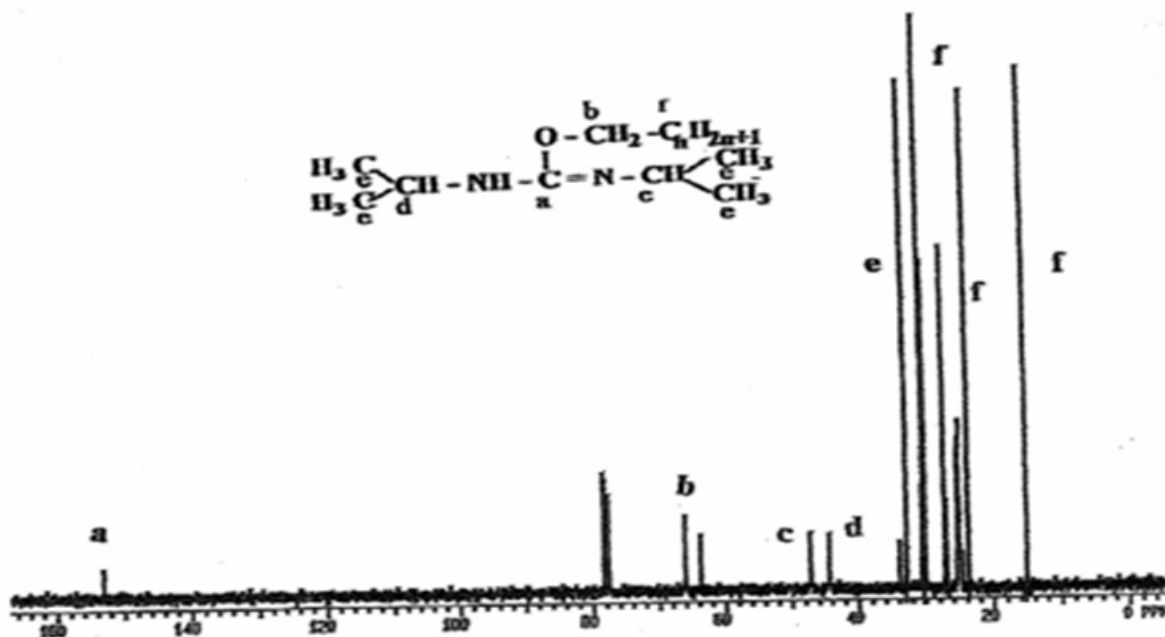
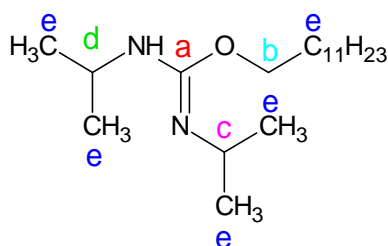


Spectre RMN du proton de la O-dodécyl-N,N'-diisopropylisourée

Le spectres de RMN du proton de O-dodécyl- N,N'-diisopropylisourée a été enregistré dans CDCl₃. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au T.M.S. Le spectre présente six signaux:

- $\delta = 4$ ppm (2 H, t, O-CH₂).
- $\delta = 3.7$ ppm (1 H, septuplet, (CH₃)₂CH-N=).
- $\delta = 3.1$ ppm (1 H, septuplet, (CH₃)₂CH-NH-).
- $\delta = 3.4$ ppm (1 H, massif, -NH-).
- $\delta = 1.26$ ppm (2n H, massif, O-CH₂-C₁₁H₂₃.CH₃).
- $\delta = 1.1$ ppm (12 H, d, 2[(CH₃)₂CH-]).

c- Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 (CDCl₃)



Spectre RMN du carbone de la O-dodécyl-N,N'-diisopropylisourée

Le Spectre RMN du carbone de la O-dodécyl-N,N'-diisopropylisourée est relevé dans (CDCl₃) les déplacements chimiques sont données en ppm par rapport au T.M.S

Il présente cinq types de carbone :

Carbone	a	b	c	d	e
δ (ppm)	153	66.15	47.2	44.43	32.11

Le carbone de type a apparaît à 153 ppm.

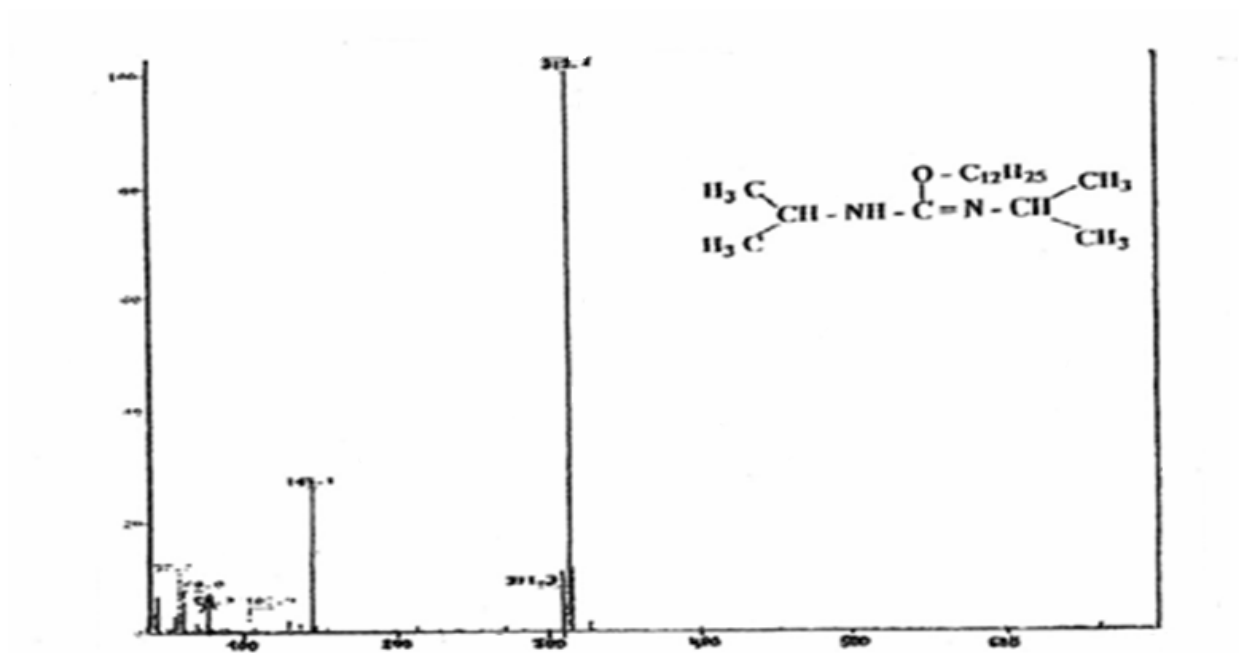
Le carbone de type b apparaît à 66.1 ppm.

Le carbone de type c apparaît à 47.2 ppm.

Le carbone de type d apparaît à 44.43 ppm.

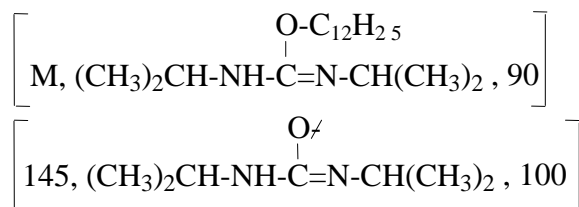
Le carbone de type e apparaît à 32.11 ppm.

c- Spectroscopie de masse



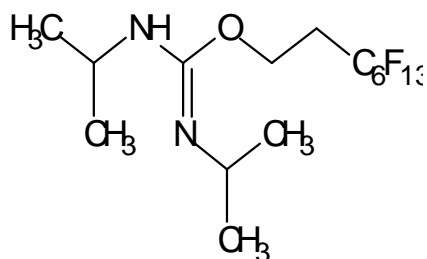
Spectre de masse de la O-dodécyl-N,N'-diisopropylisourée

[Masse ; Formule; Pourcentage]

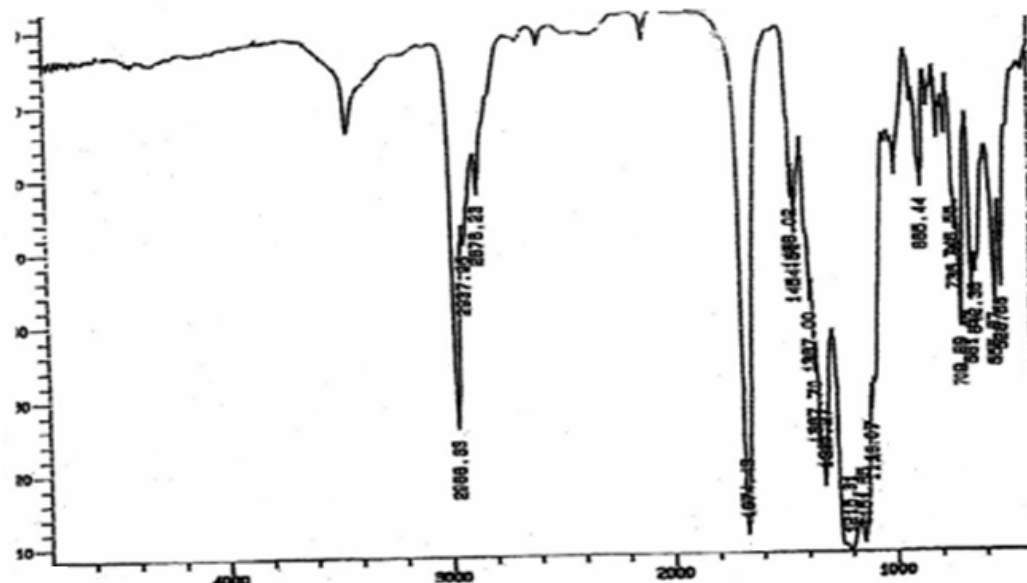


IX- 2. LES ISOUREES FLUOREES

Identification de la O- tridécafluoro octyl-N,N'-diisopropylisourées



a- Spectroscopie Infrarouge



Spectre infrarouge de la O-tridécafluoro octyl-N,N'-diisopropylisourée

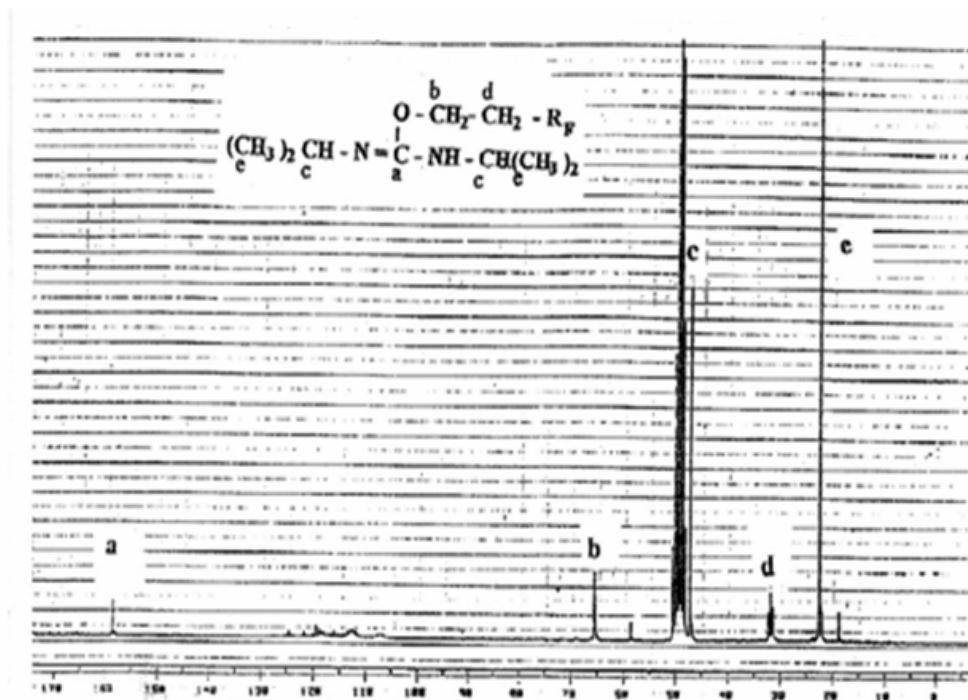
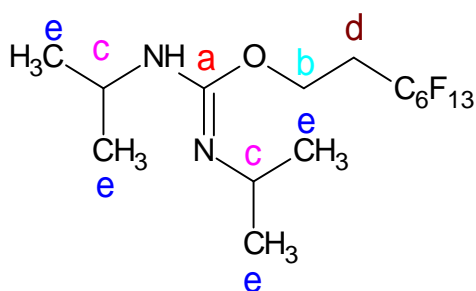
N-H	N-C=N	C-N	C-F	C-O-C
3440 cm ⁻¹	1674 cm ⁻¹	1325 cm ⁻¹	1240 cm ⁻¹	1097-1124-1145-1207 cm ⁻¹

b-Résonance Magnétique Nucléaire du proton

Le spectre de RMN du proton du O-tridécafluoro octyl- N,N'-diisopropylisourées a été enregistré dans CDCl₃. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au T.M.S. Le spectre présente six signaux:

