



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation de tensioactifs et polymères hautement fluorés à faible potentiel bioaccumulant

Abdoulaye Drame

► **To cite this version:**

Abdoulaye Drame. Synthèse et caractérisation de tensioactifs et polymères hautement fluorés à faible potentiel bioaccumulant. Autre. Université Nice Sophia Antipolis; Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Faculté des sciences, 2014. Français. NNT : 2014NICE4068 . tel-04629288

**HAL Id: tel-04629288**

**<https://theses.hal.science/tel-04629288v1>**

Submitted on 29 Jun 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THESE DE DOCTORAT



## UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR-SENEGAL

Ecole Doctorale « Physique, Chimie, Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'ingénieur »  
(ED-PCSTUI)

Faculté des Sciences et Techniques (FST), Laboratoire de Chimie Organique

## UNIVERSITE DE NICE SOPHIA ANTIPOLIS-FRANCE

Ecole doctorale « Sciences Fondamentales et Appliquées »  
(EDSFA)

LPMC-UMR-7336, Groupe Surfaces et Interfaces

Spécialité : Chimie moléculaire, option organique

Présenté par : **Abdoulaye DRAME**

### **SYNTHESE ET CARACTERISATION DE TENSIOACTIFS ET POLYMERES FLUORES A FAIBLE POTENTIEL BIOACCUMULANT**

Soutenu le 03 Juin 2014, devant le jury composé de

<b>Président</b>	<b>M. Abdoulaye SAMB</b> , Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar	Sénégal
<b>Rapporteurs</b>	<b>M. Mamadou SIDIBE</b> , Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar	Sénégal
	<b>M. Aliou Hamady BARRY</b> , Professeur, Université de Nouakchott	Mauritanie
	<b>M. Moussa DIENG</b> , Maître de Conférences, Université Alioune Diop de Bambey	Sénégal
<b>Directeurs de thèse</b>	<b>M. Frédéric GUITTARD</b> , Professeur, Université de Nice Sophia Antipolis	France
	<b>M. Samba Y. DIENG</b> , Maître de Conférences, Université Cheikh Anta Diop de Dakar	Sénégal
<b>Examineurs</b>	<b>M. Ibrahima NDIAYE</b> , Maître de Conférences, Université Cheikh Anta Diop de Dakar	Sénégal
	<b>M. Thierry DARMANIN</b> , Maître de Conférences, Université de Nice Sophia Antipolis	France





# THESE DE DOCTORAT



## UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR-SENEGAL

Ecole Doctorale « Physique, Chimie, Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'ingénieur »  
(ED-PCSTUI)

Faculté des Sciences et Techniques (FST), Laboratoire de Chimie Organique

## UNIVERSITE DE NICE SOPHIA ANTIPOLIS-FRANCE

Ecole doctorale « Sciences Fondamentales et Appliquées »  
(EDSFA)

LPMC-UMR-7336, Groupe Surfaces et Interfaces

Spécialité : Chimie moléculaire, option organique

Présenté par : **Abdoulaye DRAME**

### **SYNTHESE ET CARACTERISATION DE TENSIOACTIFS ET POLYMERES FLUORES A FAIBLE POTENTIEL BIOACCUMULANT**

Soutenu le 03 Juin 2014, devant le jury composé de

<b>Président</b>	<b>M. Abdoulaye SAMB</b> , Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar	Sénégal
<b>Rapporteurs</b>	<b>M. Mamadou SIDIBE</b> , Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar	Sénégal
	<b>M. Aliou Hamady BARRY</b> , Professeur, Université de Nouakchott	Mauritanie
	<b>M. Moussa DIENG</b> , Maître de Conférences, Université Alioune Diop de Bambey	Sénégal
<b>Directeurs de thèse</b>	<b>M. Frédéric GUITTARD</b> , Professeur, Université de Nice Sophia Antipolis	France
	<b>M. Samba Y. DIENG</b> , Maître de Conférences, Université Cheikh Anta Diop de Dakar	Sénégal
<b>Examineurs</b>	<b>M. Ibrahima NDIAYE</b> , Maître de Conférences, Université Cheikh Anta Diop de Dakar	Sénégal
	<b>M. Thierry DARMANIN</b> , Maître de Conférences, Université de Nice Sophia Antipolis	France

*A la mémoire de :*

*Mahamadou Dramé*

*Ladji Dramé*

*Bocar Dramé*

*Ramatta Diagana*

*Ibrahima Dramé*

*Que la Terre leur soit légère.*

## *Avant propos*

Cette thèse est le fruit de travaux réalisés dans le cadre d'une cotutelle internationale effectuée entre le laboratoire de Chimie organique de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar et le Groupe Surfaces et Interfaces du laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Université de Nice Sophia Antipolis en France. Aussi, je tiens à exprimer toute ma gratitude aux Directeurs de ces deux institutions qui n'ont ménagé aucun effort pour qu'on arrive à ce résultat.

Je retiens du professeur Frédéric Guittard, un chef d'orchestre à la fois très exigeant dans le résultat mais aussi ouvert, serviable et pétri de qualités humaines. Je le vois encore à la fin de mon exposé de première année de thèse, résumer le travail en quelques trois lignes sur un bout de papier et me dire que la thèse était déjà finie. Ses grandes qualités de pédagogue m'ont permis d'avancer très rapidement dans mes travaux. Je tiens à le remercier vivement.

De monsieur Samba Dieng, je retiens l'homme qui m'a accueilli tout des suite à bras ouvert, en 2007, après dix neuf ans dans le secondaire, en me disant que c'était possible de faire la thèse. C'est lui qui est à la base de ce partenariat avec Nice, un pédagogue disponible, toujours à l'écoute de ses étudiants.

Derrière chaque grand homme se trouve en général une grande dame, c'est le cas d'Elisabeth Guittard, qui a directement encadré ces travaux. Beaucoup de sens de l'humain, un grand élan de générosité, une très grande capacité de motivation qui sont de nature à vous aider à toujours garder le moral. Merci madame pour tout le soutien que vous m'avez apporté tout au long de cette thèse.

Quand à Thierry Darmanin, Maître de Conférences à l'Université de Nice, ces conseils et orientations ont été particulièrement pertinents tout au long de la paillasse. Merci d'avoir bien voulu faire le voyage de Dakar. Des remerciements également à madame Sonia Amigoni pour son apport dans nos images TEM.

Je remercie vivement le Professeur Abdoulaye Samb de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar d'avoir accepté de présider ce jury.

Ces mêmes remerciements vont en l'endroit des messieurs Mamadou Sidibé, Professeur à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Aliou Hamady Barry, Professeur à l'Université de Nouakchott et Moussa Dieng, Maître de Conférences à l'Université Alioune Diop de Bambey pour avoir accepté de juger ce travail, en tant que rapporteurs.

Je remercie également Monsieur Ibrahima N'diaye, Maître de Conférences à Université Cheikh Anta Diop de Dakar, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie tout le corps enseignant de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Mr Gaye, Mr Diaw...

Des remerciements également à monsieur Mamadou Oumar qui en tant que pionnier à Nice à balisé le chemin pour nous autres.

Une pensée amicale à tous les doctorants des deux groupes à Nice, comme à Dakar. Une mention spéciale tout de même à Sabri Taleb qui a été toujours à nos cotés dans le traitement de texte, tout au long de ces trois années. Puisse Allah l'accompagner dans sa thèse.

Merci à Ousmane Sy et à Cheikh Mbaye, de nous avoir facilité très tôt, l'accès à certains logiciels de pointe de Chimie et leur diligence dans l'impression.

Je n'ai pas oublié mon ami et collègue Youssoupha Sakho et mon jeune frère Demba Dramé, qui ont été des soutiens essentiels pour moi pendant toutes mes absences.

J'adresse un salut fraternel à tous les collègues de la grande banlieue de Guédiawaye qui étaient tous de cœur avec nous.

Je voudrais remercier tous les parents et amis qui de loin ou de près m'ont soutenu pendant ces années de travaux.

Enfin, de la gratitude envers mon épouse et mes enfants, pour toutes les privations occasionnées par mes absences répétées pendant ces dernières années.

Alhamdoulilah Rabil Alamine.

# *Sommaire*



## Table des matières

Introduction générale	1
Bibliographie introduction	4
Chapitre I. Etat de l'art sur la bioaccumulation des composés perfluoroalkylés	7
I.1. Les grandes classes de composés perfluoroalkylés	7
I.1.1. Description	7
I.1.1.1. Les carboxylates perfluoroalkylés	7
I.1.1.2. Les sulfonates perfluoroalkylés	11
I.1.1.3. Les fluorotélomères et autres composés à base de PFC	15
I.1.2. Propriétés physico-chimiques uniques	20
I.2. Emissions des substances perfluoroalkylées dans l'environnement	21
I.2.1. Les rejets industriels atmosphériques	21
I.2.1.1. Les perfluoroalkyles carboxylates	21
I.2.1.1.1. Sources directes : les industries des PFCA	22
I.2.1.1.2. Sources directes : les industries de synthèse de fluoropolymères	23
I.2.1.1.3. Sources indirectes : dégradations des précurseurs dans l'environnement	24
I.2.1.2. Les perfluoroalkyles sulfonates	27
I.2.1.2.1. Sources directes : les industries des PFAS	27
I.2.1.2.2. Sources directes : les industries utilisant des PFAS	30
I.2.1.2.3. Sources indirectes	31
I.2.1.3. Les fluorotélomères et autres composés à base de PFC	31
I.2.1.3.1. Sources de contamination directe	32
I.2.1.3.2. Sources indirectes	32
I.2.2. Les rejets industriels vers les milieux aquatiques	32
I.2.2.1. Les perfluoroalkyles carboxylates	33

I.2.2.2. Les perfluoroalkyles sulfonates	35
I.2.2.3. Les mousses anti-incendie et station de traitement d'eaux usées (STEP)	38
I.2.2.3.1. Les mousses anti-incendie	38
I.2.2.3.2. Les stations de traitement des eaux usées	39
I.3. Potentiel bioaccumulant des perfluoroalkyles	47
I.3.1. Comportement dans l'environnement	47
I.3.1.1. Dégradation	47
I.3.1.1.1. Dans l'atmosphère	47
I.3.1.1.2. Dans le biote	48
I.3.1.2. Sorption	49
I.3.2. Bioaccumulation	50
I.3.3. Les alternatives	60
I.3.3.1 Les alternatives fluorées	61
I.3.3.1.1. Les fluoroalkyles à chaîne courte	61
I.3.3.1.2. Les fluorotélomères, polymères et polyéthers fluorés	62
I.3.3.2 Les alternatives non fluorés	63
Bibliographie du chapitre I	66

Chapitre II. Synthèse et caractérisation de tensioactifs à faible potentiel bioaccumulant	79
II.1. Systèmes à base de tensioactifs	79
II.1.1. Structure des tensioactifs	79
II.1.1.1. Définition	79
II.1.1.2. Classification	80
II.1.2. Propriétés générales	81
II.1.3. Tensioactifs fluorocarbonés	84
II.2. Tensioactifs monocaténares	86
II.2.1. Les précurseurs monocaténares	86
II.2.1.1. Etat de l'art sur les précurseurs monocaténares	86
II.2.1.2. Travail réalisé : synthèse des précurseurs monocaténares	89
II.2.1.2.1. Choix de la base et du solvant	89
II.2.1.2.2. Synthèse des (2- <i>F</i> -alkyléthyle) malonates d'alkyle	90
II.2.1.3. Caractérisation des composés PFM- <sub>1</sub> C <sub>n</sub> F <sub>x</sub>	91
II.2.1.3.1. Infrarouge	92
II.2.1.3.2. RMN du proton	92
II.2.1.3.3. RMN du fluor	94
II.2.1.3.4. Spectrométrie de masse	94
II.2.2. Les tensioactifs monocaténares	96
II.2.2.1. Travail réalisé : synthèse des 2- <i>F</i> -alkyléthyl malonate de sodium	97
II.2.2.2. Caractérisation des composés (2- <i>F</i> -alkyléthyle) malonate de sodium	98
II.2.2.2.1. Infrarouge	98
II.2.2.2.2. RMN du proton	99
II.2.2.2.3. RMN du fluor	99
II.2.2.2.4. Spectrométrie de masse	100
II.3. Tensioactifs bicaténares	101

II.3.1. Les précurseurs bicaténaires	101
II.3.1.1. Etat de l'art sur les précurseurs bicaténaires	101
II.3.1.2. Travail réalisé : synthèse des précurseurs bicaténaires	102
II.3.1.2.1. Choix de la base, de la stœchiométrie et du solvant	102
II.3.1.2.2. Synthèse des di-(2- <i>F</i> -alkyléthyle) malonate d'alkyle	103
II.3.1.3. Caractérisation des di-(2- <i>F</i> -alkyléthyle) malonates d'alkyle	104
II.3.1.3.1. Infrarouge	104
II.3.1.3.2. RMN du proton	104
II.3.1.3.3. RMN du fluor	106
II.3.1.3.4. Spectroscopie de masse	107
II.3.2. Les surfactants bicaténaires	107
II.3.2.1. Travail réalisé : synthèse des di-(2- <i>F</i> -alkyléthyle) malonates de sodium	108
II.3.2.2. Caractérisation des tensioactifs gemini	109
II.3.2.2.1. Infrarouge	109
II.3.2.2.2. RMN du proton	109
II.3.2.2.3. RMN du fluor	110
II.3.2.2.4. Spectrométrie de masse	111
II.4. Caractérisation de surface	112
II.4.1. Principes de la concentration micellaire critique et de la tension superficielle	112
II.4.1.1. Concentration micellaire critique	112
II.4.1.1.1. Différentes méthodes de mesure	113
II.4.1.1.2. Choix de la méthode	113
II.4.1.2. Tension superficielle	114
II.4.1.2.1. Différentes méthodes de mesure	115
II.4.1.2.2. Choix de la méthode	115
II.4.2. Aire minimale par molécule à l'interface et énergie de micellisation	116
II.4.2.1. Aire minimale par molécule à l'interface	116

II.4.2.2. Energie de micellisation	117
II.4.3. Evaluation des propriétés de surface	118
II.4.3.1. Concentration micellaire critique	119
II.4.3.2. Tension de surface	121
II.4.3.3. Densité moléculaire à l'interface eau / air	122
II.4.3.4. Energie libre de micellisation et d'absorption à 25 °C	123
II.4. Agrégation et microstructure	124
II.4.1. Diffusion de la lumière en mode dynamique	124
II.4.2. Microscopie à transmission électronique	125
II.4.3. Caractérisation de morphologie	125
II.4.3.1. « Dynamic Light scattering »	125
II.4.3.2. Images TEM	127
Bibliographie Chapitre II.	131

Chapitre III. Caractérisation de polymères à faible potentiel bioaccumulant	139
III.1. Etat de l'art sur les surfaces anti-mouillantes	139
III.1.1 Surfaces superhydrophobes-surfaces superoléophobes	139
III.1.1.1 Surfaces superhydrophobes	139
III.1.1.2. Surfaces superoléophobes	141
III.1.1.3. Surfaces superhydrophiles	142
III.1.2. Théories de la mouillabilité	143
III.1.3. Mouillabilités des polymères conducteurs	147
III.1.3.1. Structure et propriétés	147
III.1.3.2. Polymérisation par oxydation chimique	148
III.1.3.2.1. Formation de polymères solubles	148
III.1.3.2.2. Formation de micro/nanostructures en solution par auto-assemblage	149
III.1.3.2.3. Formation de micro/nanostructures par utilisation de surfactants	151
III.1.3.2.4. Croissance à la surface de micro/nanoparticules	152
III.1.3.2.5. Croissance à la surface de divers substrats	153
III.1.3.3 Polymérisation électrochimique	156
III.1.3.3.1. Utilisation d'ions dopants hydrophobes	156
III.1.3.3.2. Greffage de substituant sur le monomère avant polymérisation	160
III.2. Electrodéposition et caractérisation de surface de polymères	167
III.2.1. Synthèse des monomères	167
III.2.1.1. Choix du noyau	167
III.2.1.2. Synthèse des segments fluorés	168
III.2.1.2.1. Décarboxylation des surfactants	168
III.2.1.2.2. Caractérisation des monoacides gemini	169
III.2.1.3. Synthèse des dérivés du thiophène	172
III.2.1.4. Caractérisation des dérivés synthétisés	173

III.2.1.4.1. RMN $^1\text{H}$	173
III.2.1.4.2. RMN $^{19}\text{F}$	175
III.2.2. Electropolymérisation et caractérisation	176
III.2.2.1. Electropolymérisation	176
III.2.2.2. Caractérisation de surface	177
III.2.2.2.1. Mouillabilité des films électrodéposés	178
III.2.2.2.2. Morphologie de surface et rugosité	179
Bibliographie Chapitre III	183
Conclusion générale	190
Annexes	194
I. Partie expérimentale	194
II. Documents tensiométriques et spectroscopiques	198
III. Publications	239

## Liste des figures

Figure 1	Structure des précurseurs de tensioactifs
Figure 2	Structure des tensioactifs
Figure I.1.	Synthèse des PFCA par fluoration électrochimique
Figure I.2	Synthèse des PFCA par télomérisation
Fig. I.3	Synthèse des PFAS par fluoration électrochimique
Fig. I.4	Principales catégories de PFOS et applications
Fig. I.5	Schéma de production des fluoro-télomères
Fig. I.6	Schéma de l'oxydation de l'oléfine linéaire en PFNA
Fig. I.7.a	Flux de PFOA entrant et sortant de la station d'épuration par heure
Fig. I.7.b	Flux de PFOS entrant et sortant de la station d'épuration par heure
Fig. I.8	La chaîne de bioamplification des goélands argentés
Fig. II.1	Représentation schématique d'un tensioactif conventionnel
Fig. II.2	Structure de différentes familles de tensioactifs
Fig. II.3	Micelle directe
Fig. II.4	Micelle directe
Fig. II.5	Différents architectures des molécules tensioactives en fonction de la concentration
Fig. II.6	Structure générale de tensioactifs bicéphales fluorocarbonées
Fig. II.7	Schéma de monosubstitution des malonates d'alkyle en série fluorée



- Fig. II.8 Schéma de synthèse des précurseurs monocaténares
- Fig. II.9 Principales fragmentations du 2-*F*- butyléthyle malonate de diméthyle
- Fig. II.10 Schéma de synthèse des tensioactifs monocaténares
- Fig. II.11 Schéma de synthèse des précurseurs bicaténares
- Fig. II.12 Schéma de synthèse des tensioactifs gemini
- Fig. II.13 Différents états colloïdaux de molécules tensioactives
- Fig. II.14 Schéma général de la courbe tensiométrique
- 
- Fig. II.15 Tensiomètre Kruss K 100
- Fig. II.16 Courbe tensiométrique de composé PFM-<sub>1</sub>C<sub>4</sub>
- Fig. II.17 Variation du nombre d'atomes carbones fluorés des tensioactifs fonction de log(CMC). a) monocaténares ; b) bicaténares
- Fig. II.18 Distribution de tailles des agrégats de tensioactifs en solution aqueuse (5 x CMC). a) monocaténares ; b) bicaténares
- Fig. II.19. Images TEM obtenus avec l'acétate d'uranyle agent contrastant des solutions aqueuses des composés :  
**a) PFM-<sub>1</sub>C<sub>4</sub> ; b) PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> ; c) PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub>**
- Fig. III.1. Image MEB de la micro structure de surface du *Salvinia molesta* à deux échelles différentes
- Fig. III.2. Structure superoléophobe de la peau de requin
- Figure III.3. Superhydrophilie de *Ruellia devosiana*
- Figure III.4 Représentation schématique d'une goutte d'eau sur une surface lisse, selon l'équation de Young-Dupré.
- Figure III.5 Représentation schématique d'une goutte sur une surface rugueuse

**(a)** Etat Wenzel/Cassie-Baxter; **(b)** Etat Wenzel ; **(c)** Etat Cassie-Baxter ; **(d)** Etat Cassie-Baxter

- Figure III.6 Exemples de polymères conducteurs
- Figure III.7 Angles de contact en degré des films lisses de poly (3-hexylthiophène) à différents potentiels d'oxydation en (V), utilisant différents électrolytes
- Figure III.8.a) **a)** Des sphères Rambutan creuses analogues obtenues par émulsification d'une solution contenant de l'aniline, de l'acide perfluorooctane sulfonique et du FeCl<sub>3</sub>.
- Figure III.8.b) **b)** Des structures «pissenlit» de polyaniline, obtenues en présence d'acide perfluorooctane sulfonique et d'acide perfluorosebacique comme agent dopant
- Figure III.9.a) **a)** Plaques carrées lisses, nano structurées de diamant en polyaniline obtenus en présence d' heptafluorobutyrate de sodium et d'ammonium persulfate
- Figure III.9.b) **b)** Structures étoilées en polyaniline obtenus en présence de triflate de lithium et le persulfate d'ammonium
- Figure III.10 **(a)** et **(b)** Nano-fils de polypyrrole obtenus en présence de bromure d'hexadécyltriméthylammonium et d'un diacide organique à deux échelles différentes
- Figure III.11 (a-f) **(a-f)** Images MEB et TEM de microsphères composites (polystyrène / polyaniline) et de microsphères creuses de polyaniline
- Figure III.11 (g-h) **(g-h)** Exemples de modification de mouillabilité réversible en fonction du pH et de la tension appliquée
- Figure III.12 Lacunes de PTFE revêtues de polyaniline avec : **(a)** des particules d'or **(b)** des particules d'argent.

- Figure III.13            Particules de polyaniline de différentes structures induites sur le substrat de polypropylène après modification avec du poly(acide acrylique) **a)** des particules sphériques ; **(b)** des particules en nanofils ;  
  
(c) des particules en nanorubans
- Figure III.14            Nanotubes de polythiophène obtenus par électrodéposition dans le trifluorure de bore-éthérate de diéthyle.
- Figure III.15.a)        a) Trois formes différentes de polyaniline révélée par voltamétrie cyclique
- Figure III.15.b)        **b)** Des nanofibres de polyaniline produites par électrodéposition dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à potentiel constant.
- Figure III.15.c)        **(c)** mécanisme de formation de fibres de polypyrrole en présence de groupes phosphates
- Figure III.16            Nanofibres superoléophobes de polyaniline dans l'eau, produites par dépôt galvanostatique dans HClO<sub>4</sub> (différentes échelles)
- Figure III.17.a)        **(a)** Longues fibres de poly(3,4)-éthylèneoxythiathiophène fluorés obtenus par électrodéposition
- Figure III.17.b)        **(b)** Fibres de polyaniline hélicoïdales obtenus par électrodéposition avec l'acide perfluoro octane sulfonique
- Figure III.18            . Représentation schématique de l'influence du substituant et de la température dans la morphologie des dérivés de PEDOT.
- Figure III.19            Angles de contact avec l'eau et l'hexadécane et morphologies de surface de polymères fluorés obtenus par électrodéposition (voltamétrie cyclique).  
  
**(a)** poly(3,4-éthylènedioxy pyrrole).  
  
**(b)** poly(3,4-propylènedioxy pyrrole).  
  
**(c)** poly(3,4-éthylènedithio pyrrole)

- Figure III.20 Influences de l'oléophobie intrinsèque (effet chimique) et de la structuration de surface (effet physique) sur l'angle de contact apparent de différents liquides de films de PEDOP comportant deux chaînes fluorocarbonées *F*-hexyle par déposition galvanostatique
- Figure III.21 Etude de la variation des nano-porosités mouillabilité de surface par électrodéposition de poly(N-alkyl-3,4-éthylènedioxy pyrrole) avec différentes longueurs de la chaîne alkyle.
- Figure III.22.a) **(a)** Influence de la longueur de l'espaceur d'alkyle dans les propriétés oléophobes ( $\theta_{\text{hexadécane}}$ ) du polymère portant des queues *F*-butyle.
- Figure III.22.b) **(b)** oléophobie intrinsèque (partie chimique) et structuration de surface (partie physique) des angles de contact obtenus avec l'hexadécane pour les polymères contenant un espaceur en dodécyle.
- Figure III.23 Principaux noyaux monomères utilisés en polymérisation électrochimique
- Figure III.24 Structure de l'éthylènedioxythiophèneméthanol
- Figure III.25 Acidification des tensioactifs géminés en diacides géminés
- Figure III.26 Schéma de synthèse des monoacides géminés par décarboxylation
- Figure III.27 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé  $\text{MAc-}_2\text{C}_{4,4}$
- Figure III.28 Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé  $\text{MAc-}_2\text{C}_{4,4}$
- Figure III.29 Schéma de synthèse des monomères
- Figure III.30 Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du monomère  $\text{EDOT-}_2\text{C}_{4,4}$
- Figure III.31 Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du monomère  $\text{EDOT-}_2\text{C}_{4,4}$
- Figure III.32 Electro-polymérisation sur platine (surface = 7,1 mm<sup>2</sup>) avec un balayage en potentiel de 20 mV/s dans une solution 0,1 M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  / acétonitrile anhydre; concentration en monomère: 0,01 M : 10 cycles

(a) EDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,2</sub>; (b) EDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub>; (c) EDOT-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub>

Figure III.33 Angles de contact apparent mesurés en fonction de la charge ( $Q_s$ ) pour les polymères électrodéposés sur or. **(a)** l'eau ; **(b)** hexadécane

Figure III.34 Images MEB des films à deux grossissements différents :  $Q_s = 100 \text{ mC/cm}^2$ . **a)** et **b)** PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub>; **c)** et **d)** PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub>; **e)** et **f)** PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub>

Figure III.35 Images MEB des films de PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> obtenues par voltamétrie cyclique en fonction de la vitesse de balayage **(a)** 200 ; **(b)** 100 ; **(c)** 50 ; **(d)** 20 ; **(e)** 10 et **(f)** 5 mV/s

## Liste des tableaux

Tableau I.1	Formules chimiques, noms et acronymes des principaux PFCA
Tableau I.2	Formules chimiques et noms des principaux sulfonates
Tableau I.3.a)	Formules chimiques et acronymes des principaux fluorotélomères
Tableau I.3.b)	Formules chimiques et acronymes des composés à base de PFOS.
Tableau I.3.c)	Formules chimiques et acronymes des composés phosphatés.
Tableau I.4	Rejets directs en PFOS et substances apparentées pendant des périodes données
Tableau I.5	Répartition des émissions de PFOS
Tableau I.6	Concentrations en ng / L de quelques PFCA à l'exutoire de fleuves européens
Tableau I.7	Concentration en PFOS et dérivés retrouvés dans des eaux à l'aval d'activités industrielles
Tableau I.8	Concentrations des composés perfluoroalkylés dans les effluents des stations d'épuration
Tableau I.9	Concentrations de perfluoroalkyles dans les boues de stations d'épuration
Tableau I.10	Facteur de bioaccumulation (BAF) de diverses espèces
Tableau I.11	Concentrations mesurées du perfluorooctane sulfonate dans les biotes en divers endroits.
Tableau I.12	Résumé du potentiel de bioaccumulation de quelques perfluoroalkyles carboxylates et sulfonate, en relation avec la longueur de la chaîne carbonée
Tableau I.13	Niveaux de contamination de sujets non exposés directement aux PFOS

et PFOA.

Tableau I.14	Principales substances alternatives au PFOS et domaines d'utilisation
Tableau II.1	Rendements et caractéristiques physiques des (2- <i>F</i> -alkyléthyle) malonate d'alkyle
Tableau II.2	Déplacements chimiques, multiplicité et intégration des signaux en RMN <sup>1</sup> H de tous les précurseurs monoalkylés
Tableau II.3	Déplacements chimiques des (2- <i>F</i> -alkyléthyl) malonate d'alkyle (en ppm / CFCl <sub>3</sub> – solvant CDCl <sub>3</sub> )
Tableau II.4	Fragments fluorés classiques observés par spectrométrie de masse en impact électronique
Tableau II.5	Rendements et caractéristiques physiques des tensioactifs monocaténaire
Tableau II.6	Déplacements chimiques des (2- <i>F</i> -alkyléthyl) malonate de sodium (en ppm / CFCl <sub>3</sub> – solvant CDCl <sub>3</sub> )
Tableau II.7	Pics moléculaires observés pour les surfactants monocaténaires PFM- <sub>1</sub> C <sub>x</sub>
Tableau II.8	Rendements et caractéristiques physiques des précurseurs bicaténaires
Tableau II.9	Déplacements chimiques, multiplicité et intégration des signaux en RMN <sup>1</sup> H de tous les précurseurs dialkylés
Tableau II.10	Principaux déplacements chimiques des précurseurs dialkylés en RMN <sup>19</sup> F
Tableau II.11	Pics moléculaires observés pour les précurseurs bicaténaires
Tableau II.12	Rendements et caractéristiques physiques des tensioactifs bicaténaires

Tableau II.13	Déplacements chimiques, multiplicités et intégrations des signaux en RMN $^1\text{H}$ de tous les tensioactifs dialkylés
Tableau II.14	Principaux déplacements chimiques des surfactants dialkylés en RMN $^{19}\text{F}$
Tableau II.15	Pics moléculaires des surfactants bicaténaires
Tableau II.16	Propriétés de surface des tensioactifs monomériques et gemini
Tableau III.1.	Rendements et aspects des segments fluorés
Tableau III.2.	Rendements et caractéristiques physiques des monomères
Tableau III.3.	Données électrochimiques des monomères
Tableau III.4.	Mouillabilité des films de PEDOT
Tableau III.5.	Mouillabilité des films de PEDOT lisses. ( $Q_s = 1 \text{ mC/cm}^2$ ).



## Glossaire et abréviations

### **Chapitre I**

<b>BAF</b>	facteur de bioaccumulation
<b>BCF</b>	facteur de bioconcentration
<b>DiPAP</b>	fluorotélomères de diphosphate
<b><i>F</i>-butyle</b>	Chaîne fluorée en C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>
<b><i>F</i>-hexyle</b>	Chaîne fluorée en C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>
<b><i>F</i>-octyle</b>	Chaîne fluorée en C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>
<b>FTI</b>	fluorotélomères d'iodure
<b>FTCA</b>	fluorotélomères d'acide saturé
<b>FTO</b>	fluorotélomères d'oléfine
<b>FTOH</b>	fluorotélomères d'oléfine
<b>FTS</b>	fluorotélomères de sulfonate
<b>FTUCA</b>	fluorotélomères d'acide insaturé
<b>Kow</b>	coefficient de partage eau-octanol
<b>MonoPAP</b>	fluorotélomères de phosphate
<b>FOSA</b>	perfluorooctane sulfonamide
<b>FOSAA</b>	perfluorooctane sulfonamidoacétate
<b>FOSE</b>	perfluorooctanesulfonamidoéthanol
<b>N,N-diMeFOSA</b>	N,N-diMéthyl perfluorooctanesulfonamide
<b>N-Et-FBSA</b>	N-Méthyl-perfluorobutane sulfonamidoéthanol
<b>N-Me-FBSE</b>	N-Méthyl-perfluorobutane sulfonamidoéthanol

<b>N-Et-FOSA</b>	N-éthylperfluorooctanesulfonamide
<b>N-Et-FOSAA</b>	N-éthylperfluorooctane sulfonamidoacétate
<b>N-Et-FOSE</b>	N-éthylperfluorooctane sulfonamidoéthanol
<b>N-Et-FOSE-PAPS</b>	N-éthylperfluorooctane sulfonamidoéthanol phosphaté
<b>N-Me-FOSA</b>	N-méthylperfluorooctane sulfonamidoéthanol
<b>N-Me-FOSAA</b>	N-méthylperfluorooctane sulfonamido acétate
<b>N-Me-FOSE</b>	N-méthylperfluorooctane sulfonamidoéthanol
<b>PFAS</b>	perfluoroalkyle sulfonate,
<b>PFC</b>	perfluoroalkyle
<b>PFCA</b>	perfluoroalkyle carboxylate
<b>PTFE</b>	polytétrafluoroéthylène
<b>PVDF</b>	polyfluorure de vinylidène
<b>STEP</b>	stations d'épuration d'eaux usées

## **Chapitre II**

<b>CAC</b>	concentration d'agrégation critique
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	chloroforme deutéré
<b>CMC</b>	concentration micellaire critique
<b>DLS</b>	« Dynamic Light Scattering »
<b>ESI</b>	Ionisation par « électrospray »
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>CD<sub>3</sub>OD</b>	méthanol deutéré

<b>ppm</b>	partie par million
<b>Rdt</b>	rendement
<b>RMN</b>	résonance magnétique nucléaire
<b>SMO</b>	système moléculaire organisé
<b>TEM</b>	Microscopie électronique à transmission
<b>TMS</b>	tétraméthylsilane

### **Chapitre III**

<b><math>\alpha</math></b>	angle de glisse
<b><math>\gamma_{LV}</math></b>	tension superficielle de l'interface liquide/vapeur
<b><math>\gamma_{SL}</math></b>	tension superficielle de l'interface solide/liquide
<b><math>\gamma_{SV}</math></b>	Tension superficielle de l'interface solide/vapeur
<b><math>\theta</math></b>	angle de contact
<b><math>\theta^Y</math></b>	angle de contact par rapport à la relation de Young
<b><math>\theta^W</math></b>	angle de contact par rapport à la relation de Wenzel
<b><math>\theta^C</math></b>	angle de contact par rapport à la relation de Cassie-Baxter
<b>H</b>	hystérèse
<b>Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub></b>	hexafluorophosphate de tétrabutylammonium
<b>DMAP</b>	4-diméthylaminopyrrolidine
<b>EDC</b>	hydrochlorure de N-(3-diméthylaminoprpyl)-N'éthylcarbodiimide
<b>EDOP</b>	3,4-éthylènedioxy pyrrole
<b>EDOT</b>	3,4-éthylènedioxy thiophène

<b>E<sub>p,m</sub></b>	potentiel d'oxydation du monomère au pic max d'oxydation
<b>EOTT</b>	3,4-éthylèneoxythiathiophène
<b>HTAB</b>	Hexadécylbromure de triméthylammonium
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>PANI</b>	polyaniline
<b>PDMS</b>	polydiméthylsiloxane
<b>PEDOP</b>	poly(3,4-éthylène dioxy thiophène)
<b>PEDOSE</b>	poly(3,4-éthylènedioxysélénophène)
<b>PEDOT</b>	poly(3,4- éthylènedioxythiophène)
<b>PEDTP</b>	poly(3,4-éthylènedithiopyrrole)
<b>PEG</b>	poly(éthylèneglycol)
<b>PEOTT</b>	poly(3,4-éthylène oxythiathiophène )
<b>PFOSA</b>	acide perfluorooctane sulfonique
<b>PFSEA</b>	Acide perfluoro sébacique
<b>PMMA</b>	poly(méthylméthacrylate)
<b>PSS</b>	polystyrènesulfonate
<b>PProDOP</b>	poly(3,4-propylènedioxypyrrole)
<b>PProDOT</b>	poly(3,4-propylènedioxythiophène)
<b>PPy</b>	polypyrrole
<b>ProDOP</b>	3,4-propylènedioxypyrrole
<b>ProDOT</b>	3,4-propylènedioxythiophène

<b>PS</b>	polystyrène
<b>PTh</b>	polythiophène
<b>Py</b>	pyrrole
<b>SCE</b>	électrode saturé au calomel
<b>SDS</b>	dodécyle sulfate de sodium

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

L'élaboration de matériaux à faible potentiel bioaccumulant pour le contrôle des propriétés de surface revêt un intérêt particulier pour de nombreuses applications, notamment dans le domaine de l'autoorganisation. Ces systèmes moléculaires organisés [1] se retrouvent dans les tensioactifs fluorocarbonés qui ont été particulièrement étudiés par notre groupe [2-11]. Parmi ces surfactants fluorés, les perfluoroalkyles (PFC) constituent une classe importante avec des propriétés physico-chimiques particulières. Ils sont constitués d'une tête polaire sulfonate ou carboxylique hydrophile et d'une queue fluorocarbonée hydrophobe. La force et la longueur de la liaison C-F confèrent à ces substances une grande inertie chimique et thermique, mais aussi des propriétés à la fois hydrophobes et oléophobes, contrairement à leurs homologues hydrocarbonés [12-14]. Ainsi, les tensioactifs fluorés sont utilisés depuis les années 50 dans des domaines très variés : Mousses anti-incendie, formulations d'insecticides, d'herbicides, de cosmétiques, de peintures, imperméabilisation des textiles, des moquettes et du papier contre l'eau et l'huile, industrie de la photographie, des semi-conducteurs et des fluides hydrauliques pour avion, applications médicales...[15-17].

Les propriétés spécifiques et une utilisation sous tous azimuts des composés organiques fluorocarbonés les a prédisposés à s'accumuler dans l'environnement [18], les humains [19-20] et les animaux [21-24]. Les contaminants acides perfluorés auxquels la communauté scientifique s'est le plus intéressée sont les carboxylates (PFCA) et les sulfonates (PFAS). Deux composés perfluoroalkylés ont particulièrement suscité beaucoup de questionnement, en l'occurrence le perfluorooctane sulfonate (PFOS) et le perfluorooctanoate (PFOA). Des concentrations assez élevées de perfluorooctane sulfonate ont été trouvées dans le foie de l'ours polaire en arctique [25], mais aussi dans des plaquettes de sang humain [26-27] et dans plusieurs mammifères marins [28-29].

Des études opérées sur plusieurs espèces ont identifié les surfactants fluorés avec une chaîne carbonée allant de C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub> comme étant toxiques, globalement polluants [30-35] et potentiellement bioaccumulants [36-42].

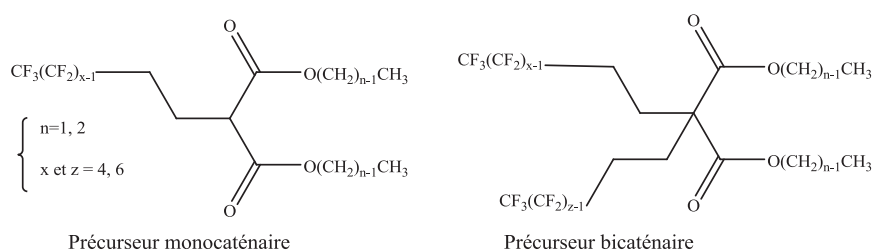
La source de ces contaminants dans le biote et chez l'homme n'est pas bien comprise et par conséquent, fait l'objet de recherches en cours. La bioconcentration et la bioaccumulation des acides perfluorés semblent relatifs à la longueur de la chaîne fluorocarbonée [43-44]. Le

potentiel bioaccumulant des composés perfluorés ayant moins 7 carbones dans la chaîne fluorocarbonée est pratiquement négligeable selon la gamme de bioaccumulation promulguée [45].

Dans ce contexte, l'objectif de ce manuscrit est d'élaborer de nouveaux matériaux tensioactifs (en solution dans l'eau) et polymères (déposés sur une surface) conçus à partir de courtes chaînes fluorocarbonées et capables de proposer entre autres, une alternative à la bioaccumulation des longues chaînes fluorées. On s'intéressera à la caractérisation de surface et de morphologie de ces nouveaux matériaux dans le but d'évaluer leurs performances aux interfaces. Les résultats obtenus permettront de comparer leurs propriétés à celles d'analogues à chaînes longues.

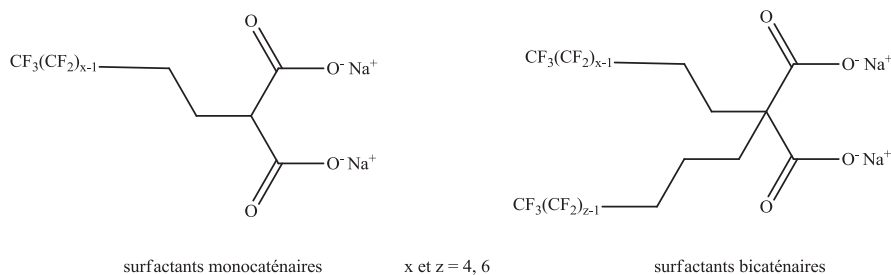
Pour cela, nous utiliseront la technique de la duplication [46-49] en chaînes courtes fluorées avec comme substrat de départ les malonates d'alkyle.

Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse des précurseurs monocaténaire et bicaténaire, de structure générale respective.



**Fig. 1.** Structures générales des précurseurs

A partir de ces précurseurs, deux types de surfactants monocaténaire et bicaténaire seront synthétisés. Leur structures générales sont données ci-dessous.



**Fig.2.** Structures générales des tensioactifs

L'évaluation des propriétés de surface et d'agrégation de tous les surfactants se fera par les mesures de la concentration micellaire critique (CMC), de la tension superficielle  $\gamma_{CMC}$ , de l'aire minimale par molécule  $A_{min}$  et de l'énergie de micellisation  $\Delta G^0$ . Les propriétés



d'agrégation en solution aqueuse seront élucidées par la technique de diffusion de la lumière en mode dynamique (DLS) et par microscopie électronique à transmission (TEM).

D'autre part, nous nous intéresseront aux comportements à l'interface solide/liquide de films polymères électrodéposés et dérivant du thiophène. Leurs propriétés de mouillabilité seront étudiées à la lumière de différentes structurations de surface pour répondre aux questions suivantes :

- Quel est l'impact de la longueur de la chaîne fluorée sur les propriétés de surface et d'agrégation aussi bien des tensioactifs que des polymères ?
- Quelle est l'influence de la duplication en deux chaînes courtes fluorées sur les propriétés de surface, mais également sur la morphologie ?
- Cet impact peut-il égaler celui d'une chaîne longue décrite pour son non biodégradabilité ?

Nous étudierons pour chacune de ces modifications, leur impact sur les propriétés de surface et d'agrégation.

Ainsi ce manuscrit se décompose en trois parties :

- Dans le premier chapitre nous présenterons l'état de l'art dans le cas de la bioaccumulation avérée des longues chaînes fluorées.
- La deuxième partie sera consacrée à la synthèse et à la caractérisation de surface et de morphologie des tensioactifs monocaténaux et bicaténaux portant une chaîne perfluorée *F*-butyle ( $C_4F_9$ ), *F*-hexyle ( $C_6F_{13}$ ), ou *F*-octyle ( $C_8F_{17}$ )
- Le troisième chapitre sera articulé autour de l'électrodéposition de nouveaux polymères greffés avec des chaînes courtes fluorocarbonées et leur caractérisation de surface et de morphologie.

L'ensemble des résultats obtenus permettra de conclure et de jeter les bases d'une perspective à ce travail.

**Références bibliographiques**

- [1] Guittard, F., Geribaldi, S., *Recent Res. Dev. Org. Chem.* **1999**, 3, 423.
- [2] Caillier, L., Taffin de Givenchy, E., Levy, R., Vandenberghe, Y., Geribaldi, S., Guittard, F., *Eur J. Med. Chem.*, **2009**, 44, 3201.
- [3] Dieng, S. Y., Szonyi S., Jouani, M.A., Watzke, H.J., Cambon, A., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1995**, 98, 43.
- [4] Massi, L., Guittard, F., Levy, R., Geribaldi, S., *Eur J. Med. Chem.*, **2009**, 44, 1615.
- [5] Kratzat, K., Guittard, F., Taffin de Givenchy, E., Cambon, A., *Langmuir* **1996**, 12, 6346.
- [6] Jouani, A. Szonyi, S., Dieng, S.Y., Cambon, A. Géribaldi, S., *New J. Chem.*, **1999**, 23, 557.
- [7] Thebault, P., Taffin de Givenchy, E., Levy, R., Vandenberghe, Y. Geribaldi, S., Guittard, F., *Eur J. Med. Chem.*, **2009**, 44, 717.
- [8] Mureau, N., Travelsi, H., Guittard, F., Géribaldi, S., *New J. Chem*, **1999**, 229, 440.
- [9] Gaysinski, M, Joncheray, L., Guittard, F., Cambon, A., Chang, P., *J. Fluorine Chem*, **1995**, 74, 131.
- [10] Szonyi, S., Jouani, M.A., Dieng, S., Watzke, J., Cambon, A., *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1995**, 98, 43.
- [11] Oumar, M., Taffin de Givenchy, E., Dieng, S.Y., Amigoni, S., Guittard, F., *Langmuir* **2011**, 27, 1668.
- [12] Giesy, J.P., Naile, J.E., Khim, J.S., Jones, P.D. Newsted, J.L., *Aquatic Toxicology of Perfluorinated Chemicals*, **2010**, 1.
- [13] Renner, R., *Environmental Science & Technology* (**2001**), 35 (7), 154A.
- [14] Kissa, E., *Surfactant Science Series* 2nd ed. New York: Marcel Dekker, **2001**.
- [15] Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 32.
- [16] Martin, J.W., Whittle, D.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 5379.
- [17] Renner, R. *Environ., Sci. Technol.* **2002**, 35, 154A.

- [18] Houde, M., Bujas, T.A.D., Small, J., Wells, R. S.; Fair, P.A., Bossart, G. D.; Solomon, K. R., Muir, D. C.G., *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40 (13), 4138.
- [19] Calafat, A.M., Needham, L.L., Kuklennyik, Z., Reidy, J.A., Tully, J.S., Aguilar-Villalobos, M., Naeher, L.P., *Chemosphere* **2006**, 63, 490.
- [20] Calafat, A.M., Kuklennyik, Z., Caudill, S.P., Reidy, J. A., Needham L.L., *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 2128.
- [21] Giesy, J.P., Kannan, K., *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1339.
- [22] Betts, K. S., *Environ. Health Persp.* **2007**, 115, A250.
- [23] Houde, M., Martin, J.W., Letcher, R.J., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 3463.
- [24] Yoo, H., Guruge, K. S., Yamanaka, N., Sato, C., Mikami, O., Miyazaki, S.; Yamashita, N., Giesy, J. P., *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2009**, 72, 26.
- [25] Martin, J.W., Smithwick, M. M., Braune, B.M., Hoekstra, P. F., Muir, D.C., Mabury, S.A., *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 373.
- [26] Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Fillmann, G., Kumar, K.S., Loganathan, B. G., Mohd, M.A., Oliviero, J., Van Wouwe, N., Yang, J. H., Aldous, K., *Sci. Technol.* **2004**, 38, 4489.
- [27] Olsen, G., Church, T., Larson, E.B., van Belle, G., Lundberg, J.K., Hansen, K.J., Burris, J.M., Mandel, J.H., Zobel, L.R., *Chemosphere* **2004**, 54, 1599.
- [28] Suja, F.; Pramanik, B.K.; Zain, S. M., *Water Sci. Technol.* **2009**, 60, 1533.
- [29] Yoo, H., Yamashita, N., Taniyasu, S., Lee, K.T., Jones, P.D., Newsted, J.L., Khim, J. S., Giesy, J.P., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2009**, 57, 552.
- [30] Giesy, J.P., Kannan, K., *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1339.
- [31] Giesy, J.P., Kannan, K., *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 146.
- [32] Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J.; Oehme, G., Focardi, S., Giesy, J.P., *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 3210.
- [33] Kannan, K., Newsted, J., Halbrook, R. S., Giesy, J.P., *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 2566.
- [34] Moody, C.A., Martin, J.W., Kwan, W.C., Muir, D.C., Mabury, S.A., *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 545-551.
- [35] Van de Vijver, K.I., Hoff, P.T., Van Dongen, W., Esmans, E.L., Blust, R., De Coen, W.M., *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 2037.

