

ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS TENSIOACTIVES D'UNE SÉRIE DE F-ALKYL α -BROMOESTERS OLIGOÉTHOXYLÉS MONOALKYLÉS

Belsem Jedidi Yaïch ^a, Khaled Debbabi ^a, Regine Naejus ^b, Christine Damas ^b, Robert Coudert ^b,
Ahmed Baklouti ^{a*}

^a *Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

^b *Laboratoire de Physicochimie des Matériaux et des Biomolécules (EA 4244), Université François Rabelais de Tours,
UFR Sciences et Techniques, Parc de Grandmont 37200, Tours, France*

(Reçu le 18 Février 2009, accepté le 15 Juin 2009)

ABSTRACT : The evaluation of the behaviour at the air/water mixtures interface of a new series of oligoethoxylated monoalkyled *F*-alkyl α -bromoesters of general formula $R_F\text{-CHBr-CO-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_2\text{-R}_H$ has been investigated at 20°C by measurement of surface tension (γ_s) of the water/ethanol surfactant solution. Critical micelle concentrations (CMC), surface excesses (Γ) and molecular areas (*A*) have been obtained from these measurements. The study of these physicochemical parameters allowed us to establish the relationship between the surfactant molecular structure and its interfacial properties. In addition we have studied in this work the variation of γ_s , CMC and Γ with the amount of ethanol used in the mixed ethanol/water solvent. This study allowed us to determine by extrapolation the theoretical values of γ_s , CMC and Γ in pure water, which could not be obtained experimentally regarding the low solubility of these surfactants in water.

Keywords: *F*-alkyl, oligoethoxylated, nonionic surfactants; solution behaviour; surface properties.

RESUME : L'évaluation des propriétés de surface d'une nouvelle série de *F*-alkyl α -bromoesters oligoéthoxylés monoalkylés de formule générale $R_F\text{-CHBr-CO-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_2\text{-R}_H$ a été réalisée à 20°C par mesure de la tension de surface γ_s de solutions hydro-alcooliques à différentes concentrations en tensioactif. Plusieurs paramètres dont notamment la concentration micellaire critique (CMC), l'excès de surface (Γ) et l'aire moléculaire superficielle occupée par une molécule de surfactant à l'interface (*A*) ont été déterminés. L'étude de ces paramètres physico-chimiques nous a permis d'établir des relations de type structure / activité de surface des tensioactifs synthétisés. De plus, nous avons étudié dans ce travail la variation des grandeurs γ_s , CMC et Γ en fonction du pourcentage d'éthanol utilisé dans le mélange de solvant hydro-alcoolique. Ceci nous a permis de déterminer par extrapolation les valeurs de γ_s , CMC et Γ dans l'eau pure. En effet, ces paramètres ne sont pas accessibles expérimentalement étant donnée la faible solubilité de ces tensioactifs en milieu aqueux.

Mots clés : tensioactifs non ioniques *F*-alkyl oligoéthoxylés; comportement en solution; propriétés de surface.

INTRODUCTION

Grâce à l'étonnante diversité de structure des agents tensioactifs fluorés [1,2] qui leur confère des propriétés également très diverses, leur domaine ne cesse de se développer depuis plusieurs décennies dans différents domaines d'applications tels que la cosmétique [3], le domaine médical [4-8], la détergence [9,10], la formulation des vernis ou des peintures [11], des mousses anti incendie [12]... L'une des principales propriétés des agents tensioactifs est leur aptitude à s'agréger en solution [13-15]. Ce phénomène d'agrégation est associé à un changement brutal des propriétés physico-chimiques en solution aqueuse. Celui-ci se traduit par une adsorption sélective

* correspondant, e-mail : ahmed.baklouti@fst.rnu.tn

de ces entités amphiphiles à l'interface eau-air, qui abaisse drastiquement la tension superficielle du milieu par rapport à l'eau pure lorsque leur concentration augmente. Le domaine étroit de concentration qui correspond à ces changements est défini comme étant la Concentration Micellaire Critique ou CMC, et les agrégats de type colloïdal, formés au-delà de la CMC sont appelés "micelles". Leurs propriétés sont non seulement étroitement liées au milieu environnant, mais aussi à leur structure. Les systèmes fluorés qui possèdent une chaîne hydrophobe perfluorocarbonée, suscitent un intérêt croissant tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué en raison des propriétés particulières qu'ils présentent comparativement aux systèmes hydrocarbonés [16-27] comme la réduction notable de la tension superficielle de l'eau et de certains solvants organiques [28-30], leur forte affinité vis-à-vis de l'oxygène, leur aptitude à dissoudre les composés fluorés ou chlorés ou leur grande stabilité thermique et chimique.

Pour bien choisir le tensioactif approprié dans une application donnée, il est indispensable de déterminer certains paramètres caractéristiques tels que la tension superficielle γ_s , la concentration micellaire critique CMC, l'excès superficiel de tensioactif à l'interface Γ et l'aire moléculaire du tensioactif à l'interface A. Dans notre étude, ces paramètres ont été évalués expérimentalement à partir d'une nouvelle série de *F*-alkyl α -bromoesters oligoéthoxylés monoalkylés.