- δ =4.3 ppm (2H, t , -CH₂- CH₂-C₆F₁₃)
- δ =2.4 ppm (2H, t détriplé, CH₂-CH₂-C₆F₁₃).
- δ =1 ppm (12H, d, 2[(H₃C)₂ CH -]).
- δ =3.1 ppm (1H, massif, [CH₃)₂CH-NH-]).
- δ =3.7 ppm (1H, massif , [(CH₃)₂ CH - N =]).
- δ =3.3 ppm (1H, s, -NH -).

c- Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13



Spectre RMN du carbone de la O-tridécafluoro-octyl-N,N'-diisopropylisourée

Le Spectre RMN du carbone de la O-tridécafluoro-octyl-N,N'-diisopropylisourée est relevé dans (CDCl₃) les déplacements chimiques sont données en ppm par rapport au T.M.S

Il présente cinq types de carbone :

a	b	c	d	e
159	65	46.5	31.5	22.5

Le carbone de type a apparaît à 159 ppm.

Le carbone de type b apparaît à 65 ppm.

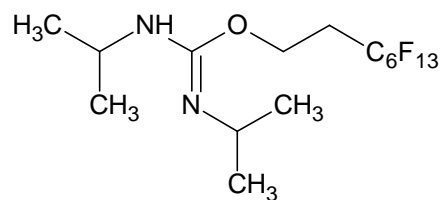
Le carbone de type c apparaît à 46.5 ppm.

Le carbone de type d apparaît à 31.5 ppm.

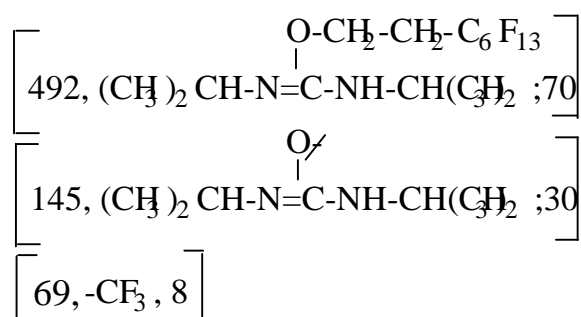
Le carbone de type e apparaît à 22.5 ppm.

d- Spectroscopie de masse

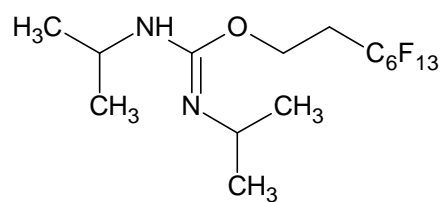
[m/z , Formule , pourcentage]



Spectre de masse de la O-tridécafluorooctyl-N,N'-diisopropylisourée



e- Analyse élémentaire



%C(Cal./Trouv.)	%H(Cal./Trouv.)	%N(Cal./Trouv.)
36.73 / 36.826	3.87 / 3.929	5.71 / 5.633

X-CONCLUSION

Une méthode de préparation de O-dodécyl-N,N'-diisopropylisourée et de O-tridécafluoro octyl-N,N'-diisopropylisourée a été élaborée. Le rendement de ces synthèses est très satisfaisant. La structure de chaque molécule a été confirmée par les méthodes spectroscopiques usuelles utilisées en chimie organique.

L'action de l'acide chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique sur ces isourées hydrogénées et perfluorées permet l'obtention de produits à propriétés tensioactives. Ceux sont des composés tensioactifs du type cationique originaux qui ont été synthétisés pour la première fois dans notre laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Badache L.; Thèse Doctorat d'état ; **1998**
- [2] Witanowski M., Stefniak K., Szymanski S., Webb G. A.; Tetrahedron; 32; 2127; **1976**
- [3] Mathias L.J.; Synthesis; 1979; 561; **1979**
- [4] Kee R. H Mc.; Am.Chem. J.; 26; 209; **1901**
- [5] Vowinkel E.; Chem.Ber; 16; 100; **1967**
- [6] Swisher R.D. ;<< Surfactant Biodegradation-Surfactant Science Series>>; Volume 3; Dekker M; New York; **1970**
- [7] Khorana H.G., Can. J. Chem.; 32; 227; 261; **1954**
- [8] Vowinkel E.; Chem.Ber; 1479; 99; **1966**
- [9] Vowinkel E.; J.Chem.Ber; 1353-9; 107; **1974**
- [10] Vowinkel E.; Synthesis; 430; **1974**
- [11] Vowinkel E., Wolf C.; Chem.Ber. ; 496; 107; **1974**
- [12] Markin R.T., Canellakis E.S.; Tetrahedron Lett; 657; **1969**
- [13] Musich J .A., Rapoport H.; J.Org.Chem; 139; 42;**1977**
- [14] Badache L.; these de Magister; U.S.T.H.B; **1988**
- [15] Mathias L. J., Synthesis, 561, **1979**
- [16] Colling Wood. S.P Davies A. P. and Golding. B. T.; Tetrahedron Lett; 4445; 28; **1987**
- [17] a) Corisgnani S., White P. D and Linclau.; Org. Lett; 1035; 4; **2002**
b) Corisgnani S., White P. D and Linclau., Org. Lett; 2961; 4; **2002**
- [18] Crosingnani S., White P D., Steinauer R and Linclau B.; Org. Lett; 853-856; (5); 6; **2003**
- [19] Kee R. H Mc.; Am.Chem. J.; 26; 209; **1901**
- [20] Kuhn R., Rueluis H.W.; Chem. Ber.; 84; 420; **1950**
- [21] Lengfield F., Stieglitz J.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. ; 27; 9;29; **1894**
- [22] Stieglitz J.; Ber. Dtsch. Chem. Ges.; 84; 420; **1950**
- [23] Dains F.B., J. Am. Chem. Soc.; 21; 136; **1899**
- [24] Schmidt E., Moosmüller F.; Liebigs; Ann. Chem.; 597; 235; **1965**
- [25] Vowinkel E., Bluethe. ; J. chem. Ber. ;107; 1353- 4; **1974**
- [26] Schaffer X.; 5000 Koln Deutsches Patent Offenlegangs Schrift DE; 29;41;253; A; **1979**

Chapitre III

Etudes des propriétés physico-chimiques de surface

I- INTRODUCTION

L'utilisation d'un tensioactif dans un domaine bien défini nécessite la connaissance de certaines propriétés telles que:

- la tension superficielle
- le point trouble
- le point de kraft
- et le HLB (Balance Hydrophile Lipophile)

Ce chapitre fera l'étude des propriétés physico-chimiques des tensioactifs synthétisés donc nous le débuterons par un bref rappel sur ces propriétés à savoir l'adsorption aux interfaces et la température [1, 2,3].

II-TENSION SUPERFICIELLE

Les agents de surface sont des composés qui se dissolvent dans un liquide, ou ils sont préférentiellement absorbés à l'interface ou à la surface, un ensemble de propriétés physico-chimiques en découle. On peut citer la tension superficielle et le **HLB** (Balance Hydrophile Lipophile).

La surface de contact ou interface entre deux phases non miscibles par exemple eau/ huile et eau / air est le siège d'une forme particulière de l'énergie, appelée énergie superficielle qui résulte de l'attraction moléculaire. Tout point de cette surface est soumis à une certaine force que l'on nomme, dans le cas d'une interface liquide – gaz «tension superficielle » et dans le cas d'une interface liquide – liquide «tension interfaciale».

Lorsque l'on considère une goutte d'un liquide, la surface est une proie à une énergie libre dite tension superficielle. Cette énergie a pour effet principale de réduire la surface au minimum, ce qui amène la goutte à avoir un volume sphérique.

II-a- Définition de la tension superficielle

La tension superficielle notée γ est définie comme étant le travail à fournir pour augmenter d'une unité d'air, la surface d'un liquide, de façon isotherme et réversible.

La tension superficielle est une propriété caractéristique des interfaces liquide– gaz, que les agents tensioactifs ont l'aptitude de l'abaisser, elle s'exprime en *joules/ m²*[4].

$$\gamma = \delta G / \delta A$$

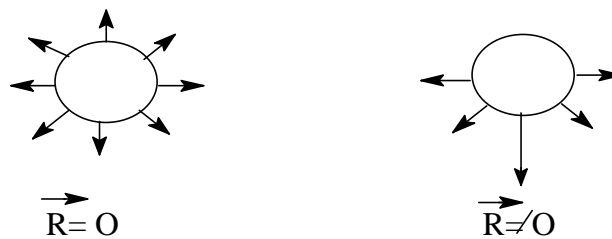
δG : Energie nécessaire pour former une surface

δA : Etant l'air de l'interface en *joules / m²*

Cependant il est recommandé de l'exprimer en *dynes/cm* ou *mN/m* (milli Newton/ mètre). La tension superficielle dépend de la température [5].

II-b- Principe de la tension superficielle

Le principe de la mesure consiste à équilibrer à l'aide d'une balance électromagnétique les forces de tension superficielle mise en jeu. Les molécules d'un liquide sont proches et interagissent entre elles par des forces de cohésion, les molécules à l'intérieur du liquide sont liées de manière uniforme aux autres molécules du liquide, la résultante des forces de chaque molécule est nulle, par contre les molécules en surface sont soumises à un champ de force beaucoup moins équilibré; ceci est dû à la densité moléculaire de la phase gazeuse, la résultante des forces (R) de ces dernières agit de façon à déplacer la molécule vers l'intérieur [6].



Physiquement, cette résultante oblige la surface à prendre la forme la plus petite possible, il existe une surface limite qui correspondra à un état d'équilibre, c'est-à-dire que le nombre de molécules qui pénètrent à l'intérieur est égale au nombre de molécule qui viennent occuper la place de ces dernières. Donc la surface d'un liquide est un siège de tension. La grandeur qui caractérise la tension superficielle d'un liquide est l'énergie à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité; cette grandeur est appelée tension superficielle.

II-c- Méthode de mesure de la tension superficielle

La méthode adoptée pour la mesure des tensions superficielles des agents de surface dérive de la méthode du *compte du Nouy* [1]. Elle consiste à mesurer la force qu'il faut exercer sur la surface du liquide pour l'étirer d'une unité d'aire.

Les différents éléments utilisés pour la mesure sont la lame, l'étrier ou l'anneau (*Schéma1*).