- [36] Giesy, J.P., Kannan, K., Environ., Sci. Technol. **2001**, 35, 1339.
- [37] Moody, C.A., Martin, J.W., Kwan, W.C., Muir, D.C.G; Mabury, S.A., Environ. Sci. Technol. **2002**, 36, 545.
- [38] Wang, T.H., Wang, Y. W., Liao, C.Y., Cai, Y. Q., Jiang, G.B., Environ. Sci. Technol. **2009**, 43 (14), 5171.
- [39] Kennedy, G.L., Butenhoff, J.L., Olsen, G.W., O'Connor, J.C., Seacat, A. M.; Perkins, R. G., Biegel, L.B., Murphy, S. R., Farrar, D.G., Crit. Rev. Toxicol. **2004**, 34 (4), 351.
- [40] Calafat, A.M., Needham, L.L., Kuklennyk, Z., Reidy, J.A., Tully, J.S., guilar-Villalobos, M., Naeher, L.P., Chemosphere. **2006**, 63 (3), 490.
- [41] Calafat, A.M., Kuklennyk, Z., Caudill, S. P., Reidy, J.A., Needham, L.L., Environ. Sci. Technol. **2006**, 40 (7), 2128.
- [42] Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Fillmann, G., Kumar, K.S., Loganathan, B. G., Mohd, M.A., Olivero, J., Van, W.N., Yang, J.H., Aldoust, K.M., Environ. Sci. Technol. **2004**, 38 (17), 4489.
- [43] Xia, X.H., Chen, X., Zhao, X.L, Chen, H.T, Shen, M.H., Environ. Sci. Technol. **2012**, 46 (22), 12467.
- [44] Dai, Z.N., Xia, X.H., Guo, J., Jiang, X.M., Chemosphere **2013**, 90 (5), 1589.
- [45] Conder, J.M., Hoke, R.A., De Wolf, W., Russel, M. H., Buck, R. C., Sci. Technol. **2008**, 42, 995.
- [46] Caillier, L., Taffin de Givenchy, E., Levy, R., Vandenberghe, Y., Geribaldi, S., Guittard, F., J. Colloid Interface Sci. **2009**, 332, 201.
- [47] Mohamed, A., Sagisaka, M., Hollamby, M., Rogers, S. E., Heenan, R. K., Dyer, R., Eastoe, J., Langmuir **2012**, 28, 6299.
- [48] Mohamed, A., Sagisaka, M., Guittard, F., Cummings, S., Paul, A., Rogers, S. Heenan, R. K., Dyer, R., Eastoe, J., Langmuir **2011**, 27, 10562.
- [49] Bellanger, H., Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., Guittard, F., J. Mater Chem. A **2013**, 1, 2896.

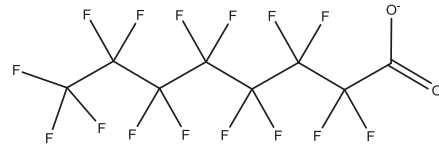
**Bibliographie**

Bioaccumulation dans la faune :  
Exemple de l'ours polaire blanc

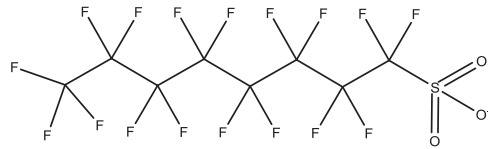


La faune aquatique

Deux perfluoroalkylés potentiellement bioaccumulants

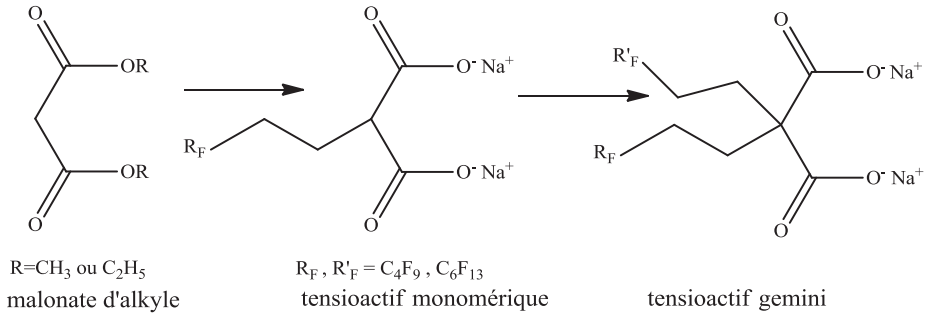


perfluorooctanoate (PFOA)



perfluorosulfonate (PFOS)

**Synthèse et caractérisation de surfactants monocaténaire et bicaténaire**



Surface tension variation with concentration

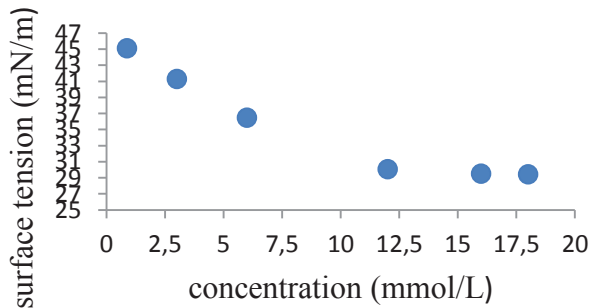
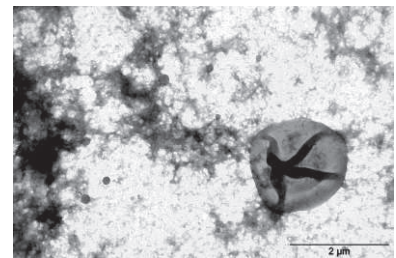
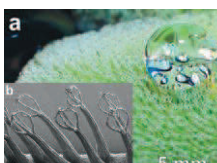


Image TEM d'agrégats de de surfactant bicaténaire

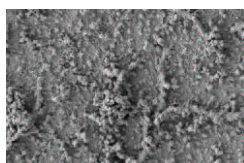


**Polymérisation électrochimique**

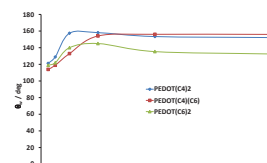
Mouillabilité



Rugosité



Angles de contact



*Chapitre I. Etat de l'art sur la  
bioaccumulation des  
perfluoroalkyles*

## **Chapitre I**

### **Etat de l'art sur la bioaccumulation des composés perfluoroalkylés**

#### **I.1. Les grandes classes de composés perfluoroalkylés (PFC)**

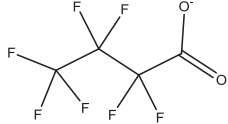
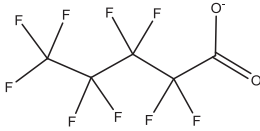
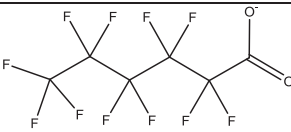
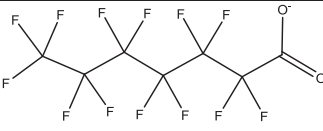
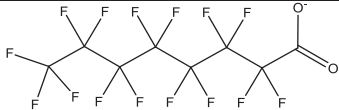
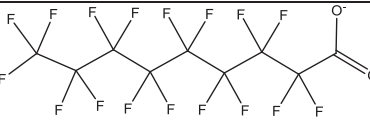
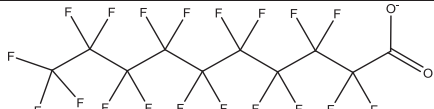
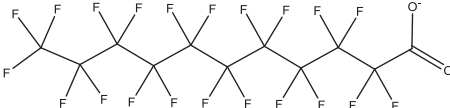
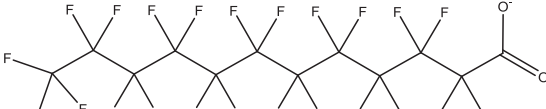
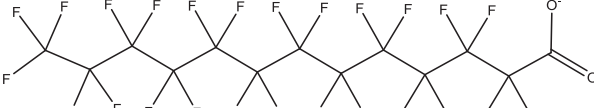
Les alkyles perfluorés ou PFC constituent un groupe extrêmement complexe, dont le trait commun est d'avoir une chaîne carbonée de longueur variable, sur laquelle l'ensemble ou une importante partie des atomes d'hydrogène a été remplacé par des atomes de fluor. On estime, qu'il existe plus de 800 substances appartenant à cette classe chimique, dont la totalité est d'origine anthropique. Les composés perfluoroalkylés sont un groupe de produits chimiques qui ont attiré une attention croissante ces dernières années. Du fait de leurs propriétés hydrophobes et oléophobes particulières [1], ils ont été largement utilisés depuis plus de 50 ans dans l'industrie et les produits de consommation, y compris les revêtements de protection pour textiles, meubles, cuirs et papiers, mais aussi comme lubrifiants, peinture, mousse anti-incendie, industrie électronique, synthèse de polymères fluorés [1-4].

Les composés perfluoroalkylés peuvent être divisés en trois groupes, à savoir les acides carboxyliques perfluoroalkylés (PFCA), les acides sulfoniques perfluoroalkylés (PFAS) et le groupe des fluorotélomères constitué des alcools, des polymères fluorés (FTOH) de poids moléculaire élevé, et des perfluoroalkanamides de bas poids moléculaire [5]. Parmi ces perfluoroalkylés, deux sous-familles ont récemment attiré l'intérêt de la communauté scientifique : les carboxylates et les sulfonates à longue chaînes perfluorées ( $\geq$  perfluorooctyle) Ces derniers sont très répandus dans l'environnement à travers le perfluorooctane sulfonate PFOS et le perfluorooctane carboxylate PFOA, qui ont montré une présence ubiquitaire dans l'environnement et un potentiel bioaccumulant et toxique [6-7].

#### **I.1.1. Description**

##### ***I.1.1.1 Les carboxylates perfluoroalkylés***

**Tableau I.1.** Formules chimiques, noms et acronymes des principaux PFCA [8].

Noms	Formules	Structures chimiques
perfluorobutanoate (PFBA)	$C_3F_7COO^-$	
perfluoropentanoate (PFPeA)	$C_4F_9COO^-$	
perfluorohexanoate (PFHxA)	$C_5F_{11}COO^-$	
perfluoroheptanoate (PFHpA)	$C_6F_{13}COO^-$	
perfluorooctanoate (PFOA)	$C_7F_{15}COO^-$	
Acide perfluorononanoate (PFNA)	$C_8F_{17}COO^-$	
perfluorodécanoate (PFDA)	$C_9F_{19}COO^-$	
perfluoroundécanoate (PFUnA)	$C_{10}F_{21}COO^-$	
perfluorododécanoate (PFDoA)	$C_{11}F_{23}COO^-$	
Perfluorotridécanoate (PFTTrA)	$C_{12}F_{25}COO^-$	



Ce sont des composés perfluorés comportant à l'extrémité de la chaîne carbonée une fonction carboxylate. Les carboxylates fluoroalkylés dont la synthèse a commencé dans les années 50 ont été principalement élaborés par deux méthodes : la fluoration électrochimique (ECF) et la télomérisation.

La première méthode repose sur le remplacement de tous les atomes d'hydrogène par des atomes de fluor avec saturation de tous les doubles liaisons, en présence d'un courant électrique [9]. La figure I.1 reproduit le schéma général de fluoration électrochimique des perfluoro alkyl carboxylates.



Fig. I.1. Synthèse des PFCA par fluoration électrochimique [10]

La fluoration électrochimique est un procédé qui conduit généralement à des mélanges complexes de composés linéaires et ramifiés, avec des rendements variables en fonction du composé de départ [11]. On estime que le taux d'isomères ramifiés peut atteindre 30% par l'électro-fluoration [12].

L'autre procédé de synthèse des composés perfluoroalkylés est la télomérisation, qui au contraire ne produit que des composés linéaires. Elle conduit à des produits de base tels que les alcools fluoro-télomères [13], qui peuvent être transformés en polymères ou en carboxylates perfluoroalkylés, plus particulièrement an perfluorooctonoate [14, 15].

La figure I.2 reproduit le schéma de synthèse des carboxylates perfluoroalkylés par télomérisation.

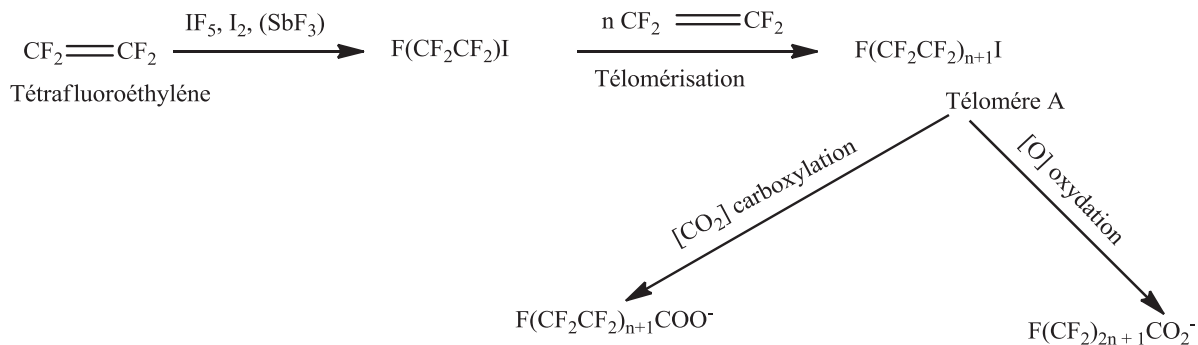


Fig. I.2. Synthèse des PFCA par télomérisation [10]

L'abandon progressif de l'électro-fluoruration au profit de la télomérisation aurait entraîné une augmentation spectaculaire du recours aux iodures perfluorés. Les volumes de production seraient ainsi passés de quelques tonnes à plus de 4 000 tonnes par an [16].

Une fois les produits de base synthétisés par l'un de ces deux procédés, ceux-ci peuvent être ensuite transformés pour donner d'autres dérivés et des polymères.

La longueur de la chaîne fluorocarbonée des perfluoro alkyl carboxylates trouvés dans l'environnement varie généralement entre 4 et 13 carbones [8]. Un certain nombre de structures sont possibles pour chaque acide perfluoré, y compris la configuration linéaire simple (tel que présenté dans le tableau I.1) ou un certain nombre d'isomères ramifiés [1, 10]. Les isomères linéaires sont prépondérants dans le biote [17-20], car ils peuvent avoir des taux d'élimination significativement plus lents [21-22] et / ou peuvent être présents à des concentrations d'exposition plus élevées que les isomères ramifiés.

Bien que présentés souvent, comme des acides, la forme anionique  $[F(CF_2)_nCO_2^-]$  est prédominante dans l'environnement du fait de la faiblesse des pKa correspondants. Par exemple, l'acide perfluorooctanoïque a un pKa compris entre 2 et 3 [1].

Le groupe fonctionnel anionique carboxylate, et la nature dipolaire des liaisons carbone-fluor comprenant le squelette carboné fluoré contribue fortement aux propriétés tensioactives de ces composés, créant ainsi une intéressante surface moléculaire à la fois hydrophobe et lipophile [1, 23].

Les acides perfluorocarboxyliques sont utilisés comme agents émulsifiants dans la synthèse de polymères, agents de traitement de surface dans la photolithographie, dans les revêtements de papier, de cires et de produits de polissage [24-26].

Le perfluorooctanoate est l'un des sels d'acides perfluoroalkylés les plus importants en termes d'applications industrielles et a suscité beaucoup d'intérêt pour les chercheurs.

Les carboxylates perfluoroalkylés à chaîne courte ( $\leq$  perfluorooctyle) tels que le perfluorobutanoate, le perfluoropentanoate, le perfluorohexanoate, le perfluoroheptanoate, et le perfluorooctanoate sont des contaminants très répandus dans différentes matrices environnementales, y compris les eaux, les sédiments, la poussière et la faune [25, 27-28].

Les carboxylates perfluoroalkylés à longue chaîne (voir le tableau I.1 pour les noms et les acronymes) présents dans le biote ont été découverts la première fois par Moody et al. [29] qui a rapporté la détection de PFHpA, PFOA, PFDA, PFUnA, PFDoA, et PFTA dans les poissons capturés et évalué les niveaux de contamination de ces composés perfluorés.

Plus récemment, Martin et al [18] ont trouvé un nanogramme de carboxylate perfluoroalkylé par gramme dans des échantillons du biote de l'Arctique canadien ayant un nombre de

carbone allant de 8 à 15. Étant donné que les acide perfluoroalkylés sont relativement non volatils et possèdent seulement une activité anthropique, leur présence dans ces régions lointaines suscite naturellement un grand questionnement pour la recherche [17]. Des études récentes ont montré que les carboxylates perfluoroalkylés à longue chaîne tels que le perfluorooctanoate sont des polluants toxiques qui peuvent s'accumuler dans le corps humain, [30, 31] et pourraient poser un risque pour la santé [32]. Bien que les carboxylates perfluoroalkylés à chaîne courte ( $\leq C7$ ) soient moins bioaccumulables [8, 33], ils restent tout de même persistants au processus de dégradation naturelle, [34, 35]. La littérature semble plus silencieuse pour les chaînes courtes, très peu d'études ont quantifié la détection limite d'imprégnation sur les chaînes C2-C4. Toute l'attention est focalisée sur la compréhension de la toxicité des carboxylates perfluoroalkylés à longue chaîne en général et celle du perfluoro octanoate en particulier [4, 36-38] réputés bioaccumulant [39].

Il est donc nécessaire de comprendre la source de la présence et le devenir des carboxylates perfluoroalkylés dans l'environnement.

### **I.1.1.2 Les sulfonates perfluoroalkylés**

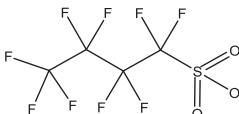
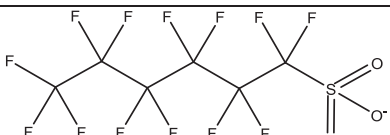
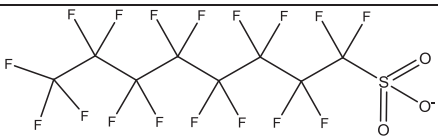
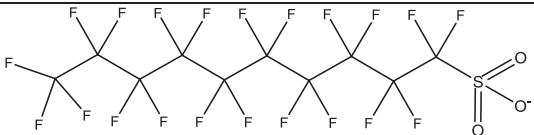
Ce sont des composés perfluorés comportant à l'extrémité de la chaîne carbonée une fonction sulfonate. Le principal représentant est l'acide perfluorooctane sulfonate (PFOS), anion fluoré de formule chimique  $C_8F_{17}SO_3^-$ .

Les formules chimiques et les noms des abréviations courantes des principaux sulfonates perfluoroalkylés (PFAS) retrouvés dans le biote sont regroupés dans le tableau I.2

Parmi, tous ces composés, l'acide perfluorooctane sulfonique est [40] le plus étudié. Le nombre de réactions générant le perfluorooctane sulfonate et ses dérivés est très important. A titre d'exemple, en mai 2004, les bases de données « United States Patent » et « Trademark Office » comprenaient 190 brevets concernant le perfluorooctane sulfonate [41].

La production du perfluoro octane sulfonate et de ses précurseurs a démarré en 1949, tandis que celle du perfluoro octanoate a débuté en 1947 [10, 42].

**Tableau I.2.** Formules chimiques et noms des principaux sulfonates [8].

Noms	Formules	Structures chimiques
Sulfonate de perfluorobutane (PFBS)	$C_4F_9SO_3^-$	
Sulfonate de perfluorohéxane (PFHxS)	$C_6F_{13}SO_3^-$	
Sulfonate de perfluorooctane (PFOS)	$C_8F_{17}SO_3^-$	
Sulfonate de perfluorodécane (PFDS)	$C_{10}F_{21}SO_3^-$	

Les perfluoroalkyles sulfonates, tout comme les perfluoroalkyles carboxylates et leurs précurseurs ont pendant longtemps été préparés par la méthode de la fluoration électrochimique qui est schématisée à la figure I.3.



**Fig. I.3.** Synthèse des PFAS par fluoration électrochimique [10]

La Fluoration électrochimique a été utilisée pour fabriquer les produits de base tels que le fluorure de perfluorooctane sulfonyle (PFOSF) de formule  $C_8F_{18}SO_2$ , qui permet d'obtenir des perfluorooctane sulfonamido alcool, par exemple le 2-N-éthylperfluorooctane sulfonamidoéthanol (N-Et-FOSE alcool), de formule chimique  $C_{12}H_{10}F_{17}NO_3S$ .

La figure I.4. résume les principales catégories de perfluoro octane sulfonate obtenus à partir de l'électro fluoration après plusieurs transformations chimiques [26, 43] et leurs principales utilisations.

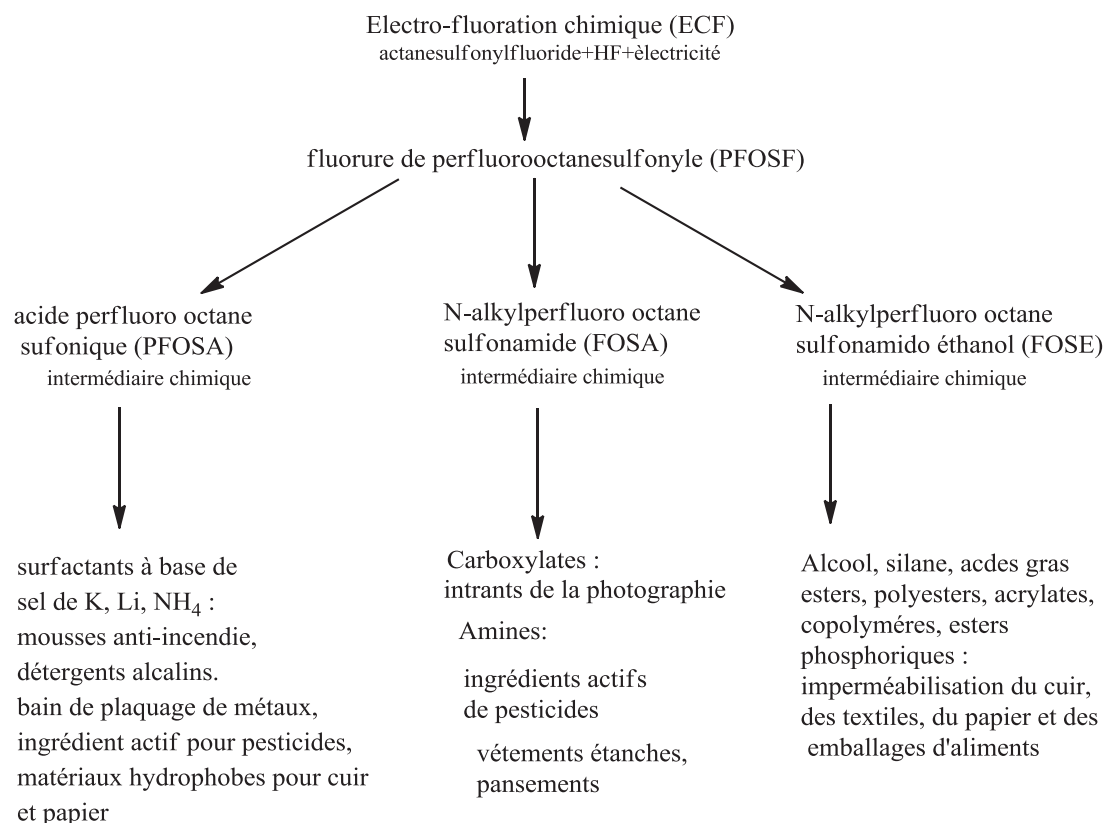


Fig. I.4. Principales catégories de PFOS et applications [44]

Les Perfluoroalkyles sulfonamido alcools sont aussi capables de se dégrader en acides perfluoro sulfonate par des procédés de biotransformation [45] et par oxydation abiotique [46]. C'est le cas de l'acide perfluorooctane sulfonate, obtenu par dégradation dans l'environnement de perfluorooctane sulfonamides, tels que la N-Et-FOSE de formule chimique  $C_{10}H_6F_{17}NO_2S$ . Ces produits ont été supprimés en 2001 et remplacés par des substances à base de *F*-butyle-analogues [47].

Tous ces composés qui peuvent être transformés ou dégradés en perfluoro octane sulfonate sont des précurseurs de ce dernier.

Selon les documents soumis au Comité de la Convention de Stockholm [48] sur les polluants organiques par le principal manufacturier des substances perfluoroalkylées, la société 3M Compagnie, la production globale du perfluoro octane sulfonate en 2000 est de 3500 t, celle du perfluoro octanoate étant de 500 t par an [49].

Les sulfonates perfluoroalkylés sont des produits connus et utilisés depuis plus d'un demi-siècle dans de nombreuses applications industrielles et de produits de consommation. Elles permettent d'imperméabiliser les textiles, les moquettes et les papiers d'emballage d'aliments contre l'eau et l'huile. Elles sont (ou ont été) utilisées dans les industries des semi-

conducteurs, des fluides hydrauliques des avions, des procédés photographiques, mais aussi comme ingrédients actifs dans les pesticides, les applications médicales, les agents tensioactifs de l'huile [1, 50, 51]. Au cours des trois dernières décennies, les résines à base de sulfonate perfluoroalkylés ont servi comme un matériau important dans les membranes échangeuses d'ions de l'électrolyse, les réactions de synthèse organique ont également été largement étudiées dans le domaine des membranes de piles à combustible [52-54]. Aujourd'hui, le perfluorooctane sulfonate est principalement utilisé dans l'industrie des métaux et des aéronefs.

De nombreuses investigations menées sur les comportements des composés perfluoroalkylés dans l'environnement et dans le biote ont montré que le sulfonate de perfluorooctane est une substance très persistante avec un potentiel bioaccumulant assez élevé [55-57]. Ceci est cohérent avec la domination du perfluorooctane sulfonate dans certains tissus des mammifères, des poissons et des oiseaux avec des niveaux de contamination très élevés, principalement dans les écosystèmes aquatiques dans différentes parties du monde [19, 57, 58]. Par exemple, le profil des perfluoroalkylés dans les tissus des espèces de grands prédateurs, y compris les ours polaires de tout l'Arctique et des goélands argentés norvégiens est fortement dominé par le perfluorooctane sulfonate [19, 58, 59].

Les ours polaires sont des prédateurs et peuvent servir d'indicateurs des effets de la pollution à des niveaux trophiques supérieurs dans les écosystèmes marins de l'Arctique. Ce sont d'ailleurs ces ours polaires qui contiennent les plus fortes concentrations de perfluoroalkyles sulfonates dans leur foie, notamment l'acide perfluorooctane sulfonate, réputé très bioaccumulable [55-57]. Le perfluorooctane sulfonate est une substance chimique persistante, bioaccumulable et toxique (PBT) et a été retenu dans la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants en 2009, en vertu de l'annexe B (nécessitant des restrictions d'utilisation) [60]. Il a été interdit dans de nombreuses applications au sein de l'Union européenne en Juin 2008, mais a été partiellement remplacé par d'autres sulfonates perfluoroalkylés, à chaîne plus courte tels que l'acide perfluorobutane sulfonique, certes persistants mais jugés beaucoup moins bioaccumulant [18, 47, 61-62].

En outre, le perfluorooctane sulfonate est maintenant produit en Asie du Sud-est. La Société 3M, a arrêté volontairement la production de perfluorooctane sulfonate et substances apparentées entre 2000 et 2002, après avoir constaté des concentrations élevées de perfluorooctane sulfonate dans le sang de ses travailleurs et dans la faune sauvage [47, 63].

Peu d'études se sont intéressées aux autres perfluoroalkyl sulfonate, en dehors de l'acide perfluorooctane sulfonique. Par contre tout récemment une étude a pu mettre en évidence les

effets néfastes de l'acide perfluoro hexane sulfonique, qui a été associé à un trouble déficitaire de l'attention avec hyperactivité chez les enfants [64, 65].

Les sulfonates perfluoroalkylés englobent à la fois les bases anioniques des acides correspondants qui sont des composés très solubles dans l'eau avec des pressions de vapeur négligeables ainsi que des composés quasi neutres ou neutres avec une solubilité relativement une plus faible dans l'eau et une pression de vapeur considérable comme le perfluorooctane sulfonamide (FOSA), les N-alkylperfluorooctane sulfonamide (N-Et-FOSA et N-Me-FOSA), les N-alkylperfluorooctane sulfonamides (N-Et-FOSE alcool et N-Me-FOSE alcool, N-alkylperfluorooctane sulfonamidoéthanol (voir tableau I.3.b.)

Les propriétés physico-chimiques de chaque type de cette famille de composés, sont censées influencer la vitesse à laquelle les matériaux se comportent dans l'environnement [66]. En raison de leur persistance et leur potentiel de bioaccumulation et bioamplification à travers la chaîne alimentaire, [8]. Les perfluorooctane sulfonate constituent plus que jamais un sujet de grand intérêt.

Il demeure alors très important de maîtriser le mode de transfert et le devenir de ces composés dans l'environnement.

### **I.1.1.3. Les fluorotélomères et autres composés à base de PFC**

Les fluoro-télomères sont des composés également perfluorés, mais qui ont conservé une chaîne hydrocarbonée, généralement de petite taille. On distingue plusieurs sous-catégories de fluoro-télomères dont les alcools (FTOH), les oléfines (FTO), les iodures (FTI), les sulfonâtes (FTS), les acrylates (FTA), les cétones (FTK), les aldéhydes, les époxydes, .... (tableau I.3.a).

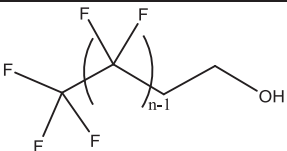
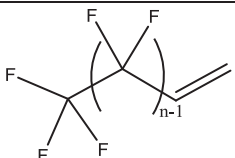
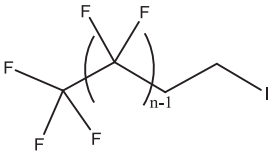
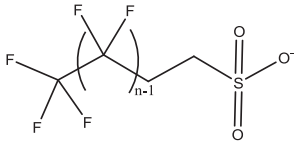
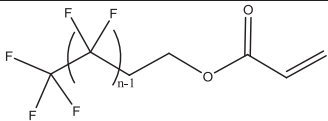
On trouve également des composés à base de perfluoro octane sulfonate tels que les sulfonamides d'alkyl-perfluorés (FOSE, FOSAA et FOSA) et leurs congénères N-substitués (N-Me-FOSE, N-Et-FOSAA, N, N-diMe-FOSA, ... (tableau I.3.b).

Enfin, il existe des acides saturés (FTCA) et insaturés (FTUCA), ainsi que des composés phosphatés comme les mono-PAPS et di-PAPS (tableau I.3.c).

Il existe au total plusieurs centaines de fluoro-télomères et autres composés à base de substances perfluoroalkylées, qui sont synthétisés par l'industrie chimique pour diverses applications. Le tableau I.3 fournit un certain nombre d'informations sur la structure chimique et les abréviations courantes de quelques fluoro-télomères. n est le nombre total de carbone de la chaîne fluorocarbonée variant entre quatre et douze, le nombre de carbones hydrogénés étant en général égal à 2.

Les fluorotélomères alcools de formule générale  $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$  ( $n = 2 - 6$ ), sont des molécules linéaires de 6 – 14 carbones, constituées d'une chaîne fluorocarbonée attachée à une moitié éthanol. La nomenclature n:2 FTOH spécifie le nombre de carbone fluoré et hydrogéné de la molécule. Par exemple, le 8:2 FTOH s'écrit  $CF_3 - (CF_2)_7 - CH_2 - CH_2 - OH$ . Ce sont des intermédiaires dans la synthèse d'une variété de polymères et de produits tensioactifs à faible énergie de surface induite par la chaîne fluorée avec d'intéressantes propriétés hydrophobes et oléophobes [67, 68].

**Tableau I.3.a)** Formules chimiques et acronymes des principaux fluorotélomères [10].

Fonction	Structure	Acronyme
Alcools		n:2 FTOH
Oléfines		n:2 FTO
Iodures		n:2 FTI
Sulfonates		n:2 FTS
Acrylates		n:2 FTA



**Tableau I.3.b)** Formules chimiques et acronymes des composés à base de PFOS [10].

<p>Perfluorooctane sulfonamides: Précurseurs de PFOS: FOSAMs</p> <p> <math>R_1, R_2 = H</math> } FOSA  <math>R_1 = CH_2CO_2H</math>  <math>R_2 = H</math> } FOSAA  <math>R_1 = CH_2CO_2H</math>  <math>R_2 = CH_3</math> } MeFOSAA  <math>R_1 = CH_2COOH</math>  <math>R_2 = CH_2CH_3</math> } EtFOSAA         </p>	<p>Fluorotélomères acides: (FTAs) Précurseurs de PFCAs</p> <p> <math>n = 2, 6:2</math> FTCA  <math>n = 3, 8:2</math> FTCA  <math>n = 4, 10:2</math> FTCA         </p> <p>Fluorotélomères acides carboxyliques saturés FTCA</p> <p> <math>n = 2, 6:2</math> FTUCA  <math>n = 3, 8:2</math> FTUCA  <math>n = 4, 10:2</math> FTUCA         </p> <p>Fluorotélomères acides carboxyliques insaturés FTUCA</p>
---	--

**Tableau I.3.c)** Formules chimiques et acronymes des composés phosphatés [10].

<p>n:2 fluorotélomères alcools phosphate monosubstitué</p> <p> <math>n:2</math> monoPAPS  <math>n = 2, 6:2</math> monoPAPS  <math>n = 3, 8:2</math> monoPAPS         </p>	<p>n:2 fluorotélomères alcools phosphate disubstitué</p> <p> <math>n:2</math> diPAPS  <math>n = 2, 6:2</math> diPAPS  <math>n = 3, 8:2</math> diPAPS         </p>
---	---

Ces composés, et en particulier le 8:2 FTOH, ont fait l'objet de plusieurs études récentes pour comprendre leur contribution potentielle, via la chimie de la dégradation, à la présence des perfluorocarboxylates, surtout le perfluoro octanoate, détectés dans l'environnement, notamment dans les régions tel que l'Arctique. La plupart de ce dernier composé trouvé dans l'environnement proviendrait de la dégradation progressive de produits issus de télomères

fluorés et des alcools à courtes chaînes fluorocarbonées ( $\leq C7$ ), utilisés comme revêtement imperméable sur les tapis, les textiles et le papier [14, 69-71]. Une première liste de plus de 500 composés pouvant potentiellement se dégrader en perfluoro alkyl carboxylate a été établie en [72]. On estime que la quantité de carboxylate perfluoroalkylée émise dans l'environnement suite à la dégradation de fluoro-télomères est comprise entre 6 et 130 tonnes, pour la période 1974-2004 [10]. Dans le même ordre d'idées, des investigations relatives à certains fluoro-télomères alcool dans la troposphère en Amérique du Nord, avec leur comportement atmosphérique, [73, 74] ainsi que de leur biodégradation microbienne [15, 75], ont été rapportées.

Les fluoro-télomères, comme les alcools, sont volatils, [76] avec une volatilité qui décroît avec le nombre de carbone perfluoré (4:2 FTOH > 6:2 FTOH > 8:2 FTOH > 10:2 FTOH) contrairement au perfluoro octanoate et au perfluoro octane sulfonate [44].

Les FTOH sont peu solubles dans l'eau :  $0,19 \text{ mg/L} \pm 0,03$  pour le 8:2 FTOH [77]. Le sel potassique de perfluoro octane sulfonate a une solubilité moyenne dans l'eau ultra-pure de  $680 \text{ mg / L}$  [78]. Comme c'est un acide fort, il est sous sa forme ionisée dans une eau à pH neutre et peut donc établir facilement des liaisons ioniques avec des cations présents. Ceci diminue sa solubilité qui passe de  $370 \text{ mg/L}$  dans une eau continentale et à  $12,4 \text{ mg/L}$  dans une eau de mer [44, 78]. Les propriétés physico-chimiques des différents fluoro-télomères seront importantes pour la compréhension de leur comportement dans l'air et dans les milieux aquatiques. Le schéma de production des fluoro-télomères par télomérisation est reproduit à la figure I.5.

Les fluoro-télomères sont utilisés pour les mêmes applications que les produits à base de perfluorooctane sulfonate, et majoritairement dans les industries du textile (vêtements de sport, vêtements professionnels, tapis et tissus d'ameublement). Ils sont également utilisés comme revêtement imperméable aux aliments gras dans les emballages en papier, comme surfactant dans des produits de nettoyage industriel ou grand public (cires, nettoyant pour vitres, vernis, ...) [12]. Ce sont principalement des fluoro-télomères avec 6 carbones perfluorés qui sont utilisés dans les mousses anti-incendie [12, 79]. C'est à partir de fluorotélomères que sont élaborés la majorité des substances hydrophobes et oléophobes.

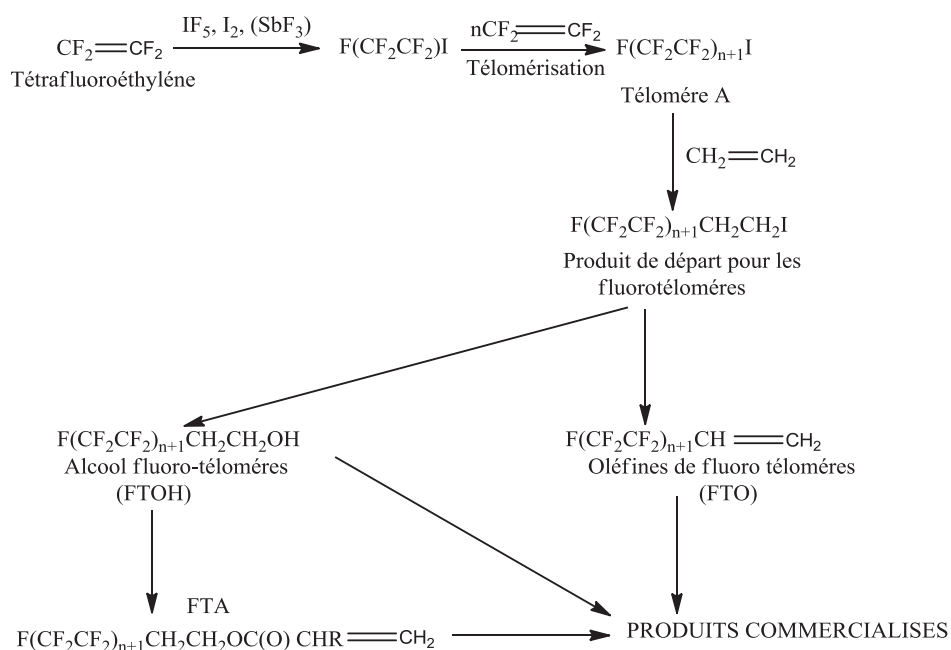


Fig. I.5. Schéma de production des fluoro-télorés [10].

. Les produits à base de perfluoro octane sulfonate ont été utilisés dans les mêmes applications que celles pour lesquelles les fluoro-télorés sont aujourd'hui employés [12]. Il s'agit principalement d'applications comme les traitements antisalissure pour les tapis, les vêtements, les traitements anti-graisse pour les papiers et les emballages, les fluides hydrauliques pour l'aéronautique, et les mousses anti-incendie [42].

Au 14ème Symposium européen sur la Chimie du fluor, la Société 3M a fait état d'une étude systématique de la biopersistance de substances chimiques fluorées [80]. Il y a été reconnu que les acides fluorocarbonés carboxyliques et sulfoniques contenant des chaînes de quatre d'atomes de carbone perfluorés au plus, s'accumulent beaucoup moins [8, 27, 32-33, 39] dans le corps humain même s'ils semblent bio persistants [34, 35]. Depuis, la synthèse propose, entre autres, comme alternatives des fluoro-télorés et autres polymères en C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> non bioaccumulants et qui ont les mêmes propriétés que les composés à base de perfluorooctane sulfonate [81-84].

Compte tenu de l'importance des comportements environnementaux et toxicologiques des alcools fluorés, il urge de mettre sur pied des méthodes d'analyse fiables capables de doser ces composés et leurs produits de dégradation dans les matrices biologiques et environnementales [85].

### **I.1.2. Propriétés physico-chimiques uniques**

Les propriétés physico-chimiques des substances perfluoroalkylées sont dues essentiellement à la nature de la chaîne perfluorée hydrophobe. Le fluor est l'élément le plus électronégatif (valeur d'électronégativité égale à 4,0 sur l'échelle de Pauling), ainsi la liaison carbone-fluor très polaire, est la plus forte dans la nature (~ 484 kJ/mol) [86]. La force de cette liaison augmente avec le nombre de fluor autour de l'atome de carbone, pour atteindre 531 kJ/mol au niveau de l'extrémité -CF<sub>3</sub>.

La liaison C – F extraordinairement stable rend les composés perfluorés très résistants aux attaques d'agents chimiques et biochimiques [87]. Cette liaison n'est pas rompue par l'action de bases ou d'acides et résiste aux réactions d'oxydoréduction, même à haute température. Elle résiste également à la photolyse et à la biodégradation [78]. Pour minimiser l'encombrement stérique, la chaîne perfluorée change de géométrie en fonction du nombre d'atomes de carbone.

En dessous de 9 atomes de carbone perfluorés, elle adopte une configuration en zigzag. A partir de 12 carbones, elle prend une forme hélicoïdale. Cette géométrie combinée à la structure moléculaire des perfluoroalkylés est unique dans la Nature et leur confère une extrême stabilité thermique et chimique dans l'environnement [87]. Porté à ébullition pendant 1 heure en présence d'acide nitrique, le perfluorooctane sulfonate ne montre aucun signe de dégradation [24]. A 50°C et avec des pH compris entre 1,5 et 11, aucune dégradation du perfluoro octane sulfonate n'a été observée après 49 jours d'expérimentation [78].

Le potentiel d'ionisation élevé de fluor (401,8 kcal / mol) et sa faible polarisabilité mène à des interactions inter et intramoléculaires faibles [88]. Cela est démontré par le bas point d'ébullition des substances perfluoroalkylées relative à leur masse moléculaire, leur faible tension de surface, et leur faible indice de réfraction [89]. Le groupement fluoroalkylé des carboxylates et sulfonates perfluorés est à la fois hydrophobe et lipophile [2], la plupart d'entre eux sont non miscibles à l'eau et aux solvants hydrocarbonés, créant ainsi une troisième phase [43]. Lorsque, fonctionnalisé avec un groupement chargé, tel que les sulfonate ou carboxylate, les composés fluorés résultants peuvent avoir d'excellentes propriétés tensio-actives. Les composés perfluorés sont plus efficaces que n'importe quel autre surfactant pour réduire les phénomènes de tension de surface [69]. Ainsi, les carboxylates et sulfonates perfluoroalkylés peuvent être appliqués dans des conditions extrêmes, par exemple comme ingrédients actifs dans les mousses anti-incendie ou comme

agents moussants pour la suppression de brume dans les bains acides utilisés dans l'électrodéposition du chrome.

Les acides perfluoroalkylés sulfoniques et carboxyliques s'ionisent plus facilement que les composés hydrocarbonés correspondants. Les acides sulfonates perfluorés sont parmi les acides les plus forts connus. Par exemple, le pKa de l'acide libre carboxylate perfluorooctanoate, encore sujet à controverse, est compris entre 0,5 et 3,8 [90]. Par conséquent, aux valeurs de pH des milieux naturels, (eaux continentales, sols et sédiments) ces acides sont complètement dissociés en perfluoroalkylsulfonates ou perfluoroalkylcarboxylates anioniques. Les acides perfluoroalkylés se trouvent essentiellement sous forme de base conjuguée anionique dans les milieux aquatiques. Ces sels peuvent atteindre des solubilités intéressantes (680 mg/L dans l'eau distillée) [76] et qui diminuent avec la salinité.

Les télomères (FTOH) et les sulfonamides fluorés, au contraire peu solubles dans l'eau sont volatils relativement à la longueur de la chaîne fluorocarbonée [76, 91] et peuvent se dégrader en carboxylates ou sulfonates perfluoroalkylés, notamment en perfluorooctane sulfonate et perfluorooctanoate [14, 92].

## **I.2. Emissions des substances perfluoroalkylées dans l'environnement**

Les acides perfluorocarboxylates et perfluorosulfonâtes sont deux classes de composés fluorés chimiquement stables, résistants à la biodégradation, et persistants dans l'environnement [1]. Le perfluorooctane sulfonate est le premier perfluoroalkylé dont la présence dans l'environnement a été rapportée. Les carboxylates et sulfonates perfluoroalkylés ont fait l'objet de beaucoup d'investigations du fait de leur accumulation ubiquitaire dans l'environnement [10, 22, 25, 26].

Les sources de contamination peuvent découler directement de leur présence ou de celles de leurs précurseurs.

### **I.2.1. Les rejets industriels atmosphériques**

#### ***I.2.1.1. Les perfluoroalkyles carboxylates***

Les émissions des perfluoro alkyl carboxylates avec des longueurs de chaîne entre 4 et 15 atomes de carbone se produisent soit à partir de sources directes ou indirectes.

I.2.1.1.1. Sources directes : les industries des PFCA

Leur synthèse a commencé en 1947, en utilisant d'abord le principe de la fluoration électrochimique. Entre 1947 et 2002, cette méthode a été employée pour élaborer 80 à 90% de la production mondiale de perfluoro octanoate [10].

Les composés à 8 atomes de carbone et plus sont prédominants dans les mélanges issus des procédés de fabrication les plus utilisés, en particulier la fluoration électrochimique.

Dans l'environnement, les voies de transformation abiotique et biotique conduiraient à des composés à 8 atomes de carbone [10, 93].

Les applications industrielles et domestiques des carboxylates perfluoroalkylés sont basées sur leur stabilité chimique, leur faible tension de surface, et leur capacité à créer des mousses stables.

En outre, le perfluorooctanoate a été utilisé comme composant dans les mousses anti-incendie approximativement de 1965 à 1975. Historiquement, les perfluoroalkyles carboxylates et dérivés sont également connus pour être des additifs dans divers produits industriels et de consommation.

La fabrication de polymères fluorés est la plus importante utilisation directe des sels d'ammonium de perfluoro octanoate et perfluoro nonanoate. Ils agissent entre autres dans la solubilisation des fluoromonomères et facilitent ainsi leur polymérisation aqueuse.

Les perfluoroalkyles carboxylates comme le perfluorooctanoate et ses homologues ont été produits en quantités plus faibles par rapport aux perfluorooctane sulfonate et composés apparentés. Par exemple, la production annuelle mondiale de perfluoro octanoate entre 1995 et 2002 est estimée entre 200 et 300 tonnes [12].

Les plus gros sites de synthèse de perfluoro octanoate étaient implantés aux Etats-Unis (Cottage Grove, MN), en Belgique et en Italie, avec quelques plus petits producteurs au Japon [10].

Les 10 à 20% restants de la production mondiale de perfluoro octanoate ont été synthétisés par oxydation directe d'iodure de perfluorooctyle ( $C_8F_{17}I$ ) à partir de 1975 [10].

Cette technique est utilisée dans deux usines situées en Allemagne et au Japon, et depuis la fin de l'année 2002 également aux Etats-Unis en remplacement de l'électro-fluoruration [10]. En 2005, il y avait encore quatre producteurs de perfluoro octanoate : Miteni, DuPont, Daikin et un producteur chinois. Le perfluoro nonanoate est synthétisé principalement au Japon par oxydation d'oléfine linéaire de fluoro-télomères [10].



**Fig. I.6.** Schéma de l'oxydation de l'oléfine linéaire en PFNA [10].

Cette synthèse aurait commencé à partir de 1975 et la production mondiale pour l'année 2004 est estimée entre 15 et 75 tonnes [10].

La synthèse de perfluoroalkyles carboxylates a surtout été destinée à la production des perfluorooctanoate et perfluorononanoate.

En fonction des processus de synthèse utilisés (électro-fluoration, carboxylation ou oxydation de fluoro-télomères issus de la télomérisation), le produit final obtenu pouvait ne pas être pur et contenir un ensemble de perfluoroalkyles carboxylates, dotés de 4 à 13 atomes de carbone perfluorés [10].

On estime que 400 à 700 tonnes de perfluoro octanoate ont été émis dans l'environnement par ce type d'usine entre 1951 et 2004.

Pour la période 1975-2004, les émissions de perfluoro nonanoate auraient été de 70 à 200 tonnes [10].

Cependant le marché du volume de la production et de l'importation du perfluorooctanoate, selon un rapport de la commission européenne [94] a montré une tendance à la baisse à partir de 2002 dans les vingt sept États membres de l'Union Européenne.

Pour la période 2004-2008 le volume moyen du marché est estimé à un maximum de 100 t / an et le rapport avait estimé que le marché pour 2010 serait probablement moins de 50 t / an

Seules trois applications du perfluorooctanoate étaient retenues : production de polymères fluorés, agents tensioactifs pour l'industrie des semi conducteurs et de la photographie.