RESULTATS ET DISCUSSION

1- *Synthèse*

Récemment nous avons rapporté dans ce journal, la synthèse d'une nouvelle série de *F*-alkyl α -bromoesters oligoéthoxylés monoalkylés [31]. Ces composés sont obtenus par action des alcools oligoéthoxylés monoalkylés en milieu acide sur les α -bromoacides *F*-alkylés selon le schéma réactionnel suivant:

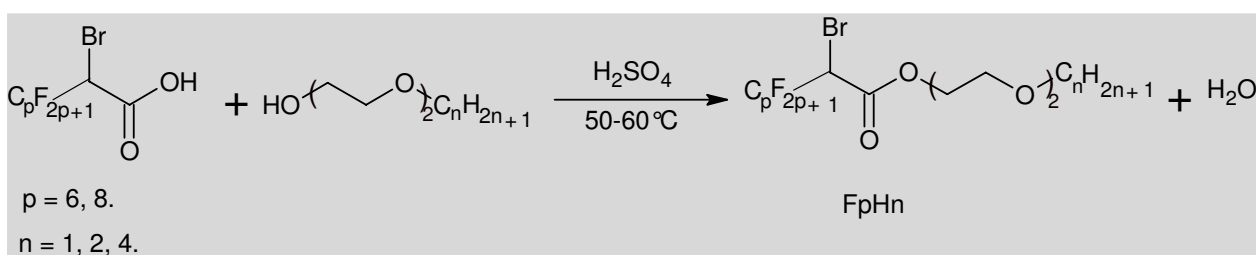


Schéma 1: Réaction de synthèse des *F*-alkyl α -bromoesters oligoéthoxylés monoalkylés.

La réaction de formation des esters *F*-alkylés α -bromés oligoéthoxylés monoalkylés notés F_pH_n (Schéma 1) est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant le mélange éther/tétrachlorométhane (70/30 (v/v)) comme éluant. Les rendements ainsi que les temps de réaction des esters synthétisés sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1: Rendements et temps de réaction des esters oligoéthoxylés F_pH_n .

Composés	$\text{R}_F - \text{R}$	Rendements (%)	Durées (heure)
F_6H_1	$\text{C}_6\text{F}_{13} - \text{CH}_3$	85	36
F_8H_1	$\text{C}_8\text{F}_{17} - \text{CH}_3$	80	36
F_6H_2	$\text{C}_6\text{F}_{13} - \text{C}_2\text{H}_5$	77	48
F_8H_2	$\text{C}_8\text{F}_{17} - \text{C}_2\text{H}_5$	75	48
F_6H_4	$\text{C}_6\text{F}_{13} - \text{C}_4\text{H}_9$	70	60

2- Propriétés de surface des tensioactifs perfluorés dans un mélange eau-éthanol (50/50)

L'un des problèmes majeurs que nous avons rencontrés avec les esters *F*-alkylés α -bromés oligoéthoxylés monoalkylés est leur faible solubilité dans l'eau. Pour résoudre ce problème, nous avons effectué les mesures dans des mélanges eau-éthanol. Ainsi, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à déterminer les propriétés de surface des tensioactifs non ioniques oligoéthoxylés dans un mélange composé de 50% (vol.) d'eau et 50% (vol.) d'éthanol.

Nous avons donc mesuré la tension de surface γ_s des solutions de ces composés dans ce mélange eau-éthanol (50/50 (v/v)) à différentes concentrations *C* en tensioactifs. Les courbes $\gamma_s = f(\ln C)$ sont représentées dans la figure 1.

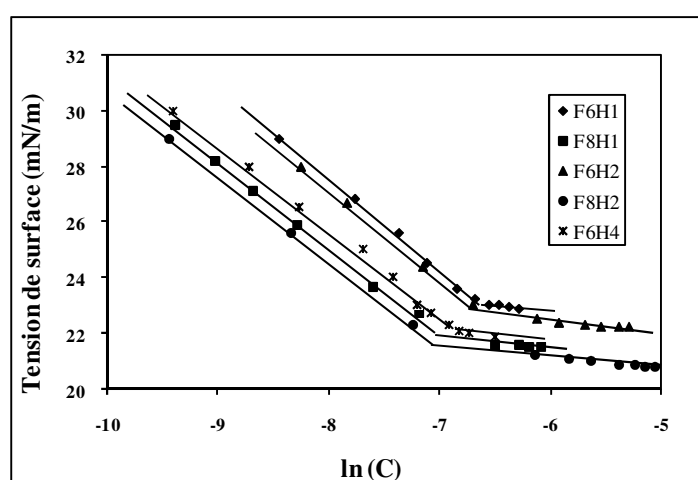


Figure 1: Variation de γ_s en fonction de $\ln C$ des tensioactifs synthétisés dans un mélange eau- éthanol (50/50).