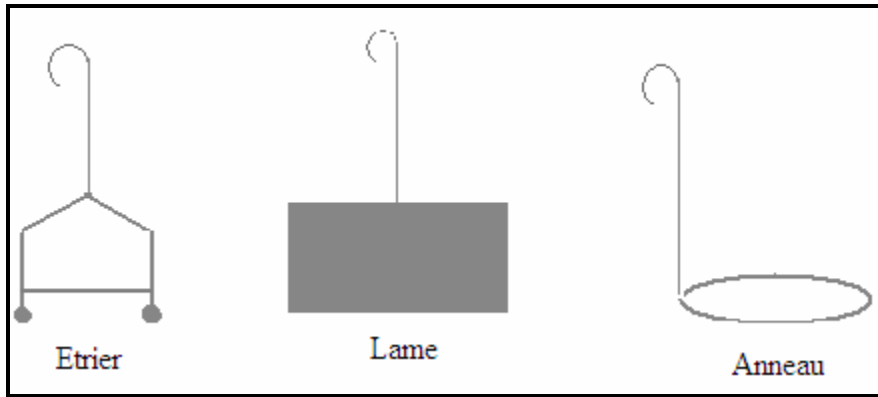


Schéma 1: Différents instruments de mesure

- Méthode de la lame [6]

On mesure la force F exercée à l'aide d'une balance électromagnétique.

Le schéma 2 suivant représente la méthode de la lame.

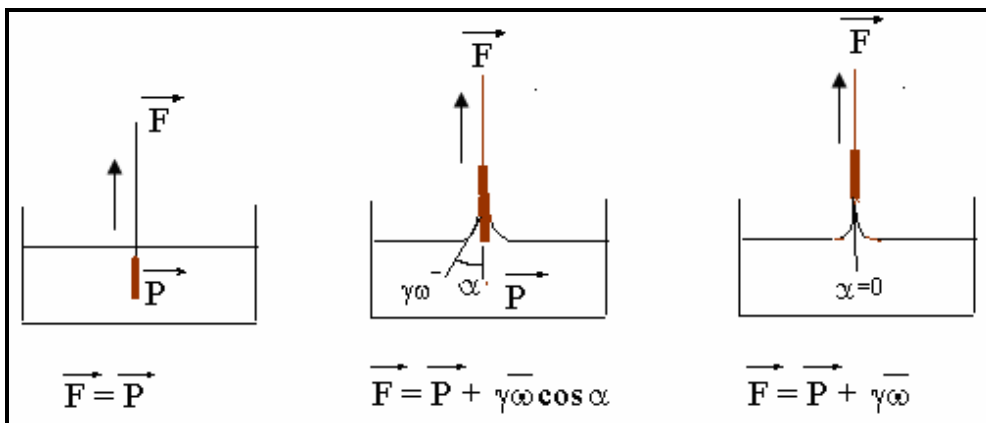


Schéma 2: Méthode par arrachement de la lame

F : force mesurée par la balance

P : poids de la lame

ω : périmètre de la lame

γ : tension superficielle

$$\vec{F} = \vec{P} + \gamma \omega \cos \alpha$$

On utilise une balance de zéro, autrement dit, on règle la balance à $P=0$, d'où $F = \gamma \omega \cos \alpha$.

Une condition nécessaire de manipulation est que, la lame soit parfaitement mouillable par le liquide à étudier, d'où $\cos\alpha=1$.

Comme ω est connu, l'appareil est gradué directement en mN/m ou dynes/cm.

$$\vec{F} = \gamma \bar{\omega} \longrightarrow \boxed{\gamma = \frac{\vec{F}}{\bar{\omega}}}$$

Réellement, la lame a un poids, donc elle subit une poussée d'**ARCHIMEDE** qui fausse la mesure de la tension. Il faudrait effectuer la mesure de la force F lorsque le bord inférieur de la lame est aligné avec le plan horizontal de la surface liquide; à ce niveau la poussée d'**ARCHIMEDE** est nulle.

-Méthode à l'étrier [6]

Proctor Hall a imaginé un étrier.

Le schéma 3 suivant représente la méthode de l'étrier.

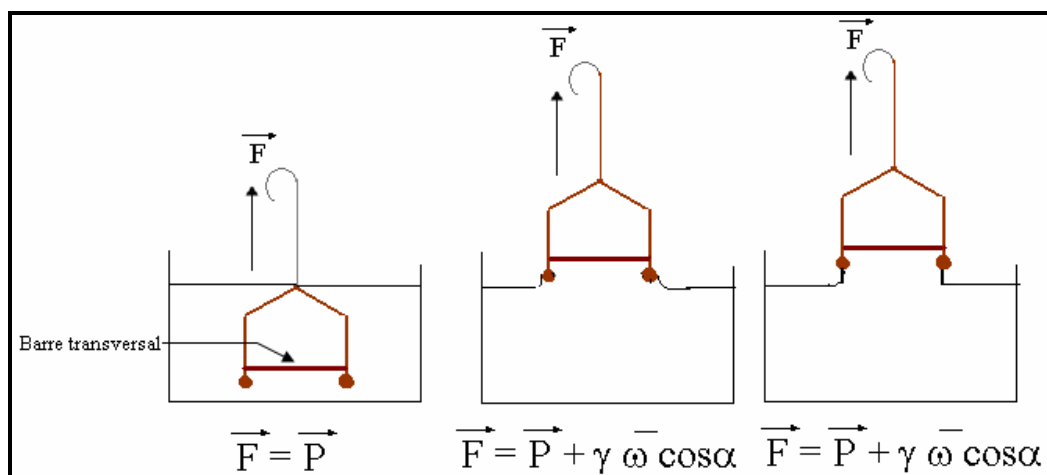


Schéma 3: Méthode de l'étrier

L'étrier est immergé dans le liquide. L'arrivée de celui-ci en surface est schématisée comme suit:



La barre transversale vue de profil

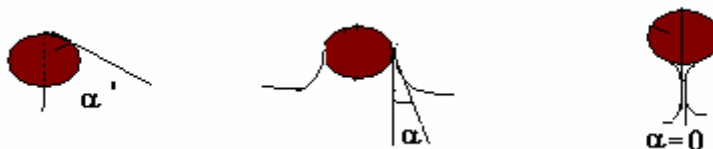


Schéma 4: Méthode par arrachement de l'étrier (vue de profil)

$\alpha = 0$ correspondra à la valeur réelle de la tension.

Les mêmes résultats sont obtenus en enfonçant l'étrier dans le liquide.

L'avantage de l'utilisation de l'étrier s'applique pour les liquides qui mouillent mal la lame.

III- TEMPERATURE

La tension superficielle est fonction de la température, diminue lorsque la température augmente. Pour cette raison on doit toujours indiquer la valeur de la température à laquelle les mesures sont effectuées [4].

En général la concentration micellaire critique (C.M.C) diminue avec la température jusqu'à atteindre un seuil minimum. Au-delà de cette température critique appelée point de Krafft, la CMC augmente [7].

III- 1. Notion de point de Krafft (température critique de micellisation)

Krafft a montré que la solubilité d'un agent tensioactif ionique augmente rapidement au-delà d'une température déterminée. Il semble qu'une certaine énergie thermique soit nécessaire à la destruction du cristal et à la formation des micelles. Au dessous du point de Krafft, la solubilité est très faible, elle est due aux monomères; au-delà du point de Krafft, la solubilité augmente rapidement, le cristal est détruit et le tensioactif se dissout essentiellement sous forme de micelles très solubles.

La position du point de Krafft est très sensible à la structure de la molécule de tensioactif (la partie lipophile et la partie hydrophile également). Le dodécyl sulfate de sodium (SDS) a un point de Krafft de 16°C°, alors que le dodécanoate de sodium a un point de Krafft de 36 C° [8].

Nombre d'atome de carbone	10	12	14	16	18
Point de Krafft (C°)	8	16	30	45	56

Tableau 1: Point de Krafft pour la série homologue d'alkyl sulfate de sodium

III-2. Détermination du point de Kraft notée (K) [8]

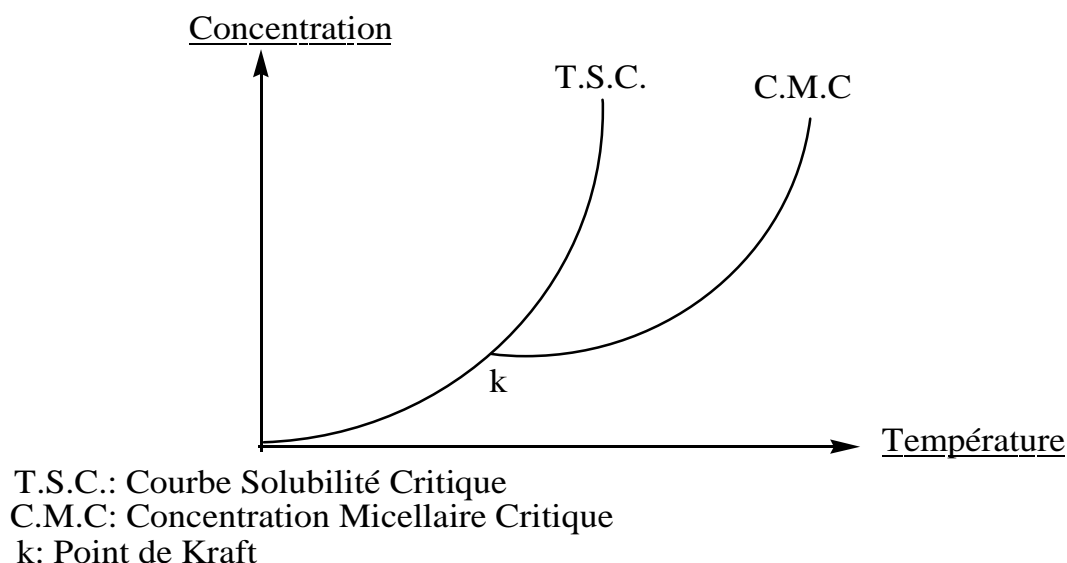


Schéma 5: Détermination du point de Kraft

IV- BALANCE HYDROPHILE- LIPOPHILE NOTEE «HLB»

L'importance relative du ou des groupements polaires et de la partie apolaire, conditionne les affinités respectives de la molécule pour l'eau et pour les solvants organiques peu polaires. Elle représente le rapport *hydrophile- lipophile* du composé. Cette définition ne concerne que les produits émulsionnants. A l'heure actuelle, la classification qui permet de guider le mieux le choix de l'utilisateur et d'éviter ainsi de nombreux essais préliminaires, est celle qui tient compte de la *Balance Hydrophile- Lipophile*. Cette notion proposée par *Griffin* en 1949 [1], est désignée par le sigle **HLB** et correspond à l'expression anglo-saxonne *Hydrophile- Lipophile Balance*. Elle a permis ultérieurement, de développer la notion **HLB critique** qui est une caractéristique des phases huileuses et qui peut être utile dans la formulation des émulsions.

La valeur du HLB est d'autant plus élevée que le surfactant est plus hydrophile, cependant une formule a été proposée pour déterminer le HLB par GRIFFIN [1] .

$$\mathbf{HLB= 20H/H+L}$$

H : masse moléculaire de la partie hydrophile.

L : masse moléculaire de la partie lipophile.

La connaissance de HLB d'un tensioactif permet de déterminer ses applications éventuelles.