#### I.2.1.1.2. Sources directes : les industries de synthèse de fluoropolymères

Ce sont ces industries qui consomment les plus grandes quantités de perfluoroalkyles carboxylates depuis les années 50, notamment pour la synthèse du perfluorononanoate et du perfluorooctanoate. Ils y sont utilisés comme auxiliaires pour la fluoro-polymérisation (solubilisation des fluoromonomères, afin de faciliter leur polymérisation en phase aqueuse) [43]. En 2002, il y avait 33 usines dans le monde qui élaboraient des fluoropolymères, dont sept en Europe [10]. Le perfluorooctanoate y est utilisé pour la synthèse du polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le perfluorononanoate pour celle du polyfluorure de vinylidène (PVDF). Ces fluoropolymères sont par la suite utilisés pour les instruments de

cuisine anti-adhésifs, l'électronique, les semi-conducteurs, les textiles et les revêtements de câbles [12].

En 2000, on estime que 230 à 375 t de perfluoroalkyles carboxylates ont été produites et utilisées dans le monde dont 85% perfluorooctanoate et 15% perfluorononanoate [10]. On peut donc retrouver ces composés dans les rejets des industries synthétisant des fluoropolymères, les perfluoro alkyl carboxylates n'étant pas incorporés dans la structure du polymère [12].

On estime qu'entre 1951 et 2004, 2000 à 4 000 tonnes de perfluoro octanoate ont été ainsi émis dans l'environnement par les industries élaborant du polytétrafluoroéthylène.

Entre 1975 et 2004, ces estimations pour le perfluoro nonanoate sont de 400 à 1400 tonnes pour les industries élaborant du fluorure de vinylidène [10].

Les compartiments de l'environnement contaminés par ces rejets sont principalement l'eau (65%), mais aussi l'atmosphère (23%) et les sols (12%) [10].

On considère généralement que les fluoropolymères sont stables et ne sont pas des précurseurs de perfluoroalkyles carboxylates en tant que tels. En revanche, il peut subsister de très faibles teneurs de carboxylates perfluorés dans les produits finis.

Pour le polytétrafluoroéthylène vendu sous forme solide, on considère que plus de 99% du perfluorooctanoate est éliminé. En revanche pour la portion vendue sous forme liquide (16% des ventes), la teneur résiduelle en perfluorooctanoate peut atteindre les 7 000 ppm [10]

Ces solutions de polytétrafluoroéthylène sont utilisées pour le revêtement de surfaces métalliques et de tissus. Les éléments ainsi revêtus subissent ensuite une succession de traitements comprenant des étapes thermiques au cours desquelles on estime que 62% du perfluorooctanoate est détruit et que les 38% restants sont émis dans l'environnement [10].

On estime ainsi que 200 à 300 tonnes de perfluorooctanoate se sont retrouvées dispersées dans l'environnement entre 1951 et 2004 [48].

#### I.2.1.1.3. Sources indirectes : dégradations des précurseurs dans l'environnement

Les sources indirectes des perfluoroalkyles carboxylates comprennent les impuretés et les produits de dégradation de à base perfluoro octane sulfonate et de télomères fluorés.

***Les produits à base de perfluorooctane sulfonate*** : les composés à base de perfluorooctane sulfonate ont été produits depuis les années 1950 et la production a atteint son volume maximal en 2000, année à partir de laquelle, la société 3M a décidé de leur suppression [47].



La teneur résiduelle en perfluoroalkyle carboxylate des produits à base de perfluorooctane sulfonate est comprise entre 200 et 1600 mg / kg de perfluorooctanoate [95].

Ces perfluoroalkyles carboxylates peuvent être linéaires ou ramifiés, majoritairement sous forme de perfluorooctanoate, mais avec la présence concomitante de carboxylates perfluorés à 4 – 9 carbones [10].

Des analyses sur quatre produits domestiques à base de perfluorooctane sulfonate commercialisés sous forme de spray montrent des teneurs en perfluoroalkyle carboxylate (PFHxA, PFHpA, PFOA et PFNA) allant de 5 à 100 ppm, le perfluorohexanoate étant le composé le plus retrouvé [10].

Les produits à base de fluorure de perfluorooctane sulfonyle PFOSF utilisés comme surfactants dans les mousses anti-incendie contiendraient entre 0,1 et 1,0% en masse de perfluoroalkyle carboxylate, avec une dominante perfluorooctanoate [29, 96-97]. Bien que n'étant plus fabriqué, ces produits sont encore en usage dans les inventaires existants.

Dans une étude de biodégradation on a constaté que 0,6% de l'alcool N-Et-FOSE se transforme en perfluoro octanoate lorsqu'il est exposé dans les boues des eaux usées issue des stations de traitement. En plus, il est rapporté que la dégradation atmosphérique des perfluoroalkylés sulfonamido tels que le FOSA donnent des matières premières qui aboutissent aux perfluoroalkyles carboxylates [46, 92].

La quantité de perfluoroalkyle carboxylate émise dans l'environnement entre 1960 et 2002 à travers l'usage et la production de produits à base de perfluoro octane sulfonate est estimée entre 20 et 130 tonnes [10].

Le volume mondial de sulfonamides perfluorés a diminué à partir de 2001, date à partir laquelle, la société 3M avait volontairement cessé sa production.

***La dégradation des fluoro-télomères*** : les fluoro-télomères alcool ont été fabriqués depuis le début des années 1970, et sont utilisés dans la synthèse de nombreux agents tensioactifs fluorés et polymères fluorés [10]. C'est à partir de fluoro-télomères que sont élaborés la majorité des substances hydrofuges, oléophobes, anti salissantes et imperméables aux graisses. Une première liste de plus de 500 composés pouvant potentiellement se dégrader en perfluoroalkyle carboxylate a été établie en 2007 [72].

Les fluorotélomères alcool se transforment dans l'atmosphère et métaboliquement dans le biote et dans les micro-organismes en acides fluoro télomériques carboxyliques (FTCA) et en acide perfluorocarboxylates, notamment en perfluorooctanoate [14, 15, 98, 99].

La détection d'isomères linéaires du perfluorooctanoate, perfluorononanoate et perfluorotridecanoate au sein des mammifères marins tels que les ours polaires de l'Arctique canadien (régions non industrialisées) suggère fortement que les fluorotélomères sont la source de ces perfluoro carboxylates dans l'environnement de l'Arctique, via le transport atmosphérique [17,18].

En effet, les fluorotélomères alcool et oléfines ont une pression de vapeur suffisante pour être présents dans l'air et pourraient être responsables de la répartition mondiale des perfluoro alkyles carboxylates par le transport atmosphérique et la dégradation. Cette dégradation atmosphérique peut être initiée par réaction avec les radicaux hydroxyyles [100].

En plus des études ont montré que la biodégradation des alcools fluorés dans les boues, notamment des stations d'épuration ou des mousses anti-incendie conduisait au perfluoro octanoate [15, 75, 101].

Contrairement aux produits à base de perfluorooctane sulfonate et substances apparentées, les composés à base de télomères fluorés continuent d'être produits par plusieurs manufacturiers, et les volumes de production ont augmenté très vite de plus de 11 à 14 tonnes par an entre 2000 et 2004 [102].

***La présence de résidus dans les fluoro-télomères*** : lors des processus d'élaboration des fluorotélomères, il subsiste toujours dans le produit final une part de perfluoroalkyle carboxylate qui résulte de l'oxydation du Téliomère [12].

On estime que près de 2% en masse d'alcool et d'oléfine sont présents en quantités résiduelles n'ayant pas réagi ou en sous-produits dans les produits à base de télomères fluorés [10].

La quantité de perfluoroalkyle carboxylate émise dans l'environnement en raison de leur présence résiduelle dans les fluoro-télomères est comprise entre 0,3 et 30 tonnes, pour la période 1974-2004 [10].

En résumé, les émissions de perfluoroalkyle carboxylate provenant de sources indirectes sont estimées comme étant d'importance mineure par rapport à l'émission de sources directes telles que la production de polymère fluoré. Cependant, la part de ces sources indirectes pourrait expliquer, au moins en partie, la répartition mondiale des perfluoroalkyles carboxylates dans l'environnement.

### *I.2.1.2. Les perfluoroalkyles sulfonates*

Les sulfonates perfluoroalkylés peuvent être divisés en deux groupes : les acides perfluoroalkylsulfonates et leurs précurseurs métaboliques et environnementaux [103].

A l'instar des acides perfluorocarboxyliques, les sources des perfluoroalkylsulfonates incluent les sites de production ou de transformation et les usages ; plus ces derniers sont diversifiés, plus il sera difficile d'estimer les parts respectives avec précision.

A cela s'ajoutent les sources indirectes constituées par les précurseurs du perfluorooctane sulfonate et/ou les impuretés présentes dans les produits [42].

Les composés à 8 atomes de carbone et plus sont prédominants dans les mélanges issus des procédés de fabrication les plus usités, en particulier la fluoration électrochimique. Dans l'environnement, les voies de transformation abiotique et biotique conduiraient à des composés à 8 atomes de carbone, notamment au perfluorooctane sulfonate [10, 93]. D'ailleurs, c'est le premier perfluoroalkylé dont la présence dans l'environnement a été rapportée.

#### I.2.1.2.1 Sources directes : les industries des PFAS

Les sources directes sont la production et l'utilisation du fluorure de perfluoroalkyle sulfonyle et les produits de consommation. Dans le procédé de l'électro-fluoruration, les sulfonates de perfluoroalkyle et leurs dérivés sont produits à partir du fluorure de perfluoroalkyle sulfonyle, intermédiaire, qui est conçu par fluoruration électrochimique d'alkylsulfonyle, matières de départ, pour les fluorures [26, 43, 104].

Les émissions atmosphériques de fluorure de perfluoroalkyle sulfonyle provenant des sites industriels sont beaucoup moins importantes que les émissions vers les milieux aquatiques [42]. De manière générale, le fluorure de perfluoroalkyle sulfonyle est le précurseur pour lequel les informations sont les plus précises, c'est d'ailleurs à partir de ce composé que les autres précurseurs sont synthétisés. Cependant des informations spécifiques à chaque autre précurseur (FOSA, N-Et-FOSE alcool, N-Et-FOSA, N-Me-FOSE alcool, N-Me-FOSA, N-Me-FOSEA, N-Et-FOSEA) ne sont pas souvent disponibles, seules des statistiques globales regroupant l'ensemble des substances étudiées sont disponibles.

Tous ces produits ont été synthétisés par la société 3M sur trois sites aux Etats-Unis (Decatur, AL ; Cottage Grove ; MN, Cordova, IL), ainsi qu'en Belgique (Anvers), Italie, Allemagne, Suisse, Russie, Chine, Inde et Japon [105]. Cette production a commencé dans les années 50

et s'est accrue jusqu'en 2002, date à laquelle le principal producteur (3M), qui détenait 80 à 90% du marché, a arrêté sa production [10], mais les usages n'ont pas cessé immédiatement pour autant et des productions continuent par ailleurs, notamment en Asie.

De façon globale, on estime que la production de perfluorooctane sulfonate et composés apparentés a été de 65 160 tonnes entre 1957 et 2002 [105], avec un maximum de production en 2000 (3 700 tonnes).

Une autre étude a avancé une estimation mondiale plus élevée de 96 000 tonnes entre 1970 et 2002, dont 75 000 tonnes synthétisées par la seule société 3M [42].

La production et la consommation globale de perfluorooctane sulfonate et substances apparentées au cours des dernières années ont été examinées dans une étude réalisée pour l'ONUDI en 2009 [106]. Selon cette étude, la Chine a commencé la production de perfluorooctane sulfonate à grande échelle à partir de 2003 du fait de l'augmentation de ses besoins. La production cumulée de perfluorooctane sulfonate pour la période 2003-2008 est estimée à 250 tonnes dont 200 tonnes utilisées par la seule industrie chinoise. Toujours selon le même rapport, la production mondiale cumulée de perfluorooctane sulfonate et composés apparentés pour la période 2003-2008 était de 410 tonnes. Plus de la moitié de cette production a été consommée par la Chine, viennent ensuite, le Japon et l'Allemagne en deuxième et troisième rang avec des productions cumulées de 100 et 25 tonnes, respectivement.

Une différence importante entre les pays en développement et les pays développés semble être le nombre de secteurs dans lesquels le perfluorooctane sulfonate est actuellement utilisé. La Chine, par exemple, a utilisé ce composé dans une large gamme d'applications en 2008 dont les textiles, les mousses anti-incendie, les pesticides, le placage de métaux, les semi-conducteurs et les produits de nettoyage. Pour 2008, il est rapporté que 100 tonnes ont été utilisées pour le traitement de textile en Chine [107].

Dans l'Union Européenne, en 2004, compte tenu des restrictions, les principaux secteurs d'utilisation du perfluorooctane sulfonate, se limitent aux revêtements métalliques, à la photographie, la photolithographie, la fabrication de semi conducteurs et de fluides hydrauliques destinés à l'aviation [108].

Pour la principale usine 3M (Decatur, AL), les rejets eau/air en perfluorooctane sulfonate ont été estimés pour l'année 1998 à 4,5 tonnes et 8,6 tonnes respectivement [105]. Une grande partie de rejets est constitué de solides qui sont soit incinérés (298 tonnes), soit déposés en décharge (172 tonnes).

Ce type d'industries aurait dispersé dans l'environnement (air et eau confondus) entre 75 et 299 tonnes de perfluorooctane sulfonate et, entre 681 et 905 tonnes de, substances apparentées, pour la période 1957 – 2010 [105].

Une autre publication a donné des estimations légèrement différentes pour la période 1970-2002, avec 6,5 à 130 tonnes de perfluorooctane sulfonate et 650 à 2 600 tonnes de produits apparentés [42].

Les rejets totaux directs en perfluorooctane sulfonate et produits apparentés sont regroupés dans le tableau I.4 pour des périodes bien définies.

**Tableau I.4.** Rejets directs en PFOS et substances apparentées pendant des périodes données

Sources	Rejets totaux en tonnes sur la période donnée			
	PFOS	PFOSF	Période	Références
Usines de synthèse de PFAS (sulfonates d'alkyl perfluorés)	75 - 299	681- 905	1957 - 2000	[105]
Usines utilisatrices de PFAS	26 - 500	2600	1970 - 2002	[42]
Mousses anti-incendie	91 - 460	9150	1970 - 2002	[42]
Autres usages industriels et domestiques	320 -1600	32 000	1970 - 2002	[42]

On notera toutefois que l'un des obstacles à l'estimation des rejets de perfluorooctane sulfonate dans l'environnement est que, en plus des rejets directs, ils peuvent provenir d'autres dérivés qui se dégradent à des vitesses et en des quantités actuellement inconnues [109].

Il faut attendre la fin des années 90, pour voir ces usines s'équiper de stations de traitement spécifiques permettant de réduire leurs rejets dans l'environnement de 40 à 50% [42].

D'après la surveillance des substances perfluorées menée par l'OCDE, en 2008, moins de 2,5 tonnes de perfluorooctane sulfonate ou substances apparentées ont été libérées dans l'environnement ou envoyées hors site en 2008. Près de la moitié a été émise vers les cours d'eau tandis qu'un tiers a été transféré hors site pour incinération.

Le tableau I.5 reproduit la répartition des émissions entre les eaux usées, l'air et les déchets, calculée pour différentes types d'industrie et repris par le rapport HELCOM, 2009 [110].

**Tableau I.5.** Répartition des émissions de PFOS

Applications		Emissions (%)		
		Eau usée	Air	Déchet
Placage du métal	Utilisation industrielle	100	0	0
Industrie des semi conducteurs : Résines photosensibles et revêtements anti -reflets	Utilisation industrielle	53	1	46
	Utilisation industrielle	> 53	n. d.	< 46
Imagerie photographique (film)	Formulation	0,2	0,01	n. d.
	Utilisation industrielle	5 - 10	n. d.	n. d.
Aviation (fluides hydrauliques)	Utilisation industrielle	0,6	0	98
Mousses anti-incendie	Formulation	2	0,1	n. d.
	Utilisation professionnelle	100	0	0
Textiles (traitement)	Utilisation industrielle	1,4	0	n. d.
Emballage (papier)	Utilisation industrielle	5	0	95
Coatings	Utilisation industrielle	0,5	0	n. d.

n. d. (non déterminé.)

Les émissions mondiales atmosphériques issues des sites de manufactures de fluorure de perfluoro octane sulfonyle sur la période 1970 à 2002 sont chiffrées entre 435 à 575 tonnes [42]. Les industries de protection des papiers, tapis, cuirs et l'industrie des semi-conducteurs sont émettrices de ces substances.

#### I.2.1.2.2 Sources directes : les industries utilisant des PFAS

Les produits à base de perfluorooctane sulfonate ont été utilisés dans les mêmes applications que celles pour lesquelles les fluoro-télomères sont aujourd'hui employés [12]. Il s'agit principalement d'applications comme les traitements antisalissure pour les tapis, les vêtements, les traitements anti-graisse pour les papiers et les emballages, les fluides hydrauliques pour l'aéronautique, et les mousses anti-incendie [42]. Selon la même source,

c'est pratiquement environ 32 000 tonnes de perfluorooctane sulfonate qui ont pénétré dans l'environnement par le biais de l'usage de produits traités ou contenant cette substance.

En résumé,

- les rejets totaux dus aux manufactures synthétisant le fluorure de perfluoro octane sulfonyle sont de l'ordre de 75 à 299 tonnes de perfluorooctane sulfonate et 681 à 905 tonnes de dérivés entre 1957 et 2010
- les rejets totaux dus à l'utilisation sont de l'ordre de 26 à 500 tonnes de perfluorooctane sulfonate et 2600 tonnes de substances apparentées entre 1957 et 2010

#### I.2.1.2.3 Sources indirectes

Une liste de 260 composés pouvant potentiellement se dégrader sous forme d'acides perfluoroalkylsulfonates a été établie [72].

Les alcools perfluoroalkylés sulfonamido sont connus pour se dégrader en acides sulfonate perfluoroalkylés par un processus de biotransformation [45] et par oxydation abiotique [46] [78] même si ces produits ont été supprimés en 2001 et remplacés par des substances à base de *F*-butyle analogues réputés moins bioaccumulants [47].

La présence de perfluorooctane sulfonate libre résiduel dans des produits de base, ainsi que la dégradation de ces derniers auraient contribué à disséminer entre 6 et 232 tonnes de ce composé dans l'environnement sur la période 1957 – 2010 [105]. On considère que les produits industriels et grand public à base de perfluorooctane sulfonate contiennent entre 0,1 et 5% de perfluorooctane sulfonate libre résiduel [42].

#### ***I.2.1.3. Les fluorotélomères et autres composés à base de PFC***

Le produit de départ pour la synthèse des fluoro-télomères est le Télomère A. On estime la production mondiale de Télomère A de 2000 et 2002 entre de 5 à 6 000 tonnes par an [10].

##### I.2.1.3.1 Sources de contamination directe

Les plus importants producteurs de ces substances sont DuPont (Etats-Unis), Daikin (Japon), Clariant (Allemagne) et Asahi Glass (Japon).

On estime qu'en 2004, 11 250 à 13 500 tonnes d'ingrédients actifs à base de fluoro-télomères ont été commercialisés [12]. La synthèse de ces composés a commencé dans les années 70.

De part les processus de synthèse utilisés, le nombre de carbones perfluorés d'un fluoro-télomère est très souvent pair [43]. Les mécanismes réactionnels mis en œuvre pour élaborer ces substances et les autres composés à base de substances perfluoroalkylées ont été décrits en détails [75]. Les fluoro-télomères ne sont pas utilisables en tant que tels. Ils sont en général convertis en monomère par addition d'un groupement fonctionnel, c'est par exemple une estérification dans le cas des alcools, suivie d'une polymérisation avant la fixation sur le produit à imperméabiliser. Les fluoro-télomères sont utilisés majoritairement dans les industries du textile (vêtements de sport, vêtements professionnels, tapis et tissus d'ameublement). Ils sont également utilisés comme barrière aux aliments gras dans les emballages en papier, comme surfactant dans des produits de nettoyage industriel ou grand public (cires, nettoyant pour vitres, vernis, ...) [12].

#### I.2.1.3.2 Sources indirectes

L'utilisation de produits traités avec des fluoro-télomères constitue une source diffuse de pollution. Une fois émis dans l'environnement, les fluoro-télomères peuvent se dégrader en carboxylates ou sulfonates perfluoroalkylés.

La plupart du perfluorooctonoate trouvé dans l'environnement semble provenir de la dégradation progressive de produits issus de télomères fluorés et d'alcools fluorés à chaîne courte ( $\leq$ perfluorooctyle) utilisés comme barrière aux aliments gras dans les emballages en papier, dans le revêtement imperméable de tapis et dans les textiles [14, 70, 71].

Les produits élaborés à partir de fluoro-télomères (polymères) conservent une fraction libre de d'oléfines et d'alcools. Pratiquement, 2% de la masse de fluoro-télomères reste toujours libre dans le polymère [10]. Certaines sources annoncent des pourcentages plus élevés (jusqu'à 20%), notamment pour l'alcool [70].

### **I.2.2. Les rejets industriels vers les milieux aquatiques**

A l'entrée des effluents, les eaux usées sont considérées comme une source importante de substances perfluoroalkylées dans l'environnement aquatique. Elles peuvent provenir des eaux usées et des boues soit en tant que produits de transformation des précurseurs fluorés ou par l'utilisation directe et l'élimination des produits contenant des quantités résiduelles de ces composés. Les milieux aquatiques font parties des compartiments les plus souillés par les



substances perfluoroalkylées. Pratiquement 65% des rejets de ces substances leur sont destinés, l'atmosphère et les sols se partageant le reste [10].

### *1.2.2.1. Les perfluoroalkyles carboxylates*

Plus de 70% des émissions industrielles sont destinées vers l'environnement aquatique tandis que moins de 20% 5% vont dans l'atmosphère [10]. Les sources industrielles sont en forte diminution depuis le début de la décennie 2000.

Mc Lachlan et al. [111] ont évalué le flux en perfluoro carboxylates des composés (C6 à C9) de 14 fleuves européens, incluant Rhin, Danube, Elbe, Oder, Seine, Loire, et Po. Leur hypothèse de départ est que les émissions dans un bassin versant sont quasi équivalentes aux flux sortants, en raison des caractéristiques physicochimiques de ces substances. Les composés perfluoroalkylés ont été détectés dans la plupart des échantillons. Un extrait des résultats est reporté au Tableau I.6 [111] soulignant la forte contribution du Po pour le perfluoro octanoate, et la contribution moyenne des deux fleuves français échantillonnés.

**Tableau I.6.** Concentrations en ng / L de quelques PFCA à l'exutoire de fleuves européens.

<b>Fleuve</b>	<b>PFHxA</b>	<b>PFHpA</b>	<b>PFOA</b>	<b>PFNA</b>
Elbe	15,4	2,7	7,6	0,27
Oder	2,2	0,73	3,8	0,73
Vistule	2,3	0,48	3,0	0,36
Po	19,0	6,6	200	1,46
Danube	3,0	0,95	16,4	0,27
Tamise	32,0	4,1	23	0,79
Rhin	18,2	1,8	11,6	0,55
Seine	13,3	3,7	8,9	1,26
Loire	3,4	0,9	3,4	0,43

Dans cette étude, le flux a été calculé en multipliant la concentration mesurée, ou une moyenne quand plusieurs sites ont été échantillonnés pour un fleuve, par une moyenne de débits. On obtient un flux annuel global pour les 14 fleuves d'environ 14 tonnes, ce qui paraît raisonnable par rapport aux estimations des émissions [111].

Une autre étude menée dans le bassin du Po [112] apporte une confirmation de ces résultats pour le perfluorooctanoate, identifie les concentrations les plus élevées (1,3 µg/L) dans la

région d'Alessandria (rivière Tanaro) et permet d'estimer le flux de l'Adriatique à 2.6 t/an. Les concentrations de perfluorooctane sulfonate dans le Po sont nettement plus basses (~ 10 ng/L).

Quelques études portant sur l'analyse de rejets industriels ont pu être répertoriées.

Shivakoti et al. [113] ont étudié 5 rejets, provenant d'industries thaïlandaises travaillant dans diverses branches (textiles, électronique, plasturgie, chimie, cosmétiques, ...). Le PFBS, le PFOA et le PFHxA ont été les composés les plus fréquemment détectés. Les teneurs maximales atteignaient 300 ng/L en PFBS, 970 ng/l en PFOA et 1 770 ng/L en PFHxA.

L'impact sur la qualité des eaux des activités des industries élaborant des fluoropolymères tels que polytétrafluoroéthylène (PTFE, ...) a été mis en évidence avec l'usine DuPont située à 16 kms au sud-ouest de Parkersburg (USA). Les teneurs en perfluorooctanoate, dans l'aquifère dépassaient en certains endroits le µg/L [114-115].

Les rejets d'industrie travaillant sur les semi-conducteurs et les composants électroniques, ainsi que leur impact sur les rivières ont été étudiés [116]. Dans les cas des semi-conducteurs, le perfluorooctane sulfonate était le composé majoritaire (130 µg/L), alors que pour les composants électroniques, il s'agissait du perfluorooctanoate. Les composés majoritairement présents dans les rivières dans ce cas étaient le perfluorooctane sulfonate, le perfluorooctanoate et le perfluorododécanoate, la teneur en perfluorooctane sulfonate atteignant les 5,4 µg/L.

L'analyse de l'eau d'un puits situé en aval d'une usine confectionnant des vêtements imperméabilisés a permis de détecter la présence de 8 composés perfluoroalkylés. Les teneurs en perfluorooctane sulfonate et en perfluorooctanoate atteignaient chacune les 1400 ng/L [117].

Dans la même perspective, à partir d'une modélisation de surfactants perfluorooctanoates, un groupe de chercheurs a pu identifier les stations de traitement des eaux résiduaires urbaines (STEP) comme une source importante pour le lac Ontario [118].

Bien que le perfluorooctane sulfonate et le perfluorooctanoate aient été détectés en entrée et dans le milieu récepteur, leur origine n'est pas clairement identifiée : ils pourraient provenir de la dégradation d'autres composés dans la station, ou provenir directement des usages, en tant que sous-produits associés aux composés principaux. D'ailleurs une étude menée sur 10 STEP confirme cette tendance à l'augmentation des concentrations en sortie [119].

Sur la base de ses propriétés physico-chimiques, le perfluorooctanoate doit se retrouver principalement dans le compartiment aquatique, avec une capacité modérée à s'adsorber sur les particules. Les modèles de partage classiques, qui estiment la distribution entre

compartiments à partir de l'affinité pour les lipides, ne sont pas applicables à ce type de composé [10].

Cependant différentes équipes considèrent les sédiments comme étant le confinement ultime au moins des perfluorooctanoate et perfluoro octane sulfonate, ainsi que des composés à chaîne plus longue [10, 120].

Higgins et al. [121] ont établi les caractéristiques des isothermes d'adsorption pour plusieurs classes de composés perfluorés (perfluorooctanoate, perfluorononanoate, perfluoro décanoate, perfluorooctane sulfonate, perfluorodécane sulfonate, acide (N-méthyl perfluorooctane sulfonamide) acétique (N-MeFOSAA), et acide (N-éthylperfluorooctane sulfonamido)-acétique (N-Et-FOSAA).

L'adsorption des perfluoroalkyles carboxylates dépend de la nature du milieu aquatique (pH, présence d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  ...), et de la longueur de la chaîne fluorocarbonée.

Loos et al. (2007) [122] ont étudié l'occurrence du perfluorooctanoate et du perfluorooctane sulfonate et de plusieurs autres perfluorés dans l'eau du lac Majeur et de certains de ses affluents, ainsi que dans l'eau potable distribuée dans la région et à l'occasion de deux événements pluvieux. Le perfluorooctanoate et le perfluorooctane sulfonate sont présents dans l'eau du lac à des concentrations moyennes de 2,4 ( $\pm 0,4$ ) et 7,8 ( $\pm 0,6$ ) ng/l respectivement. La gamme de concentrations s'étend, jusqu'à 15.9 ng/l pour le perfluorooctanoate et 38.5 ng/l pour le perfluorooctane sulfonate dans les cours d'eau anthropisés, tandis que l'eau des rivières de montagne présente le plus souvent des valeurs non mesurables.

Les concentrations dans l'eau potable sont similaires à celles du lac, tandis que l'eau de pluie est similaire aux cours d'eau de montagne.

### ***1.2.2.2. Les perfluoroalkyles sulfonates***

Les utilisations récentes au sein de l'Union Européenne se limitent aux applications pour lesquelles aucune alternative appropriée n'a été trouvée [108]. Ce sont les industries de la photographie, de la photolithographie, des semis conducteurs, des fluides hydrauliques et du traitement de surface des métaux. Dans l'Union Européenne, le perfluorooctane sulfonate n'est quasiment plus utilisé dans les produits suivants : tapis, cuirs, textiles, papiers et emballages, revêtements, produits de nettoyage, mousses extinctrices et pesticides/insecticides depuis 2005 [108].

Les émissions industrielles de perfluorooctane sulfonate et dérivés se produisent principalement sous la forme de rejets d'eaux usées vers les stations d'épuration industrielles ou urbaines [108].

Le tableau I.7 rapporte des concentrations en perfluorooctane sulfonate et dérivés mesurées dans les eaux à l'aval d'activités industrielles.

A titre illustratif, la Suisse a conduit une analyse des flux de substances pour 2007 portant sur l'occurrence du perfluorooctane sulfonate et du perfluorooctanoate en Suisse [126]. Les émissions totales simulées de perfluorooctane sulfonate dans l'environnement suisse étaient d'environ 500 kg/an.

**Tableau I.7.** Concentration en PFOS et dérivés retrouvés dans des eaux à l'aval d'activités industrielles

<b>Substances</b>	<b>Sites</b>	<b>Concentrations</b>	<b>Références</b>
PFOS	9 rejets industriels	< 4,4 – 8410 ng/L	[123]
PFOS	5 rejets industriels	34 – 423 ng/L	[113]
PFOS	Among / Aval d'un site de PFAS	17 – 144 ng/L	[125]
PFOS	Rejet industrie des semi conducteurs	128 000 ng/L	[124]
PFOS	18 rejets d'une industrie d'électronique	1 000 – 51 400 ng/L	[124]
N-Et-FOSA	9 rejets industriels	< 4,4 ng/L	[123]
FOSA	9 rejets industriels	< 4,4 ng/L	[123]

On constate que plus de 90 % de ces émissions se font vers le milieu aquatique tandis que les rejets vers les sols et surtout vers l'atmosphère sont nettement plus faibles. Selon cette analyse de flux, environ 90 % des émissions vers l'hydrosphère proviennent des stations d'épuration. Les domaines d'application du placage des métaux et les mousses anti-incendie contribuent majoritairement aux émissions de ces alkyl fluorés.

Le rapport HELCOM, 2009 [110], en évaluant la répartition des émissions avait déjà mis en exergue la domination des rejets vers les milieux aquatiques. (cf. au tableau I.5.)

Dans leur étude sur des eaux du robinet de divers pays (Chine, Japon, Inde, Canada et Etats Unis), Mak et al. [127] ont recherché quinze substances alkyl fluorées. La somme totale des concentrations de tous ces composés n'a jamais dépassé les 130 ng/L.

Les plus fortes teneurs individuelles ont été obtenues pour le perfluorooctanoate (78 ng/L) et le perfluorohéxane sulfonate (81 ng/L).

Au début des années 2000, dans des industries autrichiennes du cuir utilisant du perfluorooctane sulfonate, des concentrations de l'ordre de 25 à 2 500 ng/L de ce composé ont été détectées dans les effluents de ces unités industrielles [128].

L'analyse de 9 rejets, provenant d'industries travaillant dans diverses branches (textile, métallurgie, papeterie, ...) ont donné des concentrations de perfluorooctane sulfonate les plus élevées (8410 ng/L) dans les rejets des industries travaillant dans le placage et la galvanisation des métaux [123].

Une autre analyse des rejets d'industrie travaillant sur les semi-conducteurs et les composants électroniques, ainsi que leur impact sur les rivières a été publiée [124]. Dans le cas des semi-conducteurs, le perfluorooctane sulfonate était le composé majoritaire (130 µg/L), alors que pour les composants électroniques, il s'agissait du perfluorooctanoate. Les composés majoritairement présents dans les rivières étaient le PFOS, le PFOA et le PFDA, la teneur en PFOS atteignant 5,4 µg/L.

L'analyse de l'eau d'un puits situé en aval d'une usine confectionnant des vêtements imperméabilisés, a permis de détecter la présence de 8 composés alkylfluorés. Les teneurs en perfluorooctane sulfonate et perfluorooctanoate atteignaient chacune 1 400 ng/L [125].

Pour la principale usine 3M (Decatur, Alabama, Etats-Unis), les rejets dans l'eau en perfluorooctane sulfonate ont été estimés pour l'année 1998 à 4,5 tonnes [105].

Les rejets vers les milieux aquatiques sont beaucoup plus volumineux que toutes les autres formes de rejet.

Les industries de protection des papiers, tapis, cuirs et l'industrie des semi-conducteurs sont émettrices de ces substances. Pour ces usages, les émissions de fluorure de perfluorooctane sulfonyle (PFOSF) sont estimées à environ 2 570 tonnes vers l'eau [42].

### ***I.2.2.3. Les mousses anti-incendie et stations de traitement d'eaux usées (STEP)***

#### ***I.2.2.3.1. Les mousses anti-incendie***

Les carboxylates perfluoroalkylés ont été utilisés dans les mousses anti-incendie pendant environ une dizaine d'années, de 1965 à 1975 [10].

L'utilisation de ces mousses, lors d'exercices sur des bases militaires entraîne une contamination des sols et des ressources souterraines en eaux [96]. Outre les bases militaires, ces mousses ont été employées dans les aéroports, les raffineries et les sites de production pétrolière et gazière. Les exercices liés à l'utilisation de ces mousses ont conduit à la contamination directe des sols, des eaux et des océans à partir de navires ou de plateformes pétrolières.

On estime que 50 à 100 tonnes de ces mousses ont ainsi été répandues dans l'environnement au cours de ces dix années [10].

Une autre étude signale la contamination d'un aquifère souterrain, probablement en relation avec la présence d'une zone d'exercices utilisée par une brigade de pompiers et un site sur lequel des mousses anti-incendie ont été employées pour lutter contre un sinistre. La teneur totale en composés perfluorés (sans distinction) atteignait les 4 000 ng/L [129]. A partir des années 70, les composés à base de perfluorooctane sulfonate ont remplacé les acides les carboxylates perfluoroalkylés dans ces mousses. Pour cette seule application 10 000 tonnes de perfluorooctane sulfonate ont été produites entre 1970 et 2002 [42].

L'usage de ces mousses combiné aux rejets des industries utilisant des substances à base de perfluoroalkyle sulfonate a répandu entre 272 et 2 721 tonnes de perfluorooctane sulfonate dans l'environnement, sur la période 1957 – 2010 [105].

Bien que la production de ces mousses à base de perfluorooctane sulfonate ait été arrêtée, elles sont encore utilisées en attendant l'épuisement des stocks [10]. Comme ces produits contiennent des impuretés de carboxylates perfluoroalkylés, ces mousses restent une source de ces composés.

La teneur résiduelle en perfluoroalkyle carboxylate dans ces mousses se situe entre 0,1 et 1 % en masse. Entre 1974 et 2004, 3 à 30 tonnes de perfluoro alkyl carboxylate ont été émis dans l'environnement par cette source [10].

En juin 2000, 22 000 litres de mousses anti-incendie ont été accidentellement répandus sur un aéroport de Toronto Des études ont été faites sur les conséquences de cet incident relativement à la qualité des eaux et au biote [29].

La concentration totale en perfluoroalkyle sulfonate, notamment le PFBS, le PFHxS et le PFOS trouvée dans le foie des poissons variait de 2 à 73 µg/g et de 0,017 à 2 260 µg/L dans les eaux superficielles. Les teneurs totales en perfluoroalkyle carboxylate étaient plus faibles, mais atteignaient quand même 1,02 µg/g dans le foie des poissons et 11,3 µg/L dans les eaux. Aux Etats-Unis, la contamination des eaux souterraines ont été étudié autour de deux sites d'entraînement à l'usage de mousses anti-incendie, ayant stoppés leur activité 7 à 10 ans auparavant [130]. En fonction des sites, les teneurs en perfluorooctanoate, perfluoroheptanoate et perfluorohexanoate variaient respectivement de < 36 à 7100 µg/L, < 36 à 150 µg/L et < 36 à 370 µg/L.

Schultz et al. [131] ont également étudié la contamination des eaux souterraines suite à l'usage de mousses anti-incendie dans trois anciennes bases militaires. Dans certains échantillons, ils ont quantifiés des teneurs en substances perfluorés de plusieurs dizaines de µg/L. Des fluorotélomères sulfonate comme le 4:2 FTS, le 6:2 FTS, le 8:2 FTS, des carboxylates et sulfonates perfluoroalkylés ont été détectées.

Ce sont principalement des fluoro-télomères avec 6 atomes de carbone perfluorés qui sont utilisés dans cette application des mousses anti-incendie [12, 79].

Depuis l'annonce par 3M de l'arrêt volontaire de la production de substances apparentées au perfluorooctane sulfonate, la présence de ce composé dans la formulation de mousses extinctrices a progressivement diminué [132].

#### I.2.2.3.2. Les stations de traitement des eaux usées

Plusieurs auteurs ont mis en évidence la présence des composés perfluorés dans les rejets des stations d'épuration [123, 133, 134]. Des analyses de perfluorooctane sulfonate ont été effectuées dans les effluents de traitement d'eaux usées de plusieurs stations d'épuration de 6 villes aux Etats-Unis (à proximité de Port St Lucie en Floride et Cleveland au Tennessee).

Dans les villes ne présentant aucune activité industrielle utilisant des composés perfluorés, la concentration moyenne en perfluoro octane sulfonate est de 0,048 à 0,45 ng/L.

Dans les villes présentant une fabrication ou un usage industriel de composés perfluorés, la concentration moyenne est de 0,04 à 5,29 ng/L [135-136].

Une compilation des concentrations de différents composés perfluoroalkylés, retrouvés dans des effluents et dans les boues de station d'épuration de plusieurs régions est présentée respectivement dans les tableaux I.8 et I.9 ci-dessous.

En effet on constate une fréquence d'apparition plus grande pour les perfluorooctanoate et le perfluorooctane sulfonate aussi bien dans les effluents que dans les boues aussi bien dans les effluents que dans les boues suivies des PFCA à longues chaînes fluorocarbonées telles que tels que le PFDoA, le PFUnA, le PFDA et le PFNA. Les composés à base de PFOS tels que les FOSA, FOSAA, N-MeFOSA et N-EtFOSA sont aussi détectés..

**Tableau I.8.** Concentrations des perfluoroalkyles dans les effluents des stations d'épuration

Substances	Sites (effluent)	Concentrations moyennes	Gamme de concentration	Références
PFOS	21 STEP (Autriche)	60 ng/L	4 - 340 ng/L	[123]
PFOS	7 STEP (Europe Nord)	18 ng/L	1,2 - 62,6 ng/L	[137]
PFOS	2 STEP (Taiwan)	50 ng/L	21 - 79 ng/L	[138]
PFOS	5 STEP (Espagne)	9,6 ng/L	4,5 – 20 ng/L	[139]
PFOS	6 STEP (Etats- Unis)	11 ng/L	3 – 69 ng/L	[140]
PFOS	4 STEP (Allemagne)	52 ng/L	2,4 – 195 ng/L	[141]
PFOS	2 STEP (Singapour)	125 ng/L	7,7 – 422 ng/L	[142]
PFOS	22 STE (Corée)	2 ng/L	< 0,5 – 8,9 ng/L	[143]
PFOS	5 STEP (Japon)	167 ng/L	42 – 635 ng/L	[144]
PFOS	7 STEP (Suisse)	144 ng/L	16 – 303 ng/L	[145]
PFOS	4 STEP (Etats Unis)	73 ng/L	20 – 190 ng/L	[146]
N-EtFOSA	21 STEP (Autriche)	< 2,3 ng/L	< 2,3 ng/L	[123]
N-EtFOSA	5 STEP (Espagne)	< 2,3 ng/L	< 2,3 ng/L	[139]
FOSA	21 STEP (Autriche)	< 1,3 ng/L	< 1,3 – 4 ng/L	[123]
FOSA	7 STEP (Europe du Nord)	0,13 ng/L	< 0,05 – 0,48 ng/L	[137]



**Tableau I.8.** Concentrations des perfluoroalkyles dans les effluents des stations d'épuration

Substances	Sites (Effluent)	Concentrations moyennes	Gamme de concentration	Références
FOSA	5STEP (Espagne)	<1,3 ng/L	1,3 – 1,4ng/L	[139]
FOSA	5 STEP (Japon)	< 1,5 ng/L	< 1,5 ng/L	[144]
FOSA	7 STEP (Suisse)	< 24 ng/L	< 24 ng/L	[145]
FOSA	4 STEP (Etats- Unis)	3,2 ng/L	2,1 – 4,8 ng/L	[146]
N-EtFOSAA	4 STEP (Etats-Unis)	13 ng/L	5,5 – 23 ng/L	[146]
PFDS	21 STEP (Autriche)	4,5 ng/L	< 1,5 – 41ng/L	[123]
PFHpS	22 STEP (Corée)	< 0,5 ng/L	<0,5 – 1,5	[143]
PFDoA	21 STEP (Autriche)	7,8 ng/L	< 0,95 – 85 ng/L	[123]
PFDoA	22 STEP (Corée)	< 0,7 ng/L	< 0,7 ng/L	[143]
PFDoA	5 STEP (Espagne)	< 0,95 ng/L	< 0,95 ng/L	[139]
PFUnA	21 STEP (Autriche)	2,2 ng	< 1 – 22 ng/L	[123]
PFUnA	5 STEP (Espagne)	< 0,98 ng/L	< 0,98 – 1,2 ng/L	[139]
PFDA	21 STEP (Autriche)	4,3 ng/L	< 1,1 – 16 ng/L	[123]
PFDA	2 STEP (Taiwan)	33 ng/L	27 – 40 ng/L	[138]
PFDA	6 STEP (Etats Unis)	8 ng/L	< 2,5 – 47 ng/L	[140]
PFDA	7 STEP (Suisse)	< 13 ng/L	< 13 ng/L	[145]
PFNA	STEP (Etats Unis)	12 ng/L	< 10 – 32 ng/L	[146]
PFNA	5 STEP (Japon)	50,5ng/L	17 – 94 ng/L	[144]
PFNA	7 STEP (Suisse)	< 5 ng/L	< 5 ng/L	[145]
PFNA	6 STEP (Etats- Unis)	19 ng/L	< 10 – 376 ng/L	[140]
PFOA	4 STEP (Etats-Unis)	105 ng/L	12 – 190 ng/L	[146]

**Tableau I.8.** Concentrations des perfluoroalkyles dans les effluents des stations d'épuration

Substances	Sites (Effluent)	Concentrations moyennes	Gamme de concentration	Références
PFOA	21 STEP (Autriche)	59 ng/L	10 – 220 ng/L	[123]
PFOA	6 STEP (Etats Unis)	328 ng/L	58 – 1050 ng/L	[140]
PFOA	2 STEP (Singapour)	182 ng/L	15,8 – 1057 ng/L	[142]
PFOA	4 STEP (Allemagne)	53 ng/L	5,7 – 250 ng/L	[141]
PFOA	7 STEP (Suisse)	23 ng/L	12 – 35 ng/L	[145]
PFOA	2 STEP (Taiwan)	103 ng/L	36 – 170 ng/L	[138]
PFHpA	21 STEP (Autriche)	15 ng/L	< 1,7 – 64 ng/L)	[123]
PFHpA	5 STEP (Japon)	21 ng/L	4,7 – 37 ng/L	[144]
8 :2 FTCA	6 STEP (Etats Unis)	< 2,5 ng/L	< 2,5 – 7 ng/L	[140]
8 :2 FTUCA	6 STEP (Etats Unis)	< 2,5 ng/L	< 2,5 – 4 ng/L	[140]
6 :2 FTS	7 STEP (Suisse)	< 13 ng/L	< 13 ng/L	[145]

Le perfluorooctane sulfonate est le composé le plus détecté dans cet échantillonnage.

Le perfluorooctanoate à l'instar du perfluorooctane sulfonate est aussi souvent détecté, suivi toujours des dérivés du perfluorooctane sulfonate et de quelques fluorotélomères carboxyliques.

Par contre les perfluoroalkyles carboxylates et sulfonates à chaînes courtes sont pratiquement absents de cet inventaire

**Tableau I.9.** Concentrations de perfluoroalkyles dans les boues de stations d'épuration

Substances	Sites (Boue)	Concentrations moyennes	Gamme de concentration	Références
PFOS	6 STEP (Canada)	104 ng/g	0,07 – 460 ng/L	[147]
PFOS	15 STEP (Europe du Nord)	0,53 ng/g	0,05 – 2,6 ng/g	[137]
PFOS	15 STEP (Suède)	6,3 ng/g	0,43 – 35 ng/g	[148]
PFOS	9 STEP (Etats- Unis)	308 ng/g sec	14,4 – 2610 ng/g sec	[149]
PFOS	2 STEP (Etats-Unis)	187 ng/g sec	32,2 – 418 ng/L sec	[150]
PFOS	2 STEP (Etats-Unis)	31 ng/g sec	< 10 – 65 ng/g sec	[140]
PFOS	22 STEP (Corée)	10 ng/g sec	< 3 - 54,1 ng/g sec	[143]
PFOS	2 STEP (Singapour)	295 ng/g	30,7 – 702 ng/g sec	[142]
PFHpS	9 STEP (Etats Unis)	< 3 ng/g sec	< 3 – 3,18 ng/g sec	[149]
PFDoA	9 STEP(Etats Unis)	5 ng/g sec	< 3 – 32,7 ng/g sec	[149]
PFUnA	22 STEP (Corée)	< 3 ng/g sec	< 3 – 10,8 ng/g sec	[143]
PFDA	2 STEP (Etats Unis)	15 ng/g sec	3,4 – 43,9 ng/g sec	[150]
PFDA	9 STE (Etats Unis)	10 ng/g sec	< 3 – 72,6 ng/g sec	[149]
PFNA	2 STEP (Etats Unis)	11 ng/g sec	4,7 – 15,2 ng/g sec	[150]
PFNA	2 STEP (Etats-Unis)	< 25 ng/g sec	< 25 ng/g sec	[140]
PFOA	9 STEP (Etats Unis)	6 ng/g sec	< 3 – 29,4 ng/g sec	[149]

**Tableau I.9.** Concentrations de perfluoroalkyles dans les boues de stations d'épuration

Substances	Sites (Boue)	Concentrations moyennes	Gamme de concentration	Références
PFOA	2 STEP (Etats Unis)	43 ng/g sec	8,4 – 128 ng/g	[150]
PFOA	2 STEP (Etats Unis)	107 ng/g sec	18 – 241 ng/g sec	[140]
PFOA	2 STEP (Singapour)	44 ng/g sec	17,4 – 69 ng/g sec	[142]
PFOA	15 STEP (Suède)	< 2 ng/g	< 2 – 2,3 ng/g	[148]
PFOA	15 STEP (Europe du Nord)	0,42 ng/g	< 0,2 – 1,1 ng/g	[137]
PFOA	22 STEP (Corée)	3 ng/g sec	< 3 – 24,7 ng/g sec	[143]
PFHpA	2 STEP(Etats Unis)	3 ng/g sec	< 1,8 – 9,7 ng/g sec	[150]
FOSA	15 STEP (Europe du Nord)	< 0,018 ng/g	< 0,018 – 0,09 ng/g	[137]

Dans les boues, l'occurrence des perfluorooctane sulfonate et perfluorooctane carboxylate est plus marquée que pour tous les autres perfluoroalkylés. Les perfluoroalkyles à chaînes courtes ne sont pratiquement pas détectés.