A partir des courbes de tension de surface tracées, nous avons déterminé la valeur des concentrations micellaires critiques, des tensions superficielles correspondantes, des excès de surface et des aires par molécule de surfactant. Ces paramètres sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2: Propriétés de surfaces des tensioactifs synthétisés dans un mélange eau-éthanol (50%-50%).

Composés	γ_{CMC} (mN.m ⁻¹)	CMC (mol.L ⁻¹)	$10^6\Gamma$ (mol.m ²)	A (Å ² /molécule)
F ₆ H ₁	23,1	$1,27 \cdot 10^{-3}$	1,35	123
F ₈ H ₁	21,7	$1 \cdot 10^{-3}$	1,24	133,6
F ₆ H ₂	22,9	$1,25 \cdot 10^{-3}$	1,32	125
F ₈ H ₂	21,5	$9,7 \cdot 10^{-4}$	1,23	134,9
F ₆ H ₄	22,1	$1,08 \cdot 10^{-3}$	1,26	131,8

L'examen des tensions superficielles à la CMC montre que leurs valeurs sont élevées comparativement aux valeurs généralement atteintes en milieu aqueux pur (de l'ordre de 15 à 25 mN/m) en présence de tensioactifs fluorés. Pour certains composés, les valeurs en milieu aqueux pur sont de l'ordre de 24 mN/m, et augmentent en milieu hydroalcoolique jusqu'à environ 28 mN/m (en présence de 33% vol. d'éthanol) [28]. Pour les composés F_pH_n , les valeurs de γ_{CMC} atteintes en milieu eau/éthanol (50/50) restent relativement basses malgré la teneur élevée en éthanol. Par ailleurs, ces valeurs diminuent sous l'effet d'une augmentation du caractère hydrophobe du

tensioactif, par l'allongement de la chaîne perfluoroalkylée ou du groupement hydrocarboné. En ce qui concerne la micellisation, on note que les valeurs des CMC diminuent lorsque la longueur de la chaîne fluorée ou celle du groupement hydrocarboné augmente.

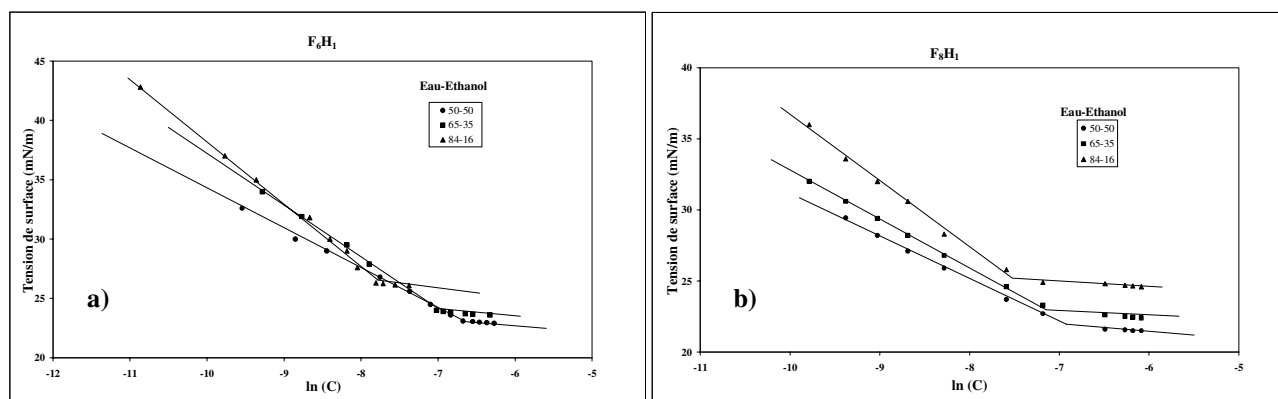
Soulignons toutefois que le facteur de décroissance par groupement CF_2 défini par $\ln[\text{CMC}(\text{F}_{p+1}\text{H}_n)/\text{CMC}(\text{F}_p\text{H}_n)]$, de l'ordre de $-0,12 \pm 0,01$, est faible comparativement à la valeur $-1,7$ obtenue pour la plupart des tensioactifs fluorés [32,33]. Aussi, le facteur de décroissance relatif aux groupements CH_2 , $\ln[\text{CMC}(\text{F}_p\text{H}_{n+1})/\text{CMC}(\text{F}_p\text{H}_n)]$ compris entre $-0,016$ et $-0,073$, dépend notablement de la longueur du groupement hydrocarboné. Cet effet est similaire à celui observé avec l'augmentation de la longueur des groupements latéraux des chaînes hydrocarbonées, où l'influence de la chaîne secondaire n'est sensible qu'à partir de 4 atomes de carbone [34]. Dans ce cas, le facteur de décroissance devient indépendant du nombre d'atomes de carbone présents sur la chaîne secondaire, et les groupements CH_2 contribuent complètement à la formation du cœur hydrophobe des micelles.