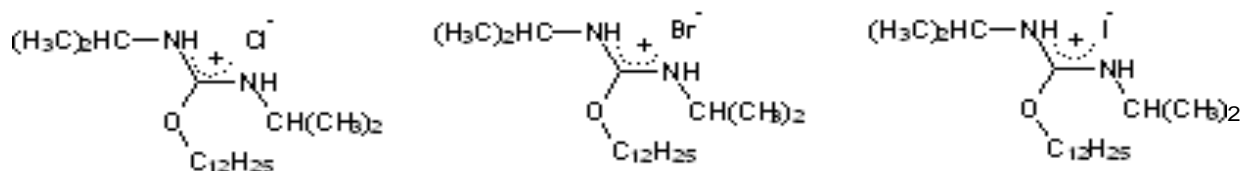
<i>Application</i>	<i>HLB min</i>	<i>HLB max</i>
<i>Anti-moussant</i>	1.5	3
<i>Emulsifiant (E/H)</i>	4	7
<i>Mouillant</i>	7	9
<i>Emulsifiant (H/E)</i>	8	16
<i>Détergent</i>	13	17
<i>Solubilisant</i>	16	20

Tableau 2 : Application des tensioactifs en fonction du HLB

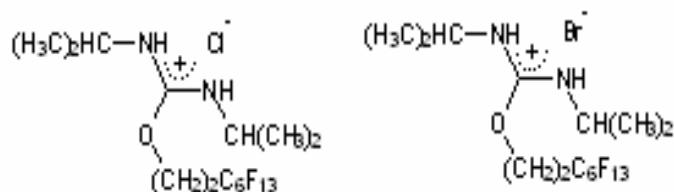
V - DETERMINATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE ET LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE

Dans le but de déterminer les propriétés de surface (la tension superficielle et la concentration micellaire critique) des composés synthétisés (schéma 6 et 7) en solution aqueuses, nous avons utilisé deux méthodes, la tensiomètre et la conductimètre .

Une étude de l'effet de la nature du contre- ion (chlorure, bromure et iodure) sur les propriétés de surface est faite et cela à différentes températures (30 C°, 25 C°, 20 C°et15 C°)

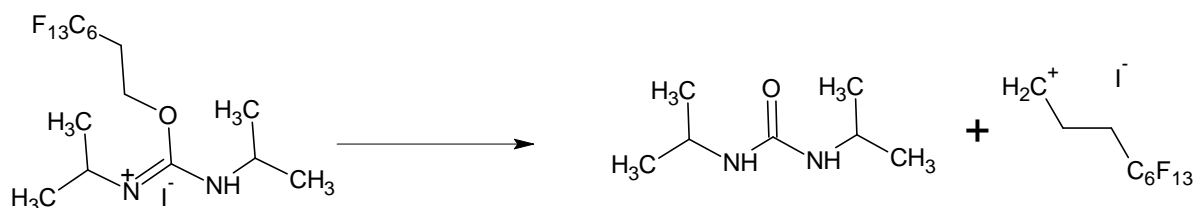


Shéma6: Chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate de la O-dodécyl-N,N'-diisopropylisourée



Shéma7: Chlorhydrate, bromhydrate de La O-tridécafluoro octyl-N, N'- diisopropylisourée

Notons que l'iodhydrate de la O-tridécafluorooctyl-N, N'-diisopropylisourées est très instable, et insoluble dans l'eau. Il se transforme en N, N'-diisopropylurée et en iodure de tridécafluorooctane (réaction1).



Réaction 1: Transformation de l'iodhydrate de la O-tridécafluoro octyl-N, N'-diisopropylisourées en N, N'-diisopropylurée et en iodure de tridécafluoro octane

V-1. PAR TENSIONMETRE

a- Manipulation

L'appareil utilisé est un tensiomètre (TD 2000 PROLABO) muni d'un étrier. On prépare pour chaque tensioactif une série de solutions aqueuses à différentes concentration variant entre $4 \cdot 10^{-1}$ moles/l et 10^{-9} moles/l. Pour cela une solution mère a été préparée et des dilutions ont été effectuées par ajout d'eau distillée. Pour réaliser la mesure, on plonge l'étrier en platine dans la solution préparée, on attend que l'équilibre soit atteint, puis on procède à la mesure en élevant lentement l'étrier. On remarque la formation d'un film sur la barre de l'étrier. Le tensiomètre affiche des valeurs, et la tension superficielle est la valeur maximale obtenue juste à la rupture du film. Après chaque mesure, l'étrier est lavé avec une solution de bichromate de potassium, rincé à l'eau du robinet puis on le fait passer sur une flamme de bec benzène. La dernière étape est le rinçage avec de l'eau distillée. L'étrier est séché dans une étuve ou de préférence dans un four.

b-Résultats

Les résultats sont représentés sous forme de courbe isotherme, la tension superficielle (γ) en fonction du logarithme des concentrations de chaque produit synthétisés (figures 1-20).

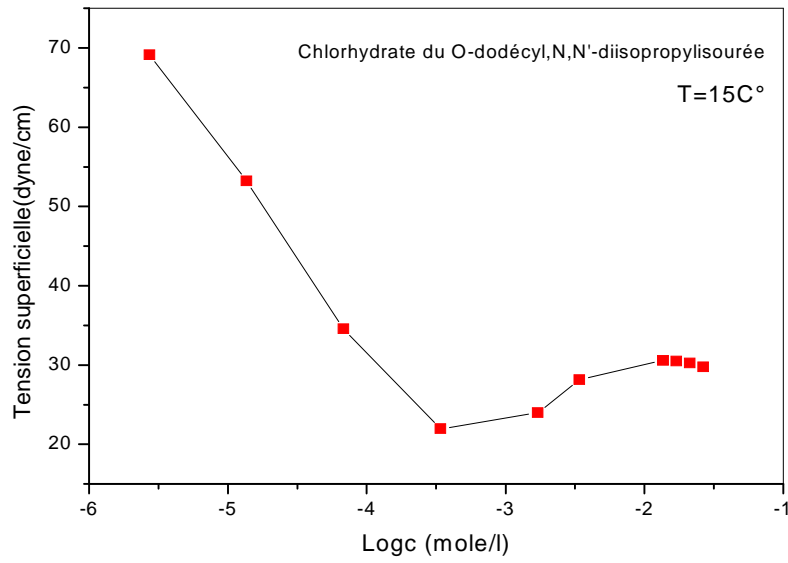


Figure 1: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 15C° du chlorhydrate du O-dodécyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

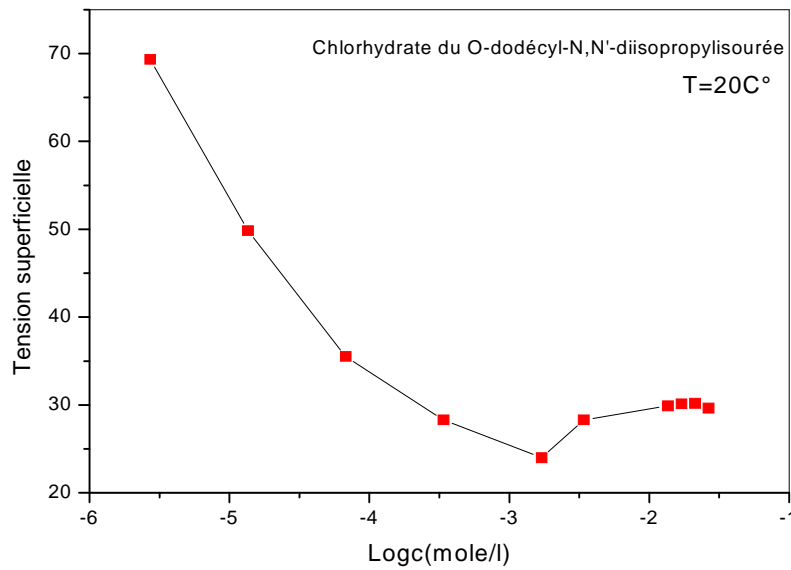


Figure 2: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 20C° du chlorhydrate du O-dodécyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

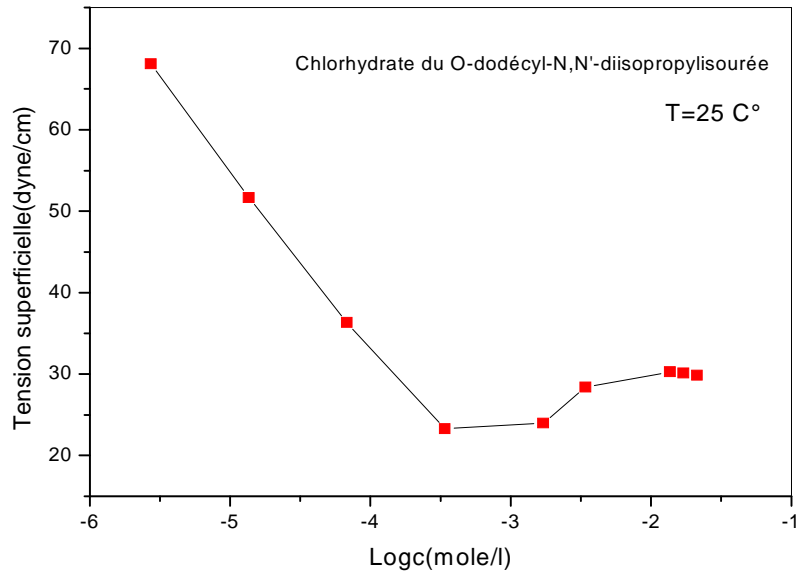


Figure 3: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 25C° du chlorhydrate du O-dodécyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

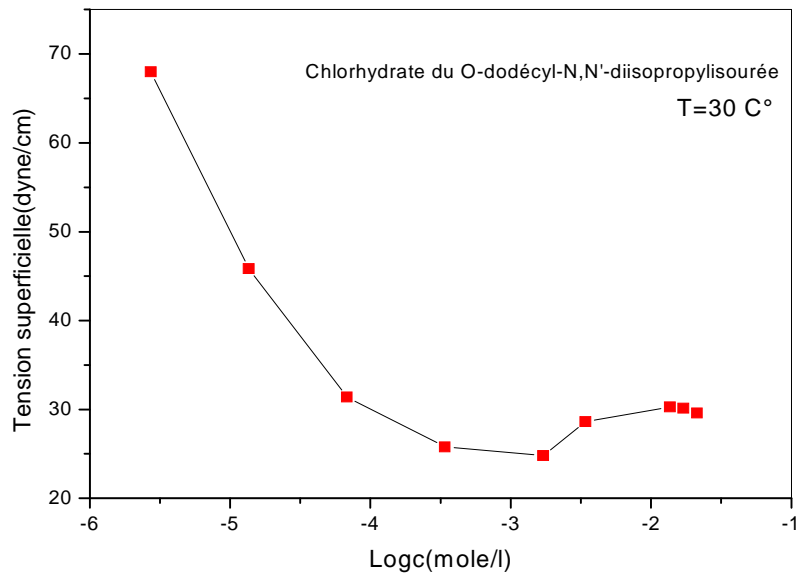


Figure 4: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 30C° du chlorhydrate du O-dodécyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

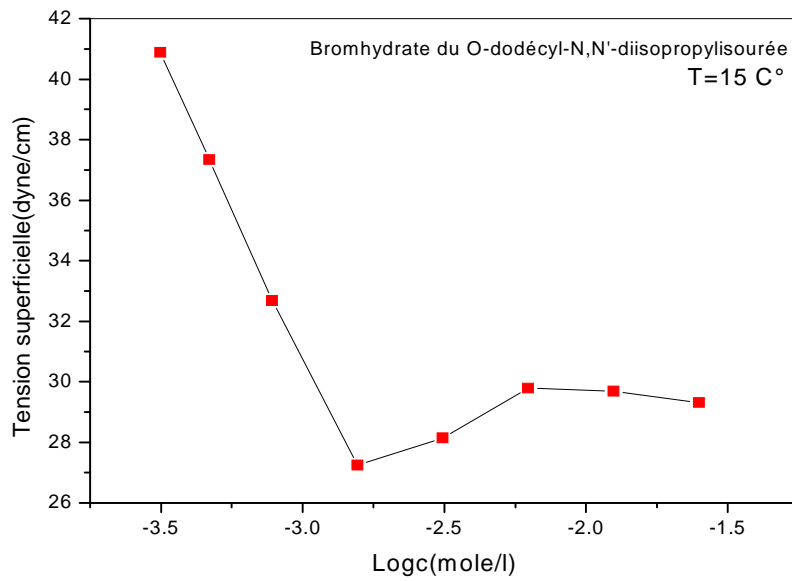


Figure 5: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 15C° du bromhydrate du O-dodécyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