La dégradation des précurseurs, comme l'alcool dans les bassins de boues activées serait à l'origine d'un accroissement des débits massiques observés en sortie de station d'épuration pour ces deux composés [140, 141, 143].

D'autres études ont permis de constater que les effluents sont plus concentrés que les rejets d'entrée, notamment pour les perfluorocarboxylates [113, 119].

Le perfluorooctanoate est moins présent que le perfluorooctane sulfonate dans les boues [141, 143, 119], en fréquence et en quantité.

Plusieurs auteurs [141, 140, 143, 113] ont noté des différences de concentration en fonction de la nature des rejets (domestiques, commerciaux et industriels) et de la taille des agglomérations. Les rejets domestiques sont souvent les moins riches en substances perfluoroalkylées.

A partir d'une modélisation, Rhoads et al. [151] ont pu montrer qu'une très grande partie du 2-N-éthylperfluorooctane sulfonamidoéthanol (N-Et-FOSE) arrivant sur une station d'épuration à boues activées est probablement éliminée dans l'atmosphère (76%). Seuls 13% se transformeraient en N-éthylperfluorooctanesulfonamidoacétate (N-EtFOSAA) sous l'action des bactéries, 5% s'adsorbent sur les particules solides, et 6% traverseraient la filière.

La rétention des substances perfluoroalkylées aussi bien dans les effluents que dans les boues semble augmenter avec la longueur de la chaîne carbonée et que les composés à chaîne courte ( $C < 6$ ) seraient par conséquent peu ou pas retenus [144, 152].

Le Pasquini et al. [153], ont évalué l'efficacité de la station d'épuration de Nancy-Maxéville qui traite les effluents urbains provenant d'une vingtaine de communes de la communauté urbaine du grand Nancy. Les quantités de perfluorooctane sulfonate et perfluorooctanoate mesurées dans les eaux usées et épurées sont présentées en masse par heure (débit) en fonction du temps. La figure I.7 ci-dessous résume les différents débits obtenus au cours de la journée. Elle permet d'observer clairement différentes variations de la concentration en substances perfluoroalkylées pendant la journée : d'une part, une augmentation significative entre 6 - 7 h du matin et entre 14 - 17 h certainement due à l'activité domestique et d'autre part une diminution nette entre 1 - 6 h du matin résultant du quasi inactivité de la nuit. En sortie de la station d'épuration, le flux de polluants est pratiquement constant.

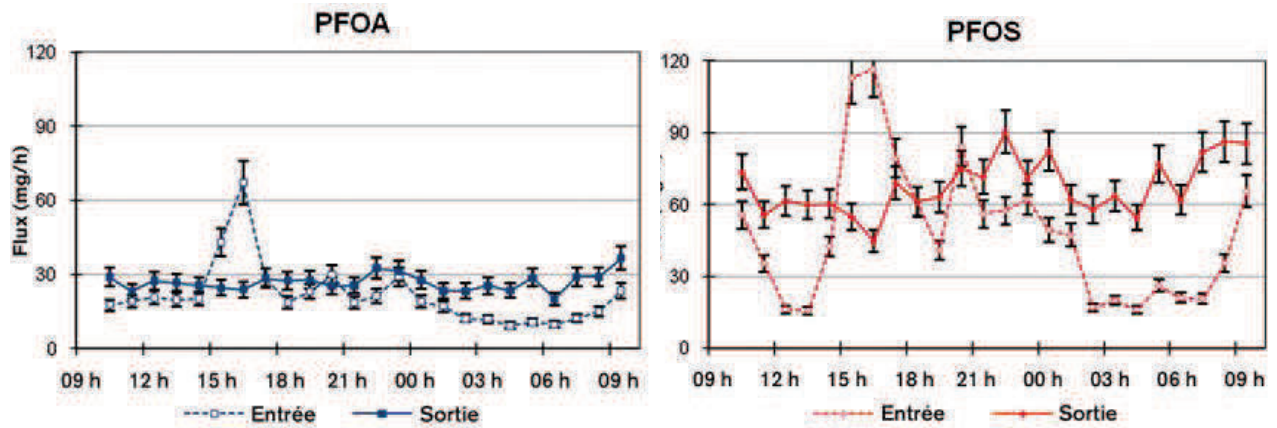


Fig. I.7. Flux en (mg/h) entrant et sortant de la station d'épuration par heure

a) Perfluorooctanoate

b) Perfluorooctane sulfonate

Le traitement classique ne permet donc pas d'éliminer les substances perfluoroalkylées présentes dans les eaux usées.

De plus la figure I.11. b) montre qu'entre 10 h et 14 h et entre 21 h et 9 h les flux de perfluorooctane sulfonate en sortie restent largement supérieurs au flux d'entrée. Ce constat est souvent revenu dans la littérature [140, 141, 143] même s'il n'est pas totalement élucidé. Plusieurs hypothèses l'expliquent par la dégradation des composés de type fluorotélomères au cours du processus de traitement [10, 140].

A tous ces facteurs, il faut ajouter la dispersion des déchets solides générés par les industries synthétisant les substances perfluoroalkylées à partir des décharges.

Sur les 26 500 tonnes de déchets générés par les industries produisant du perfluorooctane sulfonate ou des substances apparentées, 24 500 tonnes sont des rejets sous forme solide [42]. 15 500 tonnes auraient été incinérées, mais 9 000 tonnes auraient été stockées dans des décharges. Le degré de confinement de ces décharges apparaît assez variable dans la littérature, allant de la décharge spécialisée pour les produits dangereux à l'épandage sur des terres agricoles.

Dans le Minnesota, la décharge de Washington County a accueilli entre 1969 et 1975 des déchets domestiques (73%), de construction (1%) et industriels (26%), dont ceux d'une usine de la société 3M.

En 2004, des analyses ont mis en évidence une contamination par des substances perfluoroalkylées des puits privés et municipaux de plusieurs villes situées autour de cette décharge. Les teneurs en perfluorooctanoate et perfluorobutanoate atteignaient les 300 ng/L et 12 000 ng/L respectivement, le perfluorooctane sulfonate restant confiné dans les puits proches de la décharge. Sur les 400 puits privés examinés plus de 300 contenaient des substances perfluoroalkylées et de l'eau embouteillée a dû être proposée aux résidents dans une cinquantaine de cas [154, 155].

Aux Etats-Unis, l'épandage sur des pâturages de boues de stations d'épuration d'eaux usées riches en substances perfluorées d'origine industrielle suscite des interrogations quant à l'ingestion de ces substances par les animaux et à la contamination de la chaîne alimentaire [156].

La question de la présence de composés polaires dans les boues d'épuration autour du Decatur a été explorée dans la revue "Environmental Science and Technology" [156]. Les auteurs y discutent les conséquences de la découverte des perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoate et d'autres substances perfluoroalkylées dans des sols autour de Decatur. La source de la contamination des sols s'est avérée être l'épandage de boues de la station de traitement des eaux résiduaires urbaines, et ces composés ont été retrouvés également dans les étangs et puits de la zone d'épandage.

Il y a donc un enjeu fort à vérifier si les boues constituent ou non un vecteur important de dissémination de perfluorés dans l'environnement, d'autant que la ou les sources en amont de la station d'épuration à Decatur ne sont pas clairement identifiées, ni directement liées à la production de ces composés.

L'exemple allemand d'Arnsberg est aussi une concrétisation des inquiétudes suscitées par les incertitudes existantes sur la dissémination des déchets solides. Dans cet exemple, on estime qu'environ 1000 parcelles ont été polluées après épandage d'un amendement agricole contenant des déchets industriels riches en substances perfluorées provenant de Belgique et des Pays-Bas [157].

En faisant abstraction des spécificités liées à la nature des rejets et à la filière de traitement, il semble que les rejets de stations d'épuration d'eaux usées constituent une source non négligeable de substances perfluoroalkylées dans le milieu récepteur. Ces composés y sont très mal retenus et les précurseurs s'y décomposent en métabolites ultimes (PFAS et PFCA).

Les composés ayant des chaînes perfluorées longues ( $C \geq 8$ ) ont tendance en partie à se fixer dans les boues, surtout ceux possédant la fonction sulfonate

## I.3 Potentiel bioaccumulant des perfluoroalkyles

### I.3.1. Comportement dans l'environnement

#### I.3.1.1. Dégradation

Comme mentionné ci-dessus, les perfluoroalkyles carboxylate et sulfonate sont deux classes très persistantes de composés perfluorés [1, 26].

Ces deux groupes constituent le stade ultime de la dégradation dans l'environnement des composés perfluorés tels que les fluoro-télomères ou les 2-N-éthyl ou N-méthyl perfluorooctane sulfonamidoéthanol.

##### I.3.1.1.1. Dans l'atmosphère

La dégradation abiotique des fluorotélomères alcools via l'oxydation atmosphérique en perfluoro carboxylates a été publiée [14, 74]. La durée de vie atmosphérique des fluorotélomères alcool par rapport à la réaction avec le radical hydroxyle est de 20 jours et est suffisamment longue pour permettre le transport jusqu'à l'Arctique [73].

Les perfluoro carboxylates sont peu susceptibles de se déplacer sur de longues distances dans l'atmosphère en raison de leur faible volatilité [74, 76]. Par conséquent, il a été émis l'hypothèse que les composés précurseurs sont volatils, possèdent une capacité de transport atmosphérique sur longue distance et finissent par se dégrader en perfluoroalkyles carboxylate [14, 158].

Les fluorotélomères alcools sont en fait ces précurseurs volatils, qui vont se dégrader dans des matrices atmosphériques [14] et biologiques [98, 159] en PFCA.

Ces composés, et en particulier les 8:2 FTOH, ont fait l'objet de plusieurs études récentes en vue de comprendre leur contribution potentielle via la chimie de dégradation à la formation des perfluoroalkyles carboxylates.

Un programme de modélisation des réactions chimiques dans l'atmosphère, alimenté par des équations de réaction de dégradation du fluorotélomère cité un peu plus haut, a été utilisé pour confirmer la production de substances perfluoroalkylées telles que perfluorooctanoate, perfluorononanoate et d'autres perfluorocarboxylates à chaînes plus courtes [100].

Les fluorotélomères alcools sont dégradés en perfluoroalkyl carboxylates [160], tandis que les sulfonamides perfluorés sont métabolisés en perfluoroalkyles sulfonates [45].

Les alcools sulfonamido perfluorés sont connus pour se dégrader à la fois en acide perfluoré via l'oxydation atmosphérique, dans un mécanisme analogue à la formation des perfluoroalkyles carboxylates à partir de fluorotélomères [46, 92].

Les mêmes auteurs ont publié les dégradations atmosphériques, par action de radicaux libres, des N-Ethyl-perfluorobutane sulfonamide (N-Et-FBSA) et le N-Méthyl-perfluorobutane sulfonamidoéthanol (N-Me-FBSE) en d'autres acides perfluoroalkylés dont le perfluorooctane sulfonate.

Le transport atmosphérique de certains fluoro-télomères et composés à base de perfluorooctane sulfonate à faible densité de vapeur, ainsi que leur dégradation sous l'action de radicaux libres apporte en partie une explication à la présence de perfluoro alkyl carboxylate et sulfonate dans les zones reculées, notamment l'arctique polaire.

#### I.3.1.1.2. Dans le biote

Des études qui s'intéressent à l'occurrence de certains alcools fluorés dans la troposphère [76] en Amérique du Nord, avec leur comportement atmosphérique [14, 73] ainsi que leur biodégradation microbienne, [15, 75] ont été rapportés.

Plusieurs études se sont intéressés à l'occurrence des substances perfluoroalkylées dans le biote. Nous tentons dans la suite d'en énumérer quelques unes.

L'hypothèse de la présence de 8:2 FTUCA dans le lac Michigan pouvait être à l'origine des teneurs en perfluoro octanoate retrouvées chez les truites [58]. La métabolisation chez les truites de différentes substances perfluoroalkylées en perfluoro carboxylate a été finalement démontrée [55], 7:3 FTCA en PFHpA ; 8:2 FTCA et 8:2 FTUCA en PFOA.

Toujours selon les mêmes auteurs la demi-vie d'élimination chez la truite est de 5,1 jours pour le 7:3 FTCA, 1,2 jours pour le 8:2 FTCA, et de 0,39 jour pour le 8:2 FTUCA.

L'exposition indirecte aux acides perfluorés peut également se produire par l'ingestion de phosphate, qui sont utilisés pour les revêtements oléophobes et hydrophobes des papiers d'emballage pour aliments.

Begley et al. [51] ont montré que les PAPS migreront dans les stimulants alimentaires dans des conditions d'essai appropriées. Le clivage de la liaison ester de phosphate du PAPS à l'intérieur d'un système biologique aboutirait probablement à la production d'acides perfluorés via le métabolisme de l'alcool fluoré libéré.



Dans une étude de la charge de composés fluorés dans le sang humain, Olsen et al. [161] ont observé une augmentation de plus de 4 fois dans le produit d'addition d'acétate de perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) entre 1974 et 1989.

Les auteurs attribuent cette augmentation à l'incorporation du N-Et-FOSE-PAPS dans la structure des papiers d'emballage alimentaires.

La présence de ces métabolites fluorés, qui sont relativement rapidement éliminés ou métabolisés en sulfonate de perfluorooctane [45], suggère une récente exposition indirecte aux sources fluorés. Sur la base de modélisation globale de la distribution des perfluorés dans l'environnement [10, 105] différentes équipes désignent les sédiments comme confinement ultime.

En résumé, il apparaît donc que les fluorotélomères alcool et phosphate FTOH, et les PAP peuvent se dégrader sous l'action de microorganismes, en produisant notamment des perfluoroalkyles carboxylates (PFOA, PFHxA, PFPeA et PFBA), avec des demi vies de l'ordre de quelques jours, voire quelques semaines. Il faut également noter que d'après certaines études, les micro-organismes seraient capables de réduire la longueur d'une chaîne perfluorée par élimination d'un groupement -CF<sub>2</sub>-. Les composés à base de perfluoro octanes sulfonate se dégraderaient avec des vitesses similaires en perfluoro octane sulfonate.

### ***1.3.1.2. Sorption***

Les caractéristiques des isothermes d'adsorption pour plusieurs classes de perfluoroalkylés perfluorooctanoate, perfluorononanoate, perfluorodécanoate, perfluoroundécanoate, perfluorosulfonate, perfluorodécane sulfonate, acide N-méthylperfluorooctane sulfonamido acétate (N-MeFOSAA), et acide N-éthylperfluorooctane sulfonamido acétate (N-Et-FOSAA) ont été dressées Higgins et al. [121].

L'adsorption des perfluoroalkylés dépend notamment du pH, de la présence d'ions tels que Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup>, de la longueur de la chaîne fluorocarbonée, de la nature du groupe fonctionnel en bout de chaîne et de la teneur en carbone organique du sédiment.

La sorption augmente avec le nombre d'atomes de carbone perfluoré et est plus forte pour le groupement sulfonate que carboxylate [121, 162].

L'impact de la longueur de la chaîne perfluorée et du groupement anionique sur les capacités de sorption du perfluorobutane sulfonate, perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoate et perfluorononanoate a été confirmé [163].

Une modélisation de ces mécanismes [152, 164] a montré que sur des essais avec des colonnes de sol, la rétention des perfluoroalkyles carboxylates augmentait avec la longueur de la chaîne perfluorée et que les chaînes courtes étaient pratiquement dans la phase dissoute, ce qui semble corroborer leur absence dans les effluents et boues analysées.

Ceci est confirmé par une autre étude [162] qui a montré que dans les milieux marins, les perfluoroalkyles carboxylates à chaîne perfluorée courte ( $C < 7$ ) était uniquement dans la phase dissoute, alors que les perfluoroalkyles carboxylates de plus grande taille ( $C \geq 7$ ), les perfluoroalkyles sulfonates et les dérivés du perfluorooctane sulfonate (EtFOSAA et FOSA) se liaient plus fortement aux particules benthiques.

Les phénomènes de sorption sont dépendants de la teneur en carbone organique des matières en suspension. Plus la salinité augmente plus ces substances ont tendance à s'adsorber sur les matières en suspension [165].

Sur la base de modélisation globale de la distribution des perfluorés dans l'environnement différentes équipes [10, 105] désignent les sédiments comme confinement ultime au moins des perfluoro octane sulfonate et perfluorooctanoate et, ainsi que des composés à chaîne plus longue.

Ce phénomène entraîne une disponibilité accrue de ces composés pour les animaux benthiques et favorise par conséquent leur bioaccumulation.

Il semble donc que la teneur en carbone organique du sol, des sédiments ou des matières en suspension influence les capacités de sorption et de désorption des substances perfluoroalkylées. La longueur de la chaîne perfluorée et la nature du groupement (carboxylate, sulfonate, etc.) seraient également des éléments gouvernant ces capacités.

Un perfluoroalkyle sulfonate s'adsorberait mieux que son analogue perfluoroalkylé carboxylate, et la capacité de sorption augmenterait avec l'addition de groupe  $CF_2$  et avec la salinité.

### **I.3.2. Bioaccumulation**

La bioaccumulation peut être définie comme étant l'imprégnation et la rétention d'une substance par un organisme aquatique en intégrant l'ensemble des modes d'exposition (eau, alimentation, sédiments) tandis que la bioconcentration est l'imprégnation et la rétention d'une substance par un organisme aquatique en intégrant seulement l'eau.

La bioaccumulation de produits chimiques dans la chaîne alimentaire est complexe et comprend une grande interdépendance des facteurs biologiques (écologie alimentaire, état

trophique et croissance) ainsi que des facteurs chimiques (niveau d'exposition, pharmacocinétique, et sans aucun doute, taux de biotransformation), ce qui peut grandement influencer sur les concentrations de résidus dans les tissus.

Le potentiel de bioaccumulation de composés organiques persistants est généralement évalué quantitativement dans un contexte réglementaire par deux critères :

Dans le modèle classique, le potentiel d'une substance lipophile à la bioaccumulation est défini par le logarithme de son coefficient de partage eau – octanol ( $K_{ow}$ ) [166]. Dans ce contexte, sont considérées bioaccumulables, toutes les substances ayant leur  $\log K_{ow}$  supérieur à 4-5 [167, 168].

Le modèle classique de partition entre compartiments, développé à partir des composés hydrophobes comme pour la plupart des polluants organiques persistants tels que les diphényles polychlorés, les pesticides organochlorés et poly bromo diphenyl éthers, n'est pas applicable aux perfluorés [169]. Les propriétés surfactantes des composés perfluorés interdisent la détermination du  $K_{ow}$  dans la mesure où les lipides ne sont pas le compartiment d'accumulation de ces composés dans les organismes. Les perfluorés sont réputés plutôt protéinophiles, et s'accumulent dans le foie, notamment les protéines liant les acides gras du foie [170] et dans l'albumine du sang [171] à des niveaux jusqu'à 10 fois plus élevés que dans d'autres tissus. Par conséquent, le critère de classification des substances chimiques par rapport à la bioaccumulation, qui se fonde sur le coefficient de partage eau-octanol, ne sera pas aisément applicable aux perfluorés.

Le deuxième critère relatif au potentiel de bioaccumulation n'est pas spécifique aux composés lipophiles persistants, et est fondée sur des données empiriques sur la bioaccumulation, exprimée par la valeur du facteur de bioconcentration (BCF) ou de bioaccumulation (BAF).

Les valeurs réglementaires du BCF ou BAF sont définies mathématiquement comme étant la concentration d'une substance chimique (substance perfluoroalkylée dans notre cas) dans un organisme (l'ensemble du corps, en poids humide) divisée par la concentration dans un milieu environnemental abiotique, habituellement l'eau [172]. Sa base de calcul est donnée par la relation ci-dessous.

$$BCF (L / kg) = \frac{C_{\text{biofilm}}(\text{ng} / \text{kg})}{C_{\text{eau}}(\text{ng} / \text{L})}$$

Bien que des facteurs de bioaccumulation ou de bioconcentration supérieures à 1 L / kg peuvent être indicateurs d'un potentiel de bioaccumulation d'un contexte, les critères réglementaires utilisés pour dépister le potentiel de bioaccumulation sont de l'ordre de

5000 L / kg, référence réglementaire commune [48, 173]. En Europe, les critères courants d'identification de la gamme de bioaccumulation potentielle varient de 2000 («bioaccumulables») à 5000 L / kg ("très bioaccumulables") [174].

Dans la suite, nous proposons quelques investigations relatives à l'accumulation de composés alkylfluorés dans la faune.

La bioaccumulation du perfluorooctane sulfonate dans le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*) a été testée. Il a été déterminé que le facteur de bioconcentration cinétique était de 2 796 pour le poisson entier [175].

Une autre étude, pratiquée sur la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*), a établi un facteur de bioconcentration dans le foie et le plasma sanguin de 2 900 et 3 100, respectivement [27]. Le tableau I.10 retrace le facteur de bioaccumulation de quelques espèces par le logarithme du BAF.

**Tableau I.10.** Facteur de bioaccumulation (BAF) de diverses espèces (en log).

Biote	PFBS	PFHxS	PFOS	PFOA	PFNA	PFDA	Références
Traites		2,7	4,1	3,2	3,6	3,9	[58]
Anguilles	1,26	2,55	3,33	1,09	2,52	3,26	[163]
Traites			4,2				[176]
Zooplancton			2,4				[176]

Le perfluorooctane sulfonate est le seul composé présent dans toutes les espèces et avec les plus grandes concentrations.

Toutes ces valeurs des facteurs de bioconcentration, sont tout de même inférieures aux critères numériques énoncés dans l'annexe D de la Convention de Stockholm pour ce qui est des références [48] (les valeurs notifiées sont inférieures à 5 000 L / kg). Cependant dans ces cas particuliers de substances perfluoroalkylées, comme on l'a noté plus haut, les critères numériques des facteurs de bioconcentration pourraient ne pas adéquatement représenter le potentiel de bioaccumulation de la substance.

Les données de surveillance des prédateurs des niveaux tropiques supérieurs recueillies en divers lieux font apparaître des concentrations beaucoup plus élevées de sulfonate de perfluorooctane et mettent en évidence les propriétés importantes de bioaccumulation et de bioamplification de cette substance [55, 57].

La bioamplification, ou biomagnification (anglicisme), est l'augmentation de concentration d'un polluant (substance perfluoroalkylée) au sein d'organismes du bas vers le haut de la chaîne trophique (ou alimentaire). Ce phénomène survient pour les produits qui ne sont

dégradés ni dans l'environnement ni (ou très peu) ni dans le corps des organismes dans lesquels il se trouve.

On peut noter que les concentrations de perfluorooctane sulfonate que l'on trouve dans le foie des ours blancs arctiques dépassent les concentrations de tous les autres composés organohalogénés connus [18]. De récentes augmentations exponentielles ces dernières années (environ 2000-2006) ont été rapportés pour l'acide perfluorodécanoïque (PFDA), l'acide perfluorotridécanoïque (PFTrDA) et le perfluoro octane sulfonate (aussi haut que 6340 ng / g de poids humide) dans le foie de l'ours de l'Est du Groenland [177].

Dans tous ces cas, le potentiel de bioaccumulation augmente généralement avec la longueur de la chaîne fluorocarbonée et il est plus élevé pour les sulfonates que pour les carboxylates, à longueur de chaîne fluoré égale [8, 27].

Dans une revue publiée en 2006, Houde et al. [2] montrent que le perfluorooctane sulfonate est le composé dominant dans les poissons, et le biote en général. La présence de perfluoroalkyles sulfonates et carboxylates dans des œufs de poisson implique un transfert significatif dans les gonades femelles. La longueur de la chaîne carbonée influe sur l'accumulation : au-delà de 8 C, on note des concentrations en perfluoroalkyles carboxylates décroissantes avec l'augmentation de longueur de la chaîne. Les études passées en revue dans cet article tendent à conclure qu'en tous cas le perfluorooctane sulfonate est bio-amplifié.

A partir de la concentration du perfluorooctane sulfonate, dans les prédateurs (par exemple l'ours blanc) par rapport à la concentration dans leur source essentielle d'alimentation (par exemple les phoques), on peut calculer les valeurs hypothétiques de la bioaccumulation et de la bioamplification (tableau I.11). Il convient de noter que ces comparaisons donnent lieu à des incertitudes. Même si l'on compare les concentrations dans le foie ou le sang de deux espèces, les différences entre les espèces pour ce qui est de la liaison protéinique spécifique dans ce compartiment particulier peuvent influencer sur la concentration dans l'organe sans affecter la concentration de la substance dans l'ensemble du corps. Les résultats obtenus sont compilés dans le tableau I.11

Pour les visons, des facteurs de bioaccumulation de 145 à 4 000 peuvent être calculés sur la base de la concentration moyenne dans le foie, 18 000 ng/g ww, par rapport aux concentrations dans des proies comme l'écrevisse (ensemble du corps), la carpe (muscles) et les tortues (foie) [178, 179].

Le facteur de bioconcentration dans l'ensemble du corps a été d'environ 2 400 pour les gobies à tâches noires (*Neogobius melanostomus*), [179].

Les concentrations de perfluorooctane sulfonate dans le poisson (ensemble du corps des gobies à tâches noires) comparées aux concentrations dans le foie des saumons montrent des facteurs de bioamplification d'environ 10 - 20. Dans les aigles chauves [178], la concentration moyenne de perfluorooctane sulfonate dans le foie, 400 ng/g ww, donne un facteur de bioamplification de quatre à cinq, par rapport aux poissons des niveaux trophiques supérieurs couverts dans l'étude.

Les résultats pour les ours polaires, ont montré l'existence d'une bioamplification du perfluorooctane sulfonate dans la chaîne alimentaire marine (chabousseau à épines courtes < phoque annelé < ours blancs) [18].

La bioamplification de cette même substance fluoroalkylée a été confirmée dans le réseau alimentaire du dauphin à nez de bouteille de l'océan Atlantique [2].

Les oiseaux éliminent relativement rapidement le perfluorooctane sulfonate dans leurs fèces [179]. Toutefois, si les oiseaux sont exposés chroniquement dans leur alimentation, la bioamplification peut avoir lieu.

**Tableau I.11.** Concentrations mesurées du perfluorooctane sulfonate dans les biotes en divers endroits. Le facteur de bioaccumulation calculé est indiqué le cas échéant.

Espèces et lieu	Concentrations de PFOS	Références
• Ours polaire, Arctique canadien	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentrations de PFOS dans le foie (1 700 – &gt; 4 000 ng/g) supérieures à celles de tous les autres composés organohalogénés.</li> <li>- Facteur de bioamplification &gt; 160 sur la base des concentrations dans les phoques arctiques.</li> </ul>	Martin et al., 2004a. [18]
• Renard arctique, Arctique canadien	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très fortes concentrations de PFOS dans le foie (6,1 - 1400 ng/g)</li> </ul>	Martin et al., 2004a. [18]
• Vison, Etats-Unis	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très fortes concentrations de PFOS dans le foie (40 - 4 870 ng/g).</li> <li>- Facteur de bioaccumulation = 22 sur la base des données recueillies sur les poissons dans la même zone.</li> <li>- Une autre étude sur les visons montre aussi une très forte concentration de PFOS dans le foie (1 280 - 59 500 ng/g, moyenne 18 000 ng/g,)</li> <li>- Facteur de bioaccumulation ~145 à ~4000 sur la base des données recueillies sur des proies comme l'écrevisse (ensemble du corps), la carpe (muscle) et les tortues (foie)</li> </ul>	Giesy et Kannan, 2001 [178]  Kannan et al., 2005 [179]
• Aigle chauve, Etats-Unis	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très fortes concentrations de PFOS dans le plasma (1 – 2 570 ng/g).</li> </ul>	Giesy et Kannan 2001. [178]
• Dauphin, Etats-Unis	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très fortes concentrations de PFOS dans le foie (10 – 1 520 ng/g).</li> </ul>	3M, 2003a. [180]
• Phoque dans la mer de Bothnian, Finlande	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très fortes concentrations de PFOS dans le foie (130 – 1 100 ng/g).</li> <li>- Facteur de bioaccumulation &gt; 60 sur la base des données recueillies sur des saumons recueillis dans la même zone.</li> </ul>	Kannan et al., 2002 [181]

Il ressort des résultats d'une étude réalisée [182] que le perfluorooctane sulfonate subit une bioamplification dans le réseau alimentaire marin de l'Est de l'Arctique (des concentrations de ce composé ont été observées dans le foie des oiseaux et des mammifères marins).

La figure I.12 ci-dessous reproduit le schéma de la biomagnification goélands argentés avec les concentrations sont données en ppm

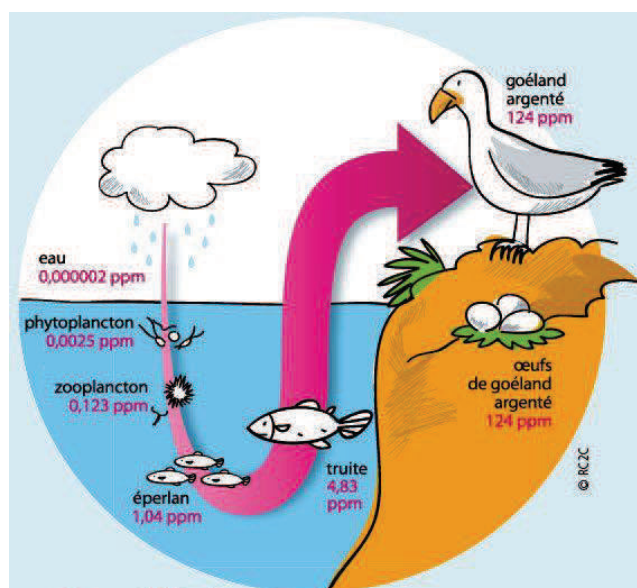


Fig. I.8. La chaîne de bioamplification des goélands argentés [58-59]

Le facteur de multiplication de la concentration à chaque niveau varie selon le produit, la manière dont il s'accumule dans les organismes, les habitudes alimentaires des animaux de la chaîne trophique, etc. Le « super-prédateur » en haut de la chaîne, qui est souvent l'espèce humaine, peut atteindre des concentrations de mille à un million de fois supérieures à celles relevés au sein des premiers organismes touchés

Un repérage préliminaire du perfluorooctane sulfonate et composés apparentés a été réalisé dans des échantillons de foie de poisson, d'oiseaux et de mammifères marins du Groenland aux îles Féroé [183]. Le perfluorooctane sulfonate était la substance chimique fluorée prédominante dans le biote analysé, suivi du perfluorooctane sulfonamide (PFOSA).

Le perfluorooctane sulfonate a une demi-vie relativement plus courte dans le sang et le tissu du foie chez les oiseaux que chez le mammifère [184]. Par exemple, on estime que la demi-vie d'élimination du PFOS présent dans le sérum est de 13,6 jours pour les canards colverts mâles, alors que pour le rat elle est supérieure à 90 jours.

Il ressort clairement de toutes les investigations citées que le perfluorooctane sulfonate, possède un important potentiel de biomagnification dans la faune, ce qui le prédispose à la bioaccumulation dans ces espèces.

Dés lors, on peut chercher à comprendre à quelles concentrations de perfluorooctane sulfonate, les sites de fixation protéinique sont ils saturés ?

Dans ce cadre, la bioconcentration dans le poisson a été étudié [185] pour des concentrations de perfluorooctane sulfonate dans l'eau pouvant aller jusqu'à 1 mg /L. La concentration du perfluorooctane sulfonate dans l'eau et le plasma suivait une relation quasiment linéaire dans



les doses testées jusqu'à 0,3 mg/L sans aucun signe de saturation (1 mg/L n'a pas été testé en raison de la mortalité à cette dose). Ces chiffres sont bien supérieurs aux concentrations pertinentes du point de vue environnemental.

Dans une autre étude [180], il a été déterminé que le facteur de bioconcentration dans le poisson entier était d'environ 2 800 pour une concentration de perfluorooctane sulfonate de 86 µg/L, sur la base des calculs de l'absorption et de la désorption du composé. Les niveaux en régime permanent ont été atteints après une exposition de 49 jours. La désorption est intervenue lentement et on a estimé qu'il fallait environ 152 jours pour que 50 % (demi-vie) de la substance aient disparus de l'ensemble des tissus du poisson. En raison de la mortalité, le facteur de concentration n'a pu être calculé pour l'autre concentration utilisée, 870 µg/l.

Ainsi, il est peu probable que la saturation des sites de fixation des protéines dans le sérum limite la bioconcentration de perfluorooctane sulfonate dans les poissons.

Le même constat a été fait avec les singes les singes *Cynomolgus*, Des doses cumulées de perfluoro octane sulfonate (0,03, 0,15, or 0,75 mg/kg/jour leur ont été administrées par voie orale pendant 182 jours). Une augmentation linéaire dans le plasma pour les groupes recevant des doses faibles ou moyennes a été obtenue alors qu'une augmentation non linéaire a été observée dans le groupe recevant de fortes doses [186].

Dans le tableau I.12 ci dessous, nous reproduisons une étude comparative du potentiel bioaccumulant de plusieurs perfluoroalkyles carboxylates et sulfonates, relativement à la longueur de la chaîne fluorée [8]. L'étude de l'occurrence de toutes ces substances perfluoroalkylées a été déterminée a partir de poissons et d'invertébrés incluant le laboratoire et le milieu naturel.

On constate que les perfluoroalkyles carboxylates et sulfonates à chaînes courtes ( $C < 7$ ) ne s'accumulent pas en quantités détectables dans les tissus. En plus, ces composés n'ont pas été détecté dans la faune sauvage [18, 61]. En tenant compte d'autres études [2, 8, 20, 27, 39], on peut considérer que les perfluoroalkyles carboxylates et sulfonates à chaînes courtes ( $C < 7$ ) ne sont pas bioaccumulants.

**Tableau I.12.** Résumé du potentiel de bioaccumulation de quelques perfluoroalkyles carboxylates et sulfonate, en relation avec la longueur de la chaîne carbonée [8].

Perfluoro-alkylés	Carbones fluorés	Composés	Détection dans la faune	BAF / BCF (L / kg)	bioaccumulation
(PFCAs)	4 – 6	PFPnA, PFHxA, PFHpA	très faible	< 1	non
	7	PFOA	quelque fois	2 – 570	faible
	8 – 13	PFNA, PFDA, PFUnA	souvent	100 – 23 000	Possible
(PFASs)	4	PFBS	très faible	< 1	non
	6	PFHxS	quelque fois	10	non
	8	PFOS	très souvent	18 – 11 000	oui [76]

Les concentrations des perfluoroalkyles carboxylates à longue chaîne trouvées dans la faune de l'arctique [18], peuvent suggérer une bioamplification pour les PFCA avec plus de 8 atomes de carbone (perfluorononanoate, perfluorodécanoate, perfluoroundécanoate et perfluorotridecanoate même si des investigations complémentaires sont encore nécessaires.

Pour ces carboxylates perfluorés, l'accumulation semble augmenter avec la longueur de la chaîne fluorocarbonée, mais reste beaucoup plus faible que celle des perfluoroalkyles sulfonates conformément à la littérature [27].

D'autre part, le perfluorooctane sulfonate semble être le seul composé qui de façon nette a exhibé un potentiel réel de biomagnification [2, 8, 176].

Comme on le constate, beaucoup d'études se sont intéressées au potentiel bioaccumulant des composés fluorés dans le biote. Compte tenu du fait que le phénomène observé chez les mammifères est marqué et que le sérum mammaire contient une forte concentration de protéines, les sites de fixation ne devraient pas limiter la bioaccumulation de perfluorooctane sulfonate et substances apparentées uniquement chez les mammifères écologiquement exposés. En effet l'accumulation de certains composés perfluoroalkylés le long de la chaîne alimentaire implique des possibilités de contamination pour l'homme.

Il y'a beaucoup d'informations sur la toxicité de produits chimiques perfluorés dans la littérature, principalement pour les composés clés persistants et bioaccumulables que sont le perfluorooctane sulfonate et éventuellement le perfluorooctanoate [44, 47].

Dans le tableau I.13 ci-dessous, nous reproduisons les niveaux de contamination sanguine évalués en concentration en perfluorooctane sulfonate et perfluorooctanoate obtenus avec des personnes non exposés directement à différents endroits du globe.

**Tableau I.13.** Niveaux de contamination de sujets non exposés directement aux PFOS et PFOA.

Pays	Echantillons de personnes	PFOS ( $\mu\text{g/L}$ )	PFOA $\mu\text{g/L}$	Références
USA	599	6,7 – 515	1,9 – 56,1	[44, 187]
USA, St Paul	645	4,3 – 1656	1,9 – 52,3	[44, 187]
Colombie	56	4,6 – 14	3,7 – 12,2	[188]
Japon	30	33 – 96,7		[44]
Malaisie	23	6,2 – 18,8		[189]
Allemagne	6	32 – 45,6		[76]
Belgique	20	4,5 – 27	<1 – 13	[189]
Brésil	27	4,3 – 35		[189]
Corée	50	3,0 – 92	<15–256	[189]

L'apparition de ces marqueurs dans des échantillons de sang humain suggère l'exposition humaine grâce à des applications liées à la consommation [21, 161]

Le perfluorooctane sulfonate et le perfluorooctanoate sont facilement absorbés par les mammifères après une exposition par voie orale ou par inhalation. Une fois absorbé dans le corps, ils se distribuent principalement dans le sérum et le foie et peuvent traverser la barrière hémato-encéphalique et placentaire [44, 186]. Il n'y a pas de preuve d'une dégradation métabolique des perfluoro octane sulfonate et carboxylate [32, 44].

Il est prouvé que les deux composés créent une circulation entéro-hépatique qui se traduit par une réduction de l'excrétion fécale [32, 44].

La demi-vie biologique du perfluoro octanoate dans le plasma est de quelques jours pour les souris et les rats et environ 4,4 ans pour les humains [32]. La demi-vie du PFOS varie de 7,5 jours chez les rats, 200 jours chez le singe cynomolgus et 8,7 années chez les humains, estimés à partir de travailleurs retraités de la 3M. [44, 187].

Le taux d'excrétion urinaire chez les rats a tout de même augmenté avec la diminution de la longueur de la chaîne fluorocarbonée [33], ce qui semble confirmer la faiblesse du potentiel d'accumulation des chaînes courtes.

La toxicité chronique des deux composés a aussi été étudiée chez les rongeurs et les primates. À des doses élevées, le taux de mortalité des animaux a augmenté très vite. Les concentrations plus faibles ont induit des effets hépatotoxiques, neurotoxiques et un comportement anormal. Des tumeurs ont été observés dans le foie, le pancréas, les testicules et la glande thyroïde et [32, 33, 44]. Certaines études rapportent des troubles de croissance et une incidence accrue au cancer [32, 44, 186].

En résumé :

- La bioconcentration et la bioaccumulation des composés perfluorés sont directement contrôlées par la longueur des chaînes carbonées.
- A longueur de chaîne égale, les sulfonates sont plus bioaccumulables que les carboxylates.
- Des recherches complémentaires sont nécessaires pour caractériser le potentiel de bioaccumulation des composés perfluorés avec plus de 8 atomes de carbone fluorés
- Les carboxylates et sulfonates perfluorés comportant 7 atomes de carbone fluorés au plus (PFCs à chaînes plus courtes) ne sont pas considérés comme bioaccumulables au regard du critère « B » de classification des substances chimiques (i.e. BAF ou BCF > 1000 - 5000 L/kg).

### **I.3.3. Les alternatives**

Depuis l'arrêt en 2002 de la production du perfluorooctane sulfonate par 3M, le premier producteur mondial, l'industrie a progressé dans la recherche d'alternatives à ces substances. Dans cette dernière partie, nous essayerons de dégager des substituts pour les secteurs utilisant actuellement des dérivés de perfluorooctane sulfonate.

Selon un rapport [190] de l'Agence Allemande pour l'Environnement publié en 2009, les discussions à propos des alternatives aux produits chimiques perfluorés sont difficiles, étant donné que leurs qualités n'ont pas d'équivalent connu à ce jour, résultant en des avantages évidents dans de nombreuses applications. Les alternatives possibles impliquent fréquemment une perte d'efficacité, et dans certains domaines, notamment dans le combat contre les feux de carburant, les dérivés du perfluorooctane sulfonate sont plus efficaces que tous les autres

produits connus. Leurs bénéfices économiques et sociaux doivent ainsi être mis en balance avec leur toxicité, et le processus est compliqué.

Cependant, la règle générale est que plus la chaîne carbonée est longue plus la bioaccumulation est probable [10, 27, 31], ceci à pousser les manufacturiers du fluor à s'orienter progressivement vers deux types d'alternatives :

### ***1.3.3.1. Les alternatives fluorées***

Ce sont essentiellement les composés fluoroalkylés à chaîne courte, les fluoropolymères et les fluoro-éthers.

#### **1.3.3.1.1. Les fluoroalkyles à chaîne courte**

Ce sont des composés fluoroalkylés à chaîne courte, avec 4 à 6 atomes de carbone, pour lesquels l'absorption par les êtres humains et les animaux est apparemment négligeable [2, 8, 20, 27]. De plus, les composés à chaîne courte sont plus solubles dans l'eau et moins aptes à se lier aux surfaces, par exemple, avec les particules des sédiments et des sols, et ont ainsi un potentiel d'infiltration plus élevé.

Après 2001, la stratégie de substitution du perfluoro octane sulfonate de la 3M reposait essentiellement sur des substances à base de *F*-butyle analogues [47].

C'est une molécule à quatre carbones, en l'occurrence le perfluoro butane sulfonate (PFBS) qui a été substitué au fameux perfluoro octane sulfonate dans un grand nombre d'applications de la société 3M [191].

Le perfluorobutane sulfonate est utilisé comme agent d'imprégnation et de revêtement des tapis, textiles, cuirs, moquettes et comme agent de surface [192].

Dans l'imagerie photographique, parmi les solutions de remplacement du perfluoro octane sulfonate, figurent les substances chimiques perfluorées à chaîne courte (C3 – C4).

Dans les appareils médicaux, le sulfonate de perfluorobutane a remplacé le sulfonate de perfluorooctane, notamment dans les cathéters radio-opaques.

L'utilisation de toutes les alternatives a conduit à une diminution de 60% de la consommation du perfluoro octane sulfonate et substances apparentées à travers le monde, dans l'industrie de l'imagerie photographique depuis 2004 [193].

Dans l'industrie du placage métallique, les dérivés du perfluorooctane sulfonate étaient utilisés pour le chromage décoratif et le chromage dur. Aucun substitut connu avec des

performances similaires pour le chromage dur. Cependant le sulfonate de perfluoro butane pourrait être une technologie alternative pour ce type de chromage. Cet alkyl fluoré à chaîne courte serait utilisé comme supprimeur de buée et permettrait d'améliorer les systèmes de ventilation par extraction. Plusieurs études ont établi le coût de la substitution pour les grands groupes d'usines de fabrication ou pour les industries concernées dans un pays ou une région. Sur la base de ces calculs pour le Canada en 2006, le coût de la substitution s'établirait à 46 dollars US par kilogramme de PFOS éliminé [194].

Dans l'industrie des semi conducteurs, on a encore du mal à trouver un substitut qui possède les mêmes performances que le perfluoro octane sulfonate. Les recherches dans ce domaine sont en cours et mettent en pole position le perfluoro butane sulfonate, des polyéthers fluorés ou des télomères [195]. Le perfluorobutane sulfonate est aussi utilisé dans les industries pétrolière et minière.

#### I.3.3.1.2. Les fluorotélomères, polymères et polyéthers fluorés

Après 2001, ce sont fluorotélomères en C<sub>6</sub> qui ont remplacé les produits à base perfluoro octane sulfonate dans les applications des mousses anti incendie. C'est par exemple le cas du perfluoro hexane éthyl sulfonyle de bétaine souvent utilisé en combinaison avec les hydrocarbures par Dupont [194, 195].

Les copolymères fluorés, tout comme les fluoro télomères C<sub>6</sub> sont aussi utilisés, en remplacement du perfluoro octane sulfonate par Dupont dans l'imprégnation du cuir et des textiles et des moquettes. Des fluorotélomères alcool en C<sub>4</sub> – C<sub>6</sub> sont aussi utilisés comme agents tensioactifs dans l'industrie chimique [195].

Les éthers fluorés tel que le perfluorobutyle méthyl éther, sont utilisés pour le nettoyage industriel. Dans certains pays asiatiques, tels que la Chine, ce sont les éthers sulfonate poly fluorés qui sont utilisés dans le chromage dur.

Les cétones fluorées sont aussi utilisés dans les applications de mousses anti-incendie, notamment le dodécafluoro-2-méthylpentan-3-one, utilisé comme substitut au perfluoro octane sulfonate par la 3M [194, 195].

La société OMNOVA Solutions Inc. produit une famille de tensioactifs fluorés à chaîne courte constitué de polyéthers fluorés ayant un poids moléculaire supérieur à 1000 et avec des chaînes latérales en – C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> ou – CF<sub>3</sub> connu sous la dénomination commerciale PolyFox™. La gamme de produits PolyFox comprend des agents tensio-actifs anioniques et non-ioniques, des dérivés de monomères acryliques durcissables par rayonnement UV et des

polyols. Il semble que ces tensioactifs aient une tension de surface modérée, ce qui n'est pas tout à fait aussi bas que les tensioactifs fluorés conventionnelles.

Ces polyéthers fluorés PolyFox sont utilisés dans des formulations aqueuses et dans les revêtements de semi-conducteurs.

La présence, de très courtes chaînes fluorées ( $-C_2F_5$ ,  $-CF_3$ ) réduit en outre l'indice de réfraction, et les matériaux PolyFox sont également utilisés comme couches anti-reflets dans les applications de l'écran LCD photore-sister. La formulation PolyFox est actuellement utilisée comme surfactant dans des matériaux aux Etats-Unis, en Europe et en Asie.

PolyFox a une faible toxicité aiguë pour les organismes aquatiques et n'est pas bioaccumulant. Les produits PolyFox semblent avoir de faibles impacts environnementaux comparés aux dérivés du perfluorooctane sulfonate disponibles dans le commerce.

### ***1.3.3.2. Les alternatives non fluorées***

Ce sont essentiellement des surfactants hydrocarbonés tels que les aromatiques et diphényles propylés, l'alcool et éther sulfaté, des polymères siliconés et des sulfosuccinates.

Les surfactants à base d'hydrocarbure ou de silicone sont aussi utilisés comme substitut du perfluorooctane sulfonate dans les mousses anti-incendie.

Les polymères en silicone sont utilisés comme agents mouillants dans l'industrie de l'encre et de la peinture. Ce sont des agents de surface dans l'industrie de l'encre et de la peinture [196].

Les aromatiques propylés, les sulfosuccinates, et polypropylèneglycoléthers substituent les produits à base de perfluorooctane sulfonate dans les revêtements de surface, dans les peintures vernis.

Les sulfosuccinates sont utilisés comme agents mouillants et dispersants pour les applications à base d'eau.

Les alternatives non-fluorées sont en général moins persistantes et moins bioaccumulables, mais peuvent quelquefois présenter une certaine toxicité.

Un aperçu de l'état de l'utilisation de substances apparentées au perfluorooctane sulfonate et les principales solutions de rechange est résumé dans le tableau I.14 préparé sous les auspices de la Convention de Stockholm 2010 [196].