Les valeurs des aires moléculaires des tensioactifs adsorbés sont calculées à partir des excès de concentration à la surface Γ . Une augmentation de la longueur de la chaîne fluorée engendre une croissance des aires occupées par les molécules de tensioactif à l'interface air/eau. Ceci est en accord avec certains résultats de la littérature [35]. Pour la même chaîne fluorée l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée entraîne une augmentation de l'aire occupée par les molécules à la surface. Cet effet est probablement lié à la structure particulière de type tribloc (chaîne alkyle fluorée, groupements éthoxy, groupement alkyle hydrocarboné) que présentent ces tensioactifs.

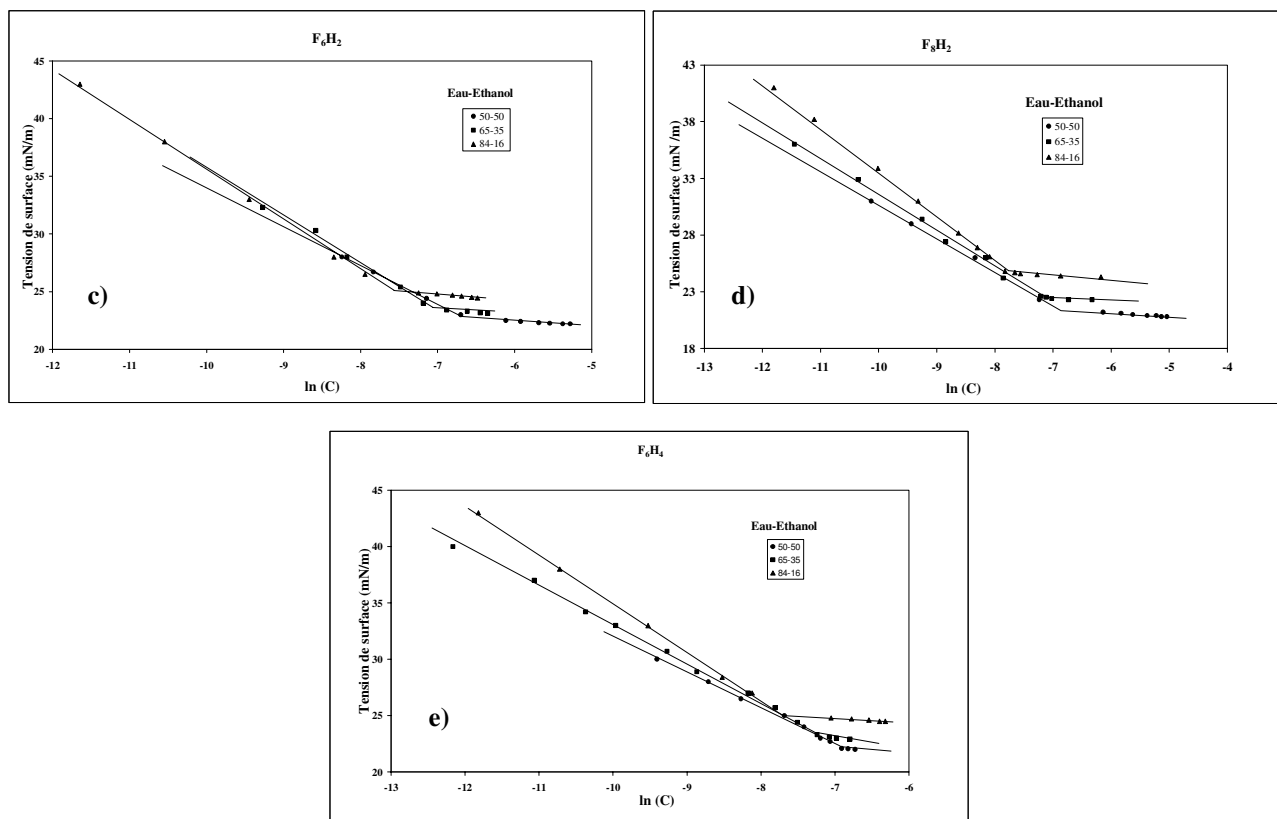
3-Effet de la variation du pourcentage d'éthanol

Après avoir déterminé les propriétés tensioactives des α -bromoesters oligoéthoxylés dans un mélange eau-éthanol (50/50 (v/v)), nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la variation du pourcentage d'éthanol sur les paramètres de surface de ces composés. Ainsi, trois types de solutions ont été préparées à partir de mélanges eau-éthanol dans les proportions suivantes: 50/50, 65/35 et 84/16 (v/v, eau/éthanol).

Les courbes de variation de $\gamma_s = f(\ln C)$ pour chaque tensioactif dans les trois solutions préparées sont représentées dans les figures 2a-2e.