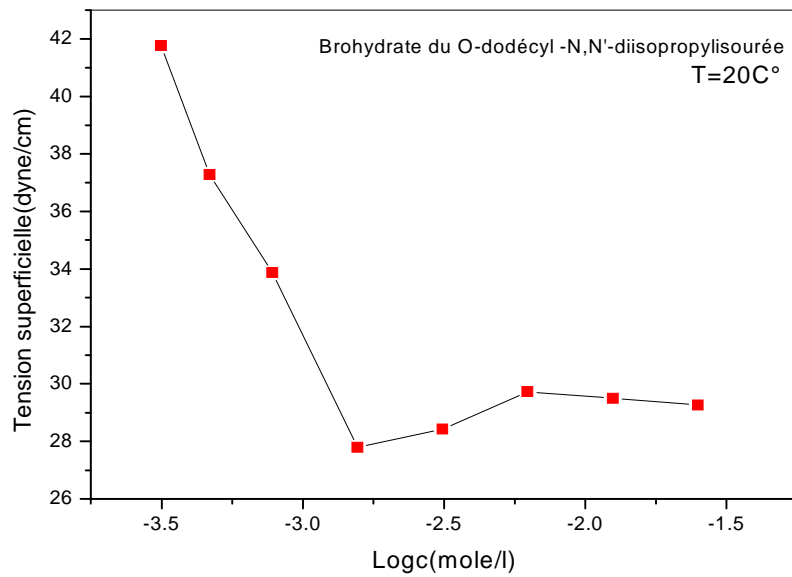


Figure 6: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 20C° du bromhydrate du O-dodécyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

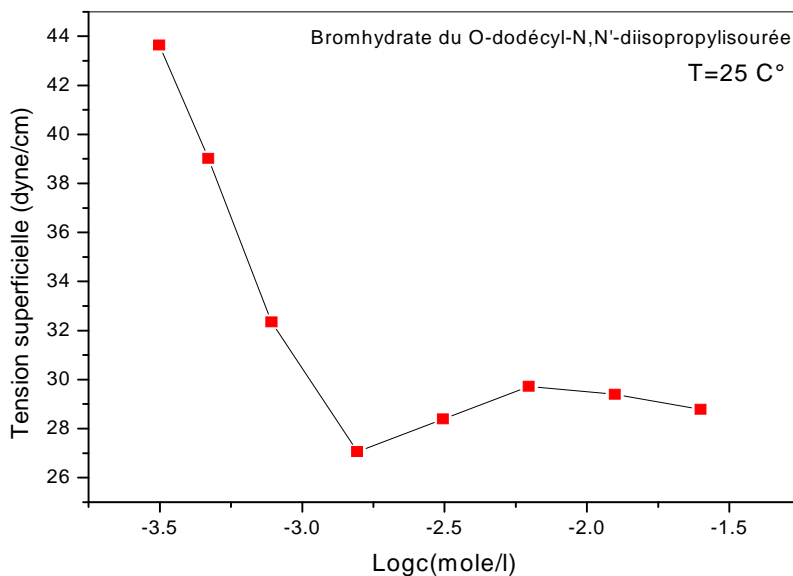


Figure 7: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 25C° du bromhydrate du O-dodécyl-N, N' -diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

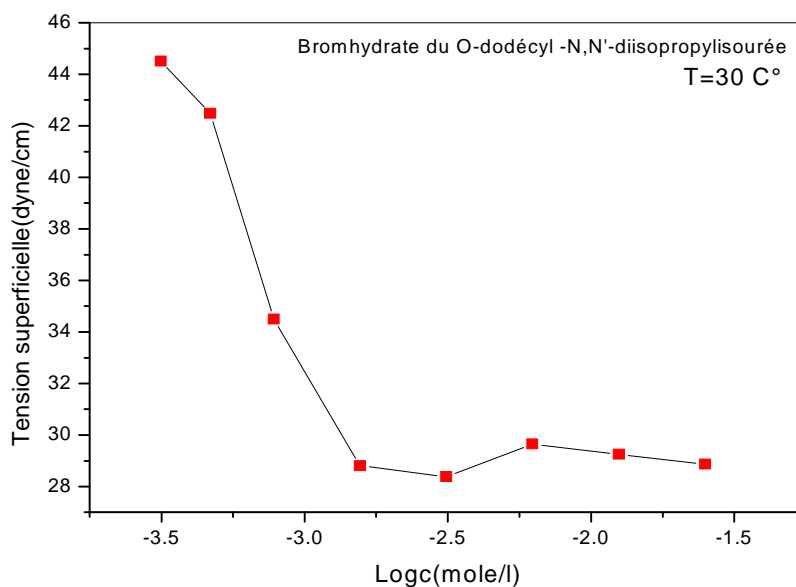


Figure 8: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 30C° du bromhydrate du O-dodécyl-N, N' -diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

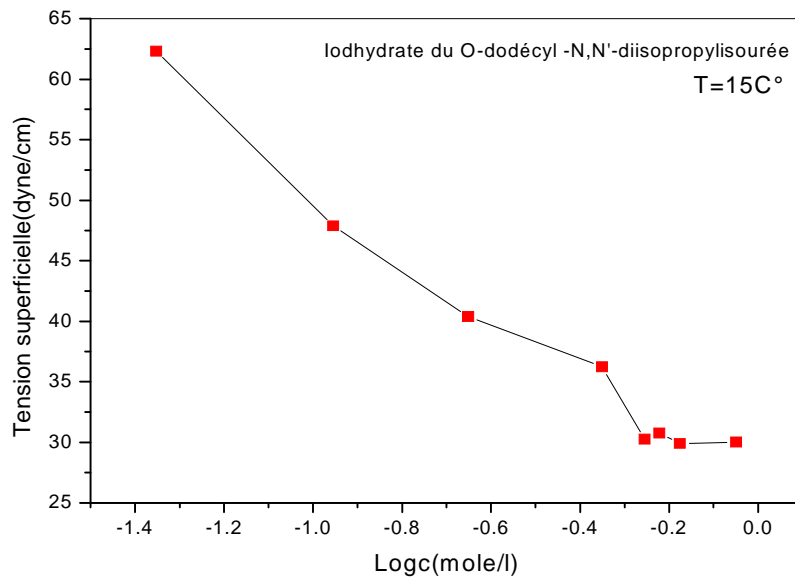


Figure 9: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 15°C du iodhydrate du O-dodécyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

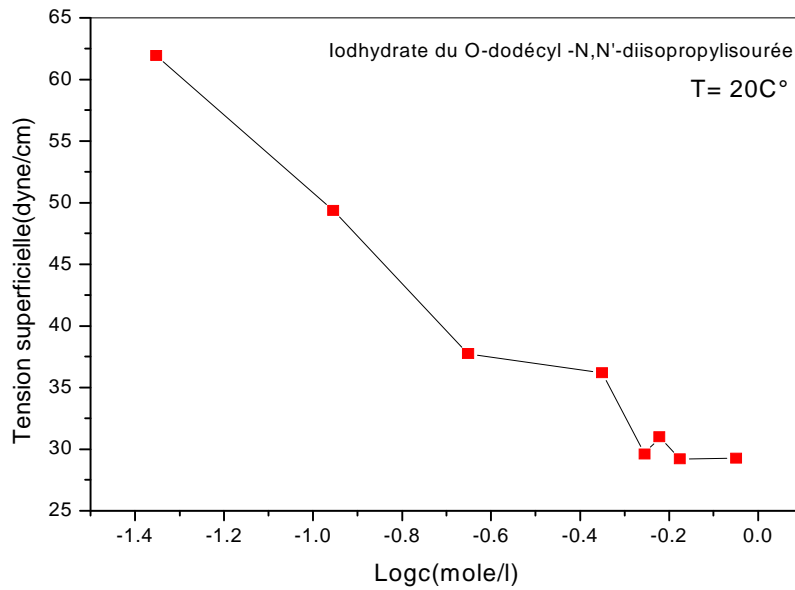


Figure 10: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 20°C du iodhydrate du O-dodécyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

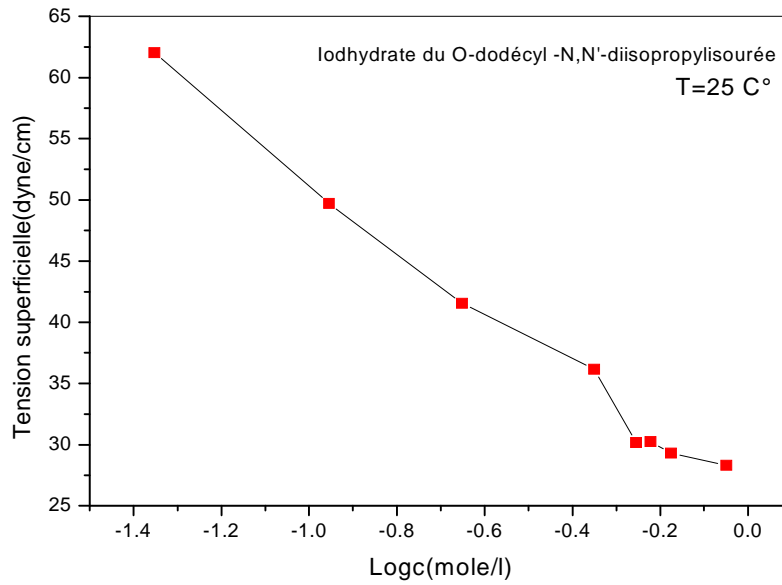


Figure 11: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 25C° du iodhydrate du O-dodécyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

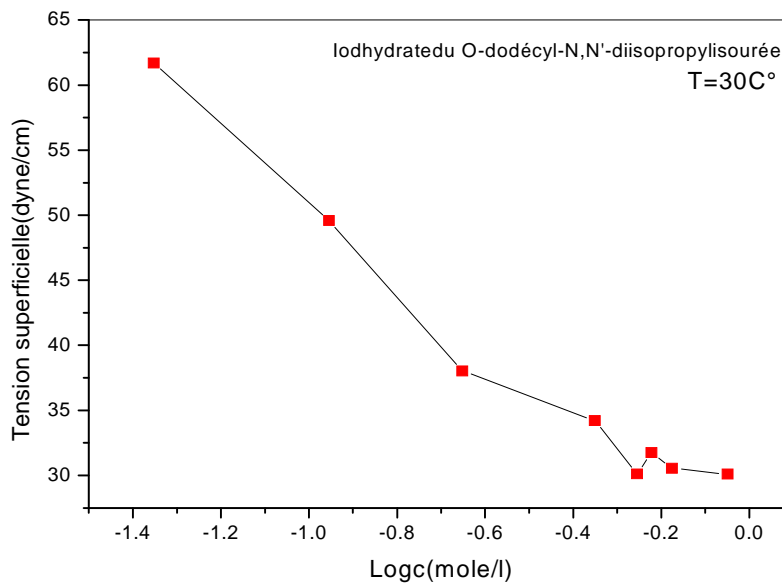


Figure 12: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 35C° du iodhydrate du O-dodécyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