**Tableau I.14.** Principales substances alternatives au PFOS et domaines d'utilisation [196]

Composé alternatif	Manufacturier	Domaines d'utilisation
Perfluorobutane sulfonate et perfluoroalkylés en C <sub>4</sub> ou C <sub>3</sub>	3M	Industrie de la peinture et du revêtement ; revêtement électronique ; nettoyage industriel et commercial ; antitache pour textile, tapis, cuir, moquette, traitement de surface dure ; détergents encaustiques et cires pour les voitures et les sols, industrie photographique ;
Fluorotélomères C <sub>6</sub> sulfonamide	DuPont	Mousses anti-incendie
Fluorotélomères C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> alcool et esters	DuPont	Tensioactifs de revêtement et d'impression ; industrie chimique
Copolymères fluorés	Dupont	Imprégnation du cuir et la sellerie automobile intérieure
Polyéthers fluoro alkylés CF <sub>3</sub> et C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	OMNOVA Solutions Inc.	Agent de surface, découlement et de mouillage pour les formulations de revêtement
Dodecafluoro-2-méthylpentane-3-one	3M	Mousse anti-incendie
Perfluorobutyl méthyl éther	3M	Nettoyage industriel

**Tableau I.14.** Principales substances alternatives au PFOS et domaines d'utilisation [196]

Composé alternatif	Manufacturier	Domaines d'utilisation
Aromatiques propylés	Rütgers Kureha Solvents Gmb	Agents hydrophobes de protection anti rouille pour revêtements marins
Alcool gras et poly glycol éther sulfate	BASF	Agents mouillants et de mise à niveau
Polymères siliconés	Worlée-Chemie	Agents mouillants dans l'industrie de l'encre et de la peinture, industrie photographique
Sulfosuccinates	BASF Münzing Chemie Cognis	Agents mouillants et de mise à niveau ; industrie de la peinture et du revêtement ; agents mouillants et dispersants



En conclusion, nous constatons que les perfluoroalkylés à chaîne courtes C3 – C4, plus particulièrement le perfluorobutane sulfonate, sont pratiquement la clef de voute de l'alternative au perfluorooctane sulfonate jugé potentiellement persistant et bioaccumulant par plusieurs études.

En réalité, les insuffisances du PFBS constatées dans certains domaines, notamment dans la conception des masqueurs, intrants utiles dans le domaine de la photolithographie et des semi conducteurs s'expliquent par sa tension de surface qui n'est pas suffisamment basse [195].

Ainsi, notre groupe s'est investi depuis un passé récent dans la recherche de nouveaux matériaux tensioactifs et polymères à faible potentiel bioaccumulant [81, 197, 198, 199]. C'est dans ce même cadre que s'inscrit ce travail, dont l'objectif est d'évaluer les performances aux interfaces liquide/liquide et liquide/solide de molécules tensioactives et polymères comportant une duplication de chaînes courtes perfluoroalkylées et de comparer ces propriétés à celles d'analogues à chaînes fluorocarbonées plus longues.

**Références bibliographiques**

- [1] Kissa, E., Surfactants Sciences Series Vol. 97, Marcel Dekker, New York, **2001**.
- [2] Houde, M., Martin, J. W., Letcher, R. J., Solomon, K. R., Muir, D.C.G., A review. Environ. Sci. Technol. **2006**, 40, 3463.
- [3] Suja, F., Pramanik, B.K., Zain, S.M., A review paper. Water Sci. Technol. **2009**, 60, 1533.
- [4] Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., A review of monitoring and toxicological findings. Toxicol. Sci. **2007**, 99, 366.
- [5] Lianying Z., Xiao, M.R., Liang, H.G., Environ. Sci. Technol. **2013**, 47, 11293.
- [6] Seacat, A. M., Thomford, P. J., Hansen, K. J., Olsen, G. W., Case, M. T., Butenhoff, J. L., Toxicol. Sci. **2002**, 68, 249.
- [7] Kennedy, G. L., Butenhoff, J. L., Olsen, G. W., O'Connor, J. C., Seacat, A. M.; Perkins, R. G., Biegel, L. B., Murphy, S. R., Farrar, D. G., Crit. Rev. Toxicol. **2004**, 34, 351.
- [8] Conder, J. M., Hoke, R. A., Wolf, W.D., Russell, M. H., Buck, R.C., Environ. Sci. Technol. **2008**, 42, 985.
- [9] Hekster, F.M., Laane, R.W., de Voogt, P., Rev. Environ. Contam. Toxicol. **2003**, 179, 99.
- [10] Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C., Korzeniowski, S. H., Environ. Sci. Technol. **2006**, 40, 32.
- [11] Benskin, J. P., De Silva, A. O., Martin, J. W., A review of early findings and future applications. Rev. Environ. Contam. Toxicol. **2010**, 208, 111.
- [12] OECD Report Of An OECD Workshop On Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) And Precursors, Stockholm, Sweden, 20-22 November 2006 ENV/JM/MONO **2007**, 11, 1.
- [13] Giesy, J. P., Mabury, S. A., Martin, J. W., Kannan, K., Jones, P. D., Newsted, J. L., Coady, K., In Handbook of Environmental Chemistry, Springer-Verlag: Berlin, **2005**; Vol. 5.
- [14] Ellis, D. A., Martin, J. W., De Silva, A. O.; Mabury, S. A.; Hurley, M. D.; Sulbaek Andersen, M. P.; Wallington, T. J., Environ. Sci. Technol. **2004**, 38, 3316.
- [15] Dinglasan, M. J. A., Ye, Y., Edwards, E. A., Mabury, S.A., Environ. Sci. Technol. **2004**, 38, 2857.

- [16] Ruan, T., Wang, Y., Wang, T., Zhang, Q., Ding, L., Liu, J., Wang, C., Qu, G., Jiang, G., *Environmental Science & Technology*. **2010**, 44, 5755.
- [17] De Silva, A. O., Mabury, S. A., *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 6538.
- [18] Martin, J. W.; Smithwick, M. M., Braune, B. M., Hoekstra, P. F., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 373.
- [19] Smithwick, M., Mabury, S.A., Solomon, K. R., Sonne, C., Martin, J. W., Born, E. W., Dietz, R., Derocher, A. E., Letcher, R. J., Evans, T. J., Gabrielsen, G.W., Nagy, J., Stirling, I., Taylor, M.K., Muir, D.C.G., *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 5517.
- [20] Powley, C. R., George, S. W., Russell, M. H., Hoke, R. A., Buck, R. C., *Chemosphere* **2007**, in press
- [21] Loveless, S. E., Finlay, C., Everds, N. E., Frame, S.R., Gillies, P.J., O'Connor, J.C., Powley, C. R., Kennedy, G. L., *Toxicology* **2006**, 220, 203.
- [22] De Silva, A.O., Tseng, P.J., Mabury, S.A., *Society of Environmental Toxicology and Chemistry North America Meeting Montreal, Canada*, **2006**.
- [23] Banks, R. E., Smart, B. E., Tatlow, J. C., *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, Plenum Press: New York, **1994**
- [24] Renner, R., *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 154A.
- [25] Giesy, J. P., Kannan, K., *Environ.Sci. Technol.* **2002**, 36, 146A.
- [26] Schultz, M. M., Barofsky, D. F., Field, J. A., *Environ. Eng. Sci.* **2003**, 20, 487.
- [27] Martin, J. W., Mabury, S.A., Solomon, K. R., Muir, D.C.G., *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 196.
- [28] Sun, H. W., Li, F. S., Zhang, T., Zhang, X. Z., He, N., Song, Q., Zhao, L. J., Sun, L. N., Sun, T. H., *Water Res.* **2011**, 45, 4483.
- [29] Moody, C. A., Martin, J. W., Kwan, W. C., Muir, D.C.G., Mabury, S. A., *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 545.
- [30] Niisoe, T., Harada, K. H., Ishikawa, H., Koizumi, A. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 7852.
- [31] Ohmon, K., Kudo, N., Katayama, K., Kawashima, Y., *Toxicology* **2003**, 184, 135.
- [32] Kudo, N., Kawashima, Y., *J. Toxicol. Sci.* **2003**, 28, 49.
- [33] Kudo, N., Suzuki, E., Katakura, M., Ohmori, K., Nishio, R., Kawashima, Y., *Chem.-Biol. Interact.* **2001**, 134, 203.
- [34] Scott, B. A., Spencer, C., Mabury, S. A., Muir, D.C.G., *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 7167.

- [35] Taniyasu, S., Kannan, K., Yeung, L.W.Y., Kwok, K. Y., Lam, P.K. S., Yamashita, N., *Anal. Chim. Acta* **2008**, 619, 221.
- [36] Das, K. P., Grey, B. E., Zehr, R. D., Wood, C. R., Butenhoff, J. L., Chang, S.-C.; Ehresman, D. J., Tan, Y.-M., Lau, C., *Toxicol. Sci.* **2008**, 105, 173.
- [37] Chengelis, C. P., Kirkpatrick, J. B., Radovsky, A., Shinohara, M., *Reprod. Toxicol.* **2009**, 27, 342.
- [38] Andersen, M. E., Butenhoff, J. L., Chang, S., Farrar, D. G., Kennedy, G. L., Jr., Lau, C., Olsen, G. W., Seed, J., Wallace, K. B., *Toxicol. Sci.* **2008**, 102, 3.
- [39] Martin, J. W., Mabury, S. A., Solomon, K. R., Muir, D.C.G., *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 189.
- [40] Roos, A., Berger, U., Järnberg, U., Dijk, J. V., Bignert, A., *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 11757.
- [41] Danish EPA, 2005. More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA: 162. **2005**
- [42] Paul, A. G., Jones, K. C., Sweetman, A.J., *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 386.
- [43] Lehmler, H. J., *Chemosphere* **2005**, 58, 1471.
- [44] OECD, 2002. Organisation for Economic Co-operation and Development. Cooperation on existing chemicals. ENV/JM/RD(2002)17/FINAL. November **2002**.
- [45] Xu, L., Krenitsky, D. M., Seacat, A.M., Butenhoff, J.L., Anders, M.W., *Chem. Res. Toxicol.* **2004**, 17, 767.
- [46] D'eon, J.C., Hurley, M.D., Wallington, T. J., Mabury, S. A., *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 1862.
- [47] 3M. Phase-Out Plan for POSF-Based Products, U.S. EPA Docket OPPT-2002-0043, 3M: St. Paul, MN, **2000**. 2857.
- [48] United Nations Environment Program (UNEP). Final Act of the Conference of Plenipotentiaries on The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Stockholm, Sweden, 22 to 23 May 2001; UNEP: Geneva, Switzerland, **2001**
- [49] 3M Company. Environmental and Health Assessment of Perfluorooctane sulfonate and Its Salts; US EPA Administrative Record AR-226-1486; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, **2003**.
- [50] Fluorochemical Use, Distribution and Release Overview; U.S. EPA Public Docket AR226-0550; 3M Company: St. Paul, MN, May 26, **1999**.

- [51] Begley, T. H., White, K., Honigfort, P., Twaroski, M. L., Neches, R., Walker, R. A. *Food Addit. Contam.* **2005**, 22, 1023.
- [52] Yeo, R., McBreen, J., Kissel, G., Kulesa, F., Srinivasan, S. J., *Appl. Electrochem.* **1980**, 10, 741.
- [53] Gelbard, G., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 8468.
- [54] Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H., Zhang, J. J. *Power Sources* **2007**, 169, 221.
- [55] Butt, C. M., Berger, U., Bossi, R., Tomy, G.T., *Sci. Total Environ.* **2010**, 408, 2936.
- [56] Houde, M., De Silva, A. O., Muir, D.C.G., Letcher, R. J., *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 7962.
- [57] Letcher, R. J., Bustnes, J. O., Dietz, R., Jenssen, B. M., Jorgensen, E. H., Sonne, C.; Verreault, J., Vijayan, M. M., Gabrielsen, G. W., *Sci. Total Environ.* **2010**, 408, 2995.
- [58] Furdui, V. I., Stock, N. L., Ellis, D. A., Butt, C. M., Whittle, D. M., Crozier, P. W., Reiner, E. J., Muir, D.C.G., Mabury, S. A., *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 1554.
- [59] Verreault, J., Berger, U., Gabrielsen, G. W., *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 6671.
- [60] POPs PFOS, its salts, and PFOSF were listed in Annex B in the Conference of the Parties 4 of the Stockholm Convention (COP-4) (<http://chm.pops.int/Convention/Pressrelease/COP4Geneva9May2009/tabid/542/languages/en-US/Default.aspx>).
- [61] Houde, M., Bujas, T.A.D., Small, J., Wells, R. S., Fair, P. A., Bossart, G. D., Solomon, K. R., Muir, D.C.G., *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 4138.
- [62] Van de Vijver, K. I., Holsbeek, L., Das, K., Blust, R., Joiris, C., de Coen, W., *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 315.
- [63] Paul, A.G., Jones, K.C., Sweetman, A.J., *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 43, 386.
- [64] Hoffman, K., Webster, T. F., Weisskopf, M. G., Weinberg, J., Vieira, V. M., *Environ. Health Perspect.* **2010**, 118, 1762.
- [65] Stein, C. R., Savitz, D. A., *Environ. Health Perspect.* **2011**, 119, 1466.
- [66] Weber, R., Watson, A., Forter, M., Oliaei, F., *Waste Manage. Res.* **2011**, 29, 107.
- [67] Rao, N.S., Baker, B.E., Banks, R.E., Smart, B. E., Tatlow, J. C., Eds. Plenum Press: New York, **1994**, 321.
- [68] Taylor, C. K., *Annu. Surfactants ReV.* **1999**, 2, 271.
- [69] Renner, R., *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 2083.
- [70] Dinglasan-Panlilio, M.J.A., Mabury, S.A., *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 1447.

- [71] Renner, R., Environ. SciTechnol. **2005**, 39, 56A
- [72] OECD Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, Related Compounds And Chemicals That May Degrade to PFCA. ENV/JM/MONO **2006**, 15, 1.
- [73] Ellis, D.A., Martin, J.W., Mabury, S.A., Hurley, M. D., Sulbaek Andersen, M. P., Wallington, T.J. Environ. Sci. Technol. **2003**, 37, 3816.
- [74] Hurley, M.D., Wallington, T.J., Sulbaek Andersen, M.P., Ellis, D.A., Martin, J.W., Mabury, S.A. J. Phys. Chem. **2004**, 108, 1973.
- [75] Wang, N., Szostek, B.; Folsom, P., Sulecki, L.M., Capka, V., Buck, R. C., Berti, W. R., Gannon, J.T., Environ. Sci. Technol. **2005**, 39, 531.
- [76] Stock, N.L., Lau, F.K., Ellis, D.A., Martin, J.W., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., Environmental Science & Technology, **2004**, 38, 991.
- [77] Liu, J., Lee, L.S., Environmental Science & Technology **2005**, 39, 7535.
- [78] Giesy, J.P., Naile, J.E., Khim, J.S., Jones, P.D., Newsted, J.L., Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals, **2010**, 1.
- [79] KEMI 2006, Report from the Swedish Chemicals Agency Nr 7/06, **2006**, 1
- [80] Dams, R. In 14th European Symposium on Fluorine Chemistry, Poznan, Poland, July **2004**; Paper c-O-07
- [81] Darmanin, T., Guittard, F., Macromol. Chem. Phys. **2013**, 214, 2036.
- [82] Huang, X., Long, Z., Chen, Q., J. Fluorine Chem. **2001**, 111, 107.
- [83] Xiao, F., Wu, F., Shen, Y., Zhou, L., J. Fluorine Chem. **2005**, 126, 63.
- [84] Audenaert, F., Elst, P. J., Rolly, D.G. Fluoropolymer of fluorinated short chain acrylates and oil- and water-repellent compositions based thereon. 05.01.**2005**
- [85] Martin, J., Kannan, K., Berger, U., de Voogt, P., Field, J., Franklin, J., Giesy, J. P., Harner, C., Muir, G.D., Scott, B., Kaiser, M.A., Jaernberg, U., Jones, K. C., Mabury, S. A., Schroeder, T., Simcik, M., Sottani, C., Van Bavel, B., Kaeraman, A., Lindstroem, G. S., van Leeuwen, H. Anal. Chem. **2004**, 38, 248A.
- [86] Boschet, F., Ameduri, B., Chem. Rev. **2014**, 114, 927.
- [87] Ameduri, B., Chem. Rev. **2009**, 109, 6632.
- [88] Mohamed, A., Sagisaka, M., Hollamby, M.; Rogers, S. E.; Heenan, R. K., Dyer, R., Eastoe, J., Langmuir **2012**, 28, 6299.

- [89] 3M. Sulfonated Perfluorochemicals in the environment: sources, dispersion, fate and effects. U.S. EPA public docket AR226-0620. **2000**, 1.
- [90] Burns, D.C., Ellis, D.A., Li, H., McMurdo, C.J. and Webster, E., *Environmental Science & Technology* **2008**, 42, 9283.
- [91] 3M, 2000. Sulfonated Perfluorochemicals in the Environment: Sources, Dispersion, Fate and Effects (AR226-0545). 3M Company, St Paul, MN, **2000**
- [92] Martin, J. W., Ellis, D. A., Mabury, S. A., Hurley, M. D.; Wallington, T. J., *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 846.
- [93] Washington, J.W., Ellington, J.J., Jenkins, T.M., Evans, J.J., Yoo, H., Hafner, S.C., *Environmental Science & Technology.* **2009**, 43, 6617.
- [94] RPS Advies (**2010**). Evaluation of the risk reduction measures for potential restrictions on the manufacture, placing on the market and use of PFOA and APFO. , RPS Advies B.V. for the European Commission.
- [95] 3M. Environmental, health and safety measures relating to perfluorooctanoic acid and its salts (PFOA). U.S. EPA EDocket OPPTS2003-0012-0007. **2003**. Washington, DC.
- [96] Moody, C. A., Field, J. A., *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 3864.
- [97] Moody, C.A., Hebert, G.N., Strauss, S. H., Field, J.A., *J Environ. Monit.* **2003**, 5, 341.
- [98] Hagen, D. F., Belisle, J., Johnson, J.D., Venkateswarlu, P., *Anal. Chem.* **1981**, 53, 336.
- [99] Kudo, N., Iwase, Y., Okayachi, H., Yamakawa, Y., Kawashima, Y.. *Toxicol. Sci.* **2005**, 86, 231.
- [100] Wallington, T. J., Hurley, M. D., Xia, J., Wuebbles, D. J., Sillman, S., Ito, A., Penner, J. E., Ellis, D. A., Martin, J., Mabury, S. A., Nielsen, O. J., Sulbaek Andersen, M. P. *Environ. Sci. Technol* **2006**, 40, 924.
- [101] Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Folsom, P. W., Sulecki, L.M., Capka, V., Berti, W. R., Gannon, J. T., *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 7516.
- [102] DuPont Global PFOA Strategy - U.S. Environmental Protection Agency public docket AR226-1914, January 31, **2005**.
- [103] Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., de Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P., *Integr. Environ. Assess. Manage.* **2011**, 7, 513.
- [104] Fricke, M., Lahl, U. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* **2005**, 17, 36.
- [105] Armitage, J.M., Schenker, U., Scheringer, M., Martin, J.W., MacLeod, M. and Cousins, I.T. . *Environmental Science & Technology.* **2009**, 43, 9274.

- [106] Carloni, D. Perfluorooctane Sulfonate (PFOS). Production and Use: Prepared for United Nations Industrial Development Organization (UNIDO). **2009**
- [107] Lim, T. C., Wang, B., Huang, J., Deng, S., and Yu, G., Scientific World Journal; **2011**, 11, 1963.
- [108] Contribution technique à l'examen des substances dans le cadre du protocole sur les polluants organiques persistants de 1998 Genève, Commission Economique pour l'Europe 20. **2006**
- [109] UNEP (2011). Evaluation pour les pays méditerranéens des nouveaux POP ajoutés à la liste de la Convention de Stockholm. UNEP(DEPI)/MED WG.352/Inf.5., **2011**
- [110] HELCOM (2009). Hazardous substances of specific concern to the Baltic Sea - Final report of the HAZARDOUS project. Helsinki Commission. **2009**
- [111] McLachlan, M.S., Holmström, K.E., Reth, M., Berger, U., Environmental Science & Technology, **2007**, 41, 7260.
- [112] Loos, R., Locoro, G., Huber, T., Wollgast, J., Christoph, E.H., de Jager, A., Manfred Gawlik, B., Hanke, G., Umlauf, G., Zaldívar, J.-M., Chemosphere. **2008**, 71, 306-313.
- [113] Shivakoti, B.R., Tanaka, S., Fujii, S., Kunacheva, C., Boontanon, S.K., Musirat, C., Seneviratne, S.T., Tanaka, H., Journal of Environmental Monitoring. **2010**, 12, 1255.
- [114] Paustenbach, D.J., Panko, J.M., Scott, P.K., Unice, K.M., Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues. **2007**, 70, 28.
- [115] Emmett, E.A., Zhang, H., Shofer, F.S., Freeman, D., Rodway, N.V., Desai, C., Shaw, L.M., Journal of Occupational and Environmental Medicine. **2006**, 48, 771.
- [116] Lin, A.Y.-C., Panchangam, S.C., Lo, C.C., Environmental Pollution. **2009**, 157, 1365.
- [117] Hansen, M., Børresen, M., Schlabach, M., Cornelissen, G., Journal of Soils and Sediments. **2010**, 10, 179.
- [118] Boulanger, B., Peck, A. M., Environmental Science and Technology. **2005**, 39, 74.
- [119] Schultz, M.M., Higgins, C.P., Huset, C.A., Luthy, R.G., Barofsky, D.F., Field, J.A., Science and Technology **2006**, 40, 7350.
- [120] Armitage, J., Cousins, I.T., Environmental Science and Technology. **2006**, 40, 6969.
- [121] Higgins, C. P., Luthy, R. G., **2006**, 40, 7251.
- [122] Loos, R., Wollgast, J., Huber, T., Hanke. G., Analytical and Bioanalytical Chemistry **2007**, 387, 1469.



- [123] Clara, M., Scheffknecht, C., Scharf, S., Weiss, S., Gans, O., Identification of relevant branches, **2008**, pp. 59.
- [124] Lin, A. Y.-C., Panchangam, S.C., Lo, C.C., "Environmental Pollution. **2009**, 157, 1365.
- [125] Hansen, K.J., Johnson, H.O., Eldridge, J.S., Butenhoff, J.L., Dick, L.A., Environmental Science & Technology, **2002**, 36, 1681.
- [126] FOEN (2009). Substance flow analysis for Switzerland – Perfluorinated surfactants perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). Federal Office for the Environment. **2009**
- [127] Mak, Y.L., Taniyasu, S., Yeung, L.W.Y., Lu, G., Jin, L., Yang, Y., Lam, P.K.S., Kannan, K., Yamashita, N., Environmental Science & Technology, **2009** 43, 4824.
- [128] Hohenblum, P., Gans, O. Science of The Total Environment. **2004**, 333, 185
- [129] Wilhelm, M., Bergmann, S., Dieter, H.H., International Journal of Hygiene and Environmental Health, **2010**, 213, 224.
- [130] Moody, C.A.; Field, J.A., Environmental Science & Technology **1999**, 33, 2800.
- [131] Schultz, M.M., Barofsky, D.F., Field, J.A., Environmental Science & Technology. **2004**, 38, 1828.
- [132] RPA and BRE. Risk & Policy Analysts Limited in association with BRE Environment, Perfluorooctane Sulfonate – Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks, Final Report prepared for Department for Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency for England and Wales. **2004**
- [133] Clara, M., Gans, O., Weiss, S., Sanz-Escribano, D., Scharf, S., Scheffknecht, C. Water Research. **2009**, 43, 4760.
- [134] Lien, N.P.H., Fujii, S., Tanaka, S., Nozoe, M., Tanaka, H., Desalination. **2008**, 226, 338.
- [135] OPPT Sulfonated perfluorochemicals in the environments : sources of dispersion, fate and effect. 3M. (**2002**).
- [136] Environnement Canada Ecological Screening Assessment Report on Perfluorooctane Sulfonate, Its Salts and Its Precursors that Contain the C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub> or C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub> Moiety. CEPA Environment Registry, **2006**
- [137] Kallenborn, R., Berger, U., Järnberg, U., Norden TemaNord **2004**, 552, 1.
- [138] Tseng, C.-L., Liu, L.-L., Chen, C.-M., Ding, W.-H., Journal of Chromatography A, **2006**, 1105, 119.

- [139] González-Barreiro, C., Martínez-Carballo, E., Sitka, A., Scharf, S., Gans, O. Analytical and Bioanalytical Chemistry, **2006**, 386, 2123.
- [140] Sinclair, E., Kannan, K., Environmental Science and Technology. **2006**, 40, 140.
- [141] Becker, A.M., Gerstmann, S., Frank, H., Chemosphere, **2008**, 72, 115.
- [142] Yu, J., Hu, J., Tanaka, S., Fujii, S., Water Research, **2009**, 43, 2399.
- [143] Guo, R., Sim, W.-J., Lee, E.-S., Lee, J.-H., Oh, J.-E., Water Research, **2010**, 44, 3476.
- [144] Murakami, M., Shinohara, H., Takada, H., Chemosphere, **2009**, 74, 487.
- [145] Huset, C.A., Chiaia, A.C., Barofsky, D.F., Jonkers, N., Kohler, H.-P.E., Ort, C., Giger, W., Field, J.A., Environmental Science & Technology, **2008**, 42, 6369.
- [146] Plumlee, M.H., Larabee, J., Reinhard, M., Chemosphere, **2008**, 72, 1541.
- [147] D'Eon, J.C., Crozier, P.W., Furdui, V.I., Reiner, E.J., Libelo, E.L., Mabury, S.A. Observation of a Commercial Fluorinated Material, the Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters, in Human Sera, Wastewater Treatment Plant Sludge, and Paper Fibers. Environmental Science & Technology, **2009**, 43, 4589.
- [148] Woldegiorgis, A., Andersson, J., Remberger, M., Kaj, L., Ekheden, Y., Blom, L., Brorström-Lundén, E., Borgen, A., Dye, C., Results from the Swedish National Screening Programme 2005. Subreport 3: Perfluorinated Alkylated Substances (PFAS), **2006**, 1.
- [149] Higgins, C.P., Field, J.A., Criddle, C.S., Luthy, R.G. Environmental Science & Technology., **2005**, 39, 3946.
- [150] Yoo, H., Washington, J.W., Jenkins, T.M., Laurence Libelo, E., Journal of Chromatography A, **2009**, 1216, 7831.
- [151] Rhoads, K.R., Janssen, E.M.L., Luthy, R.G., Criddle, C.S., Environmental Science & Technology. **2008**, 42, 2873.
- [152] Higgins, C.P., Luthy, R.G., Environmental Science & Technology. **2007**, 41, 3254.
- [153] Pasquini, L., Gorneri, T., Munoz, J. F., Pons, M. N., Boiteux, V., France, X., Donato, P., polluants émergents issus de l'activité domestique dans les eaux urbaines. **2011**, (10) TSM
- [154] MDH Investigating PFCs in Groundwater near the Washington Co. Landfill. Minnesota Department of Health December, **2007**, 1
- [155] MDH PFBA in the Groundwater of The South East Metro Area. Minnesota Department of Health, **2008**, 1.

- [156] Renner, R., Environmental Science & Technology. **2009**, 43, 5164.
- [157] Wilhelm, M., Kraft, M., Rauchfuss, K. and Hölzer, J., Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues. **2008**, 71, 725.
- [158] Martin, J. W., Muir, D. C. G., Moody, C. A., Ellis, D. A., Kwan, W. C., Solomon, K. R., Mabury, S. A., Anal. Chem. **2002**, 74, 584.
- [159] Dinglasan, M. J., Ye, Y., Edwards, E., Mabury, S. A., Environ. Sci. Technol. **2003**, 38, 2857.
- [160] Martin, J. W., Mabury, S. A., O'Brien, P. J., Chem.-Biol. Interact. **2005**, 155, 165.
- [161] Olsen, G. W., Huang, H.-Y., Helzlsouer, K. J., Hansen, K. J., Butenhoff, J. L., Mandel, J. H., Environ. Health Perspect. **2005**, 113, 539.
- [162] Ahrens, L., Taniyasu, S., Yeung, L.W.Y., Yamashita, N., Lam, P.K.S., Ebinghaus, R., Chemosphere **2010**, 79, 266.
- [163] Kwadijk, C.J., Korytár, P., Koelmans, A.A., Environmental Science & Technology. **2010**, 44, 3746.
- [164] Murakami, M., Kuroda, K., Sato, N., Fukushi, T., Takizawa, S., Takada, H., Environmental Science & Technology. **2009**, 43, 3480.
- [165] Jeon, J., Kannan, K., Lim, H.K., Moon, H.B., Ra, J.S., Kim, S.D., Environmental Science & Technology. **2010**, 44, 2695.
- [166] Arnot, J. A., Gobas, F. A. P. C. QSAR Comb. Sci. **2003**, 22, 337.
- [167] Muir, D. C. G., Howard, P. H., Environ. Sci. Technol. **2006**, 40, 7157.
- [168] OECD. Harmonised Integrated Classification System for Human Health and Environmental Hazards of Chemical Substances and Mixtures. OECD Series on Testing and Assessment, number 33, **2001**. <http://www.oecd.org/dataoecd/48/51/37182285.pdf>.
- [169] Kelly, B.C., Ikonomou, M.G., Blair, J.D., Morin, A.E., Gobas, F.A.P.C., Science **2007**, 317, 236.
- [170] Luebeker D.J., Hansen K.J, Bass N.M, Butenhoff J.L., Secat A.M., Toxicology, **2002**, 15, 175.
- [171] Kerstner-Wood, C., Coward, L., Gorman, G., Available on USEPA Administrative Record AR-226. **2003**
- [172] Mackay, D., Fraser, A., Environ. Pollut. **2000**, 110, 375.

- [173] Environment Canada. Persistence and Bioaccumulation Criteria; En 40–499./2–1995 E, Government of Canada: Ottawa, Ontario, Canada, **1995**.
- [174] Council of the European Union. Annex XIII: Criteria for the Identification of Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Substances and Very Persistent and Very Bioaccumulative Substances; Council of the European Union: Bruxelles, **2006**; <http://register.consilium.europa.eu/pdf/en/06/st07/st07524.en06.pdf>
- [175] 3M, 2002. Final report, perfluorooctanesulfonate, potassium salt (PFOS). Project Number 454A-134. Study conducted for 3M. Wildlife International Ltd., St., MN. **2002**
- [176] Houde, M., Czub, G., Small, J.M., Backus, S., Wang, X., Alae, M., Muir, D.C.G. . Environmental Science & Technology. **2008**, 42, 9397.
- [177] Dietz, R.; Bossi, R., Riget, F. F., Sonne, C., Born, E. W., Environ. Sci. Technol. **2008**, 42, 2701.
- [178] Giesy, J.P., Kannan, K., Env. Sci. Tech, **2001**, 35, 1339.
- [179] Kannan K., Tao L., Sinclair E., Pastva S.D., Jude D.J. and Giesy J.P., Environ Contam. Toxicol. **2005**, 48, 559.
- [180] 3M, 2003. Environmental and Health Assessment of Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts. Prepared by 3M Company, with J Moore (Hollyhouse Inc.), J Rodericks and D Turnbull (Environ Corp.) and W Warren-Hicks and Colleagues (The Cadmus Group, Inc.). August **2003**
- [181] Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S. and Giesy, J.P., Sci. Technol. **2002**, 36, 3210.
- [182] Tomy G.T., Budakowski W., Halldorson T., Helm P.A., Stern G. A., Freisen K., Pepper K., Tittlemier S. A., Fisk A. T., Environ. Sci Technol **2004**. 38, 6475.
- [183] Bossi R., Riget F.F., Dietz R., Sonne C., Fauser P., Dam M., Vorkamp K., Environ Pollut. **2005**, 136, 323.
- [184] Newsted J.L., Jones P.D., Coady K. and Giesy, J.P., Environ Sci Technol. **2005**, 139, 9357.
- [185] Ankley G.T., Kuehl D.W., Kahl M.D., Jensen K.M., Linnum A., Leino R.L., Villeneuve D.A., Environ Toxicol Chem. **2005**, 24, 2316.
- [186] Covance Laboratories, Final report: 104-week dietary chronic toxicity and carcinogenicity study with perfluorooctane sulfonic acid potassium salt (PFOS; T-6295) in rats. Study No. 6239-183, Madison, Wisconsin, **2002**.
- [187] U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Preliminary risk assessment of the Developmental toxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts. **2003**, 10.

- [188] Thibodeaux, J. R., Hanson, R. G., Rogers, J. M., Grey, B. E., Barbee, B. D., Richards, J. H., Butenhoff, J. L., Stevenson, L. A., Lau, C. *Toxicol., Sci.* **2003**, 74, 369.
- [189] Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Fillmann, G., Kumar, K. S., Loganathan, B. G., Mohd, M. A., Olivero, J., Van Wouwe, N., Yang, J. H., Aldoust, K. M., *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 4489.
- [190] UBA German Federal Environment Agency. Do without per- and poly- fluorinated chemicals and prevent their discharge into the environment. July, **2009**.
- [191] OECD Results of survey on production and use of PFOS, PFAS and PFOA, related substances and products/mixtures containing these substances. Series on Risk Management No. 19. H. a. S. P. OECD Environment, Organisation de Coopération et de Développement Economiques. **2005**
- [192] International Pesticide Elimination Network. Responses to request for information on Annex F requirements for the proposed POPs substances. Information on Perfluorooctane Sulfonate (PFOS). Last consulted on July **2010** in <http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/prepdocs/annexFsubmissions/submissions.htm>
- [193] I3A *et al.*, 2007. International Imaging Industry Association (I3A), European Photo and Imaging Association (EPIA) and Photo-sensitized Materials Manufacturers' Association (PMMA). Submission of Annex F Information of PFOS Related Chemicals. Last consulted on June 2010 in <http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/prepdocs/annexFsubmissions/submissions.htm>
- [194] UNEP. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting. Addendum. Risk Management Evaluation on perfluorooctane sulfonate. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.5. December **2007**
- [195] POPRC, **2009**. POPs Review Committee. Draft guidance document on Alternatives to perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and its derivatives. Last consulted on June 2010 in <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/hrPOPRCMeetings/POPRC5/POPRC5Followupcommunications/PFOSalternativesguidanceInvitationforcomments/tabid/741/language/en-US/Default.aspx>.
- [196] UNEP 2010, Guidance on alternatives to perfluorooctane sulfonate and its derivatives. UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3. Persistent Organic Pollutants Review Committee Sixth meeting, Geneva, October **2010**, 11
- [197] Bellanger, H., Darmanin, T. Taffin de Givenchy, E., Guittard, F., *RSC Adv.*, **2013**, 3, 5556.
- [198] Dramé, A., Taffin de Givenchy, E., Dieng, S. Y. Amigoni, S., Oumar, M., A. Diouf, A. Darmanin, T., Guittard, F., *Langmuir*, **2013**, 29, 14815.

- [199] Dramé, A., Darmanin, T., Dieng, S. Y., Taffin de Givenchy, E., Guittard, F., RSC Adv., **2014**, 4, 10935.

*Chapitre II. Synthèse et  
caractérisation de tensioactifs  
à faible potentiel  
bioaccumulant*

## CHAPITRE II

### Synthèse et caractérisation de tensioactifs à faible potentiel bioaccumulant

Cette partie va s'articuler autour de la synthèse des tensioactifs fluorés et de l'évaluation de leurs propriétés physico-chimiques en solution aqueuse. Il s'agira de créer le design de nouveaux surfactants conçus avec de courtes chaînes fluorocarbonées, non bioaccumulables et présentant d'intéressantes propriétés de surface. Après un rappel sur les tensioactifs, notamment fluorés, nous présentons la technique de synthèse utilisée pour la conception moléculaire de ces nouveaux matériaux. Par la suite les propriétés aux interfaces de tous ces composés synthétisés seront investiguées.

#### II.1 Systèmes à base de tensioactifs

##### II.1.1. Structure des tensioactifs

###### II.1.1.1 Définition

Un tensioactif est une molécule, constituée d'une partie polaire hydrophile soluble dans les solvants polaires tels que l'eau et d'une partie apolaire hydrophobe, lipophile présentant un comportement tout à fait opposé au précédent [1,2] : c'est une molécule amphiphile.

La partie hydrophile en général constituée d'hétéroatome tel que l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore est dite tête polaire, tandis que la partie apolaire est appelée queue hydrophobe.

Un tensioactif ou surfactant est conventionnellement représenté par une chaîne hydrophobe liée à une tête polaire.

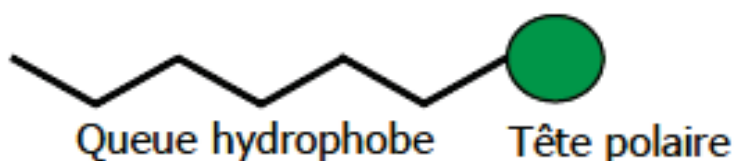


Fig. II.1 Représentation schématique d'un tensioactif conventionnel



Cette double affinité pour les milieux polaires et apolaires les amène à s'adsorber fortement aux interfaces [3], entraînant ainsi la réduction de la tension interfaciale entre deux milieux [4].

### **II.1.1.2 Classification**

Les tensioactifs sont classés selon la nature de la tête polaire hydrophile en trois grandes familles [5] : les tensioactifs ioniques (anioniques et cationiques) ; les tensioactifs zwitterioniques (ou amphotères) et les tensioactifs non ioniques. Les tensioactifs ioniques sont constitués d'une tête polaire anionique ou cationique.

**Les tensioactifs anioniques** : ils s'ionisent dans l'eau pour donner un anion organique. Ce sont essentiellement les carboxylates ( $\text{RCO}_2^-\text{M}^+$ ) les sulfonâtes ( $\text{RSO}_3^-\text{M}^+$ ), les sulfates ( $\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$ ), les phosphates ( $\text{ROPO}_3^{2-} 2\text{M}^+$ ). Ils sont très utilisés du fait de leur pouvoir moussant et détergent.

**Les tensioactifs cationiques** : ils s'ionisent dans l'eau en donnant un cation organique. Ce sont essentiellement les sels d'ammonium quaternaire  $\text{RR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+$  ou des sels de pyridinium. Ils entrent dans la formulation de liquides adoucissants pour textiles et dans la composition biocides (agents bactéricides). [6]

**Les tensioactifs amphotères** : ils sont constitués d'un ion dipolaire dans la partie hydrophile (deux charges opposées). Ils peuvent être cationiques ou anioniques selon le pH du milieu. Ce sont en général les phospholipides, les dérivés de bétaïne et d'acides aminés qui sont très utilisés, pour stabiliser les microémulsions en cosmétologie. Ce sont d'excellents détergents et on les retrouve dans la composition de nombreux shampoings pour peau douce.

**Les tensioactifs non ioniques** : ils sont constitués d'une tête hydrophile neutre, mais très polaire. Ces tensioactifs neutres, incluent les maltosides, les glucosides et les polyéthylèneglycols (PEG). Le groupement polaire peut être une fonction ester, éther, alcool, amine...

On les retrouve dans la formulation de nombreux shampoings pour leurs pouvoirs détergents et moussants et dans les émulsions.

Les tensioactifs peuvent aussi être classés selon la nature de la queue apolaire hydrophobe [7] Il existe une grande diversité au niveau des structures schématiques (Fig. II.2.) des amphiphiles [8].

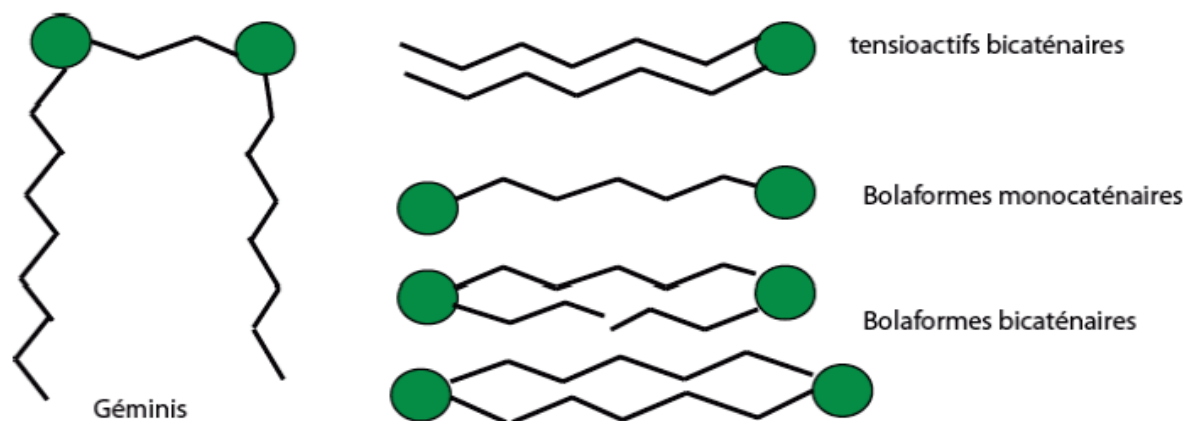


Fig. II.2. Structure de différentes familles de tensioactifs

### II.1.2. Propriétés générales

La double affinité des composés tensioactifs conduit à une autoorganisation spontanée de ces molécules en volume selon différentes géométries afin de limiter les contacts entre le milieu continu et la partie du tensioactif d'affinité différente. Ces structures varient en fonction de la concentration du tensioactif et de la température. Ainsi pour des raisons de minimisation d'énergie, ces molécules vont s'adsorber aux interfaces entre deux milieux, en orientant leur tête polaire vers l'eau et leur queue hydrophobe vers l'huile ou l'air créant par la même occasion un film monomoléculaire compact interfacial liquide/liquide ou superficiel liquide/air. Ce phénomène provoque une diminution de la tension superficielle du liquide proportionnellement à la concentration en tensioactifs selon la loi de Gibbs [9].

Au-delà d'une certaine concentration appelée « Concentration Agrégative Critique » ou CAC, ces molécules s'organisent en agrégats qui correspondent souvent à des micelles sphériques ou cylindriques caractérisés par leur nombre d'agrégation. On parle alors de « Concentration Micellaire Critique » ou CMC.

Dans l'eau, les micelles sont dites « directes » lorsque les têtes polaires sont orientées vers l'extérieur et les chaînes hydrophobes au cœur de la micelle (Fig. II.3.).

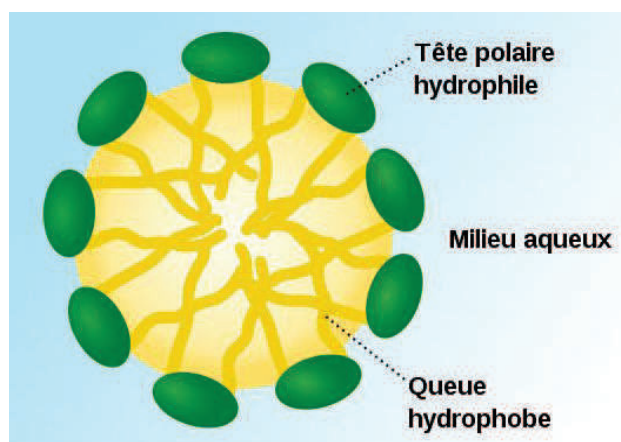


Fig. II.3. Micelle directe

Ces micelles peuvent être « inverses », les chaînes hydrophobes sont alors dirigées vers la phase huileuse les têtes polaires sont alors au cœur de la micelle [10,11]

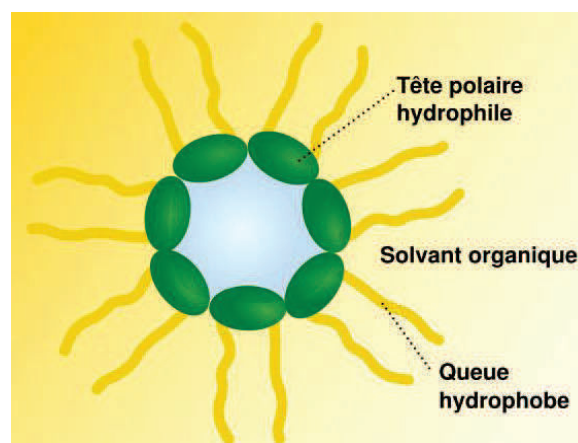


Fig. II.4. Micelle inverse

Au delà de la concentration micellaire critique (CMC), la surface du liquide devient saturée en molécules de tensioactif et la tension superficielle du liquide reste constante. L'addition supplémentaire de tensioactifs provoque un auto assemblage spontané des monomères en agrégats qui peuvent être divers, définis par leur taille et leur nombre d'agrégats c'est à dire le nombre de molécules composant l'agrégat. Les différents états colloïdaux correspondants sont schématisés (Fig. II.5.).

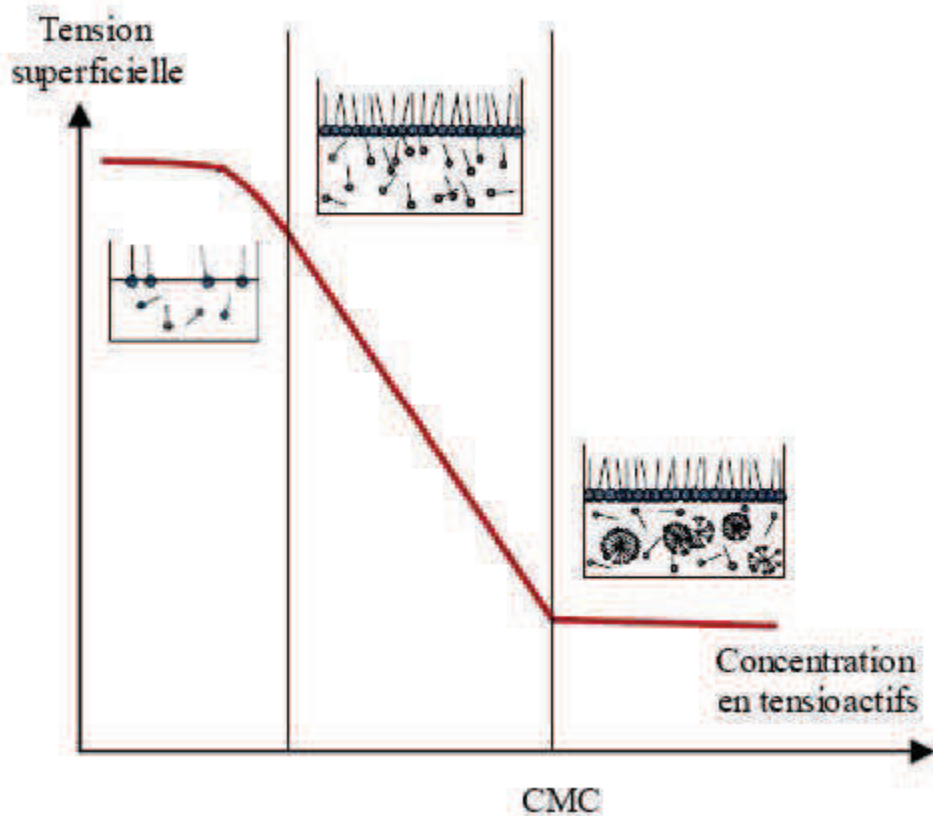


Fig. II.5. Différents architectures des molécules tensioactives en fonction de la concentration.

Les tensioactifs ont la particularité de posséder des propriétés multiples, comme celle de disperser les corps gras dans l'eau [12], mais peuvent aussi présenter de nombreux autres rôles :

- **un pouvoir solubilisant** : les solutions d'agents de surface, au-delà de leur CMC, ont la propriété d'augmenter la solubilité apparente des composés pas ou peu solubles dans l'eau, soit en incluant dans la micelle des molécules de produits, soit en formant des micelles mixtes avec le produit à solubiliser. Ce phénomène est mis à profit, par exemple, dans la teinture des fibres polyesters ou pour la polymérisation en émulsion [13,14].
- **un pouvoir moussant** : la formation de mousse est due à la dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide. Il est lié aux caractéristiques mécaniques des films superficiels qui constituent les parois des bulles de la mousse.

Certains tensioactifs ont la capacité de former rapidement des couches inter-faciales et superficielles, assez résistantes pour ne pas céder à la pression interne de l'air emprisonné et à la pression externe des molécules d'eau, mais également assez élastiques pour encaisser sans éclater tous les petits chocs mécaniques au cours de leur déplacement. Cette propriété est mise

à profit principalement dans les shampooings, les produits douche et les forages à mousse [15]

– **un pouvoir anti-moussant** : à l’opposé, les anti-mousses sont des produits susceptibles de se rassembler aux interfaces et de désorganiser les films superficiels en faisant chuter leurs propriétés mécaniques [16]

– **un pouvoir mouillant** : Il induit l’étalement d’un liquide sur une surface lisse et augmente la vitesse de pénétration dans les substances poreuses. Cette propriété est mise à profit quand une solution traitante de tensioactif doit agir sur une surface lisse (lavage des sols, traitement phytosanitaire des feuilles...) ou lorsque des corps poreux doivent être traités par une solution aqueuse (teinture et blanchiment des textiles...) [17, 18].