Figures 2a, 2b: Variation de γ_s en fonction de $\ln C$ des composés a) F_6H_1 b) F_8H_1 dans différentes solutions.



Figures 2c-e: Variation de γ_s en fonction de $\ln C$ des composés c) F_6H_2 d) F_8H_2 e) F_6H_4 dans différentes solutions.

A partir des courbes de tension de surface tracées, nous avons déterminé les valeurs des concentrations micellaires critiques, des tensions superficielles correspondantes, de l'excès de surface et de l'aire par molécule de surfactant (A). Ces paramètres sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3: Paramètres physico-chimiques des tensioactifs F_pH_n .

<i>tensioactif</i>	% d'éthanol	γ_{cmc} ($mN \cdot m^{-1}$)	CMC ($mol \cdot L^{-1}$)	$10^6 \cdot \Gamma$ (mol/m^2)	A ($10^{-20} m^2/molécule$)
F_6H_1	50	23,1	$1,27 \cdot 10^{-3}$	1,35	123
	35	24,2	$9,43 \cdot 10^{-4}$	1,83	90,5
	16	25,7	$5,25 \cdot 10^{-4}$	2,38	69,8
F_8H_1	50	21,7	$1 \cdot 10^{-3}$	1,24	133,6
	35	22,9	$7,2 \cdot 10^{-4}$	1,45	114,6
	16	24,6	$4,21 \cdot 10^{-4}$	1,74	95,4
F_6H_2	50	22,9	$1,25 \cdot 10^{-3}$	1,32	125
	35	23,9	$8,89 \cdot 10^{-4}$	1,66	100
	16	25,3	$5,06 \cdot 10^{-4}$	2,15	77,3
F_8H_2	50	21,5	$9,7 \cdot 10^{-4}$	1,23	134,9
	35	22,6	$6,9 \cdot 10^{-4}$	1,40	118,6
	16	24,3	$4 \cdot 10^{-4}$	1,62	102
F_6H_4	50	22,1	$1,08 \cdot 10^{-3}$	1,26	131,8
	35	23,2	$8,35 \cdot 10^{-4}$	1,48	112,2
	16	24,8	$4,36 \cdot 10^{-4}$	1,80	92,3

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que pour chaque tensioactif les concentrations micellaires critiques diminuent lorsque le pourcentage d'alcool diminue. En effet, l'augmentation du pourcentage d'alcool dans la solution favorise la solubilisation du tensioactif mais s'oppose à la micellisation. Une concentration plus élevée de tensioactif est donc nécessaire pour atteindre la CMC.

Nous observons aussi une diminution des valeurs de la tension de surface lorsque le pourcentage d'alcool augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que l'élévation du pourcentage d'alcool dans les solutions engendre une meilleure organisation des molécules tensioactives à l'interface conduisant ainsi à une diminution des valeurs de tension de surface (γ_{CMC}). De même, l'augmentation du pourcentage d'alcool provoque une diminution de l'excès de surface (Γ). Cette diminution de la concentration du tensioactif à l'interface peut être attribuée à l'augmentation de la solubilité du tensioactif par addition d'alcool.

Nous avons cherché par la suite à déterminer les propriétés de surface des *F*-alkyl α -bromoesters oligoéthoxylés ($\mathbf{F}_p\mathbf{H}_n$) dans l'eau pure directement par mesure de γ_s en fonction de $\ln(C)$. Mais la faible solubilité de ces tensioactifs dans l'eau pure a rendu cette méthode directe impossible. Pour contourner cette difficulté, nous avons dans un premier temps considéré l'addition d'éthanol comme celle d'un non électrolyte et traité son influence sur la CMC, à partir des travaux réalisés sur l'influence de l'addition de *n*-alcanols (C4 à C7) sur la solution micellaire des perfluoroalcanoates de sodium et de potassium [36]. Les auteurs ont utilisé la relation :

$$\text{Log}\left(\frac{\text{CMC}_0}{\text{CMC}}\right) = K_M \cdot m_N \quad \text{Eq.1}$$

dans laquelle CMC_0 et CMC sont les concentrations micellaires critiques en l'absence et en présence d'alcool respectivement, K_M est le coefficient de micellisation et m_N la molalité de l'alcool. K_M diminue logiquement du *n*-heptanol ($K_M = 10,6$ pour le sel de K et $16,1$ pour le sel de Na) au *n*-butanol ($K_M = 1,02$ pour le sel de K et $1,72$ pour le sel de Na), puisqu'il traduit une diminution du caractère hydrophobe de l'additif. La variation de $\text{Log } K_M$ en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'alcool étant linéaire, on déduit par extrapolation $K_M = 0,21$ à partir des sels de K et $K_M = 0,37$ à partir des sels de Na pour l'éthanol. L'application de Eq.1 à notre étude conduit, après régression logarithmique et extrapolation (corrélation $R > 0,999$), aux valeurs de CMC_0 reportées dans le tableau 4. Le coefficient K_M ainsi déduit pour la série d'esters non ioniques avec l'éthanol est $K_M = 0,022 \pm 0,001$, valeur qui semble cohérente avec celles obtenues pour les composés ioniques précédents, bien que ces dernières aient été établies avec des molalités en *n*-alcanols n'excédant pas $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$.