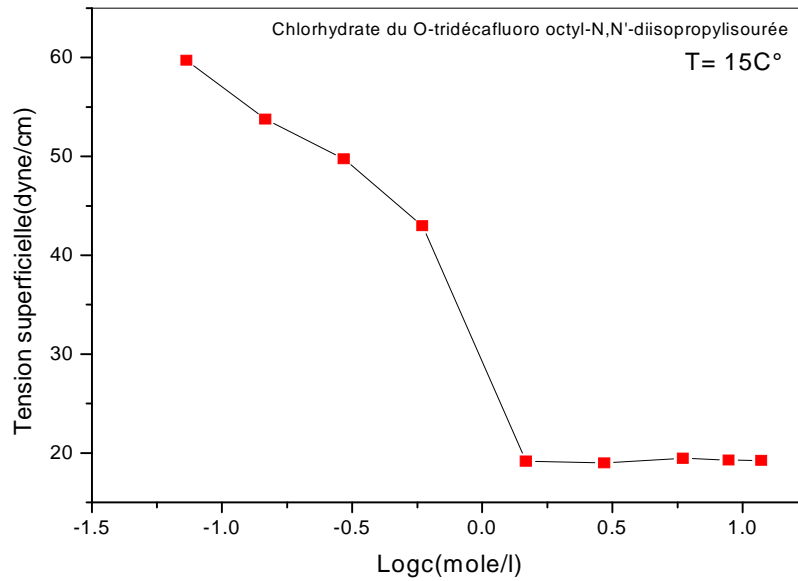


Figure 13: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 15°C du chlorhydrate du O-tridécafluoro octyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

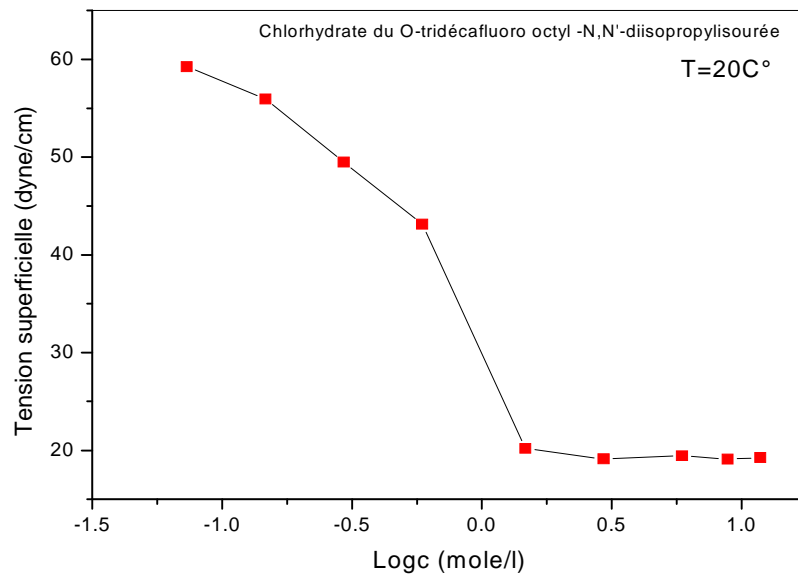


Figure 14: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 20°C du chlorhydrate du O-tridécafluoro octyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

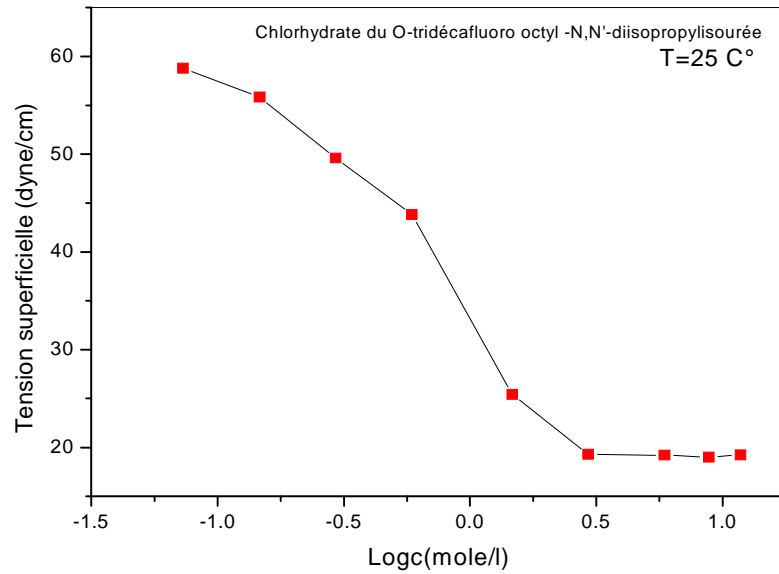


Figure 15: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 25°C du chlorhydrate du O-tridécafluoro octyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

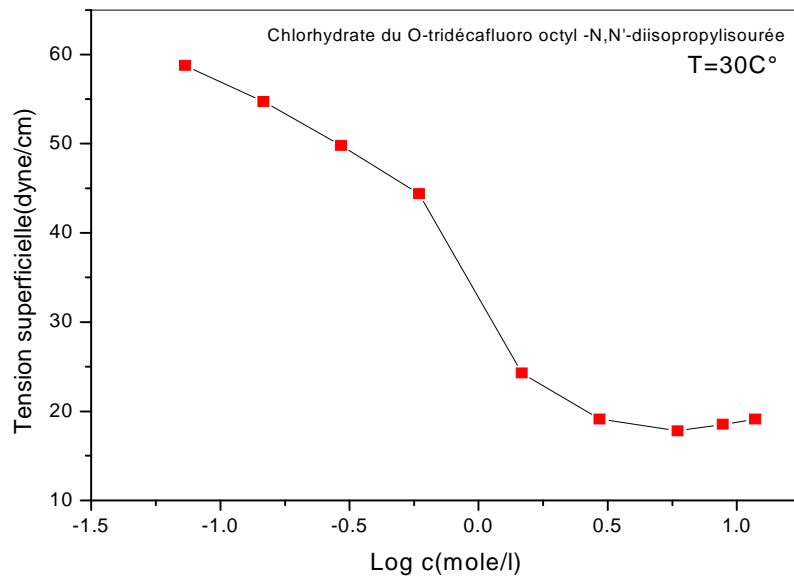


Figure 16: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 30°C du chlorhydrate du O-tridécafluoro octyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

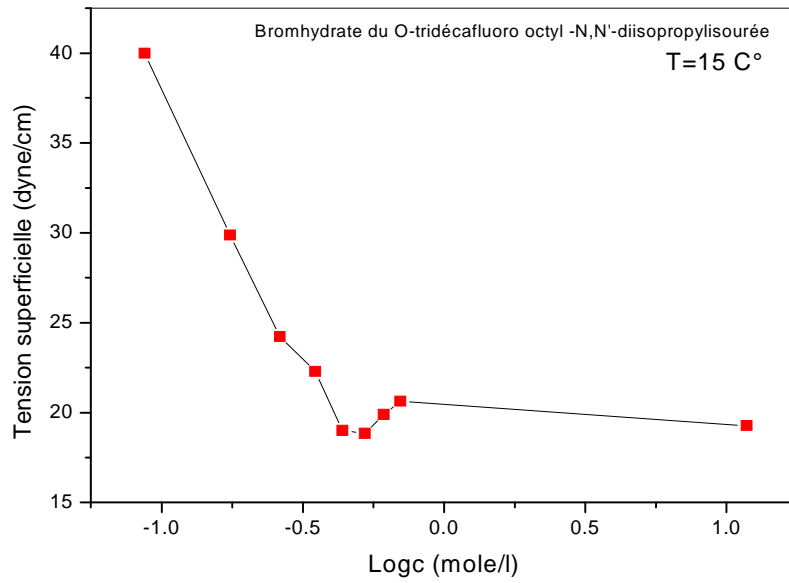


Figure 17: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 15°C du bromhydrate du O-tridécafluoro octyl -N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

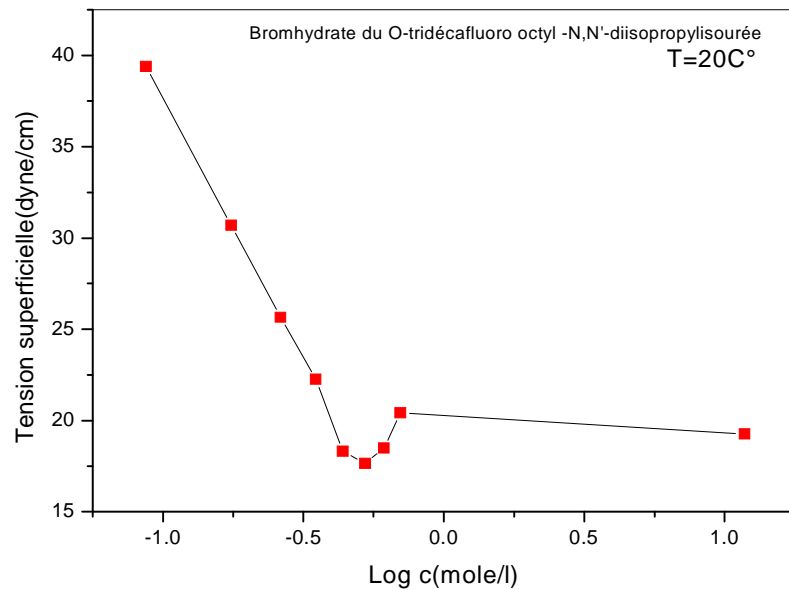


Figure 18: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 20°C du bromhydrate du O-tridécafluoro octyl -N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

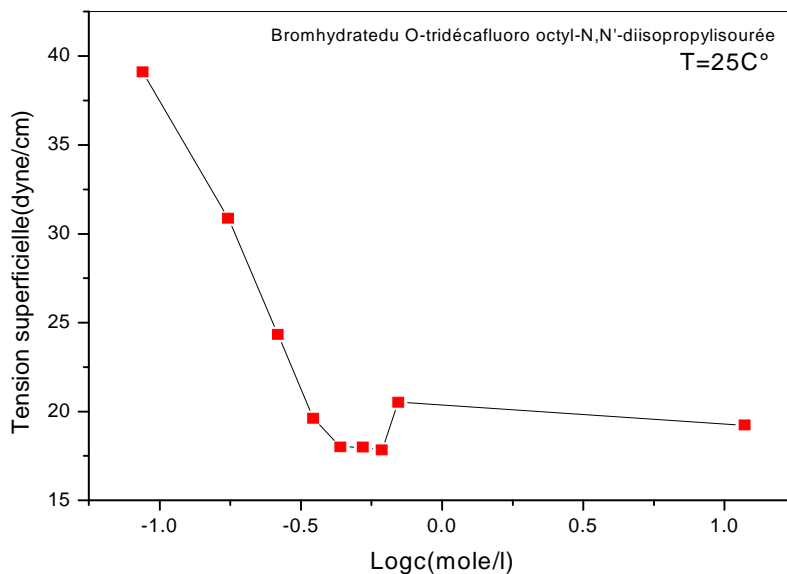


Figure 19: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 25°C du bromhydrate du O-tridécafluoro octyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

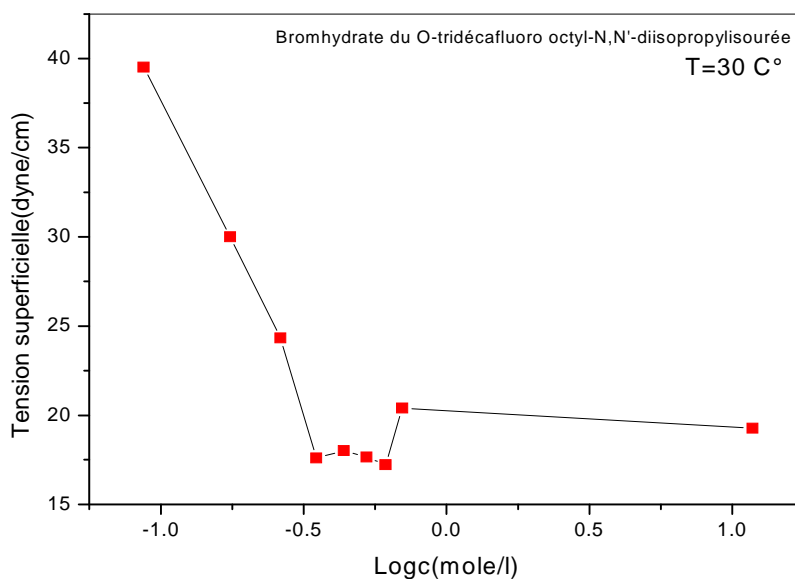


Figure 20: Variation de la tension superficielle (dynes/cm) à 30°C du bromhydrate du O-tridécafluoro octyl-N, N' –diisopropylisourée en fonction du logarithme des concentrations (mmoles/l)

Les valeurs de la concentration micellaire critique sont obtenues à partir des points d'inflexions sur les graphes tension superficielle en fonction du logarithme des concentrations. Les tableaux 3 et 4 suivants regroupent les valeurs de la concentration micellaire critique (C.M.C). Obtenues pour les tensioactifs hydrogénés et fluorés synthétisés.