– **un pouvoir émulsionnant** : il contient des émulsifiants capables de disperser et de maintenir en suspension un liquide dans un autre liquide non miscible.

Les applications des émulsions sont très nombreuses, notamment en cosmétique, car elles permettent de présenter des principes actifs le plus souvent présents dans les corps gras sous des formes directement utilisables car dispersées dans une quantité d’eau suffisante [19-21].

– **un pouvoir dispersant** : il augmente la stabilité des suspensions de petites particules solides dans un liquide en évitant leur agrégation. Cette caractéristique est utilisée pour des dispersions de boues de forage, de pigments dans les peintures [22-23].

– **un pouvoir détergent** : il permet, aux agents de surface, de nettoyer, dégraisser et désinfecter en provoquant la rupture des liaisons entre les saletés et leur support par dispersion ou émulsion. Il résulte principalement de la conjugaison des pouvoirs mouillant, émulsionnant et dispersant. Il n’existe pas de détergent universel et chaque application nécessite le choix des produits et d’une formulation [24, 25].

### **II.1.3. Tensioactifs fluorocarbonés**

Ce chapitre s’articule essentiellement autour de la synthèse de surfactants fluoroalkylés mono et bicaténaires qui dans de nombreux domaines sont réputés plus performants que leurs homologues hydrocarbonés [26].

Grâce à une liaison C-F très stable, ( $485 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  contre  $425 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour une liaison C-H), les surfactants fluorés présentent une résistance thermique et chimique supérieures à leurs homologues hydrocarbonés [27]. Cette stabilité est due à une bonne concordance entre les orbitales 2s et 2p des atomes de fluor et de carbone. L’énergie de la liaison C – F peut atteindre  $531 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans les groupements  $\text{CF}_3$  terminaux. De plus, cette liaison est

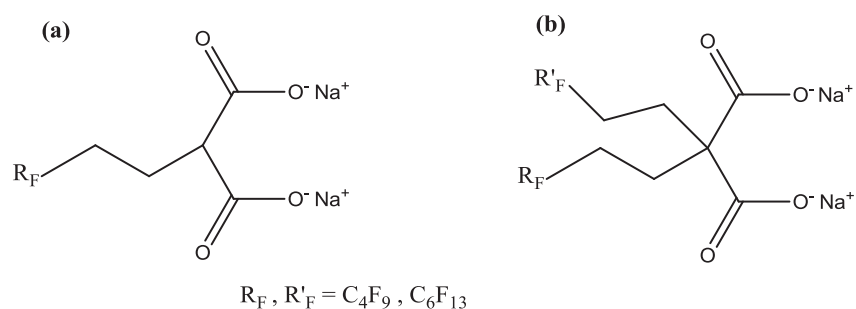
polarisée à l'inverse de la liaison C – H. La taille de l'atome de fluor (rayon de Van der Waals = 1,47 Å) est également supérieure à celle de l'atome d'hydrogène (rayon de 1,20 Å), et correspond à la taille optimale pour s'insérer dans une chaîne carbonée sans « stress » stérique lui conférant une rigidité importante.

La faible polarisabilité des atomes de fluor est à l'origine de l'existence de faibles interactions de Van der Waals entre les chaînes fluorées ainsi que de faibles densités d'énergies de cohésion dans les fluorocarbures liquides [28]. Ces faibles interactions sont responsables de la plupart des propriétés spécifiques des composés fluorés comme une faible tension de surface, un pouvoir mouillant important, une pression de vapeur élevée, une grande compressibilité et une capacité à solubiliser les gaz. Ainsi, de plus grandes quantités de gaz (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He) peuvent être solubilisées dans les fluorocarbures que dans les hydrocarbures ou dans l'eau [29]. Les tensioactifs à chaînes hydrophobes fluorées, en plus des propriétés spécifiques apportées par l'atome de fluor, présentent des caractéristiques particulières par rapport aux tensioactifs hydrocarbonés [30-32]. Leur activité de surface est plus élevée conduisant à un abaissement de la tension superficielle de l'eau plus important. Cette tension de surface eau/air, égale à 72 mN/m, est diminuée jusqu'à 15 mN/m en présence de tensioactif fluoré contre 30 mN/m avec un tensioactif hydrogéné.

Le caractère plus hydrophobe des groupements fluorés (1 CF<sub>2</sub> équivalent à 1,7 CH<sub>2</sub> en termes d'hydrophobie) [32] se traduit par une concentration micellaire critique pour un tensioactif fluoré inférieure à celle d'un composé hydrogéné de même longueur de chaîne. La rigidité des chaînes fluorées confère toutefois aux systèmes fluorés une propension à former facilement des phases lamellaires. Contrairement aux produits hydrogénés, les composés fluorés sont lipophobes [33] et donc exclusivement fluorophiles. Seules des huiles fluorées ou partiellement fluorées peuvent être incorporées au sein des SMO fluorés.

Ces excellentes propriétés de surface des tensioactifs fluorocarbonés et leur propension à créer en solution aqueuse des édifices supramoléculaires stables, ont motivé l'intérêt de l'étude comparative entreprise dans ce travail, à la lumière de la bioaccumulation potentielle des longues chaînes alkylfluorées qu'on ne peut plus ignorer lors de la conception moléculaire.

Ainsi dans la partie qui suit, nous tenterons de produire de nouveaux matériaux tensioactifs, monocaténares et bicaténares conçus par une duplication de courtes chaînes fluorocarbonées (Fig. II.6.)



**Fig. II.6.** Structure générale de tensioactifs bicéphales fluorocarbonées.

**(a)** Monocaténaire

**(b)** Bicaténaire

## II.2 Tensioactifs monocaténaire

### II.2.1. Les précurseurs monocaténaire

#### II.2.1.1 Etat de l'art sur les précurseurs monocaténaire

La réactivité, la disponibilité et le faible coût des esters maloniques font de ces composés des matières premières intéressantes dans de nombreux schémas de synthèse [34]. Les diesters géminés sont généralement préparés par voie de synthèse malonique [35]. Cette réaction est largement décrite dans la littérature en série hydrocarbonée.

En effet les deux atomes d'hydrogène en  $\alpha$  des deux fonctions esters sont fortement activés. L'étape première de la condensation malonique consiste donc à former l'ion malonate par action d'une base sur le malonate de dialcyle.

Dés lors, les esters maloniques deviennent alors des matières premières de choix pour une voire deux substitutions nucléophiles de tout composé possédant un bon groupement nucléofuge.

L'alkylation des esters maloniques est très bien connue en série hydrocarbonée [36, 37]. Des bases dures au sens de Pearson telles que les alcoolates  $MeO^-$  ou  $EtO^-$  de sodium ou de potassium [38, 39] ont été utilisées pour déprotoner l'ester malonique. L'alkylation en série hydrocarbonée a permis d'obtenir des rendements intéressants de l'ordre de 70 à 80% [40]. Les composés maloniques possèdent des applications directes dans plusieurs domaines courants.

Certains composés pharmaceutiques utilisent la synthèse malonique. C'est le cas des composés de type O-malonyltyrosyle (OMT) et de leurs dérivés peptidiques [41] qui ont un

potentiel inhibiteur des interactions liant les peptides à base de phosphotyrosyle et les récepteurs correspondants. La synthèse malonique qui permet de copier la fonctionnalité du groupement phosphate a déjà été mise en évidence par un autre système enzymatique [42]. L'utilisation de ces peptides à base de motif OMT est revendiquée par ces auteurs dans le traitement et la prévention de certaines maladies comme le cancer et le diabète et certains dysfonctionnements immunitaires.

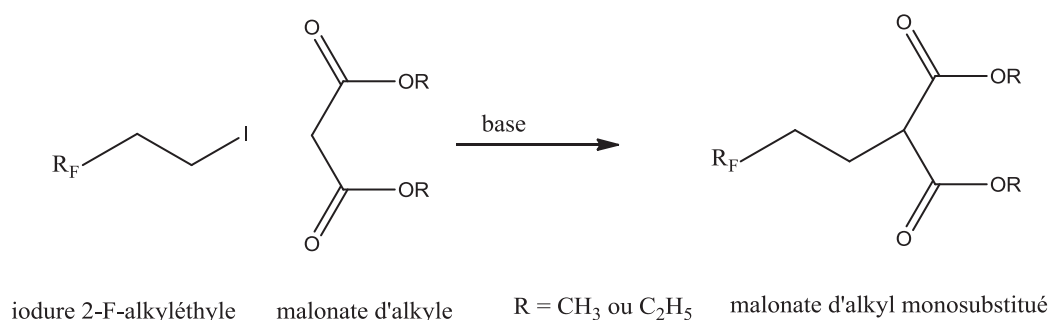
Certains pesticides, tels que les aryloxyphenoxyacyl malonates de dialkyle utilisent les propriétés herbicides et fongicides des dérivés maloniques pour lutter contre la prolifération des mauvaises herbes et protéger les cultures [43].

Dans le domaine des cosmétiques [44] certains composés sont issus de la condensation malonique. C'est le cas la citronellène-lactone qui possède une odeur tenace de type fruitée/florale rappelant à la fois le pêche et le jasmin.

L'adaptation de la condensation malonique en série fluorée a fait l'objet de très peu d'études.

Les plus connus utilisent tous comme substrats fluorés les iodures de 2-*F*-alkyléthyle

Le schéma réactionnel se résume comme suit :



**Fig. II.7.** Schéma de monosubstitution des malonates d'alkyle en série fluorée.

A notre connaissance, c'est en 1969 qu'une condensation malonique sur un dérivé possédant une chaîne fluoroalkylée a été réalisée pour la première fois par Smeltz et Coll [45, 46]. Ces travaux portaient sur la préparation de nouveaux polymères perfluoroalkylés de type polyester ou polyuréthanes avec des propriétés hydrophobes et oléophobes plus marquées. Tout de même, l'invention de Smeltz a montré beaucoup de limites. Elle engendre une quantité non négligeable de sous produits dus à la transestérification et à la dialkylation.

La base forte utilisée  $\text{tBuO}^-$  était obtenue par dissolution du sodium métallique dans du tertiobutanol fraîchement distillé et chauffé à reflux pendant 24h. La dissolution totale du sodium a été obtenue par l'addition de méthanol.

Après dissolution totale, les auteurs ont alors versé goutte à goutte du malonate de diéthyle, en vue de créer l'anion malonique. Par la suite, l'iodure 2-*F*-alkyléthyle a été rajouté et la



réaction est portée à reflux du mélange de solvant (tertiobutanol / méthanol) pendant deux heures.

Après traitement, outre l'alkyle malonate de diéthyle attendu, les auteurs ont aussi identifié l'alkyle malonate de diméthyle, des produits de dialkylation et d'élimination.

Les auteurs ont constaté que toutes ces réactions parasites entraînent déjà en compétition avec la mono alkylation désirée et avaient agi par conséquent sur son rendement.

Dés lors, le choix de la base devient très déterminant pour le déroulement de la substitution nucléophile devant conduire à la mono alkylation. C'est dans ce cadre que des travaux antérieurs réalisés au laboratoire [47- 49] se sont intéressés à la nature de la base ou du nucléophile afin d'améliorer le rendement et par conséquent diminuer l'impact des réactions parasites que sont l'élimination de HI et la dialkylation.

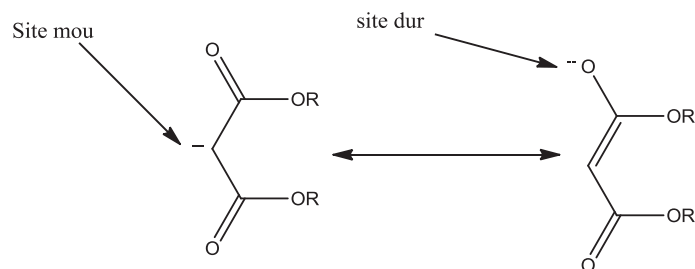
L'utilisation de l'ion éthanolate de sodium  $C_2H_5O^- Na^+$  comme base de déprotonation a permis d'obtenir le dérivé monoalkylé sans produit de transésterification, même si on a noté encore la présence de sous produits issus de l'élimination de HI et de la di alkylation. En effet, la réaction d'un nucléophile sur les iodures 2-*F*-alkyléthyle conduit souvent aux *F*-alkyl-éthènes par élimination de HI. L'effet inductif attracteur de la chaîne perfluorée rend le proton en  $\alpha$  très labile. Des brevets [50, 51] ont même soutenu la prépondérance de la réaction d'élimination, quel que soit le nucléophile utilisé.

Cependant, selon la nature de la base ou du nucléophile, il est possible d'optimiser la substitution par rapport aux autres réactions parasites.

Les bases dures, au sens de Pearson [52] tels que  $MeO^-$ ,  $EtO^-$  ou  $HO^-$ , créent en plus de la substitution une élimination quantitative [53-54], par contre les bases molles ( $RS^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) ne favorisent pratiquement que la substitution [55-56], quel que soit le nucléophile utilisé. Des études réalisées sur les propriétés nucléophiles de l'anion malonate [57] vis-à-vis d'électrophiles mous ont montré que la C-alkylation était largement favorisée.

Cet anion est ambidentate, et conduit en solution à deux structures mésomères qui présentent des sites de dureté différente :

- Le carbanion porte le site mou au niveau de l'atome de carbone.
- L'oxygène est le site nucléophile dur, du fait de sa plus grande électronégativité :



Un électrophile alkylant mou tels que les iodures d'alkyle, très polarisables attaquera préférentiellement sur le site mou, constitué par le carbanion [58].

Nous pouvons aussi noter que le choix du solvant relativement à sa constante diélectrique, est déterminant. Les solvants protiques (acides) favorisent la monoalkylation, tandis que les solvants aprotiques favorisent la dialkylation des carbanions maloniques [59]. Le THF anhydre, solvant aprotique, de faible constante diélectrique est le plus utilisé par notre groupe. Il en résulte une moindre solvataion des anions basiques dont l'effet est d'accélérer la substitution nucléophile [60].

### II.2.1.2. Travail réalisé : synthèse des précurseurs monocaténares

Dans cette partie, nous cherchons à optimiser la synthèse des précurseurs monoalkylés à la lumière de la bibliographie précédente. Nous avons opéré quelques choix stratégiques, notamment par rapport à la base, la stœchiométrie et le solvant, après quelques essais préliminaires. L'objectif étant de préparer les (2-*F*-alkyléthyle) malonates de dialkyle, avec de bons rendements, tout en limitant la formation des produits secondaires d'élimination et de dialkylation.

#### II.2.1.2.1. Choix de la base et du solvant.

Après quelques essais préliminaires, notre choix s'est porté sur l'hydrure de sodium NaH, base forte, peu nucléophile. La base est utilisée en défaut par rapport au malonate pour créer l'anion malonique. Cette stœchiométrie semble efficace pour la monoalkylation et limite la formation des produits d'élimination et de dialkylation. Le THF anhydre est un solvant aprotique à faible pouvoir de solvataion qui laisse pratiquement libre l'ion hydrure H<sup>-</sup>, amplifiant par la même occasion sa basicité, c'est à dire sa propension à déprotoner l'ester malonique. C'est le solvant que nous avons utilisé aussi bien pour la monoalkylation que pour la dialkylation.

II.2.1.2.2. Synthèse des (2-*F*-alkyléthyle) malonates d'alkyle.

Les diesters maloniques monosubstitués sont obtenus par substitution nucléophile entre l'iodure 2-*F*- alkyléthyle et l'anion malonate produit par action de NaH dissous dans le THF.

Le schéma de cette synthèse globale de monoalkylation s'écrit :

Nous avons fait réagir d'abord un équivalent de NaH avec deux équivalents d'ester malonique dans le THF et sous agitation à température ambiante pendant une vingtaine de minutes, pour produire l'anion malonique.

Par la suite un équivalent d'iodure 2-*F*-alkyléthyle est ajouté au milieu réactionnel et le mélange toujours sous agitation est porté à reflux du solvant à 80°C pendant 24h. Les dérivés monosubstitués sont purifiés par colonne sur gel de silice (éluant chloroforme) avec des rendements compris de l'ordre de 70 à 80%. Les modes opératoires et traitements complets de tous les précurseurs monocaténaires sont donnés en annexe.

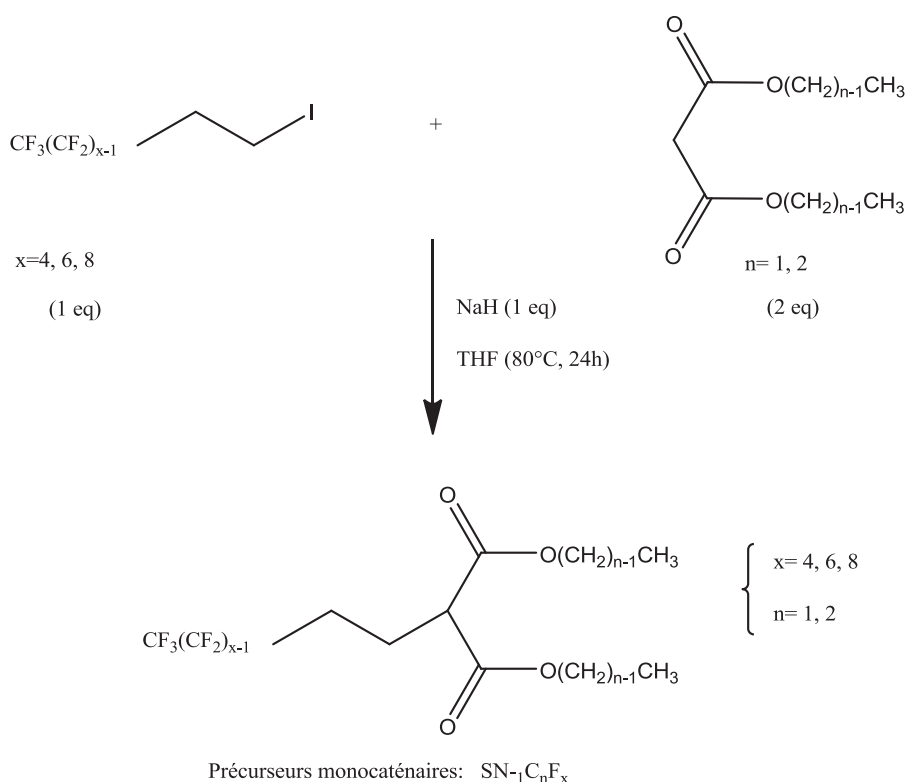


Fig. II.8. Schéma de synthèse des précurseurs monocaténaires.

Le défaut en quantité de NaH et de l'iodure 2-*F*-alkyléthyle par rapport à l'ester malonique nous a permis d'éviter pratiquement à la fois les produits de dialkylation et d'élimination. La stœchiométrie et la durée de l'agitation relative à la création de l'anion malonique semblent déterminantes pour la monoalkylation.

Tous les précurseurs monoalkylés ont été par la suite purifiés par colonne sur gel de silice, avec comme éluant le chloroforme. Les températures ont été relevées par distillation sous pression réduite après purification.

Le tableau II.1. ci-dessous regroupe les caractéristiques physiques et rendements des (2-*F*-alkyléthyle) malonates d'alkyle.

Tous les précurseurs (mono et dialkylés) ont été codés sous la forme PFM- $yC_nF_{x,z}$  ou,  $y$  est le nombre de chaînes perfluorées,  $x$  et  $z$  sont les nombres d'atomes de carbone fluorés dans chaque chaîne perfluorée,  $y$  le nombre de chaînes perfluorées et  $n$  le nombre d'atomes de carbone du radical, PFM désignant « perfluoromalonate »

Pour les monoalkylés le code devient : PFM- $1C_nF_x$  :  $y = 1$  et  $z=0$

**Tableau II.1.** Rendements et caractéristiques physiques des (2-*F*-alkyléthyle) malonate d'alkyle

N°	R <sub>F</sub>	Codes	Rdt (%)	Teb (°C) / mmHg	Aspect
1	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>1</sub> F <sub>4</sub>	72	71 – 73 / 0,3	Huile jaune
2	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	76	79 – 81 / 0,5	Huile jaune
3	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>1</sub> F <sub>6</sub>	74	74 – 76 / 0,4	Huile jaune
4	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	77	103 – 105 / 0,4	Huile jaune
5	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>1</sub> F <sub>8</sub>	80	154 – 146 / 0,4	Solide blanc
6	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	71	129 – 131 / 0,3	Huile jaune

### II.2.1.3. Caractérisation des composés PFM- $1C_nF_x$

Tous les composés  $SN-1C_nF_x$  synthétisés, ont été identifiés et caractérisés par les techniques spectroscopiques ci-dessous :

- Infrarouge (IR)
- Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN <sup>1</sup>H)
- Résonance magnétique nucléaire du fluor (RMN <sup>19</sup>F)
- Spectrométrie de masse

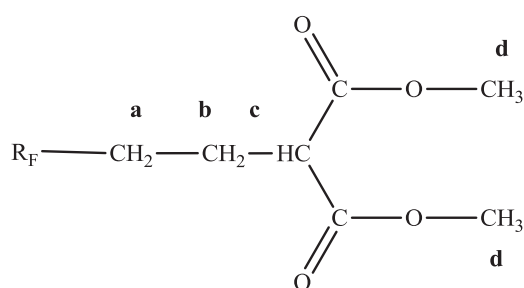
#### II.2.1.3.1. Infrarouge

Les spectres infra rouges des précurseurs monoalkylés confirment les fonctions caractéristiques et la présence de la chaîne fluorée.

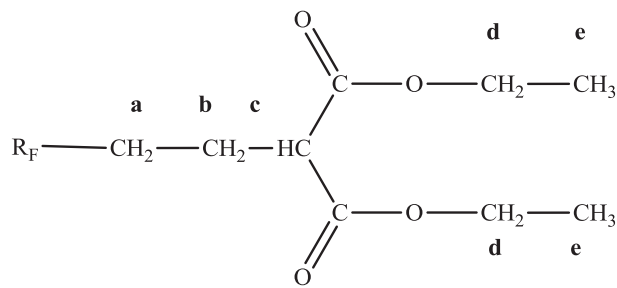
- Une absorption très forte entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations  $\nu_{\text{C-F}}$
- Une absorption vers  $2948\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_{\text{C-H}}$
- Deux bandes fortes à  $1730$  et  $1745\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux  $\nu_{\text{C=O}}$  des deux fonctions esters
- Une bande vers  $1050\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_{\text{C-O}}$  des esters.

### II.2.1.3.2. RMN du proton

Les spectres du proton des composés sont réalisés dans du chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). Les déplacements chimiques mesurés en ppm sont donnés par rapport au tétraméthylsilane (TMS), pris comme référence. Les déplacements chimiques en ppm et intégrations des protons de tous les composés monoalkylés sont regroupés dans le tableau II.2 ci-dessous. Les protons correspondants sont codés sur les structures ci-dessous.



Précurseurs :  $\text{PFM-}_1\text{C}_1\text{F}_x$



Précurseurs :  $\text{PFM-}_1\text{C}_2\text{F}_x$

Pour des raisons de commodité, tous les spectres sont accessibles en annexe.

**Tableau II.2.** Déplacements chimiques, multiplicité et intégration des signaux en RMN <sup>1</sup>H de tous les précurseurs monoalkylés.

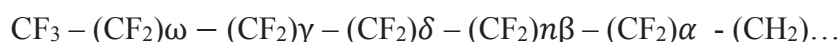
N°	R <sub>F</sub>	Code	Position	Multiplicité	Déplacement (ppm)
1	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>1</sub> F <sub>4</sub>	(a et b)	m, (4H)	1,9 – 2,3
			(c)	t, (1H)	3,35
			(d)	s, (6H)	3,7
2	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	(a et b)	m, (4H)	1,9 – 2,2
			(c)	t, (1H)	3,36
			(d)	q, (4H)	4,3
			(e)	t, (6H)	1,25
3	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>1</sub> F <sub>6</sub>	(a et b)	m, (4H)	1,9 – 2,3
			(c)	t, (1H)	3,31
			(d)	s, (6H)	3,7
4	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	(a et b)	m, (4H)	1,9 – 2,2
			(c)	t, (1H)	3,36
			(d)	q, (4H)	4,3
			(e)	t, (6H)	1,25
5	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>1</sub> F <sub>8</sub>	(a et b)	m, (4H)	1,9 – 2,3
			(c)	t, (1H)	3,31
			(d)	s, (6H)	3,7
6	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	(a et b)	m, (4H)	1,9 – 2,2
			(c)	t, (1H)	3,36
			(d)	q, (4H)	4,3
			(e)	t, (6H)	1,25

L'impact de l'augmentation de la longueur de la chaîne fluorée sur les déplacements chimiques des méthylènes en  $\alpha$  et  $\beta$  de cette dernière est quasi négligeable.

### II.2.1.3.3. RMN du fluor

Les spectres RMN  $^{19}\text{F}$  des précurseurs monoalkylés confirment la nature et la présence de la chaîne perfluoroalkylée pour tous les composés. Les déplacements chimiques mesurés en ppm sont donnés par rapport à  $\text{CFCl}_3$ , pris comme référence, le solvant étant  $\text{CDCl}_3$ .

Un composé comportant une chaîne fluorée est notée comme suit :



Les lettres grecques  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\omega$  représentent les positions des groupements fluorés par rapport au premier méthylène non fluoré. L'intérêt de la RMN du fluor, est de rendre compte de la présence de la chaîne fluorée, par contre les déplacements chimiques sont pratiquement identiques, indépendamment du précurseur [61, 62].

Le tableau II.3 résume les déplacements chimiques correspondants à tous les précurseurs monocaténaire.

**Tableau II.3.** Déplacements chimiques des (2-F-alkyléthyl) malonate d'alkyle (en ppm /  $\text{CFCl}_3$  – solvant  $\text{CDCl}_3$ )

$R_F$	Codes	$\text{CF}_3$	$\text{CF}_{2\omega}$	$\text{CF}_{2\gamma}$	$\text{CF}_{2\delta}$	$\text{CF}_{2n\beta}$	$\text{CF}_{2\alpha}$
$\text{C}_4\text{F}_9$	$\text{PFM-}_1\text{C}_2\text{F}_4$ ; $\text{PFM-}_1\text{C}_2\text{F}_4$	- 81,7	-	-	-126,6	- 124,8	- 115,3
$\text{C}_6\text{F}_{13}$	$\text{PFM-}_1\text{C}_1\text{F}_6$ ; $\text{PFM-}_1\text{C}_2\text{F}_6$	- 81,6	- 127,4	- 123,9	- 123,5	- 122,8	- 114,9
$\text{C}_8\text{F}_{17}$	$\text{PFM-}_1\text{C}_1\text{F}_8$ ; $\text{PFM-}_1\text{C}_2\text{F}_8$	- 81,8	- 127,2	- 123,8	- 123,2	- 122,4	- 115,0

### II.2.1.3.4. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse des précurseurs monoalkylés ont été réalisés en ionisation par impact électronique (CG / MS) à 70 eV. La spectrométrie de masse [63] est aussi une technique d'analyse qui permet de déterminer la structure d'une molécule.

Les ions fragments communément obtenus par spectrométrie sont séparés en fonction de leur rapport  $m/z$  par le champ du spectromètre, puis collectés par un détecteur. L'ensemble de ces ions fragments constituent le spectre de masse du composé considéré.

De nombreux fragments, provenant de la chaîne fluorée et bien connue dans la littérature [64-67] ont été régulièrement observés pour l'ensemble des composés. Dans le but d'alléger les

figures d'interprétation de spectres de masse des composés, nous dressons dans le tableau ci-dessous les principaux fragments et leur rapport  $m/z$

**Tableau II.4.** Fragments fluorés classiques observés par spectrométrie de masse en impact électronique

Fragment	$m/z$
$C_2H_4F^+$	47
$CF_2H^+$	51
$C_3H_6F^+$	61
$CF_3^+$	69
$CH_2CHCF_2^+$	77
$C_2F_5^+$	119
$C_3F_5^+$	131
$C_3F_7^+$	169
$C_4F_7^+$	181

La figure II.9 ci dessous donne différents fragments ioniques obtenus avec le 2-*F*-butyléthyle malonate de diméthyle, en ionisation électronique à 70 eV. Tous les spectres de masse sont disponibles en Annexe.



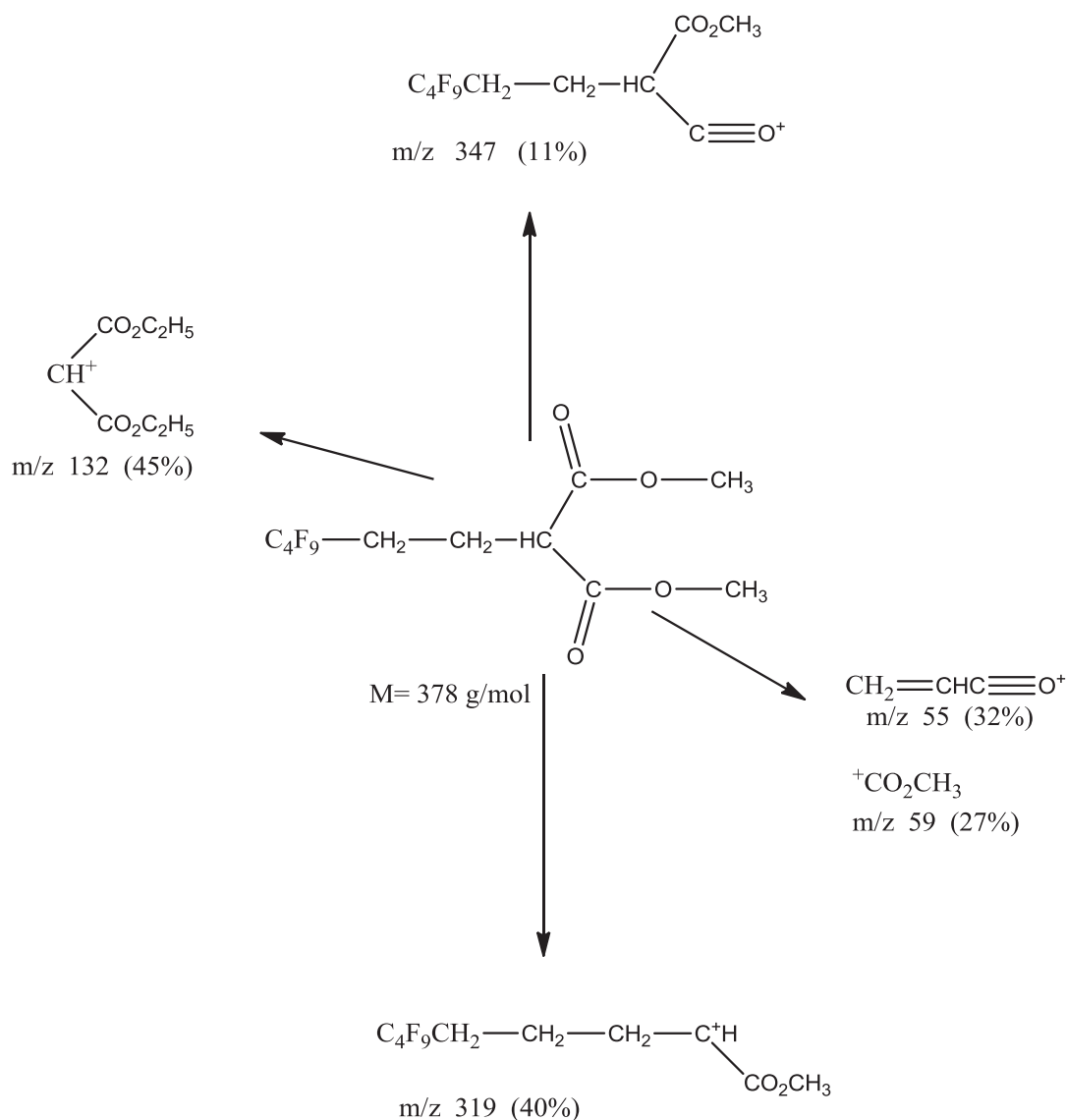


Fig. II.9. Principales fragmentations du 2-*F*-butyléthyle malonate de diméthyle

### II.2.2. Les tensioactifs monocaténares

Les précurseurs synthétisés nous ont permis d'accéder aux tensioactifs monocaténares par une méthode rapide et en une seule étape. En effet, ces surfactants sont obtenus par simple saponification [68] à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Le paramètre variable de ces sels monocaténares, en l'occurrence la longueur de la chaîne fluorée, conditionnera sans nul doute leurs propriétés aux interfaces liquide /liquide qui seront évaluées dans le chapitre suivant.

En effet de nombreux travaux, ont fait ressortir l'impact de la longueur de la chaîne perfluorée sur non seulement les propriétés de surface [69, 70], mais aussi le potentiel persistant et bioaccumulant [71-73] des matériaux à longue chaîne fluorée.

Nous ferons donc varier, la longueur de la chaîne perfluoroalkylée, dans le but d'évaluer son impact sur les propriétés de surface. La structure générale de ces tensioactifs est donnée ci-dessous.

### II.2.2.1. Travail réalisé : synthèse des (2-F-alkyléthyle) malonates de sodium

Nous avons utilisé le méthanol ou l'éthanol absolu pour solubiliser les 2-F-alkyléthyle malonate de dialkyle. C'est au sein de ce solvant alcoolique, qu'aura lieu le mélange des deux phases, c'est-à-dire la phase fluorophile du diester monoalkylé et la phase aqueuse due à NaOH. Ainsi toute cette partie est consacrée à la synthèse des surfactants et à la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques aux interfaces. Pour des raisons de commodité, les modes opératoires précis ainsi que toutes les caractérisations spectrales par les techniques habituelles (IR, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{19}\text{F}$  et masse) seront volontairement présentés en annexe. Nous donnons à titre illustratif, un exemple de caractérisation pour chaque type de composé.

Tous les tensioactifs synthétisés ont été codés PFM- $y\text{C}_{x,z}$  avec y est le nombre de chaîne perfluoroalkylée ; x et z sont le nombre de carbone perfluorés dans chaque chaîne et PFM étant le pseudonyme de perfluoroalkylmalonate. Pour les monocaténares, y = 1 et z = 0. Le code devient alors PFM- $1\text{C}_x$

Ainsi, nous accédons aux sels des diacides, en ajoutant 4 eq d'hydroxyde de sodium sous forme de pastilles à 1 eq de 2-F-alkyl malonate de dialkyle préalablement dissous dans 10 mL d'alcool (méthanol ou éthanol). Le mélange est alors porté à 90 °C pendant une nuit.

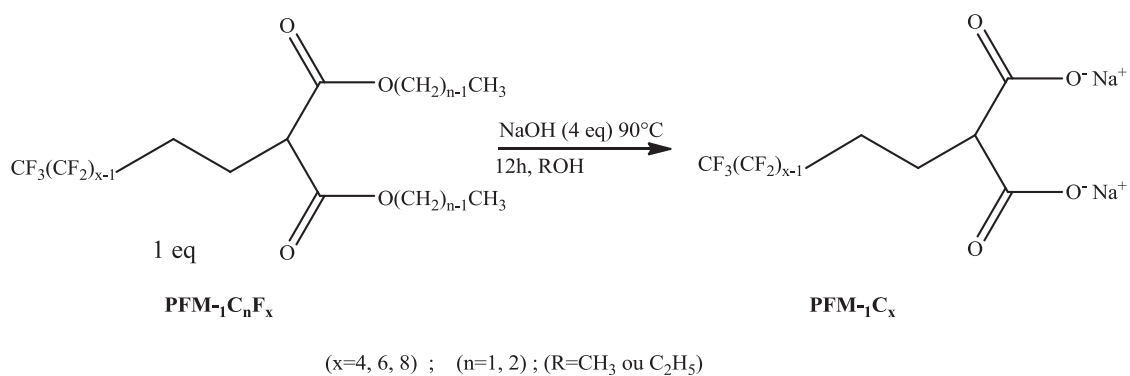


Figure II.10. Schéma de synthèse des tensioactifs monocaténares.

Prendre soin, de bien contrôler le chauffage à 90 °C pour faire la saponification sans risque de décarboxylation [68].

Ces monocaténares ont été synthétisés dans le but de moduler certains paramètres tels que la longueur de la chaîne fluorocarbonée et par conséquent évaluer leur impact respectif sur les propriétés de surface et d'agrégation. Nous avons pour cela utilisé trois chaînes fluoroalkylées : *F*-butyle, *F*-hexyle et *F*-octyle.

Les rendements ainsi que les caractéristiques physiques des sels de diacide monoalkylés sont consignés dans le tableau II.4

**Tableau II.5.** Rendements et caractéristiques physiques des tensioactifs monocaténares.

N°	R <sub>F</sub>	Surfactant	Rendement(%)	Point de fusion	Aspect
7	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>4</sub>	90	372	solide blanc
8	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	82	357	solide blanc
9	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	PFM-C <sub>8</sub>	92	330	Solide blanc

#### II.2.2.2. Caractérisation des composés (2-*F*-alkyléthyle) malonates de sodium

Les composés synthétisés ont été caractérisés et identifiés par les techniques spectroscopiques de l'infrarouge, la RMN du proton et du fluor et la spectrométrie de masse. A titre d'exemple, nous caractérisons le composé PFM-<sub>1</sub>C<sub>4</sub> (R<sub>F</sub> = C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>).

##### II.2.2.2.1. Infrarouge

Les spectres infrarouges des 2-*F*-alkyléthyl malonate de sodium nous permettent de confirmer les fonctions principales et la présence de la chaîne fluorée.

Nous distinguons :

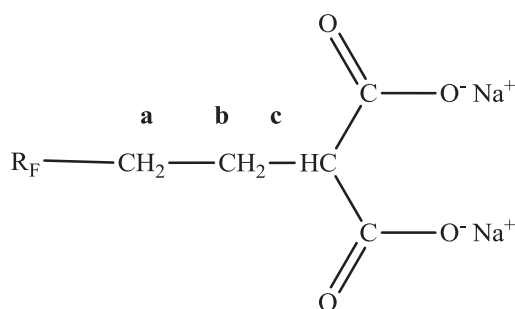
- Une absorption très forte entre 1100 cm<sup>-1</sup> et 1400 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations ν<sub>C-F</sub>

- Une bande vers  $1100\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_{\text{C-O}}$
- Une absorption entre  $2776$  et  $2950\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_{\text{C-H}}$
- Deux bandes fortes à  $1575$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux  $\nu_{\text{C=O}}$

#### II.2.2.2.2. RMN du proton

La RMN du proton réalisée dans le méthanol deutéré  $\text{CD}_3\text{OD}$ , avec le TMS comme référence nous permettra de confirmer la structure des composés attendus.

Tous ces monocaténaire ne diffèrent que par la chaîne fluorocarbonée, aussi les signaux caractéristiques en RMN du  $^1\text{H}$  seront pratiquement identiques. A titre d'exemple, nous présentons l'analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé  $\text{PFM-}_1\text{C}_4$  ( $\text{R}_\text{F} = \text{C}_4\text{F}_9$ ), les protons sont codés sur la structure.



Tensioactifs monocaténaire  $\text{R}_\text{F} = \text{C}_4\text{F}_9, \text{C}_6\text{F}_{13}$  ou  $\text{C}_8\text{F}_{17}$

On distingue deux signaux caractéristiques :

- Un triplet centré à  $3,2\text{ ppm}$ , d'intensité relative 1 et correspondant au proton **(c)**.
- Un massif d'intégration 4, situé entre  $1,8$  et  $2,4\text{ ppm}$  attribué aux deux méthylènes **(a)** et **(b)** situés en  $\alpha$  et  $\beta$  de la chaîne fluorée.
- L'absence des signaux caractéristiques des déplacements chimiques des protons des deux fonctions ester confirme le bon déroulement de la saponification.

#### II.2.2.2.3. RMN du fluor

La RMN du  $^{19}\text{F}$  est réalisée dans le méthanol deutéré  $\text{CD}_3\text{OD}$ , elle permet de confirmer la présence de la chaîne perfluoroalkylée dans tous les composés  $\text{PFM-}_1\text{C}_x$ .

Les résultats obtenus avec la RMN  $^{19}\text{F}$  de tous les composés sont regroupés dans le tableau II.6.

**Tableau II.6.** Déplacements chimiques des (2-F-alkyléthyl) malonate de sodium (en ppm / CFC1<sub>3</sub> – solvant CDCl<sub>3</sub>)

R <sub>F</sub>	Codes	CF <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> ω	CF <sub>2</sub> γ	CF <sub>2</sub> δ	CF <sub>2</sub> nβ	CF <sub>2</sub> α
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>4</sub>	- 81,7	-	-	-126,6	- 124,8	- 115,3
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	- 81,6	- 127,4	- 123,9	- 123,5	- 122,8	- 114,9
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>8</sub>	- 81,8	- 127,2	- 123,8	- 123,2	- 122,4	- 115,0

#### II.2.2.2.4. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse a été réalisée dans le méthanol à des concentrations de 0,5 mg/L. Les spectres de masse ont été enregistrés avec la technique d’ionisation à pression atmosphérique de type electrospray (API 1) en mode négatif. Les structures des tensioactifs monocaténares sont confirmées par les résultats.

Les pics moléculaires de tous les tensioactifs sont donnés dans le tableau II.7. ,tous les spectres sont donnés en annexe.

**Tableau II.7.** Pics moléculaires observés pour les surfactants monocaténares PFM-<sub>1</sub>C<sub>x</sub>

N <sup>o</sup>	R <sub>F</sub>	Surfactants	m/z
7	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>4</sub>	348,9
8	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	448,8
9	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	PFM- <sub>1</sub> C <sub>8</sub>	548,8

## **II.3 Tensioactifs bicaténaires**

### **II.3.1. Les précurseurs bicaténaires**

#### *II.3.1.1 Etat de l'art sur les précurseurs bicaténaires*

La dialkylation malonique en série hydrocarbonée est bien répandue dans la littérature [74-77]. La condensation malonique permet de créer une autre liaison C – C, consécutive au départ du second hydrogène activé en  $\alpha$  des fonctions esters.

A notre connaissance, très peu d'études se sont intéressées à la duplication en série fluorocarbonée. Mieux encore, la plupart des tensioactifs gemini possèdent plutôt deux chaînes hydrocarbonées ou mixtes [77-84].

Depuis les années 2000, quelques tensioactifs gemini avec deux chaînes carbonées hydrophobes partiellement fluorées ont été publiés [85-87].

Tout récemment, trois homologues partiellement fluorés de type bi-carboxylate anionique gemini surfactant ont été synthétisés. Les propriétés de surface et d'agrégation de ces matériaux ont été fortement influencées par les chaînes fluorocarbonées non flexibles et les petites têtes polaires carboxylates [88]. Dans cette mouvance, Mohamed et al. ont déterminé la teneur minimale en fluor nécessaire pour obtenir un tensioactif soluble dans du CO<sub>2</sub>. Ils ont utilisé la technique de duplication de chaînes fluorocarbonées courtes [89, 90].

Depuis la connaissance de la bioaccumulation avérée des produits de dégradation d'acide perfluoré avec une longue chaîne fluoroalkylée ( $\geq$  perfluorooctyl), il est devenu nécessaire de promouvoir de courtes chaînes fluorées dans la conception moléculaire des tensioactifs et polymères fluorés.

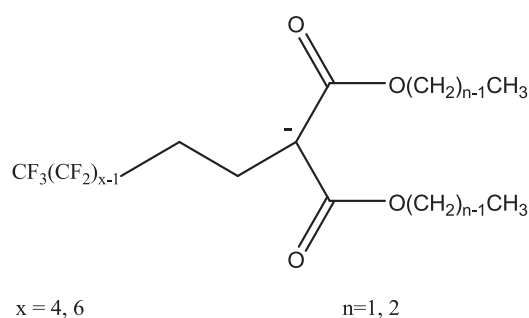
Cependant, l'efficacité des tensio-actifs fluorés dans la réduction de l'énergie de surface croit avec la longueur de la chaîne fluorée [83, 89-90, 91]. Une stratégie alternative d'amélioration des propriétés de surface est donc la duplication en courtes chaînes fluorées [89-90, 92]. Nous avons donc utilisé cette technique de la duplication en chaînes courtes pour concevoir la synthèse des précurseurs dialkylés, avec comme substrat les malonates d'alkyle. L'introduction d'une deuxième chaîne courte fluorocarbonée nous permettra non seulement d'accéder par la suite aux surfactants gemini recherchés mais aussi d'améliorer considérablement les propriétés de surface et d'agrégation de ces matériaux [82, 93-95].

### II.3.1.2 Travail réalisé : synthèse des précurseurs bicaténaires

La synthèse des précurseurs dialkylés a été réalisée à la lumière de la duplication citée un plus haut. L'objectif étant de préparer les (di-2-*F*-alkyléthyle) malonates de dialkyle, avec de bons rendements, tout en limitant la formation du produit d'élimination.

#### II.3.1.2.1. Choix de la base, de la stœchiométrie et du solvant

L'hydrure de sodium NaH, base forte, très commode est utilisé, cette fois ci en excès (1,5 eq) par rapport au précurseur monoalkylé (1 eq), et dans un volume plus réduit de THF. Nous avons augmenté la durée de l'agitation du mélange réactionnel par rapport à celle de la monoalkylation, de telle sorte que l'activité de NaH soit quasi nulle à la fin de la déprotonation. Ceci nous a conduits à la formation du carbanion monoalkylé :



Cet anion malonique monosubstitué, par substitution nucléophile sur l'iodure 2-*F*-alkyléthyle, nous a permis d'accéder aux précurseurs bicaténaires avec des rendements plus faibles que ceux de la monoalkylation.

En effet la présence de la chaîne fluorocarbonée due à la première monoalkylation crée à la fois un encombrement stérique et un effet inductif attracteur sur le carbanion monoalkylé. Ceci se traduit par la diminution de sa réactivité qui se répercute alors aux rendements. Tous les modes opératoires détaillés sont regroupés en annexe.

#### II.3.1.2.2. Synthèse des di-(2-*F*-alkyléthyle) malonates d'alkyle

1eq d'iodure 2-*F*-alkyléthyl est ajouté au mélange réactionnel contenant le carbanion malonique monoalkylé. L'ensemble est alors porté à reflux du solvant (80°C), pendant 72h.

Nous avons optimisé la durée de la réaction après des essais préliminaires qui ont montré que cette deuxième substitution est sujette à l'encombrement stérique créée par la première alkylation autour du carbone en  $\alpha$  des deux fonctions esters.

Les diesters maloniques disubstitués sont obtenus selon le schéma de synthèse globale ci-dessous.