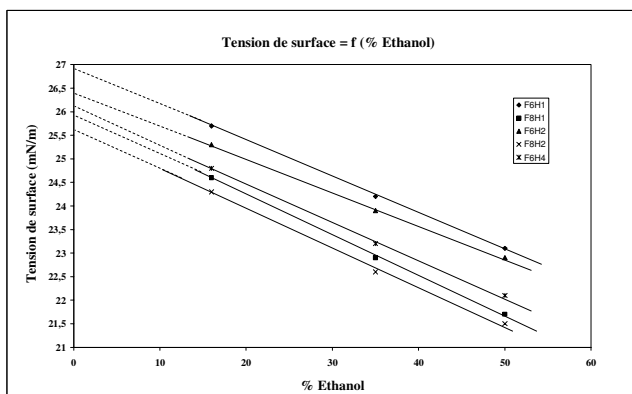


Figure 3: Variation de la tension de surface à la CMC (γ_{CMC}) des tensioactifs $\mathbf{F}_p\mathbf{H}_n$ en fonction du pourcentage d'alcool.

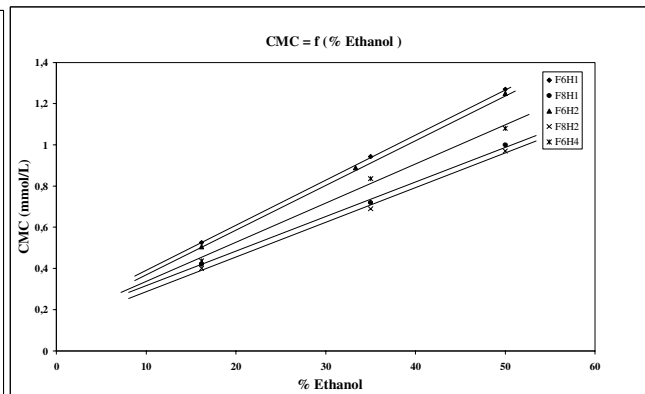


Figure 4: Variation des CMC des tensioactifs $\mathbf{F}_p\mathbf{H}_n$ en fonction du pourcentage d'alcool.

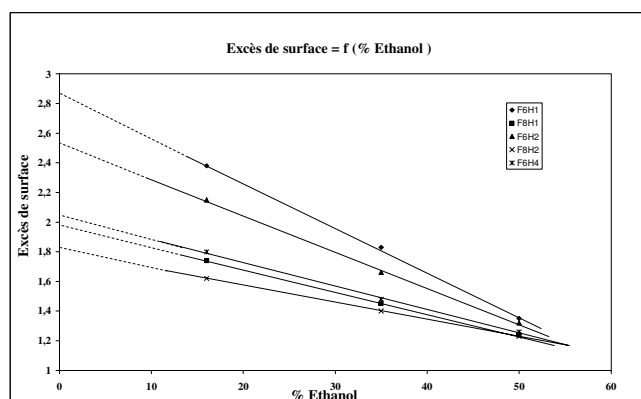


Figure 5: Variation de l'excès de surface (Γ) des tensioactifs F_pH_n en fonction du pourcentage d'alcool.

D'autre part, partant du constat que la variation des propriétés de surface dans cette étude était linéaire (corrélation $R > 0,998$) en fonction du pourcentage d'alcool ajouté, nous avons alors calculé γ_{cmc0} , CMC_0 et Γ_0 par extrapolation des courbes de variation de ces derniers en fonction du pourcentage volumique d'alcool (Figures 3, 4 et 5) à teneur nulle en alcool.

Tableau 4. Valeurs à 20°C des CMC_0 calculées à partir de Eq.1 (a) et par extrapolation des courbes $CMC=f(\%Ethanol)$ (b), de γ_{cmc0} et Γ_0 par extrapolation des courbes $\gamma_{CMC}=f(\%éthanol)$ et $\Gamma=f(\%éthanol)$.

	F_6H_1	F_8H_1	F_6H_2	F_8H_2	F_6H_4
CMC_0 (mol L⁻¹) d'après (a)	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$2,03 \cdot 10^{-4}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^{-4}$
CMC_0 (mol L⁻¹) d'après (b)	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$
γ_{cmc0} (mN/m)	26,9	25,9	26,4	25,6	26,0
$10^6 \cdot \Gamma_0$ (mol m⁻²)	2,87	1,97	2,53	1,80	2,05

A partir des équations des courbes $\gamma_{CMC}=f(\%éthanol)$, $CMC=f(\%éthanol)$ et $\Gamma=f(\%éthanol)$, nous avons déterminé les ordonnées à l'origine de ces courbes pour chaque tensioactif, ce qui a permis d'obtenir par extrapolation les valeurs de γ_{CMC0} , CMC_0 et Γ_0 lorsque le pourcentage d'éthanol est nul, c'est-à-dire dans l'eau pure. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.