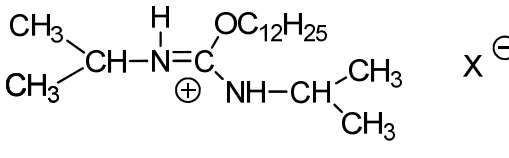
	T(C°)	X	CMC (mmoles/l)	γ (dynes/cm)
	15	Cl	5.5	32.51
	20		1.2	32.03
	25		1.06	30.53
	30		1.04	30.69
	15	Br	2.9	30.05
	20		1.3	29.87
	25		1.2	29.51
	30		1.4	29.49
	15	I	0.219	39.21
	20		0.212	38.36
	25		0.437	35.96
	30		0.235	35.59

Tableau 3: Valeurs des concentrations micellaires critiques et des tensions superficielles des tensioactifs hydrogénés synthétisés

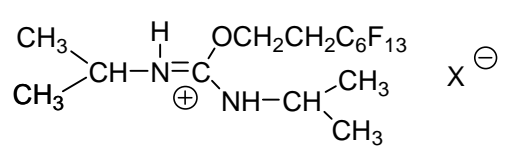
	T(C°)	X	CMC (mmoles/l)	γ (dynes/cm)
	15	Cl	1.364	19.13
	20		1.325	19.71
	25		1.421	19.25
	30		1.715	17.90
	15	Br	0.258	16.16
	20		0.228	18.23
	25		0.211	20.66
	30		0.204	21.01

Tableau 4: Valeurs des concentrations micellaires critiques et des tensions superficielles des tensioactifs fluorés synthétisés

V-2- - PAR CONDUCTIMETRE

Cette méthode permet de suivre facilement la variation de la conductivité en fonction de la nature de la solution, et met ainsi en évidence l'apparition d'agrégats de tensioactif, dans ce cas, la variation de la conductance correspondra à la modification de l'intensité de la force de déplacement, cette dernière devient plus faible dans le cas d'agrégats ou de micelles, ceci pour deux raisons:

l'entité formée devient lourde et le rayon correspondant est plus grand.

la charge électrique portée par la micelle devient faible à cause de l'instauration d'une couche de contre-ions stable qui entoure la micelle.

Cette méthode nous a permis de suivre la variation de la conductivité des solutions aqueuses des produits synthétisés, on constate un changement de l'allure de la courbe au-dessus et en dessous de ce domaine, si on extrapole les deux courbes, leur point d'interaction donne les valeurs de la tension superficielle et de la concentration micellaire critique.

a-Résultats

Les figures (21-25) représentent la variation de la conductivité électrique (ms/cm) en fonction de la concentration à 20C° des tensioactifs hydrogénés et fluorés synthétisés.

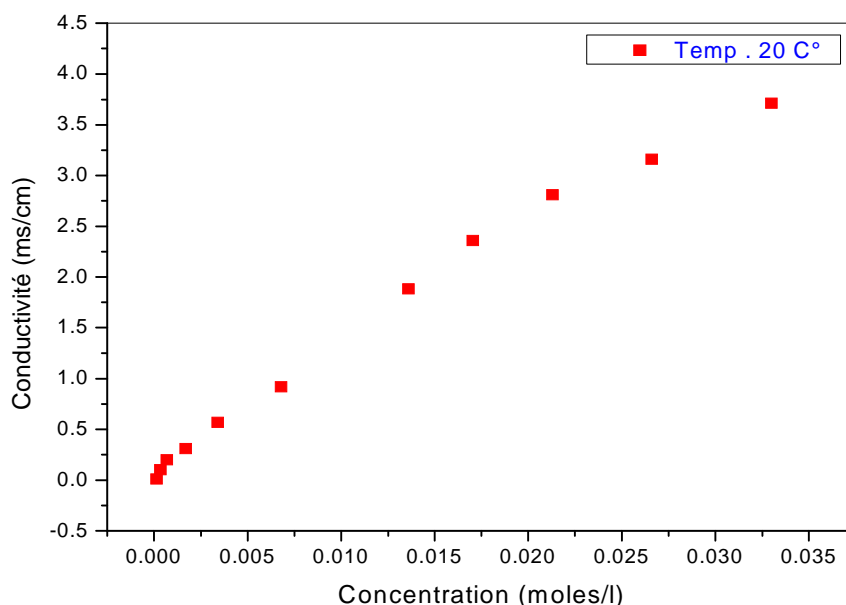


Figure 21: Variation de la conductivité électrique (mS/cm) à 20° C Du chlorhydrate du O-dodécyl-N, N'-diisopropylisourées en fonction de la concentration (moles/l)

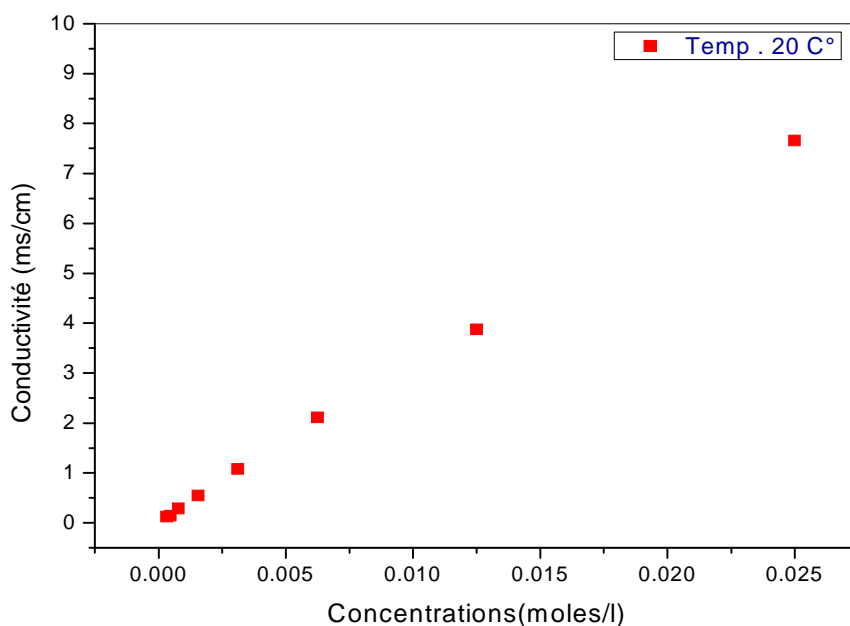


Figure 22: Variation de la conductivité électrique (mS/cm) à 20° C Du bromhydrate de l'O-dodécyl-N, N'-diisopropylisourées en fonction de la concentration (moles/l)

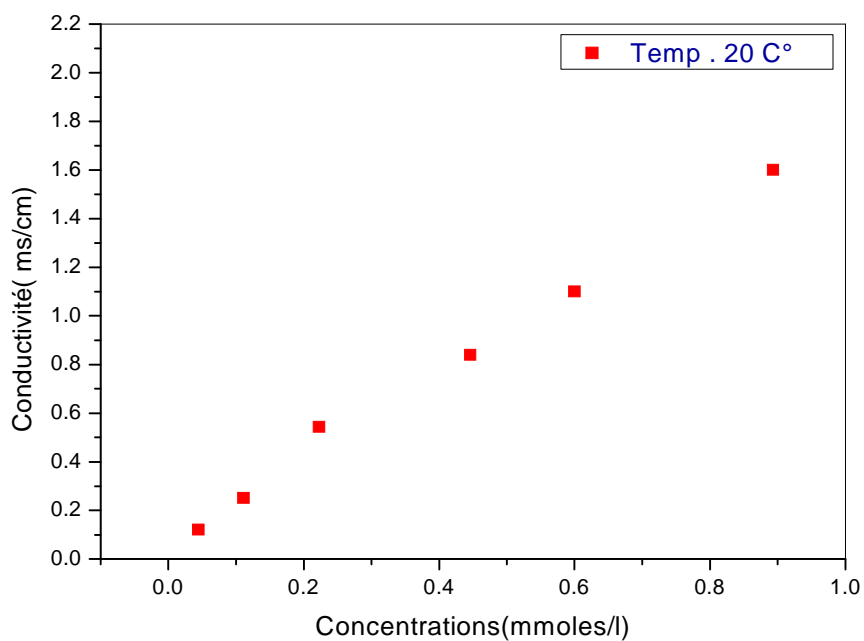


Figure 23: Variation de la conductivité électrique (mS/cm) à 20° C Du iodhydrate de l'O-dodécyl-N, N'-diisopropylisourées en fonction de la concentration (mmoles/l)

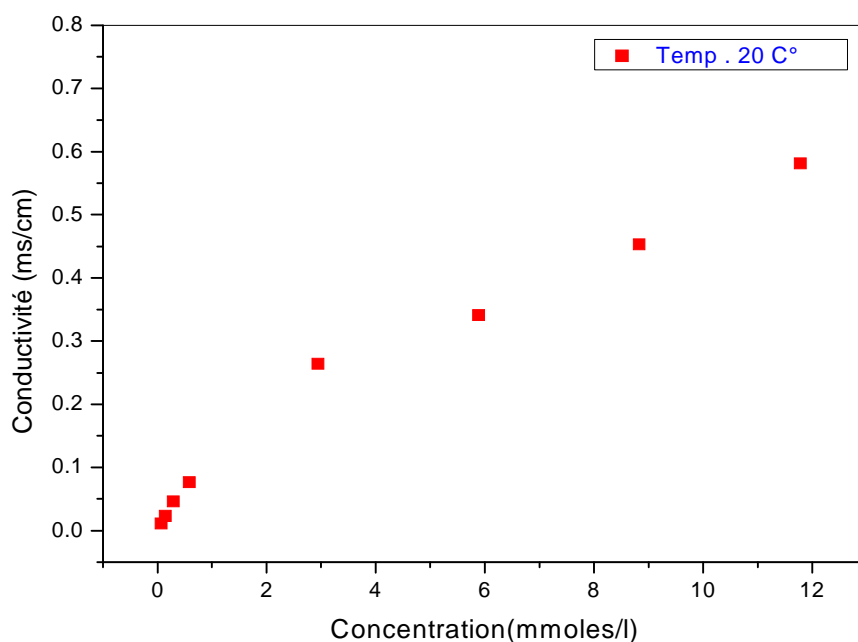


Figure 24: Variation de la conductivité électrique (mS/cm) à 20° C Du chlorhydrate de l'O-tridecafluoro octyl-N, N'-diisopropylisourées en fonction de la concentration (m moles/l)