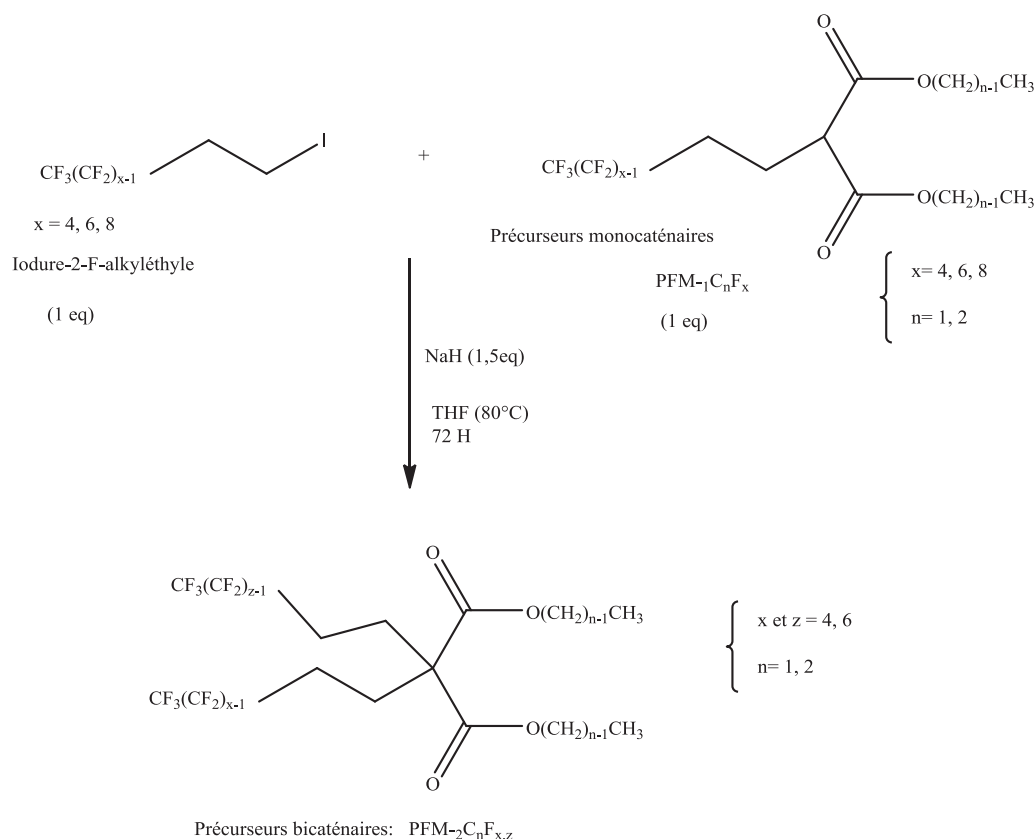


Figure II.11. Schéma de synthèse des précurseurs bicaténaires.

Les dérivés disubstitués sont purifiés par colonne sur gel de silice avec comme éluant un mélange de cyclohexane 70% et chloroforme 30%. Les produits obtenus sont des huiles jaunâtres, codées  $\text{PFM-2C}_n\text{F}_{x,z}$  et leur rendement sont regroupés dans le tableau II.6.

Tableau II.8. Rendements et caractéristiques physiques des précurseurs bicaténaires

N°	R <sub>Fx</sub>	R <sub>Fz</sub>	Code	Rendement(%)	Aspect
10	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM-2C <sub>1</sub> F <sub>4,4</sub>	43,9	huile
11	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM-2C <sub>2</sub> F <sub>4,4</sub>	47,5	huile
12	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM-2C <sub>1</sub> F <sub>4,6</sub>	23,4	huile
13	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM-2C <sub>1</sub> F <sub>6,6</sub>	28,9	huile



### *II.3.1.3. Caractérisation des di-(2-F-alkyléthyle) malonates d'alkyle*

Tous les précurseurs bicaténaires PFM- $2C_nF_{x,z}$  synthétisés, ont été identifiés et caractérisés par les techniques spectroscopiques ci-dessous :

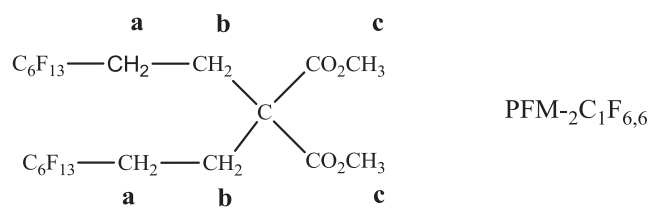
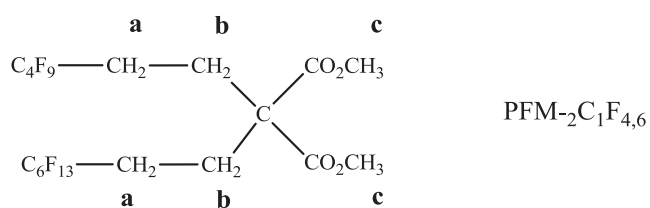
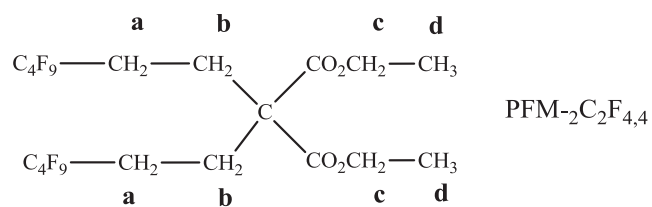
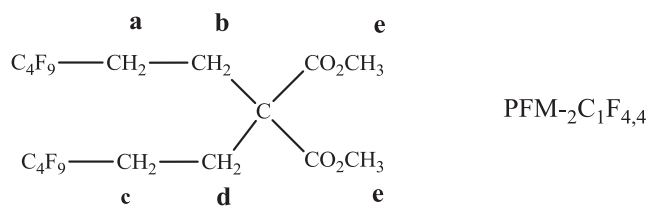
#### II.3.1.3.1 Infrarouge

Les spectres infra rouges des composés confirment les fonctions caractéristiques et la présence des chaînes fluorées.

- Une absorption très forte entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations  $\nu_{C-F}$
- Une absorption entre  $2776$  et  $2948\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_{C-H}$
- Deux bandes fortes à  $1730$  et  $1745\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux  $\nu_{C=O}$  des deux fonctions esters
- Une bande vers  $1050\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_{C-O}$  des esters.

#### II.3.1.3.2. RMN du proton

Les spectres du proton des composés est réalisé dans du chloroforme deutéré ( $CDCl_3$ ). Les déplacements chimiques mesurés en ppm sont donnés par rapport au tétraméthylsilane (TMS), pris comme référence. Les déplacements chimiques et multiplicités des signaux correspondants aux précurseurs bicaténaires sont regroupés dans le tableau II.9 ci-dessous. Les structures correspondantes sont ici répertoriées.



Tous les protons sont codés sur les structures ci-dessus et tous les spectres sont consultables dans l'annexe.

**Tableau II.9.** Déplacements chimiques, multiplicité et intégration des signaux en RMN  $^1\text{H}$  de tous les précurseurs dialkylés.

N°	R <sub>Fx</sub>	R <sub>Fz</sub>	Précurseur	Position	Multiplicité	Déplacement Chimique (ppm)
10	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>1</sub> F <sub>4,4</sub>	(a et b)	m, (8H)	1,8 – 2,3
				(c)	s, (6H)	3,6
				(d)	t, (6H)	1,2
11	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>4,4</sub>	(a et b)	m, (8H)	1,8 – 2,25
				(c)	q, (4H)	4,3
				(a et b)	m, (8H)	1,8 – 2,25
12	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>1</sub> F <sub>4,6</sub>	(c)	s, (6H)	3,75
				(a et b)	m, (4H)	1,8 – 2,25
				(c)	s, (6H)	3,75
13	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>1</sub> F <sub>6,6</sub>	(c)	s, (6H)	3,75

Il n'ya pratiquement pas d'impact de la longueur de la chaîne fluorée sur les déplacements chimiques des méthylènes en  $\alpha$  et  $\beta$ .

### II.3.1.3.3. RMN du fluor

Les spectres RMN du fluor des composés a confirmé la présence des deux chaînes perfluoroalkylées pour tous les composés PFM-<sub>2</sub>C<sub>n</sub>F<sub>x,z</sub>.

Les déplacements chimiques et intégrations de tous les composés PFM-<sub>2</sub>C<sub>n</sub>F<sub>x,z</sub> sont résumés dans le tableau II.10.

**Tableau II.10.** Principaux déplacements chimiques des précurseurs dialkylés en RMN  $^{19}\text{F}$

N°	R <sub>Fx</sub>	R <sub>Fz</sub>	Précurseurs bicaténaires	CF <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> $\omega$	CF <sub>2</sub> $\gamma$	CF <sub>2</sub> $\delta$	CF <sub>2n</sub> $\beta$	CF <sub>2</sub> $\alpha$
10	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>1</sub> F <sub>4,4</sub>	- 82,6	-	-	-126,6	- 125,1	- 115,25
11	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>4,4</sub>	- 81,92	-	-	- 126,6	- 125,1	- 115,20
12	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>1</sub> F <sub>4,6</sub>	- 81,92	- 127,20	- 124,7	- 121,3	- 117,5	- 114,32
13	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>1</sub> F <sub>6,6</sub>	- 82,21	-127,18	- 124,7	-121,3	- 117,5	- 114,21

#### II.3.1.3.4. Spectroscopie de masse

Les spectres de masse des précurseurs dialkylés ont été réalisés en ionisation par impact électronique (CG / MS) à 70 eV. Les pics moléculaires de ces composés sont confirmés par les résultats qui sont regroupés dans le tableau II.11.

**Tableau II.11.** Pics moléculaires observés pour les précurseurs bicaténaires

N°	R <sub>Fx</sub>	R <sub>Fz</sub>	Code	m/z
10	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>1</sub> F <sub>4,4</sub>	624,8
11	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>4,4</sub>	652,8
12	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>113</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>1</sub> F <sub>4,6</sub>	724,8
13	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>1</sub> F <sub>6,6</sub>	824,8

### **II.3.2. Les surfactants bicaténaires**

Dans cette partie, nous utilisons les précurseurs bicaténaires synthétisés au préalable pour accéder à de nouveaux tensioactifs géminés originaux conçus avec deux chaînes courtes fluorocarbonées symétriques ou mixtes et deux têtes polaires carboxylates. Compte tenu des difficultés qui sont inhérentes à la synthèse des tensioactifs gemini en série fluorée, très peu d'études ont relaté l'impact de la longueur et du nombre de chaînes fluorocarbonées sur les propriétés de surface et d'agrégation, contrairement aux tensioactifs gemini hydrocarbonés [96, 97]

Les tensioactifs gemini comparés aux monomères se caractérisent par leur grande capacité à abaisser la tension de surface et la concentration micellaire critique [98].

Mieux encore un tensioactif gemini fluorocarboné est de loin plus performant que son homologue hydrocarboné [99-100].

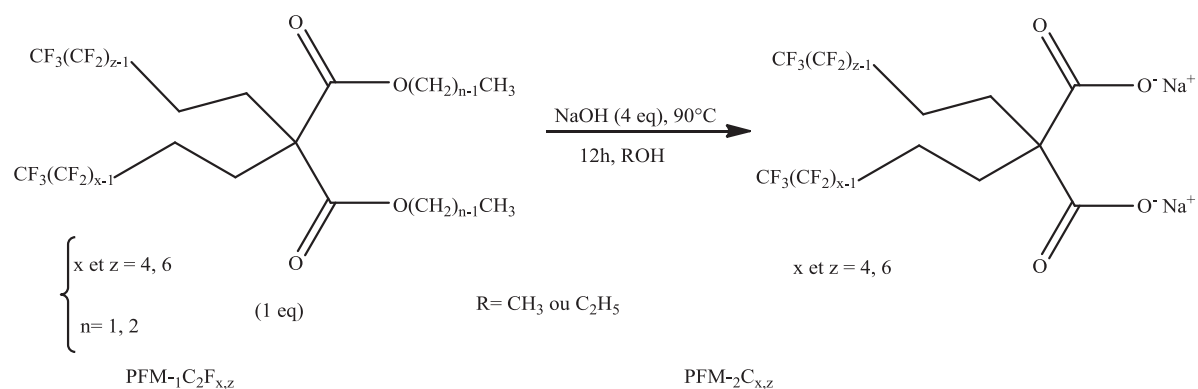
Par ailleurs, en tenant compte de la bioaccumulation potentielle des matériaux à longue chaîne fluorocarbonée [71-73, 101-102], nous avons imaginé de nouveaux surfactants conçus avec des chaînes courtes non bioaccumulables [103-104] et pouvant présenter d'intéressantes propriétés de surface et d'agrégation. Les variations des propriétés aux interfaces liquide / liquide de ces nouveaux matériaux en fonction de la longueur et du nombre de chaînes hydrophobes seront évalués dans le chapitre suivant.

Dans ce cadre, trois nouveaux tensioactifs bicaténaires à chaînes courtes ont été étudiés.

#### ***II.3.2.1. Travail réalisé : synthèse des di-(2-F-alkyléthyle) malonates de sodium***

Nous avons utilisé le méthanol ou l'éthanol absolu comme solvant. Tous les tensioactifs synthétisés ont été codés PFM- $2C_{x,z}$  ou 2 est le nombre de chaîne perfluoroalkylée ; x et z sont le nombre de carbone perfluorés dans chaque chaîne.

Ainsi, nous accédons à ces nouveaux surfactants, en ajoutant 4 eq d'hydroxyde de sodium sous forme de pastilles à 1 eq de di-(2-F-alkyléthyle malonate) de dialkyle préalablement dissous dans 10 mL d'alcool (méthanol ou éthanol). Le mélange est alors porté à 90 °C pendant une nuit. Le schéma général de cette synthèse est donné ci-dessous.



**Fig. II.12.** Schéma de synthèse des tensioactifs gemini

Les rendements ainsi que les caractéristiques physiques de ces tensioactifs gemini sont consignés dans le tableau II.12

**Tableau II.12.** Rendements et caractéristiques physiques des tensioactifs bicaténaires :

N°	R <sub>Fx</sub>	R <sub>Fz</sub>	Surfactant	Rendement(%)	Point de fusion	Aspect
14	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>44</sub>	82,2	215	solide blanc
15	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>46</sub>	81,5	202	solide blanc
16	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>66</sub>	92	248	solide blanc

### II.3.2.2. Caractérisation des tensioactifs gemini

Tous les tensioactifs gemini PFM-<sub>2</sub>C<sub>x,z</sub> synthétisés, ont été identifiés et caractérisés par les techniques spectroscopiques ci-dessous :

#### II.3.2.2.1. Infrarouge

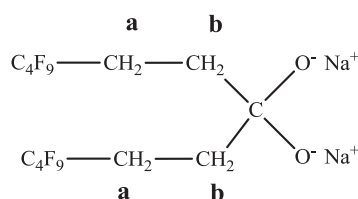
Les spectres infra rouges des composés confirment les fonctions caractéristiques et la présence des chaînes perfluorées.

- Une absorption très forte entre 1100 cm<sup>-1</sup> et 1400 cm<sup>-1</sup>, correspondant aux vibrations  $\nu_{C-F}$

- Une absorption entre 2776 et 2948  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_{\text{C-H}}$
- Deux bandes fortes à 1580 et 1640  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux  $\nu_{\text{C=O}}$

#### II.3.2.2.2. RMN du proton

Les spectres du proton des composés sont réalisés dans du méthanol deutéré ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ). Les déplacements chimiques mesurés en ppm sont donnés par rapport au tétraméthylsilane (TMS), pris comme référence.



Le tableau II.13. résume tous les déplacements chimiques des surfactants gemini.

**Tableau II.13.** Déplacements chimiques, multiplicités et intégrations des signaux en RMN  $^1\text{H}$  de tous les tensioactifs dialkylés.

N°	R <sub>Fx</sub>	R <sub>Fz</sub>	Codes	Positions	Multiplicités	Déplacements Chimique (ppm)
14	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>4,4</sub>	(a et b)	m, (8H)	1,8 – 2,25
15	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>4,6</sub>	(a et b)	m, (8H)	1,8 – 2,3
16	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>6,6</sub>	(a et b)	m, (8H)	1,8 – 2,35

#### II.3.2.2.3. RMN du fluor

Les spectres RMN du fluor  $^{19}\text{F}$  des tensioactifs sont très peu différents des précurseurs correspondants. Ils confirment la présence des deux chaînes perfluoroalkylées pour tous les composés PFM-<sub>2</sub>C<sub>x,z</sub>.

Les déplacements chimiques et intégrations des trois tensioactifs gemini sont regroupés dans le tableau II.14

**Tableau II.14.** Principaux déplacements chimiques des surfactants dialkylés en RMN  $^{19}\text{F}$

N°	R <sub>Fx</sub>	R <sub>Fz</sub>	Code	CF <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> $\omega$	CF <sub>2</sub> $\gamma$	CF <sub>2</sub> $\delta$	CF <sub>2n</sub> $\beta$	CF <sub>2</sub> $\alpha$
14	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>4,4</sub>	- 81,22	-	-	-126,85	- 124,35	- 114,75
15	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>4,6</sub>	- 80,90	-126,15	-124,35	-122,95	- 121,98	- 114,60
16	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>6,6</sub>	- 80,70	-126,50	-123,18	-122,95	- 121,95	- 115,50

#### II.3.2.2.4 Spectroscopie de masse

La spectrométrie de masse a été réalisée dans le méthanol à des concentrations de 0,5 mg/L. Les spectres de masse ont été enregistrés avec la technique d'ionisation à pression atmosphérique de type electrospray (API 1) en mode négatif. Dans ce cas, nous observons l'ion correspondant à la partie négative de la molécule.

Les structures des tensioactifs gemini sont confirmées par la spectrométrie de masse. Les pics moléculaires correspondants sont regroupés dans le tableau II.13.

**Tableau II.15.** Pics moléculaires des surfactants bicaténaires.

N°	R <sub>Fx</sub>	R <sub>Fz</sub>	Code	m/z
14	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>4,4</sub>	594,8
15	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>4,6</sub>	694,8
16	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	PFM- <sub>2</sub> C <sub>6,6</sub>	794,7

Ainsi, comme décrit ci-dessus, nous venons d'accéder à de nouveaux tensioactifs monomériques et bicaténaires conçus avec une ou deux chaînes perfluorées. Cette synthèse très accessible, a été réalisée en trois étapes simples à partir du malonate d'alkyle, en utilisant la technique de la duplication.



Dans la suite, nous allons évaluer les propriétés physico chimiques de ces nouveaux matériaux aux interfaces.

## II.4. Caractérisation de surface

Ce sous chapitre est consacré à l'étude des propriétés de surface et d'agrégation des surfactants monomériques et gemini synthétisés.

Pour l'ensemble des composés préparés, nous évaluons ici leurs performances aux interfaces par la détermination des propriétés tensioactives.

Pour cela, nous allons étudier la concentration micellaire critique, la tension superficielle, la surface minimale par molécule adsorbée et l'énergie de micellisation de tous nos composés. Par la suite, nous tenterons d'évaluer la capacité de nos matériaux à s'agréger en diverses morphologies.

### II.4.1. Principes de la concentration micellaire critique et de la tension superficielle

#### II.4.1.1. Concentration micellaire critique

Lorsqu'un tensioactif est dissous progressivement dans un solvant, il se forme tout d'abord une solution vraie dans laquelle les molécules sont dissoutes et isolées les unes des autres. A partir d'un certain seuil, la solution se sature et ne peut plus dissoudre de molécules supplémentaires qui sont alors repoussées à la surface du liquide, les parties hydrophiles en contact de l'eau et les parties hydrophobes en contact de l'air.

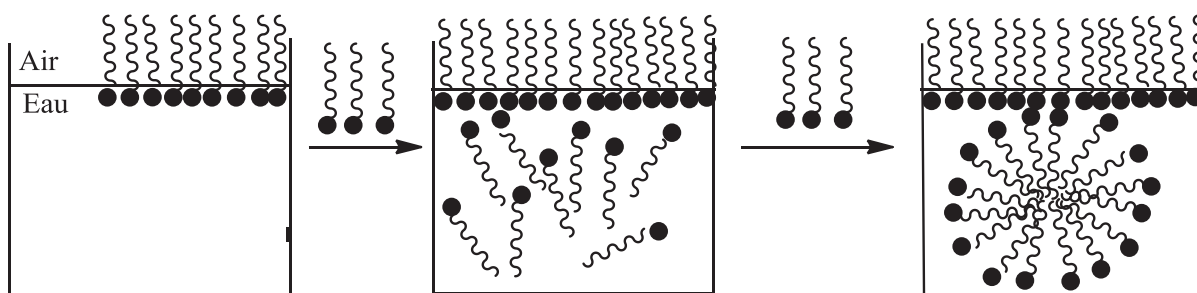


Fig. II.13. Différents états colloïdaux de molécules tensioactives

Un ajout supplémentaire de molécules tensioactives ne permet plus ni la dissolution, ni l'orientation vers l'interface. Les molécules se rassemblent alors en agrégats appelés micelles [105-106].

La concentration à partir de laquelle ces agrégats de type colloïdal sont obtenus est appelé Concentration Micellaire Critique ou CMC [107-108]. La majeure partie des applications des tensioactifs reposent sur leur capacité à former des micelles.

La concentration micellaire critique peut donc être définie, comme étant la concentration à partir de laquelle le tensioactif passe de l'état de molécules aléatoirement réparties dans un solvant à un état ordonné, avec association de molécules en micelles.

#### II.4.1.1.1. Différentes méthodes de mesure

Il existe plusieurs méthodes de détermination de la CMC :

- La méthode calorimétrique [109-110] : elle se fonde sur les changements de couleur obtenus avec des colorants dans l'eau. Pour déterminer la CMC des tensioactifs anioniques, on utilise des colorants cationiques (Chlorure de pinacyanole, rhodamine 6G). Inversement pour la détermination des CMC de tensioactifs cationiques, des colorants anioniques sont utilisés (éosine, fluorescéine). La détermination de la CMC se fait alors à l'œil nu ou à l'aide d'un colorimètre.
- La diffusion de la lumière [111] : elle détermine la CMC par la prise en compte de la turbidité des solutions de surfactants différemment concentrées.
- La méthode conductimétrique [112-113] : elle mesure les conductivités électriques de solutions aqueuses contenant le surfactant à différentes concentrations.
- La méthode tensiométrique [114] : elle consiste à enregistrer les tensions de surface en fonction de la concentration des différentes solutions aqueuses de l'agent de surface.

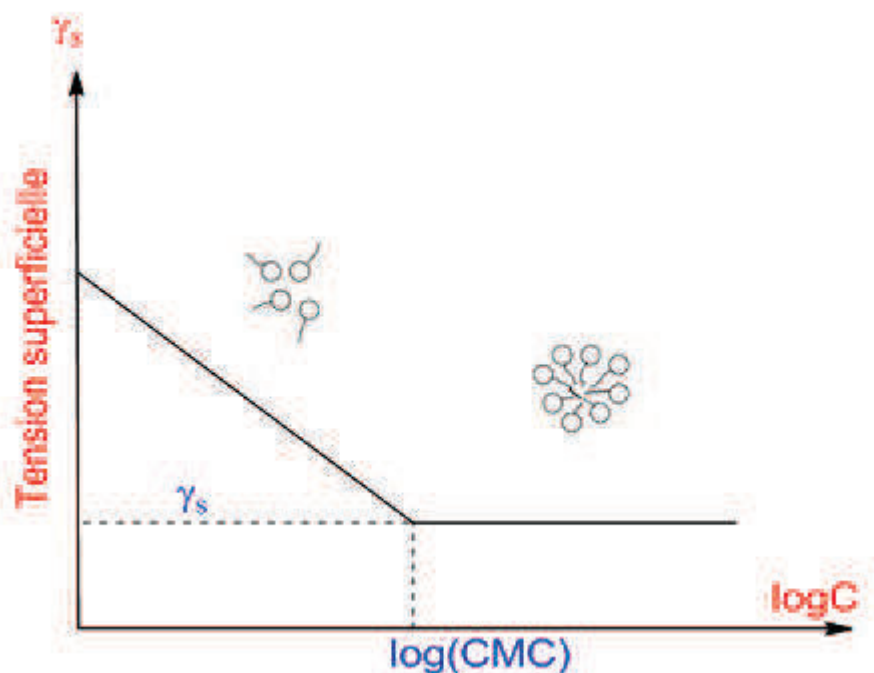
#### II.4.1.1.2. Choix de la méthode

La méthode la plus décrite est celle qui est basée sur la mesure de la tension superficielle. C'est la plus employée, parce qu'elle est simple et applicable à tous les tensioactifs, qu'ils soient ioniques ou non. Un avantage comparatif de taille, par rapport aux autres méthodes, est la détermination simultanée de la CMC et de la tension de surface  $\gamma_{CMC}$ . C'est la méthode de Wilhemy [115] et c'est celle que nous avons utilisée.

A partir de différentes solutions aqueuses de surfactant de concentrations données, elle détermine les différentes valeurs de tension superficielle correspondantes à température constante.

La valeur de la concentration micellaire critique est donnée par la courbe

$\gamma_s = f(\log C)$  à la position de rupture de pente (figure II.14), caractéristique de la micellisation [116].



**Fig. II.14.** Schéma général de la courbe tensiométrique caractéristique des variations de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration du surfactant.

#### II.4.1.2. Tension superficielle

Un tensioactif est une molécule amphiphile, c'est-à-dire un composé qui possède deux parties de polarité, et par conséquent de solubilités différentes, entraînant ainsi une orientation particulière de ces molécules au niveau des interfaces air / eau. En effet la partie hydrophile se met en contact de l'eau (solvant polaire) tandis que la partie apolaire hydrophobe s'oriente vers l'air.

En effet des interactions intermoléculaires de cohésion (forces Van der Waals, interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogènes) naissent alors au sein de la solution aqueuse. Les molécules adsorbées à la surface sont soumises à des forces d'attraction dont la résultante est

dirigée vers l'intérieur du liquide [105]. Ceci se traduit par une attraction perpendiculaire à la surface du liquide. Ainsi les molécules de la couche superficielle ont tendance à se déplacer vers l'intérieur, de telle sorte que la surface parait se contracter et ceci afin d'acquérir une aire minimale. Cette énergie superficielle est appelée tension superficielle.

La tension superficielle se note  $\gamma_s$  et s'exprime en N/m dans le système international.

#### II.4.1.2.1. Différentes méthodes de mesure

Les méthodes de détermination de la tension de surface sont nombreuses. On peut essentiellement en distinguer trois.

- La goutte pendante [117] : cette méthode consiste à injecter le liquide contenant le composé à analyser de manière à former une goutte à l'extrémité de l'aiguille qui sera observé au moyen d'un système optique. La tension de surface est calculée en fonction de la forme de la goutte.
- La rupture de surface [118] : c'est la méthode de la lame de Wilhemy, c'est la méthode la plus précise. Elle utilise une lame fine en platine pur, spécialement dépolie et parfaitement mouillable qui est plongé automatiquement dans le liquide à étudier. La valeur de la tension superficielle est alors lue lorsque lorsqu'elle est quasi constante.

#### II.4.1.2.2. choix de la méthode

C'est la méthode de Wilhelmy que nous avons utilisée. La tension de surface et la concentration micellaire critique de tous les surfactants ont été déterminées à 25°C par la méthode de Wilhemy qui utilise un tensiomètre Kruss K100 (Fig. II.15.)



Fig. II.15. Tensiomètre Kruss K100

Pour obtenir la tension superficielle à l'équilibre, une série de mesures est faite automatiquement par l'appareil toutes les 15 minutes pour chaque concentration. L'opération est répétée jusqu'à ce que la variation de la tension de surface à l'équilibre n'excède pas 0,05 mN/m, correspondant ainsi à une adsorption maximale des surfactants sur la lame. Cette méthode nous a permis de tracer toutes les courbes  $\gamma_S = f(C)$  et de déterminer la concentration micellaire critique et tension superficielle des différents surfactants.

## II.4.2. Aire minimale par molécule à l'interface et énergie de micellisation

### II.4.2.1. Aire minimale par molécule à l'interface

La quantité adsorbée d'un surfactant ou concentration en excès de la surface notée ( $\Gamma_{\max}$ ) à l'interface eau-air peut être calculée en utilisant les isothermes d'absorption de Gibbs [3, 119]

$$\Gamma_{\max} = \left( \frac{-1}{iRT} \right) \left( \frac{d\gamma}{d \ln C} \right)$$

avec  $\gamma$  la tension superficielle,  $R$  la constante des gaz ( $8,31 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $T$  la température absolue,  $C$  la concentration en agent tensioactif; et  $d\gamma / (d \ln C)$  la pente prise la courbe  $\gamma_S = f(\log C)$  tout juste en dessous de la CMC. Le pré-facteur  $i$  est une constante qui dépend de la structure du surfactant et du nombre d'espèces présentes du surfactant adsorbé à l'interface eau/air [120]. Le pré facteur  $i$  est égal à 1 pour les tensioactifs non ioniques et ioniques à forte concentration de sel [82]. La valeur de  $i$  dans cette étude est assimilée à 1, étant donné que la synthèse a été effectuée dans un excès d'hydroxyde de sodium [121].

La surface minimale occupée par molécule de surfactant à l'interface eau/air notée  $A_{\min}$  est alors obtenue à partir de la valeur de la quantité maximale adsorbée ( $\Gamma_{\max}$ ) à la CMC en utilisant l'expression suivante :

$$A_{\min} = (1/N\Gamma_{\max}), \quad N \text{ étant le nombre d'Avogadro.}$$

Plus la valeur de  $A_{\min}$  est faible, plus l'adsorption des molécules tensioactives à l'interface eau/air est forte.

La valeur de la pression de surface à la CMC est alors obtenue par la relation :

$$\pi_{\text{CMC}} = \gamma_0 - \gamma_{\text{CMC}}$$

$\gamma_0$  est la tension de surface de l'eau pure qui est utilisée ici comme solvant et  $\gamma_{\text{CMC}}$  est la tension de surface du surfactant à la CMC [122-123].

Ce paramètre indique que la réduction maximale de la tension de surface est provoquée par l'adsorption des molécules de surfactant, ce qui est atteint lorsque ces molécules commencent à se micelliser et à ne plus s'adsorber à l'interface eau/air. Par conséquent la valeur de  $\pi_{\text{CMC}}$  est caractéristique de l'efficacité de l'adsorption d'un tensioactif, c'est-à-dire sa capacité de réduction de la tension de surface. Plus la valeur de la pression de surface est élevée, plus le surfactant réduit bien la tension de surface, et donc s'adsorbe plus fortement à l'interface.

#### **II.4.2.2. Energie de micellisation**

Aux alentours de la CMC, on observe un changement brutal de certaines propriétés physiques des solutions aqueuses de tensioactifs (conductivité, tension superficielle, énergie libre...).

Le phénomène de micellisation se produit lorsque les molécules de tensioactif s'adsorbent à saturation à l'interface et s'appêtent alors à passer de la phase aqueuse à la pseudophase micellaire [124].

Dans ce modèle pseudophase, la formation de micelles en solution est assimilée à une séparation de phase, où l'assemblage des chaînes alkyles sous forme de micelles dans une phase aqueuse peut être comparé à une gouttelette d'huile dans l'eau. Ce modèle implique un processus coopératif, c'est-à-dire que dès que l'agrégation débute, l'addition d'un nouveau monomère est de plus en plus favorable jusqu'à ce que le nombre d'agrégation atteigne son maximum. Dans ce modèle, les monomères et les agrégats coexistent en équilibre et cela correspond à la CMC. La concentration micellaire critique est simplement une mesure de

l'énergie libre standard de micellisation  $\Delta G_{mic}^0$ , (énergie libre de dissolution des micelles dans la solution de monomères). Le phénomène étant spontané, il est donc caractérisé par une enthalpie libre de Gibbs de micellisation négative.

L'énergie libre standard de formation de micelles peut être calculée par l'équation suivante [124].

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \left( \frac{1}{2} + \beta \right) \ln(cmc) - \left( \frac{RT}{2} \right) \ln 2$$

$\beta$  est le degré apparent d'association des contre ions en micelles dans la solution [125].  $\beta$  est calculé à partir de la relation  $\beta = 1 - \alpha$  avec  $\alpha$  la proportion de têtes ioniques de surfactants qui ne sont pas neutralisées par des contre ions [126].

Dans cette étude  $\alpha$  est égal à 1, étant donné qu'il y'a dissolution totale en tensioactifs ioniques et contre-ions [121].

L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) à l'interface air / eau est alors calculée par l'équation ci-dessous [127]. [25].

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{mic}^0 - \frac{\pi_{cmc}}{\Gamma_{max}}$$

$\pi_{cmc}$  est la pression de surface à la CMC ( $\pi_{cmc} = \gamma_0 - \gamma_{cmc}$ ),  $\gamma_0$  est la tension de surface de l'eau (solvant) et  $\gamma_{cmc}$  étant la tension de surface du tensioactif à la CMC.

### II.4.3. Evaluation des propriétés de surface

Les propriétés de surface des tensioactifs fluorocarbonés monomériques et gemini sont tous regroupés dans le tableau II.16

**Tableau II.16.** Propriétés de surface des tensioactifs monomériques et gemini

N°	Code	T <sub>D</sub> (°C)	CMC (mmol/L)	$\gamma_{CMC}$ (mN/m)	$10^6 \Gamma_{max}$ (mol/m <sup>2</sup> )	A <sub>min</sub> (Å <sup>2</sup> /molécule)	$\pi_{CMC}$ (mN/m)
7	PFM- <sub>1</sub> C <sub>4</sub>	372	41,68	34,8	2,86	58,0	37,2
8	PFM- <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	357	9,69	30,2	2,50	66,0	41,8
9	PFM- <sub>1</sub> C <sub>8</sub>	330	4,31	28,8	1,86	89,0	43,3
14	PFM- <sub>2</sub> C <sub>4,4</sub>	215	5,18	23,7	1,82	91,0	48,3
15	PFM- <sub>2</sub> C <sub>4,6</sub>	202	2,04	20,3	2,07	80,0	51,8
16	PFM- <sub>2</sub> C <sub>6,6</sub>	248	0,13	15,5	2,55	65,0	56,5

Les températures de dégradation ( $T_D$ ) des surfactants synthétisés semblent très élevées, indiquant ainsi une stabilité assez intéressante de ces matériaux. Les tensioactifs monomériques se dégradent à des températures beaucoup plus élevées que celles des gemini. Ce fait peut s'expliquer par la gêne stérique créée par la dialkylation de deux chaînes perfluorées sur le carbone en  $\alpha$  des deux fonctions esters. Les interactions sont plus importantes avec deux chaînes perfluorocarbonées.

Cette même température de dégradation pour les monomères varie en sens inverse de la longueur de la chaîne fluorée.

En effet, la rigidité de la chaîne perfluoroalkylée croît avec sa longueur, par conséquent la chaîne courte possède une plus grande mobilité moléculaire [128] ce qui contribue à la stabilité.

#### II.4.3.1. Concentration micellaire critique

Tous les surfactants synthétisés ont montré une grande solubilité dans l'eau. Par la méthode de Wilhemy, nous avons pu à l'aide du tensiomètre Krüss K100, tracer toutes les courbes de variation de la tension de surface en fonction de la concentration du surfactant. Toutes ces courbes sont données en annexe. Nous reproduisons à la figure II.16. ci-dessous la courbe correspondant au monomère PFM- $_1C_4$  à titre illustratif

La tension de surface diminue lorsque la concentration du tensioactif augmente, puis devient constante à la CMC. Ce qui est en accord avec la tendance généralement rapportée dans la littérature [89-90, 94-95, 121].

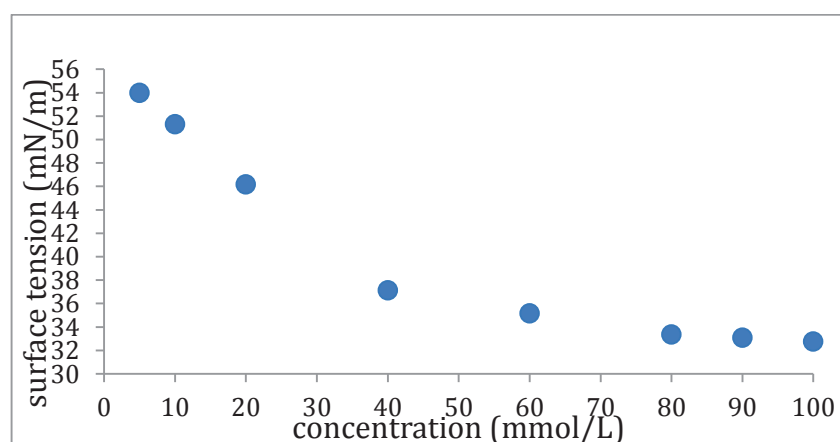
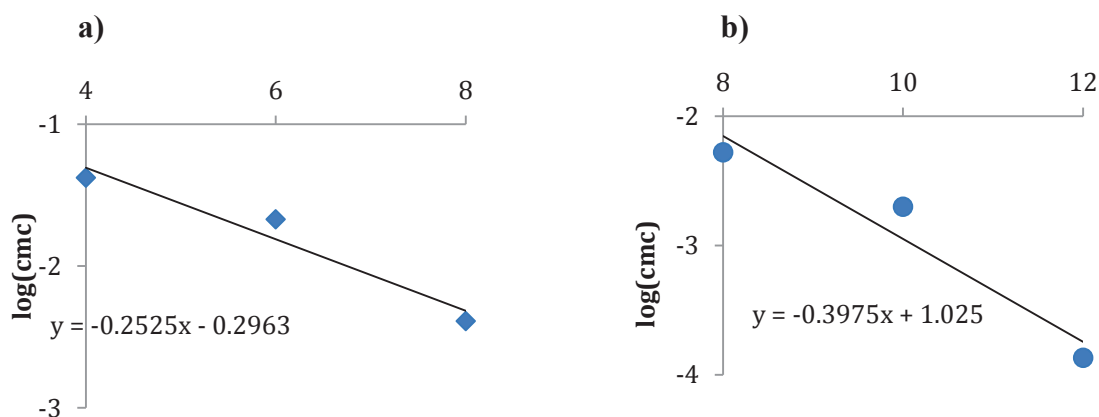


Fig. II.16. Courbe tensiométrique de composé PFM- $_1C_4$



Lorsque nous observons toutes les courbes de variation  $\gamma_s = f(C)$ , nous constatons qu'une augmentation de la longueur de la chaîne fluorocarbonée induit une diminution de la CMC, ce qui implique une certaine capacité d'adsorption qui devient maximale pour le composé PFM- $2C_{6,6}$  avec une CMC de  $1,3 \cdot 10^{-4}$  mol.L $^{-1}$ .

Les figures II.17.a) et b) reproduisent les courbes de variation du nombre d'atomes de carbone fluorés en fonction du logarithme de la concentration à la CMC, respectivement pour les surfactants monoalkylés et dialkylés



**Figure II.17.** Variation du nombre d'atomes carbones fluorés en fonction de  $\log(\text{CMC})$ .

a) tensioactifs monoalkylés.

b) tensioactifs gemini.

Pour les tensioactifs conventionnels, la relation empirique de Klevens [129-130] s'écrit :  $\log(\text{CMC}) = A - Bn$  :  $n$  étant le nombre total d'atomes de carbone perfluorés,  $B$  est la pente de la droite et  $A$  est une constante qui dépend des têtes polaires utilisées.

Pour les tensioactifs de cette étude, nous constatons que la valeur de  $B$  des surfactants dialkylés ( $B = 0,39$ ) est pratiquement deux fois plus élevée que celle des monoalkylés ( $B = 0,25$ ). En effet l'hydrophobie est amplifiée par la duplication de chaînes [89-90, 92, 131]. Ces valeurs de  $B$  sont en accord avec celles observées pour les tensioactifs anioniques et cationiques monoalkylés ( $B \sim 0.3$ ) et les tensioactifs gemini correspondants ( $B \sim 0.41$ ) [132-133, 30]. La valeur de  $B$  pour les composés gemini est plus élevée que celle rapportée pour les tensioactifs monomériques, (à environ 1,5 à 1,7 fois), indiquant ainsi la force de l'interaction hydrophobique entre deux chaînes fluorocarbonées.

En réalité, l'hydrophobie induite par la chaîne fluorocarbonée augmente le caractère amphiphile du surfactant et par conséquent son activité de surface.

Il est clair que, comme prévu, l'hydrophobie a augmenté avec l'addition de groupe  $-CF_2$  aussi bien pour les monoalkylés que pour les dialkylés.

La valeur de la CMC du tensioactif monomérique PFM-<sub>1</sub>C<sub>8</sub> est très peu différente de celle du gemini PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> (4,31 et 5,18 mmol.L<sup>-1</sup> respectivement).

En outre, si l'on considère la valeur de la CMC du composé monomère PFM-<sub>1</sub>C<sub>4</sub> (41,68 mmol L<sup>-1</sup>), nous pouvons constater que la CMC est près de 10 fois plus petite lorsqu'on passe de ce monomère au composé dialkylé PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub>. Ceci suggère que l'addition d'une seconde chaîne fluorocarbonée crée un impact dramatique sur la CMC.

La gamme de CMC mesurée pour ces tensioactifs gemini à courtes chaînes fluorocarbonées est en accord avec ce qui est observé dans la littérature pour des composés analogues. La fourchette 0,13 – 5,18 mmol/L de PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> à PFM-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub> est conforme à la valeur 1,57 mmol.L<sup>-1</sup> obtenue pour la CMC des di(-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>) étudiés par Eastoe et Coll [28]. Il est tout de même très important de noter que l'effet de deux courtes chaînes fluorées C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> sur la CMC (5,18 mmol.L<sup>-1</sup>) est pratiquement proche de celui de la longue chaîne fluorocarbonée C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> (4,31 mmol.L<sup>-1</sup>).

#### ***II.4.3.2. Tension de surface***

Les tensioactifs fluorocarbonés possèdent une grande capacité à abaisser la tension de surface de l'eau entre 15 et 25 mN/m [89]. Les valeurs des tension de surface mesurées sont assez faibles, jusqu'à 15,8 mN/m pour le composé PFM-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub> indiquant ainsi une grande activité de surface à l'interface eau / air.

La capacité dans la réduction de la tension de surface des tensioactifs gemini fluorocarbonés est beaucoup plus élevée que ceux de leurs homologues hydrocarbonés [86]. Ceci est attribué à la présence dans deux chaînes fluorocarbonées dans leur molécule, contribuant ainsi à une forte adsorption à l'interface eau / air.

L'incorporation d'une nouvelle chaîne diminue l'énergie de surface des groupements et les interactions intermoléculaires [134], ce qui constitue un important facteur d'amélioration des propriétés de surface. Ainsi, la faiblesse des valeurs de  $\gamma_{CMC}$  pour les gemini est attribuée à la faiblesse de la densité d'énergie de cohésion créée entre les chaînes fluorocarbonées [90-91, 134]. Globalement les tensions de surface obtenues avec les composés gemini sont plus basses que celles des tensioactifs monomériques du fait d'une hydrophobie plus importante induite par les deux chaînes.

Fait très intéressant, la tension de surface mesurée pour le tensioactif gemini PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> à chaînes courtes C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> non bioaccumulable [103-104], ( $\gamma_{CMC} = 23,7$  mN/ m) est plus faible

que celle du tensioactif monomérique PFM-C<sub>8</sub> à chaîne longue C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> ( $\gamma_{CMC} = 28,8$  mN/ m) avec le même nombre d'atomes de carbone fluorés, ouvrant ainsi une alternative intéressante aux longues chaînes fluorocarbonées ( $\geq$  perfluorooctyl), réputées potentiellement bioaccumulants [101-102].

#### ***II.4.3.3. Densité moléculaire à l'interface eau / air***

Les valeurs de  $\Gamma_{max}$ ,  $A_{min}$  et  $\pi_{CMC}$  sont données dans le tableau III.1. Plus la surface occupée par molécule est petite, plus l'adsorption est forte. Les tensioactifs gemini ont des valeurs de  $A_{min}$  qui décroissent de 91,0 à 65,0 Å<sup>2</sup> / molécule, lorsque la longueur de la chaîne fluorocarbonée augmente conformément à la littérature [88].

Ceci indique que les molécules de tensioactif gemini sont étroitement contiguës à l'interface eau / air du fait de fortes interactions hydrophobes. Cette proximité avec l'interface croît dans le même sens que la longueur de la chaîne fluorée

La plus petite valeur  $A_{min}$  pour le composé PFM-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub> implique non seulement sa grande tendance à s'adsorber à l'interface air / eau mais aussi sa forte propension à la micellisation. La forte adsorption des surfactants gemini à l'interface peut être attribuée à une très faible densité d'énergie de cohésion qui existe entre les deux chaînes fluorocarbonées.

Ce phénomène croît avec le nombre et la longueur de la chaîne fluorocarbonée et devient maximal pour le gemini PFM-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub>. En effet les interactions entre chaînes fluorocarbonées sont plus faibles que celles de leurs homologues hydrocarbonés.

Toutes ces propriétés contribuent à créer pour les tensioactifs fluorés une faible surface d'absorption interfaciale et de faibles interactions attractives inter-micellaires [90, 134].

D'autre part, les valeurs  $A_{min}$  des tensioactifs monomères croient avec l'augmentation de la longueur de chaîne de fluorocarbonée, ce qui suggère que l'adsorption à l'interface air / eau et l'orientation changent avec la longueur de la chaîne ; cette tendance a déjà été observée pour les tensioactifs monomériques dans d'autres études [95, 135]. La comparaison des valeurs de  $A_{min}$  pour le monomérique PFM-C<sub>8</sub> (89,0 Å<sup>2</sup> / molécule) et le géminé PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> (91,0 Å<sup>2</sup> / molécule) pour le même nombre d'atomes de carbone fluorés, indique que leurs densités moléculaires superficielles au voisinage de l'interface sont virtuellement identiques.

En plus la CMC et la tension de surface du bicaténaire à chaînes courtes (C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>) PFM-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub> sont beaucoup plus faibles que celle du monocaténaire à chaîne longue (C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>) PFM-<sub>1</sub>C<sub>8</sub>

ouvrant ainsi une autre perspective de limitation de la bioaccumulation avérée des longues chaînes fluorocarbonées ( $\geq$  perfluorooctyl).

La plus grande pression de surface  $\pi_{cmc}$  (56,5 mN/m) relative à l'adsorption, est obtenue avec le composé PFM-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub>, indiquant ainsi une forte absorption et une grande capacité de micellisation pour ce composé.

Nous constatons que pour les tensioactifs gemini, la valeur de  $\pi_{cmc}$  croit avec la longueur de la chaîne fluorocarbonée. Plus la chaîne fluorocarbonée s'allonge, plus l'adsorption devient forte.

#### **II.4.3.4. Energie libre de micellisation et d'adsorption à 25°C**

Les valeurs de la pression de surface et de l'énergie libre de micellisation et d'adsorption sont regroupées dans le tableau II.17. ci dessous :

**Tableau II.17.** Valeurs de la pression de surface et des énergies libres de micellisation et d'adsorption

N <sup>0</sup>	Codes	$\pi_{cmc}$ (mN / m)	$\Delta G_{mic}^0$ (kJ / mol)	$\Delta G_{ads}^0$ (kJ / mol)
7	PFM- <sub>1</sub> C <sub>4</sub>	37.2	-4.8	-17.8
8	PFM- <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	41.8	-6.6	-23.3
9	PFM- <sub>1</sub> C <sub>8</sub>	43.3	-7.6	-30.9
14	PFM- <sub>2</sub> C <sub>4,4</sub>	48.3	-7.4	-33.9
15	PFM- <sub>2</sub> C <sub>4,6</sub>	51.8	-8.5	-33.5
16	PFM- <sub>2</sub> C <sub>6,6</sub>	56.5	-12.0	-34.1

Les valeurs absolues de  $\Delta G_{ads}^0$  sont plus élevées que celles de  $\Delta G_{mic}^0$  pour tous les tensioactifs synthétisés, ce qui suggère que l'adsorption de ces composés est prépondérante par rapport à leur micellisation.

En outre, toutes les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  et  $\Delta G_{mic}^0$  diminuent quasiment avec l'augmentation de la longueur de la chaîne fluorocarbonée, ce qui suggère la naissance d'une force

d'entraînement vers l'adsorption et la micellisation dérivant des fractions hydrophobes de ces composés [88].

Ceci se traduit par une augmentation de la stabilité des micelles. Plus on augmente la longueur de la chaîne fluorocarbonée, plus le phénomène de micellisation est favorisé.