Les valeurs de γ_{cmc0} , CMC_0 et Γ_0 , obtenues théoriquement dans l'eau pure, sont en accord avec les tendances généralement attendues. En effet, une augmentation de la longueur de la chaîne fluorée ou hydrocarbonée, engendre une diminution des tensions superficielles (γ_{CMC}), des concentrations micellaires critiques (CMC) ainsi que des excès de surface (Γ). Toutefois, on note que les valeurs de CMC_0 , bien qu'obtenues par les deux méthodes avec une bonne corrélation, sont minorées de 30% à 38%, lorsqu'on utilise la méthode (b). En l'absence de toute donnée de comparaison, cet écart entre les valeurs peut s'expliquer d'une part par la différence de mode de traitement des données : en molalité dans (a) et en teneur volumique dans (b), qui ne prennent pas en compte de la même façon les fortes interactions éthanol-eau lorsqu'on arrive à un mélange 50/50 et, d'autre part, sur l'incertitude de la linéarité des variations dans un milieu de plus en plus riche en eau. Il faut noter toutefois que la non prise en compte des valeurs pour le mélange 50/50 ne réduit que d'environ 3% les écarts calculés précédemment. La grande quantité d'éthanol présente, associée à une structure moléculaire complexe, explique sans doute par ailleurs les faibles variations de CMC observées dans ces tensioactifs non ioniques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareils utilisés et méthodes :

Pour évaluer les propriétés tensioactives des surfactants, nous avons utilisé le tensiomètre LAUDA TD1. Plusieurs solutions hydro-alcooliques à différentes concentrations C en tensioactif ont été préparées. La tension de surface de ces solutions de tensioactifs a été mesurée à 20°C en utilisant une lame de platine selon la méthode de Wilhelmy. Chaque valeur de γ_s est le résultat de trois mesures, la précision est de $\pm 0,1$ mN/m. La concentration micellaire critique ainsi que l'excès de surface ont été déterminés à partir de la courbe $\gamma_s = f(\ln C)$. Nous avons appliqué pour cela l'équation de Gibbs [2] :

$$\Gamma = -\frac{1}{v.R.T} \frac{d\gamma_s}{d \ln C}$$

Sachant que le nombre d'espèces présentes en solution v est égal à 1 pour les composés non ioniques. La détermination de la valeur de l'excès, permet de calculer l'aire moléculaire à l'interface en appliquant la formule suivante :

$$A = \frac{1}{N.\Gamma}$$

N étant le nombre d'Avogadro. La cassure dans la courbe $\gamma_s = f(\ln C)$ correspond à γ_{CMC} (tension superficielle à la CMC) et à $\ln(C=CMC)$, ce qui permet d'obtenir la CMC.

Synthèse des esters perfluorés oligoéthoxylés monoalkylés :

On place dans un ballon 0,557g d'acide F -alkylé ($C_8F_{17}CHBrCOOH$) soit 10^{-3} mol, 0,12 g d'alcool (10^{-3} mol) et quelques gouttes d'acide sulfurique servant de catalyseur. On agite le mélange à une température comprise entre 50 °C et 60 °C durant 36 h.

Les F -alkyl α -bromoesters oligoéthoxylés monoalkylés obtenus sont purifiés par chromatographie sur colonne de gel de silice avec comme éluant le mélange éther-tétrachlorométhane (70/30 (v/v)).

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons décrit dans un premier temps, la synthèse de nouveaux tensioactifs non ioniques perfluorés par simple action des alcools oligoéthoxylés monoalkylés sur les F -alkyl α -bromoacides. Nous nous sommes intéressés par la suite à l'étude des propriétés tensioactives de ces composés dans divers mélanges eau-éthanol en déterminant les tensions de surface (γ_s), les concentrations micellaires critiques (CMC), les excès de surface (Γ) et les aires par molécule de tensioactif (A). L'étude de l'effet de différents paramètres structuraux (R_F et R_H) sur les propriétés de surface pour ces composés, a montré une diminution de γ_{CMC} , CMC et Γ avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne fluorée ou hydrocarbonée.