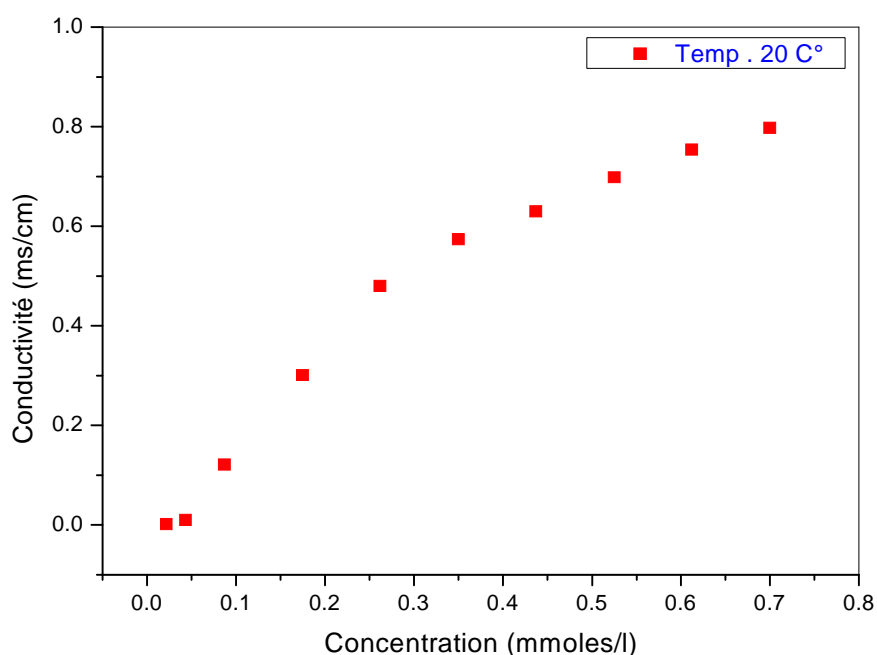


Figure 25: Variation de la conductivité électrique (mS/cm) à 20° C Du bromhydrate de l'O-tridecafluoro octyl-N, N'-diisopropylisourées en fonction de la concentration (m moles/l)

Les deux tableaux 5 et 6 suivants regroupent les valeurs de la concentration micellaire critique (C.M.C). Déterminés à partir de la conductivité des tensioactifs hydrogénés et fluorés synthétisés.

$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{N} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{OC}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ \oplus \end{array} \begin{array}{c} \text{NH} - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{X}^\ominus $	T(C°)	X	CMC (mmoles/l)	σ (ms/cm)
	20	Cl	1.7	0.31
	20	Br	1.56	0.55
	20	I	0.223	0.534

Tableau 5: Valeurs des concentrations micellaires critiques et conductivité σ (ms/cm)
Des tensioactifs hydrogénés synthétisés

$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{N} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13} \\ \\ \oplus \end{array} \begin{array}{c} \text{NH} - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{X}^\ominus $	T(C°)	X	CMC (mmoles/l)	σ (ms/cm)
	20	Cl	1.18	0.186
20	Br	0.262	517	

Tableau 6 : Valeurs des concentrations micellaires critiques et conductivité σ (ms/cm)
des tensioactifs fluorés synthétisés

VI - INTERPRETATIONS

Nous déduisons des quatre tableaux précédant (3, 4,5 et 6), les conclusions suivantes:

Les tensioactifs fluorés présentent des propriétés de surface plus intéressantes que celles de leurs homologues hydrogénés, exemple :

le chlorure de la O-dodécyl-N, N -diisopropylisourée [20°C (32.03dynes/cm)].

le chlorure de la O-tridécafluoro octyl-N, N –diisopropylisourée [20°C (19.71dynes/cm)].

Les valeurs de la tension superficielle ainsi que celles de la conductivité ne sont pas très affectées par le changement de température, dans l'intervalle de température considéré [15C°- 30C°].

Concernant l'étude sur les différents contre-ions, nous remarquons que plus il est volumineux donc ayant une polarisabilité importante, plus l'impact de la température sur les valeurs de la tension superficielle est important, exemple : pour les halogénures de la O-dodécyl-N, N – diisopropylisourée :

chlorure [15C° (32.5171dynes/cm), 20C° (32.03dynes/cm)].

- bromure [(15C° (30.05dynes/cm), 20C° (29.87dynes/cm)].

et iodure [(15C° (39.21dynes/cm), 20C° (38.36dynes/cm)].

Quand la température augmente, la tension superficielle décroît légèrement dans l'intervalle de la température considéré [15C°- 30C°], exemple:

pour le bromure de la O-dodécyl-N, N–diisopropylisourée: [15C° (30.05dynes/cm), 20C° (29.87dynes/cm), 25C° (29.51dynes/cm) et 30C° (29.49dynes/cm)].

pour le bromure la O-tridécafluorooctyl-N, N–diisopropylisourée: [15C° (16.16dynes/cm), 20C° (18.23dynes/cm), 25C° (20.66dynes/cm) et à 30C° (21.01dynes/cm)].

Ces résultats confirment ce qui a été mentionné dans la littérature [9]. L'agitation des molécules tensioactives est favorisée par une augmentation de température, celles-ci ont tendance à aller vers la surface, et par conséquent, la tension en surface diminue donc la tension superficielle diminue.

De même, la concentration micellaire critique ne semble pas être très affectée par le changement de température, dans l'intervalle de température considéré [15C°- 30C°].

Exemple:

pour le bromure de la O-dodécyl-N, N–diisopropylisourée: [15C° (2.9mmoles/l), 20C° (1.3mmoles/l), 25C° (1.2mmoles/l) et à 30C° (1.4mmoles/l)].

- pour le bromure la O-tridécafluoro octyl-N, N–diisopropylisourée: [15°C (0.258mmoles/l), 20C° (0.228mmoles/l), 25C° (0.211mmoles/l) et à 30C° (0.204mmoles/l)].

On constate aussi que la variation de la concentration micellaire critique en fonction de la température est beaucoup plus marquée, dans les surfactants fluorés que dans celle des hydrogénés. Exemple:

pour le bromure de la O-dodécyl-N, N–diisopropylisourée: [C° (2.9mmoles/l), 20C° (1.3mmoles/l), 25C° (1.2mmoles/) et à 30C° (1.4mmoles/l)].

pour le bromure la O-tridécafluoro octyl-N, N’–diisopropylisourée: [15C° (0.258mmoles/l), 20C° (0.228mmoles/l), 25C° (0.211mmoles/l) et à 30C° (0.204mmoles/l)].

l’examen du tableau 3 montre que, dans l’intervalle de températures [15C°-30C°], la variation de la concentration micellaire critique en fonction de la température est faible, surtout pour les composés présentant de faibles valeurs (comme pour les surfactants iodohydratés). Par contre dans les chlorhydrates, qui présentent de plus grandes valeurs de la concentration micellaire critique, les valeurs décroissent, pour atteindre un minimum puis croit à nouveau lorsque la température croit. C’est le résultat auquel sont arrivés d’autres chercheurs en étudiant l’effet des contre- ions (chlorure et bromure) sur les surfactants cationiques [10].

Les valeurs de la concentration micellaire critique obtenues à partir de la conductivité sont légèrement différentes de celles obtenues au moyen de la tension superficielle. Cette légère différence a été expliquée par Mukerjee [11] en faisant une étude détaillée. Le suivi de la tension superficielle en fonction de la concentration pour la détermination de la concentration micellaire critique dépend principalement des monomères car, très probablement, les micelles n’ont pas d’activité de surface.

Alors que la conductance, à une concentration donnée, dépend des deux espèces, les monomères et les micelles.

Ces différences intrinsèques entre les différentes méthodes peuvent être de peu d’importance si aucune grande précision n’est demandée. Cependant, pour un travail précis, les distinctions ont leur importance.

VII- CONCLUSION

Les composés utilisés dans le cadre de ce travail sont ceux qui présentent les meilleures propriétés de surface (tension superficielle et concentration micellaire critique) par rapport aux autres produits de la même série. Pour la série des hydrogénés, nous avons utilisé le O-dodécyl-N, N'-diisopropylisourée et pour la série des fluorés, le O-tridécafluoro octyl-N, N' diisopropylisourée.

Les tensioactifs fluorés synthétisés présentent des propriétés de surface plus intéressantes que celles de leurs homologues hydrogénés.

La variation de température [15-30C°] n'influe pas beaucoup sur les propriétés tensioactives.

L'apport des contre-ions (Chlorure, bromure ou iodure) sur les propriétés de surface est négligeable.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Schwartz A.M., Perry J.W.; « Surface active agents and detergents »; Knieger R.E. Publishing Company; New York; **1977**

[2] Mittal K.L.; « Solution chemistry of surfactants »; Plenum press; New York; **1979**

[3] Vaution C.; Labo Pharma Probl Techn; 31, 333, 531, **1983**

[4] Rosen M.J.; « Surfactants and Interfacial Phenomena »; 3rd ed; John Wiley & Sons; New Jersey; **2004**

[5] Chitour S.E., « Phénomènes physico-chimiques des Agents de surface »; Vol.1, OPU-Alger ; **1992**

[6] Puissieux F., Seilier Galancias M.; systèmes dispersés, agent de surface et émulsion; Techniques et DOC; Lavoisier ; paris ; **1983**

[7] Poré J.; «Les dispersions aqueuses, suspensions-émulsions-mousses»; Editeur: Société des Publications; Le Cuir; Paris;**1976**

[8] Zana R.; Journal of Colloid and Interface Science;252; 259-261; **2002**

[9] Galinica R.; agent de surface et émulsion; les systèmes dispersés, Technique et documentation

[10] Galan J. J., Gonzalez A .P., Del Castillo J.L ., Rodriguez J.R.; Therm Anal Calorim; 70, 229-234; **2002**

[11] Mukerjee P.; Adv Colloid Interface Sci; 1; 241; **1967**

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Deux séries d'halogénures de O-dodécyl-N,N-diisopropylisourée et de la O-tridécafluoro octyl-N,N-diisopropylisourée ont été synthétisées par réaction d'un alcool hydrogéné et perfluoré sur la diisopropylcarbodiimide. Ces produits ont été synthétisés pour la première fois dans notre laboratoire, ceux sont des produits originaux. Ils sont caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles utilisées en chimie organique, infrarouge, la RMN du proton, la RMN de carbone 13, la Spectroscopie de masse ainsi que l'analyse élémentaire.

L'action de l'acide chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique sur ces isourées hydrogénée et perfluorée permet l'obtention de produits à propriétés tensioactives. Ceux sont des composés tensioactifs du type cationique. Ils présentent des chaînes hydrophobes hydrogénés ou perfluorés.

Les tensioactifs fluorés synthétisés présentent logiquement des propriétés de surface plus intéressantes que celles de leurs homologues hydrogénés.

Les composés utilisés dans le cadre de ce travail sont ceux qui présentent les meilleures propriétés de surface (tension superficielle) par rapport aux autres produits de la même série et cela pour étudier l'impact du contre ion (Chlorure, Bromure et Iodure) ainsi que l'effet de la température [15C°, 20C°, 25C°, et 30C°] sur les propriétés de surface. Pour la série des hydrogénés, nous avons utilisé le O-dodécyl-N, N'-diisopropylisourée (la chaîne carbonée est à 12 atomes de carbones) et pour la série des fluorés, le O-tridécafluoro octyl-N,N'-diisopropylisourée (la chaîne hydrophobe contient huit carbones).

Les résultats présentés dans ce travail, montrent que les valeurs de la tension superficielle, de la conductivité et de la concentration micellaire critique ne sont pas très affectées par le changement de température, dans l'intervalle de température considéré [15C° - 30C°]. La

considération d'un intervalle de températures plus large montrera, probablement mieux l'impact de la température sur les propriétés de surface.

Néanmoins, nous remarquons que plus la polarisabilité du contre- ion est importante, plus que l'impact de la température sur les valeurs de la tension superficielle est important (chlorure<bromure<iodure)

On constate aussi que la variation de la concentration micellaire critique en fonction de la température est beaucoup plus marquée, dans les surfactants fluorés que dans celle des hydrogénés.