Par ailleurs, l'étude de l'effet du pourcentage d'alcool dans le mélange sur les propriétés tensioactives des F -alkyl α -bromoesters oligoéthoxylés nous a permis d'observer d'une part une augmentation des tensions de surface (γ_{CMC}) et des excès de surface (Γ), et d'autre part une diminution des concentrations micellaires critiques avec la réduction du pourcentage d'éthanol dans les solutions. Cette étude a conduit à une estimation des valeurs théoriques de γ_{CMC} , CMC et Γ de ces tensioactifs dans l'eau pure, valeurs inaccessibles directement par mesure de la tension de surface en raison de la faible solubilité des F -alkyl α -bromoesters oligoéthoxylés dans l'eau pure.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Matsuoka, Y. Moroi, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *8*, 227.
- [2] E. Kissa, « *Fluorinated Surfactants: Synthesis, properties, application* » Surfactant Sci. Series, Vol. 50, Marcel Dekker ed, New York **1994**.
- [3] S. Magdassi, *Colloids and Surfaces A.*, **1997**, *123*, 671.
- [4] J. G. Reiss, *J. Fluorine Chem.*, **2002**, *114*, 119.
- [5] M.P. Krafft, *Adv. Drug. Delivery Rev.*, **2001**, *47*, 209.
- [6] J. G. Reiss, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 4113.
- [7] R. Kaplanek, O. Paleta, I. Ferjentsikova, M. Kodicek, *J. Fluorine Chem.*, **2009**, *130*, 308.
- [8] A. Polidori, M. Presset, F. Lebaupain, B. Ameduri, J. L. Popot, C. Breyton, B. Pucci, *Bioorganic Medicinal Chemistry Letters*, **2006**, *16*, 5827.
- [9] M. J. Schick, « *Nonionic Surfactants* » Surfactant Sci. Series, Vol. 2, Marcel Dekker, ed, New York **1966**.
- [10] K. H. Park, C. Berrier, F. Lebaupain, B. Pucci, J. L. Popot, A. Ghazi, F. Zito, *Biochem. J.*, **2007**, *403*, 183.
- [11] P. Karlsson, A. E. C. Palmqvist, K. Holmberg, *Adv. Colloid Interface*, **2006**, *128*, 121.
- [12] M. Pabon, J. M. Corpart, *J. Fluorine Chem.*, **2002**, *114*, 149.
- [13] K. Debbabi, F. Guittard, S. Geribaldi, *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *326*, 235.
- [14] A. Downer, J. Eastoe, A. R. Pitt, J. Penfold, R. K. Heenan, *Colloids and Surfaces A.*, **1999**, *156*, 33.
- [15] M. Broniatowski, P. D. Latka, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *138*, 63.
- [16] M. E. Cates, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **1993**, *344*, 339.
- [17] R. Renner, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*, 154A–160A.
- [18] S. Y. Dieng, S. Szonyi, M.A. Jouani, H. J. Watzke, A. Cambon, *Colloids and Surfaces A.*, **1995**, *98*, 43.
- [19] P. J. Missel, N. A. Mazer, G. B. Benedek, M. C. Carey, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 1264.
- [20] R. Strey, W. Jahn, G. Porte, P. Bassereau, *Langmuir*, **1990**, *6*, 1635.
- [21] H. Hoffmann, C. Thunig, U. Munkert, H. W. Meyer, W. Richter, *Langmuir*, **1992**, *8*, 2629.
- [22] M. A. Jouani, S. Szonyi, H. Trabelsi, S. Y. Dieng, A. Cambon, H. J. Watzke, *Supramolecular Science*, **1995**, *2*, 117.
- [23] V. Krier, M.A. Jouani, A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **1998**, *92*, 95.
- [24] B. A. Pindzola, J. Jin, D. L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2940.
- [25] R. Oda, I. Huc, D. Danino, Y. Talmon, *Langmuir*, **2000**, *16*, 9759.
- [26] K. Debbabi, F. Guittard, S. Geribaldi, *Prog. Colloid Polymer Sci.*, **2004**, *126*, 79.
- [27] K. Debbabi, M. Beji, A. Baklouti, F. Guittard, S. Geribaldi, *Phosphor Sulfur Silicon*, **2002**, *177*, 933.
- [28] K. Esumi, S. Ogiri, *Colloids and Surfaces A.*, **1995**, *94*, 107.
- [29] C. Damas, R. Naejus, R. Coudert, *Colloids and Surfaces A.*, **1999**, *152*, 73.
- [30] W. Huang, C. Jin, D. K. Derzon, T. A. Huber, J. A. Last, P. P. Provencio, A. S. Gopalan, M. Dugger, D. Y. Sasaki, *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *272*, 457.
- [31] B. Jedidi Yaïch, K. Debbabi, A. Baklouti, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2006**, *8*, 199.
- [32] P. D. T. Huibers, V.S. Lobanov, A. R. Katritzky, D. O. Shah, M. Karelson, *Langmuir*, **1996**, *12*, 1462.
- [33] C. Damas, C. Frochot, R. Naejus, A. Brembilla, M-L. Viriot, R. Coudert, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, *241*, 188.
- [34] R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, *78*, 330.
- [35] E. Kissa, « *Fluorinated Surfactants and repellents* » 2nd ed., Surfactant Sci. Series., Vol 97, Marcel Dekker, Inc., New York, **2001**, p 114-119 et p 341.
- [36] C. Treiner, A.K. Chattopadhyay, *J. Colloid Interface Sci.*, **1984**, *98(2)*, 447.