## **II.4. Agrégation et microstructure**

### **II.4.1. Diffusion de la lumière en mode dynamique (DLS)**

Dans cette partie, nous cherchons à déterminer les formes et les tailles des différents matériaux créés par nos molécules tensioactives en solution aqueuse : ce sont les propriétés d'agrégation de nos composés amphiphiles dans l'eau. Nous faisons pour cela appel à la diffusion de la lumière [136]. En soumettant nos différents surfactants au rayonnement lumineux, des informations utiles relatives à la structure, la taille et la forme des matériaux en solution nous sont fournies. Deux procédés de diffusion existent :

- diffusion de la lumière en mode statique (Static Light Scattering SLS) : elle permet de déterminer à partir de l'intensité diffusée  $I$  en fonction de  $\theta$  les interactions entre les particules et leurs formes.
- diffusion de la lumière en mode dynamique (Dynamique Light Scattering : DLS), c'est la technique la plus employée. Elle est utilisée pour déterminer la taille des agrégats dispersés dans la solution à partir de la variation de l'intensité diffusée  $I(\theta, t)$  en fonction du temps. Cette technique que nous avons utilisée consiste à tracer une courbe représentative des variations de la fonction de corrélation. Cette technique mesure les fluctuations d'intensité en fonction du temps qui apparaissent pendant que les particules sont soumises au mouvement Brownien. L'analyse de ces fluctuations d'intensité permet de déterminer une distribution de coefficient de diffusion de particules, qui est convertie par la suite en distribution de tailles à l'aide de la relation de Stokes-Einstein [137].

C'est la méthode que nous avons utilisé. Les tailles des particules et leur polydispersité ont été mesurées à 25 ° C en utilisant un modèle Zetasizer Nano-S 1600 (Malvern Instruments Ltd) équipé d'un laser He-Ne ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ , 4,0 mW).

Les solutions aqueuses sont préparées en utilisant de l'eau déminéralisée et sont toutes passées à travers un filtre de 0,45  $\mu\text{m}$ . Les mesures ont été répétées plusieurs semaines après préparation, et aucune modification de la taille n'a été visualisée.

Le temps de corrélation de l'intensité de la lumière diffusée a été mesuré avec un angle de diffusion de 173° par rapport à la source laser (détection de rétrodiffusion).

Le rayon de Stokes  $R_S$  des particules a été émis à partir de leur coefficient de diffusion (D), en utilisant l'équation de Stokes-Einstein.

$$D = k_B T / 6\pi\eta R_S$$

Avec  $k_B$  constante de Boltzmann, T température absolue,  $\eta$  coefficient de viscosité du solvant.

#### **II.4.2. Microscopie à transmission électronique**

Des images de nos différents matériaux ont été obtenues par microscopie électronique à transmission (TEM images). Nous avons utilisé un microscope électronique par transmission de type Philips CM12 en contraste négatif ; une goutte de la solution d'agent tensio-actif a été déposée sur un Formvar revêtu d'une grille de cuivre. La goutte est alors étudiée avec une solution d'un agent contrastant contenant 1% d'une solution aqueuse d'acétate d'uranyle.

Toutes les observations ont été faites dans le mode à faible dose et à une tension d'accélération de 80 kV pour empêcher la fusion de l'échantillon.

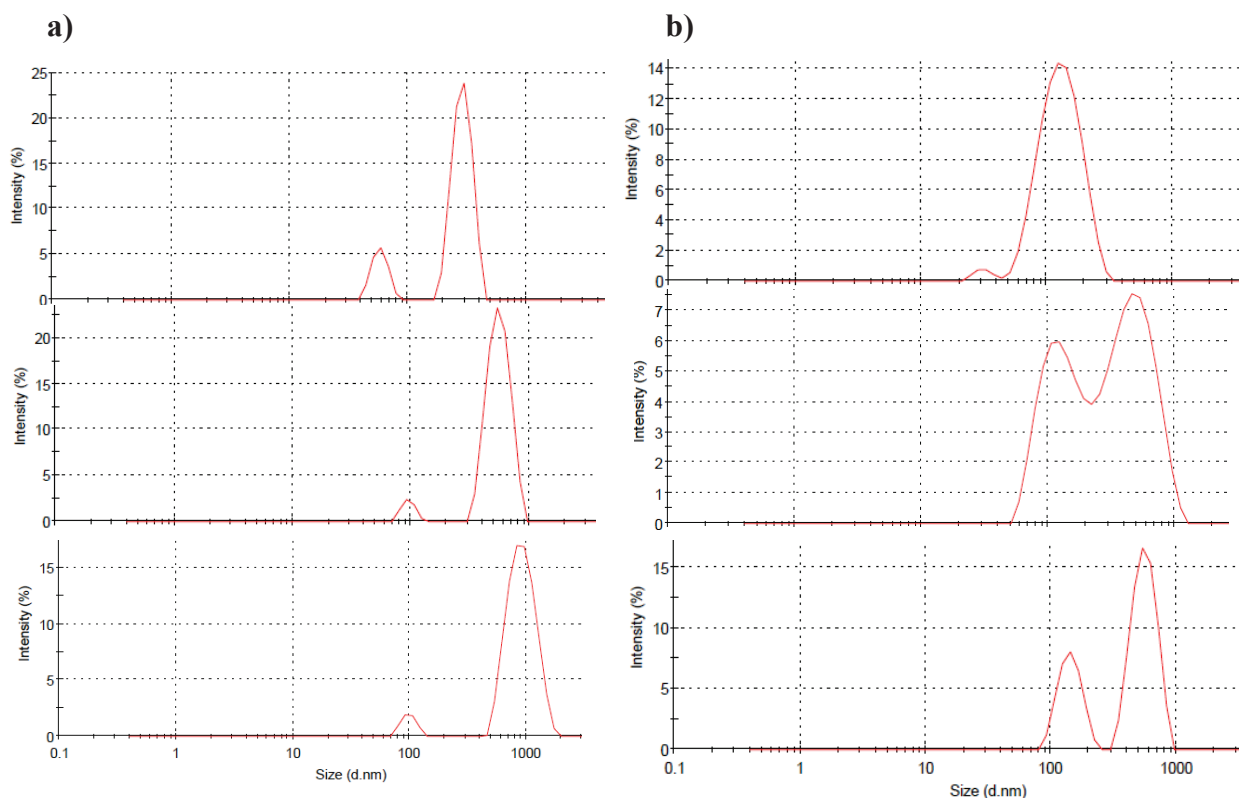
Afin d'assurer la reproductibilité, la sélection des micrographies présentée a été choisie à partir d'un grand nombre de négatifs.

#### **II.4.3. Caractérisation de morphologie**

##### ***II.4.3.1. « Dynamic Light Scattering »***

Les études en Dynamic Light Scattering ont été réalisées pour tous les échantillons de tensioactifs synthétisés en solution aqueuse, avec des concentrations égales à 5 fois la CMC puis passés à travers un filtre de 0,45  $\mu\text{m}$  et transvasés par la suite dans de petites cuves de 45  $\mu\text{L}$ . Toutes les mesures ont été réalisées avec un appareil Zetasizer Nano-S 1600 (Malvern Instruments Ltd. Angleterre).

La figure II.18. ci-dessous reproduit les résultats obtenus.



**Fig. II.18.** Distribution de tailles des agrégats en solution aqueuse (5 x CMC).

a) monocaténaires PFM-1C<sub>4</sub>, PFM-1C<sub>6</sub> et PM1-C<sub>8</sub>.

b) bicaténaires PFM-2C<sub>4,4</sub>, PFM-2C<sub>4,6</sub> et PFM-2C<sub>6,6</sub>.

Dans tous ces cas, une distribution bimodale a été observée, attestant la présence de deux types de population d'agrégats.

Une population d'agrégats de petite taille dont le diamètre se trouve dans la fourchette 40 à 150 nm dépendant de la longueur ou du nombre de chaînes fluorocarbonées a été observée. Cet ordre de diamètre dans de nombreux cas dépasse, les dimensions classiques des micelles sphériques et pourrait correspondre à la formation de micelles non sphériques telles que les micelles en forme de disque ou de tige qui ont l'habitude d'exhiber des diamètres de cette dimension dans le DLS.

Une seconde population d'agrégats géants, plus volumineux, de diamètre compris entre 90 et 1200 nm, dépendant toujours de la longueur et du nombre de chaînes hydrophobes a aussi été enregistrée.

Toutes ces observations suggèrent qu'en solution aqueuse, nous avons une organisation spontanée en agrégats de petites et grandes tailles de tous les tensioactifs synthétisés.

Une augmentation générale de la dimension des agrégats est constatée avec l'allongement de la chaîne fluorocarbonée.

Pour la série de tensioactifs monocaténaire PFM-<sub>1</sub>C<sub>x</sub>, une augmentation générale de la taille des agrégats est observée avec l'allongement de la chaîne fluorocarbonée. Dans cet ordre d'idée PFM-<sub>1</sub>C<sub>8</sub> exhibe les diamètres les plus élevés : 100 nm pour les petits agrégats et 920 nm pour gros objets. Ces tensioactifs monocaténaire tendent plutôt à créer de gros objets même si le ratio entre petite / grande taille de population a augmenté avec les surfactants gemini PFM-<sub>2</sub>C<sub>x,z</sub>. Il n'y a pas d'agrégats de diamètre 1 μm pour le composé PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> et un ratio de 1 / 1 et 1 / 2 pour le rapport petits / gros agrégats a été observé pour les gemini PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub> et PFM-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub> respectivement.

Ceci peut s'expliquer par l'encombrement stérique élevé des deux chaînes fluorocarbonées qui induit préférentiellement la formation de plus petits agrégats (environ 100 nm) dans l'eau. Pour mieux corroborer cette étude DLS, nous l'avons complétée en observant les matériaux formés en solution aqueuse à l'aide de la Technique de la Microscopie Electronique par Transmission (TEM)

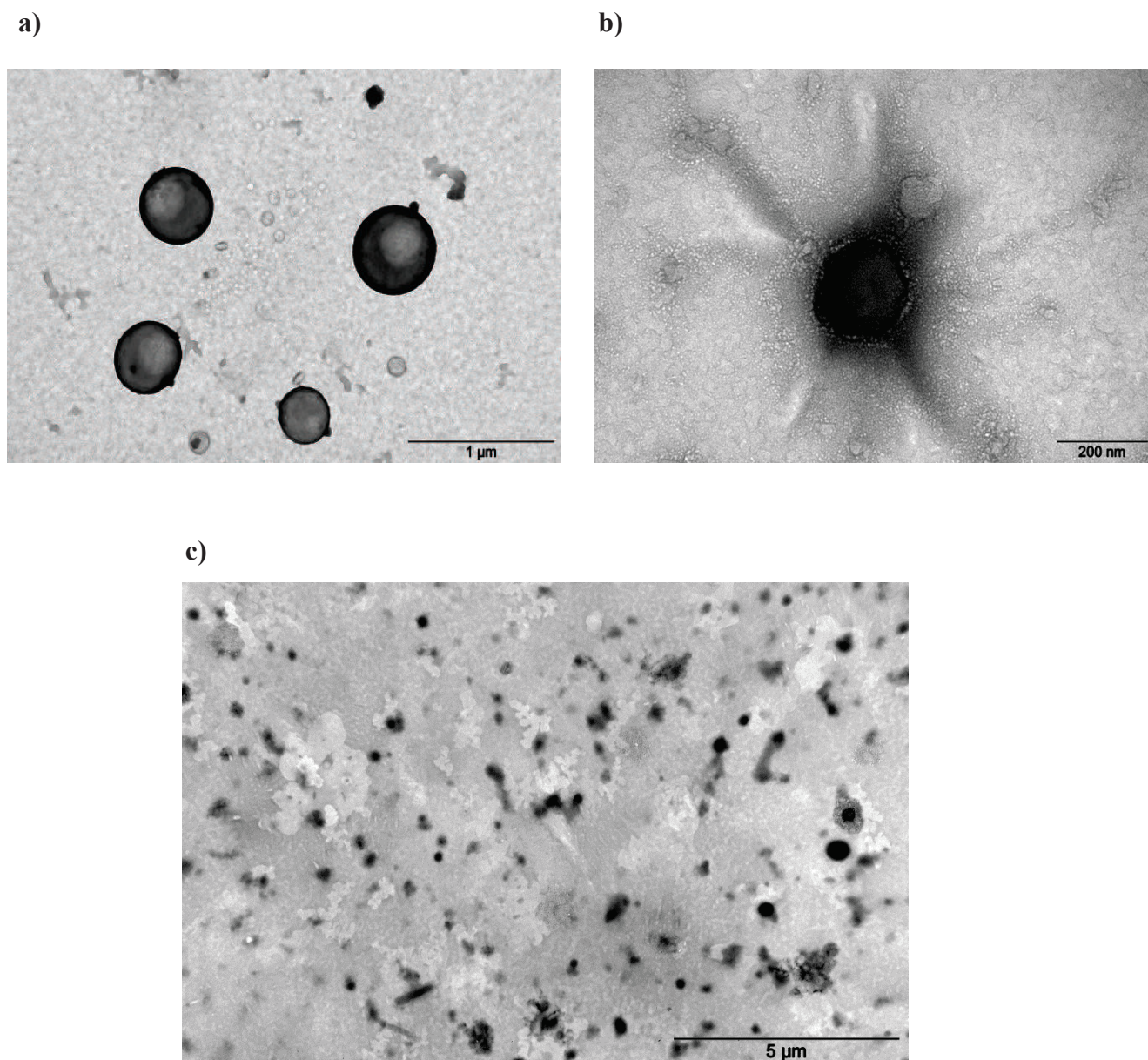
#### ***II.4.3.2. Images TEM***

Toutes les solutions des tensioactifs sont préparées à des concentrations égales à 5 fois la CMC ( $C = 5 \times CMC$ ) et ont été observées au microscope électronique par transmission en vue d'estimer la taille et la forme des agrégats.

Les tensioactifs fluorocarbonés ont généralement tendance à former des agrégats avec très peu de courbatures, et ces objets sont très sensibles à la concentration et à la longueur de la chaîne *F*-alkyle fluorocarbonée [138-139, 83].

Les images TEM obtenus pour les composés PFM-<sub>1</sub>C<sub>4</sub>, PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> et PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub> dans une solution aqueuse contrastée sont reproduites dans la figure II.19. ci-dessous





**Fig. II.19.** Images TEM obtenus avec l'acétate d'uranyle agent contrastant des solutions aqueuses des composés :

- a) PFM-<sub>1</sub>C<sub>4</sub> ( $5 \times$  CMC, échelle 1 μm)
- b) PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> ( $5 \times$  CMC, échelle 200 nm)
- c) PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub> ( $5 \times$  CMC, échelle 5 μm)

Cette technique à haute définition nous permet de visualiser les petits agrégats, tout comme les objets de taille plus grande.

Les tailles de tous ces matériaux visualisées par TEM sont quasi conformes à celles obtenues par la DLS. Pour le composé gemini PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub>, l'encombrement stérique créé par les deux

chaînes fluorocarbonées induit une tendance à la consolidation de petits agrégats dont le diamètre est de l'ordre de 200 nm en solution aqueuse conformément à la figure II.34.b).

Par contre, le tensioactif monocaténaire PFM-<sub>1</sub>C<sub>4</sub> exhibe en solution aqueuse des objets plus volumineux dont le diamètre varie entre 400 et 600 nm.

De la même façon, la figure II.34.c) conformément à la DLS montre que la solution aqueuse du tensioactif bicaténaire mixte PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub> possède une répartition simultanée de petits et gros objets.

Toutes les images des agrégats obtenus avec la microscopie électronique par transmission sont conformes avec les distributions de taille et de volume obtenues dans les expériences « Dynamic Light Scattering »

Après une synthèse rapide en trois étapes d'une nouvelle série de tensioactifs fluorés anioniques, nous avons donc pu évaluer les propriétés aux interfaces liquide/liquide de ces nouveaux matériaux. En effet ces nouveaux composés ont exhibé de très faibles valeurs, aussi bien de la tension de surface que de la concentration micellaire critique. Ces nouveaux composés ont montré une grande capacité dans la réduction de la tension de surface jusqu'à 15,8 mN/m et dans la structuration en agrégats.

La duplication en chaînes fluorocarbonées courtes dans la synthèse de surfactants gemini est un domaine en plein essor, compte tenu de la bioaccumulation avérée des longues chaînes fluorocarbonées ( $\geq$ C8 carbones fluorés), et nous avons pour la première fois montré que les propriétés de surface d'un bicaténaire à courtes chaînes fluorocarbonées (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> non bioaccumulant) peuvent égaler celles d'un monocaténaire à chaîne longue C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, réputé potentiellement bioaccumulant. Ainsi, pratiquement pour des valeurs de CMC assez voisines, (5,18 mmol/ L pour PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> et 4,31 mmol/ L pour PFM-<sub>1</sub>C<sub>8</sub>), la capacité de réduction de la tension de surface pour le même nombre d'atomes de carbone fluorés est plus intéressante avec les deux chaînes courtes C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>. Mieux, encore le composé PFM-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub> a donné une tension de surface très faible, à une concentration micellaire critique très petite.

Tous ces résultats s'inscrivent dans le sens d'une alternative aux longues chaînes fluorocarbonées ( $\geq$ C8 carbones fluorés), et jettent les bases de nouvelles perspectives pour la lutte contre leur bioaccumulation avérée.

Ainsi les tensioactifs géminés dont le design est conçu avec deux chaînes courtes fluorocarbonées C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ou C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> sont aussi performants que les tensioactifs à chaîne longue C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>. Aussi, la duplication en chaînes courtes, ne serait elle pas une alternative au

perfluorooctane sulfonate (réputé potentiellement bioaccumulant), et utilisés dans de nombreuses applications industrielles et domestiques ?

**Références bibliographiques**

- [1] Larpent, C. Tensioactifs. Techniques de l'ingénieur, traits constants physico-chimiques. Doc **1995** K 324-11.
- [2] Sakai, K., Kaji, M., Takamatsu, Y., Tsuchiya, K., Torigoe, K., Tsubone, K., Yoshimura, T., Esumi, K., Sakai, H., Abe, M., Colloids surf., **2009**, 333, 26.
- [3] Rosen, M. « Surfactants and Interfacial Phenomena », 3rd Ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., **2004**.
- [4] Berthot, A., J. Chem. Phys. Soc., **1983**, 5, 80.
- [5] Schwartz, A. M.; Perry, J. W.; Berch, J., « Surface Active Agents and Detergents », vol II, Krieger, R. Pub. Co., New York, **1977**. (Thèse Aix Marseille).
- [6] Fletcher, K. A., Pandey, S., Abstracts of papers 225<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, March **2003**, 23-27, ANYL-156.
- [7] Egan, R. R., J. Japan, **1968**, 45, 481.
- [8] Lattes, A., Ricco, I., **1992**, 44, 173.
- [9] Hjelmeland, L.M., Chrambach, A. Methods Enzymol., **1984**, 104, 305.
- [10] Skrylev, L. D., Soldatkina, L. M., Strel'tsova, E. A., Odess. Gos. Univ., Odessa, Ukraine. i Khimicheskaya Tekhnologiya, **1992**, 35, 102.
- [11] Broze, Guy. Abstracts of Papers, 224th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 18-22, **2002**, PHYS-129.
- [12] Kariyone, Takao., Yushi, **1990**, 43, 76.
- [13] Kobylecka, J., Skiba, E., Chemia Analityczna (Warsaw, Poland), **1993**, 38, 599.
- [14] Masao, I., Michio, Y., Eng. Res. Lab., Hitachi Ltd., Japan. Reito, **1999**, 74, 289.
- [15] Jakobs, B., Breitzke, B., Stolz, M., Verzellino, R., Low foaming surfactant systems for industrial applications. SOFW Journal, **2005**, 131, 63.
- [16] Wang, He, Han, Xiaori, Yu, Chengguang, Wang, Yeqing, Ma, Lingling. Antifoaming study on copolymer starch- PVA coated material. Zhongguo Turang Yu Feiliao, **2006**, 3, 31. CODEN: ZTYFAZ ISSN: 1673-6257. CAN 148: 191151 AN 2007:738435.
- [17] Bigorra, J., Bonastre, N., Pl, R., Schmid, K.H., Stanislawski, D., World Surfactants Congress, 4th, Barcelona, June 3-7, **1996**, 1566. CODEN: 63KCAH CAN125: 199067 AN 1996:567705.
- [18] Austria, R., Semenzato, A., Bettero, A., J Pharm Biomed Anal. **1997**, 15, 785.

- [19] Kim, W., Lee, S.B., Hong, K., Microwave energy effect in emulsion polymerization. Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul, S. Korea. Kongop Hwahak, **2007**, 11, 706. Publisher: Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, CODEN: KOHWE9 ISSN: 1225-0112.
- [20] Wang, H., Tian, C., Yu, J., Liu, F., Abstracts of Papers, 234th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 19-23, **2007**, POLY-174.
- [21] Le S. Pom, **2004**, 958.
- [22] Imahori, S., Kimura, W., Evaluation of dye-dispersing power by a semimicroazo pigment electrophotometric method. Univ. Nagoya, Japan. Yukagaku, **1962**, 11, 470.
- [23] Gagnaire, B., Surfactants. Soc. Chim. Gerland, Lyons, Fr. Double-Liaison, No. 143823-32. **1967**.
- [24] Karsa, D. R., Editor. Proceedings of a Symposium, University of Salford, 19th-20th April, **1989**. [In: Spec. Publ. R. Soc. Chem., 1990, 77], 403 pp. CAN 113:8436 AN 1990:408436.
- [25] Lange, K. Robert., Industrial applications for surfactants. Surfactants, **1999**, 144.
- [26] Kissa, E., Surfactants Sciences Series Vol. 97, Marcel Dekker, New York, **2001**.
- [27] Fletcher, P., Specialist Surfactants - Ed. Robb, D.; Chapman & Hall, **1997**, Chap 5, , 104.
- [28] Eastoe, J., Downer, A., Paul, A., Steytler, D. C., Rumsey, E., Penfold, J., Heenan, R. K., Phys. Chem. Chem. Phys. **2000**, 2, 5235.
- [29] Delpuech, J.J., Hamza, M.A., Serratrice, G., Stébé, M.J. J. Chem. Phys. **1979**, 70, 2680.
- [30] Ravey, J. C., Gherbi, A., Stébé, M. J., Progr. Colloid. Polym. Sci. **1988**, 76, 234.
- [31] Ravey, J. C., Gherbi, A., Stébé, M. J., Progr. Colloid. Polym. Sci. **1989**, 79, 272.
- [32] Ravey, J.C., Stébé, M.J., Colloids and Surfaces A **1994**, 84, 11.
- [33] Binks, B., Fletcher, P., Kotsev, S., Thompson, R., Langmuir, **1997**, 13, 6669.
- [34] Chui, A., Gorby, R., Hancock, J., Hustedt, E., J.Org. Chem. **1984**, 49, 4315.
- [35] Brace, N., O., J. Org. Chem. **1975**, 40, 851.
- [36] Jones, B.N., Ansari, H.R., Jagers, B.G., brevet US 2255119, **1973**.
- [37] Wallingford, V. H., Jones, D.M., Alkylation of malonic esters by alkyl carbonates. **1941**, 64, 578.
- [38] Raynor, R.J., Knowless, T.A., brevet US 5319133, **1995**.

- [39] Matsuo, M., Yamagushi, H., Hayashi, T., Asahi Garusu kenkyu Hokaki, **1973**, 23, 135.
- [40] Hertz, W., Dittmer, K., Cristol, S., J., Alkylation of Substituted Malonic and Cyanoacetic Esters, **1948**, 70, 504.
- [41] Burke, T., R.; Ye, B.; Akamatsu, M.; Kole, H., K.; Yan, X., Roller, P. R., brevet US 5688992, **1997**.
- [42] Marzabadi, M. R., Gruys, J. L., Pensegrau, P. D., Sikorski, J. A., Bioorg Med. Chem. Lett. 2, **1992**, 1435.
- [43] Komives, T., Dutka, F.; Barta, I., Jablonkai, I., Hulesh, A., Bihari, F., Eifert, G., Bohus, P., Tromfos, K., Meszanos, A., Kuronya, I., brevet US 4765825, **1998** et US 4948420, **1990**.
- [44] Ansari, H. R., Fido, P. E., Wagner, H. R., brevet US 4708733, **1987**.
- [45] Smeltz, K. C., Del, W., US Patent 3478116.
- [46] Smeltz, K. C., Del, W., Crest, G, US Patent 3504016.
- [47] Travelsi, H., Szonyi, F., Geribaldi, S., Journal of Fluorine Chemistry, **2001**, 107, 177.
- [48] Lucas, P. Thèse de doctorat, Université de Nice, **1998**.
- [49] Mureau, N., Thèse de doctorat, Université de Nice, **2001**.
- [50] Brace, N. O., US Patent 3172910.
- [51] Fasik, R. W., US Patent 3239557.
- [52] Pearson, R. G., Songstad, J., J. Am. Chem. Soc. **1967**, 89, 1827.
- [53] Brace, N. O., J. Am. Chem. Soc. **1964**, 86, 2428.
- [54] Ugine Kuhlmann, Fr. Patent 1532284.
- [55] Szonyi, F.; Cambon, A., J. Fluorine Chem, **1987**, 36, 195.
- [56] Szonyi, F. ; Cambon, A. , J. Fluorine Chem, **1989**, 42, 59.
- [57] Michael, E. J. In Comprehensive Organic Synthesis; Trost, B. M., Fleming, I., Semmelhack, M. F., Eds., Pergamon Press: Oxford, U.K., **1991**; Vol. 4, pp 1.
- [58] Tsé-Lok Ho, Chem. Rev., **1975**, 75, 1.
- [59] Schonherr, H., Ringsdorf, H., Langmuir **1996**, 12, 3891.
- [60] Hassner, A., Alexanian, V., Tetrahedron Lett. **1978**, 46, 4475.

- [61] Hudlicky, M., Organic fluorine Chemistry, Plenum Press, New York, **1971**.
- [62] Emsley, J. W., Phillips, Progress in NMR Spectroscopy, Oxford, **1971**.
- [63] De Graeve, J., Berthou, F., Prost, M., Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse. Editions Masson, Paris, **1986**.
- [64] Bertania, B., Thèse de doctorat, Université de Nice, **1985**.
- [65] Marty, F., Thèse de doctorat, Université de Nice, **1986**.
- [66] Bommelaer, J., Thèse de doctorat, Université de Nice, **1987**.
- [67] Szonyi, F., Thèse de doctorat d'Etat, Université de Nice, **1990**.
- [68] Travelsi, H., Cambon, A., brevet MC 2338, **1996**.
- [69] Sharfrin, E. G., Zisman, W. A., J. Phys. Chem. **1960**, 64, 519.
- [70] Schmidt, D. L., Coburn, C. E., Dekoven, B. M., Potter, G. E., Meyers, G. F., Fischer, D. A. Nature **1994**, 368, 39. Schmidt, D. L., Dekoven, B. M., Coburn, C. E., Potter, G. E., Meyers, G. F., Fischer, D. A. Langmuir **1996**, 12, 518.
- [71] Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C., Korzeniowski, S. H., Environ. Sci. Technol. **2006**, 40, 32.
- [72] Martin, J. W., Mabury, S. A., Solomon, K. R., Muir, D. C. G., Environ. Toxicol. Chem. **2003**, 22, 196.
- [73] Ohmon, K., Kudo, N., Katayama, K., Kawashima, Y., Toxicology **2003**, 184, 135.
- [74] Pearson, R. G., the alkylation of malonic esters. **1949**, 71, 2212.
- [75] Bloomfield, J. J., J. Org. Chem, **1961**, 26, 4112.
- [76] Casadei, M. A., Carlo Galli, C., Mandolini, L., J. Org. Chem. **1981**, 46, 3127.
- [77] Lucas, P., Jouani, M. A., Travelsi, H., Cambon, A. J. Fluorine Chem, **1998**, 92, 17.
- [78] Dieng, S. Y., Szonyi, S., Jouani, M. A. ; Watzke, H. J., Cambon, A., Colloids and Surfaces A, **1995**, 98, 43.
- [79] Massi, L., Guittard, F., Geribaldi, S., Prog. Colloid Polym. Sci. **2004**, 126, 190.
- [80] Guittard, F., Geribaldi, S. J., Fluorine Chem. **2001**, 107, 363.
- [81] Menger, F.M., Keiper, J.S., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2000**, 39, 1906.

- [82] Zana, R., Xia, J., In Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications; Marcel Dekker: New York, **2003**, Chapter 7, 341.
- [83] Oumar, M., Taffin de Givenchy, E., Dieng, S. Y., Amigoni, S., Guittard, F., Langmuir **2011**, 27, 1668.
- [84] Xie, D. H., Zha, J., Langmuir **2013**, 29, 545.
- [85] Oda, R., Huc, I., Danino, D., Talmon, Y., Langmuir **2000**, 16, 9759.
- [86] Yoshimura, T., Ohno, A., Esumi, K., Langmuir **2006**, 22, 4643.
- [87] Li, Y., Li, P., Dong, C., Wang, J., Wang, Y., Yan, H., Thomas, R. K., Langmuir **2005**, 21, 6703.
- [88] Yoshimura, T., Bong, M., Matsuoka, K., Honda, C., Endo, K., Journal of Colloid and Interface Science **2009**, 339, 230.
- [89] Mohamed, A., Sagisaka, M., Guittard, F., Cummings, S., Paul, A., Rogers, S. E., Heenan, R. K., Dyer, R., Eastoe, J., Langmuir **2011**, 27, 10562.
- [90] Mohamed, A., Sagisaka, M., Hollamby, M., Rogers, S. E., Heenan, R. K., Dyer, R., Eastoe, J., Langmuir **2012**, 28, 6299.
- [91] Shinoda and K. Mashio, J. Phys. Chem., **1960**, 64, 54
- [92] Caillier, L., Taffin de Givenchy, E., Levy, R., Vandenberghe, Y., Geribaldi, S., Guittard, F., J. Colloid Interface Sci. **2009**, 332, 201.
- [93] Rosen, M. J., Surfactants and Interfacial Phenomena, 3rd ed.; Wiley–Interscience: New York, **2005**, 415.
- [94] Matsuoka, K., Yoshimura, T., Bong, M., Honda, C., Endo, K., Langmuir **2007**, 23, 10990.
- [95] Tomokazu, Y., Akiko, O., Kunio, E., Langmuir **2006**, 22, 4643.
- [96] Kissa, E., In Fluorinated Surfactants and Repellents, 2nd ed., Marcel Dekker: New York, **2001**; Chapters 2 and 7.
- [97] Matsuoka, K., Moroi, Y., Curr. Opin. Colloid Interface Sci. **2003**, 8, 227
- [98] Zana, R. J. Colloid Interface Sci. **2002**, 248, 203.
- [99] Oda, R.; Huc, I., Danino, D., Talmon, Y., Langmuir **2000**, 16, 9759.
- [100] Asakawa, T., Okada, T., Hayasaka, T., Kuwamoto, K., Ohta, A., Miyagishi, S. Langmuir **2006**, 22, 6053.



- [101] Moody, C. A., Martin, J. W., Kwan, W. C., Muir, D.C.G, Mabury, S. A., Environ. Sci. Technol. **2002**, 36, 545.
- [102] Wang, T. H., Wang, Y. W., Liao, C. Y., Cai, Y. Q., Jiang, G. B., Environ. Sci. Technol. **2009**, 43 14, 5171.
- [103] Houde, M., Martin, J. W., Letcher, R. J., Solomon, K. R., Muir, D.C.G., A review. Environ. Sci. Technol. **2006**, 40, 3463.
- [104] Conder, J. M., Hoke, R. A., Wolf, W. D., Russell, M. H., Buck, R. C., Environ. Sci. Technol. **2008**, 42, 985.
- [105] Tanford, C., The hydrophobic Effect, Formation of Micelles and Biological Membranes Vol. II, Wiley, New York, (1980).
- [106] Lang, G., Information Chimie, **1979**, 146, 119.
- [107] Davies, D.G., Bury, C. R., J. Chem. Soc., **1930**, 2263
- [108] Szonyi, S., these de 3<sup>ème</sup> cycle, Nice, **1983**.
- [109] Corrin, M. L., Harkins, W. D., J. Am. Chem Soc. **1947**, 69, 679.
- [110] Mukerjee, P., Mysels, K. J., J. Am. Chem Soc. **1955**, 77, 2937.
- [111] Debye, P., Prins, W., J. Colloids Interface Sci. **1958**, 13, 86.
- [112] Devinsky, F., Lacko, I., Imam, T., Acta Fac. Pharm. **1990**, 44, 103.
- [113] Zana, R., Benrraou, M., Rueff, R., Langmuir **1991**, 7, 1072.
- [114] Berthode, A., J., Chim. Phys. **1983**, 80, 5.
- [115] Pallas, N. R., Pethica, B.A., Colloids Surf. **1989**, 36, 369.
- [116] Yoshimura, T., Nyuta, K., Esumi, K. ; Langmuir **2005**, 21, 2682.
- [117] Addison, C.C., J. Chem. Soc. **1949**, 3387.
- [118] Thebault, P., Taffin de Givenchy, E., Starita-Geribaldi, M., Geribaldi, S., J. Fluorine Chem. **2007**, 128, 211.
- [119] Ray, G.B., Chakraborty, I., Ghosh, S., Moulik, S.P., Holgate, C., Glenn, K., Palepu, R.M., Langmuir, **2005**, 21, 10958.
- [120] Alami, E., Beinert, G., Marie, P., Zana, R., Langmuir **1993**, 9, 1465.
- [121] Yoshimura, T., Esumi, K., J., Colloid Interface Sci. **2004**, 276, 231.
- [122] Mahajan, R. K., Sharma, R., J. Colloid Interface Sci. **2011**, 363, 275.

- [123] Verall, R. E., Milioto, S., Zana, R., J. Phys. Chem. **1988**, 92, 3939.
- [124] Zana, R. Langmuir, **1996**, 12, 1208.
- [125] Toullec, J., Couderec, S., J. Chim. Phys, Et Théorique, **1997**, 773.
- [126] SaSukaguchi, T., Tsuji, T., Nakajura, A., Horikoshi, T. Eu., Appl. Microbiol. J. **1979**, 8, 207.
- [127] Alargova, R. G., Kochijashky, I. I., Sierra, M. L., Zana, R., Langmuir **1998**, 14, 54.
- [128] Maekawa, T., Kamata, S., Matsuo, M., The Relationship between Structures and Dynamic Surface Properties of Perfluoroalkyl Containing Polymers. J. Fluorine Chem **1991**, 54, 84.
- [129] Klevens, H. B., J. Phys. Colloid Chem. **1948**, 54, 130.
- [130] Myers, D. Association Colloids: Micelles, Vesicles, and Membrane. In Surface, Interface, and Colloids: Principles and Application, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **1999**, 358.
- [131] Dramé, A., Taffin de Givenchy, E., Dieng, S. Y., Amigoni, S., Oumar, M., Diouf, A., Darmanin, T., Guittard, F., Langmuir **2013**, 29, 14815.
- [132] Zana, R., Levy, H., Colloids Surf., A **1997**, 127, 229.
- [133] Selve, C., Ravey, J. C., Moudjahid, C., El Moumni, E. M., Delpuech, J., Monodisperse Tetrahedron **1991**, 47, 411.
- [134] Eastoe, J., Paul, A., Nave, S., Steytler, D. C., Robinson, B. H., Rumsey, E., Thorpe, M., Heenan, R., K., J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 988.
- [135] Debbabi, K., Guittard, F., Geribaldi, S., Colloid Polym. Sci. **2004**, 126, 79.
- [136] Everett, D. H., Basic principes of Colloid Science, Royal Society of Chemistry, Bristol **1987**.
- [137] Wong, P. Z., Methods in the physics of porous media. Academic Press: London, **1999**, Vol. 35.
- [138] Matsuoka, K., Yonekawa, A., Ishii, M., Honda, C., Endo, K., Moroi, Y., Abe, Y., Tamura, T. Colloid Polym. Sci. **2006**, 285, 323. Langmuir 14821 dx.doi.org/10.1021/la403173v | Langmuir **2013**, 29, 14815.
- [139] Corsolini, S., Kannan, K., Organohalogen Compd. **2004**, 66, 4079.

***Chapitre III. Caractérisation  
de polymères à faible potentiel  
bioaccumulant***

## **Chapitre III**

### **Caractérisation de surface de polymères à faible potentiel bioaccumulant**

Ce travail s'articule autour de l'élaboration de surfaces superhydrophobes et oléophobes. Avant de relater le travail qui a été réalisé dans ce cadre, nous allons ensemble parcourir un tout petit peu, l'état de l'art sur l'élaboration de ces surfaces anti-mouillantes, qui englobent les surfaces naturelles et les surfaces artificielles élaborées par biomimétisme.

#### **III.1. Etat de l'art sur les surfaces anti-mouillantes**

Le contrôle de la mouillabilité de surface, par exemple l'hydrophobie ou l'oléophobie, revêt aujourd'hui plus que jamais un caractère stratégique, compte tenu de la gamme très variée d'applications qui en découle [1]. Plusieurs domaines tels que les membranes à séparation [2] les revêtements de batterie [3], l'adhésion anti-bactérienne [4], les textiles imperméables à l'eau [5], les fenêtres autonettoyantes pour l'industrie de l'automobile et de l'aéronautique [6], le transport d'hydrocarbure [7], les technologies d'impression [8] sont tous conçus à partir de la mouillabilité de surface.

##### **III.1.1. Surfaces superhydrophobes – surfaces superoléophobes**

###### ***III.1.1.1 Surfaces superhydrophobes***

La superhydrophobie est caractérisée par la non adhésion de l'eau sur une surface. Les avantages de posséder des surfaces superhydrophobes sont extrêmement divers et permettent de résister à différents types d'environnements en utilisant des stratégies diverses. Et pourtant cette propriété est reproduite par la nature au sein de plusieurs espèces animales ou végétales.

Certaines feuilles de plantes et certains insectes volants sont hydrophobes voire superhydrophobes. Les propriétés autonettoyantes de ces plantes et insectes volants leur permettent de se retirer toutes sortes de particules et de poussières [9-11].

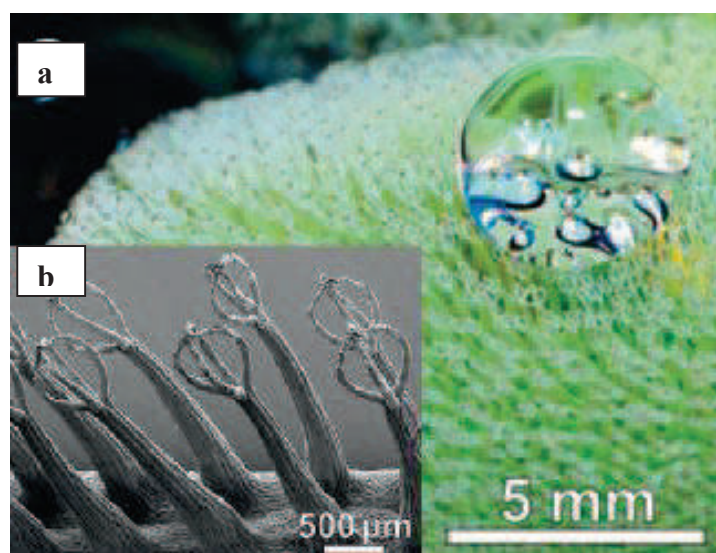
Certains insectes [12, 13] peuvent marcher sur l'eau, sur des surfaces collantes [14] ou grimper sur une surface verticale grâce à de minuscules poils présents à leurs pieds [15]. On peut également citer la couleur structurelle des ailes de certains papillons qui leur permettent

de repousser les prédateurs [16], mais également les propriétés anti-reflet et anti-brouillard des yeux de moustique [17] et les propriétés bactéricides d'ailes de cigale [18].

Les feuilles de lotus ont la propriété de s'auto-nettoyer par temps de pluie : les gouttes d'eau tombant sur les feuilles restent constamment sphériques, ruissèlent sur la surface, entraînant les débris et poussières qu'elles rencontrent.

Ces feuilles ne paraissent jamais mouillées, même en temps de pluie. Ce phénomène appelé effet lotus et est caractéristique des surfaces superhydrophobes.

Une analyse approfondie [19, 20] utilisant le microscope électronique à balayage de compartiments de certaines espèces a permis de comprendre que la superhydrophobie était étroitement liée à l'état de la surface. Plusieurs espèces de composés analysés possèdent des surfaces micro et / ou nanostructurées. La figure III.1. ci-dessous représente une image MEB de la structuration de surface du *Salvinia molesta* [21]. Cette structuration de surface confère à cette plante des propriétés superhydrophobes qui lui permettent de vivre dans l'eau. C'est cette même plante qui avait envahi le bas delta du fleuve Sénégal en 1999, constituant ainsi une grande menace pour la biodiversité de ces zones humides, notamment le Parc National des oiseaux migrateurs de Djoudj à S<sup>T</sup> Louis. Une lutte biologique, préférée à celle chimique a permis de débarrasser cette plante du delta du fleuve en 2002



**Fig. III.1.** Image MEB de la micro structure de surface du *Salvinia molesta* à deux échelles différentes [21]

### III.1.1.2. Surfaces superoléophobes

La superoléophobie est caractérisée par la non adhésion de l'huile sur une surface. Elle permet la répulsion de liquides à faible tension de surface tels que les huiles, ( $\gamma_{LV} \leq 35$  mN / m, y compris les alcanes, l'huile de tournesol, l'huile de moteur, etc.)

Compte tenu de la faible tension de surface des huiles en général, la superoléophobie est plus difficile à obtenir que la superhydrophobie [1].

Des exemples d'animaux et de plantes oléophobes "sous l'eau" [22-27] ont été rapportés dans la littérature. Pendant les marées noires, les oiseaux de mer sont contaminés par le pétrole brut tandis que les poissons et les requins restent propres. L'aptitude de ces espèces à repousser l'huile dans les milieux marins par exemple s'explique par la présence d'écailles ou de rainures orientées dans le sens du courant.

Cependant, lorsqu'il passe du milieu aqueux à l'air, leurs mouillabilités de surface changent alors de la superoléophobie à l'oléophilie tout court.

La figure III.2 montre dans ce sens la structure superoléophobe de la peau de requin dans un milieu marin.

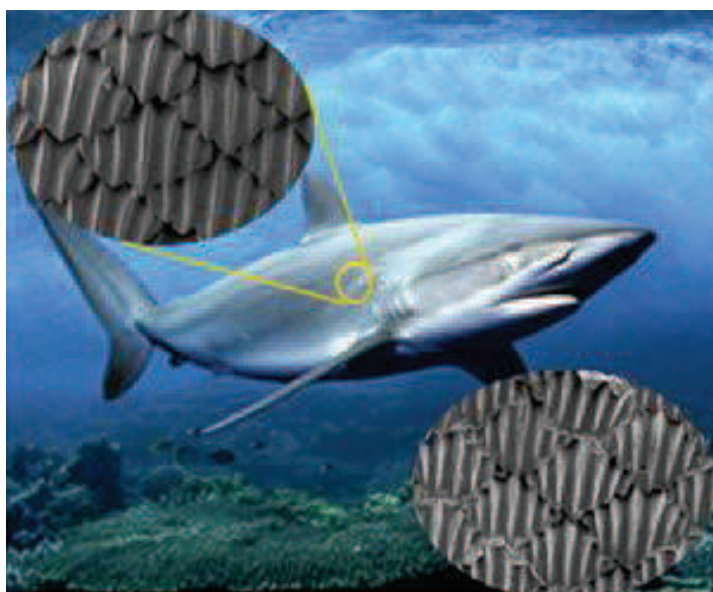


Fig. III.2. Structure superoléophobe de la peau de requin [25].

Un exemple naturel de superoléophobie (dans l'air) a été rapporté très récemment. Il a été montré que les pellicules de colonie de bactéries (*Bacillus subtilis*) sont extrêmement résistantes à des liquides à faible tension superficielle et à la pénétration de gaz, ce qui leur

permet d'avoir des capacités de défense contre les agents antimicrobiens en phase vapeur [26].

Les exemples naturels d'espèces superoléophobes sont très nombreux et variés. Dans tous ces cas, la superoléophobie est liée à la structuration de surface (composition chimique, nature dynamique de la surface, rugosité multi-échelle, ainsi que la topographie spécifique) des espèces considérées.

### ***III.11.3. Surfaces superhydrophiles***

A côté des espèces superhydrophobes et superoléophobes, on trouve aussi des plantes superhydrophiles. La superhydrophilie se caractérise par la propagation complète de l'eau sur une surface. Par exemple la plante *Ruellia devosiana* (Fig. III.3) exhibe une rapide propagation de l'eau sur tout le long de ses feuilles.



**Fig. III.3.** Superhydrophilie de *Ruellia devosiana* [28].

La superhydrophilie de ces feuilles est due à leur structure particulière de surface, qui est la combinaison de cellules coniques, de glandes hydrophiles, de poils multicellulaires et de structures en forme de canaux [1]. La superhydrophilie naturelle est un avantage qui permet à la faune et à la flore de tirer l'eau et les nutriments nécessaires, notamment pendant les périodes sèches [29]. Par exemple, pour capter l'eau, les scarabées et plantes du désert possèdent des régions hydrophobes et hydrophiles qui leur permettent de guider l'eau dans

leur bouche [30], tandis que les araignées utilisent des filaments de formes très particulières [31-32].

Les plantes carnivores capturent leurs proies à l'aide de leur surface anisotrope microstructurée totalement mouillable qui incite les proies à glisser par « aquaplaning » sur un mince film d'eau [33-35].

Le caractère glissant de ces surfaces est due à une combinaison de la chimie de la surface hydrophile et du pointage des cellules de l'épiderme vers le bas pour piéger la proie.

La structure et la chimie de surface constituent donc deux facteurs très importants dans les propriétés de mouillabilité décrites avec tous ces cas naturels.

Par mimétisme, beaucoup de laboratoires, dont le notre ont essayé avec succès de reproduire les conditions de la mouillabilité de surface, dont l'intérêt est devenu grandissant dans l'industrie. Pour cela certaines hypothèses ont été formulées dans le cadre de la compréhension du phénomène.

### III.1.2. Théories de la mouillabilité

Pour bien caractériser la mouillabilité de surface, des mesures précises des angles de contact apparent et dynamique sont nécessaires. L'équation de Young-Dupré [36] donne l'angle de contact apparent stable sur une surface solide, lisse, homogène, rigide, insoluble et non réactive, telle que décrite par Marmur [37-38].

Cet angle de contact dépend des tensions superficielles et décrit l'équilibre entre les phases solide, liquide et vapeur par la relation :

$\cos \theta^Y = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$  avec  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LV}$  respectivement les tensions superficielles des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur ;  $\theta^Y$  est l'angle de contact obtenu en référence à la relation de Young-Dupré (Fig. III.4).

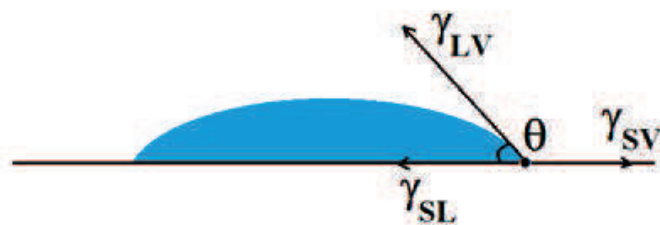


Fig.III.4. Représentation schématique d'une goutte d'eau sur une surface lisse, selon l'équation de Young-Dupré.



Si l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$ , la surface est intrinsèquement hydrophile et si l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ , la surface est dite hydrophobe intrinsèquement.

Les surfaces superhydrophiles sont caractérisées par de très petits angles apparents de contact ( $<5-10^\circ$ ) et une propagation rapide de l'eau.

Les surfaces superhydrophobes sont caractérisées par un angle de contact apparent supérieur  $150^\circ$ . La détermination de l'hystérèse (H) et les angles de glisse ( $\alpha$ ) donne des informations sur l'adhésion entre la gouttelette et la surface. L'angle de glisse est l'angle d'inclinaison à partir duquel la goutte glisse sur la surface. Lorsqu'un volume est ajouté ou supprimé dans une goutte d'eau déposée sur une surface, le point triple se déplace différemment pendant l'avance et le recul de la goutte.

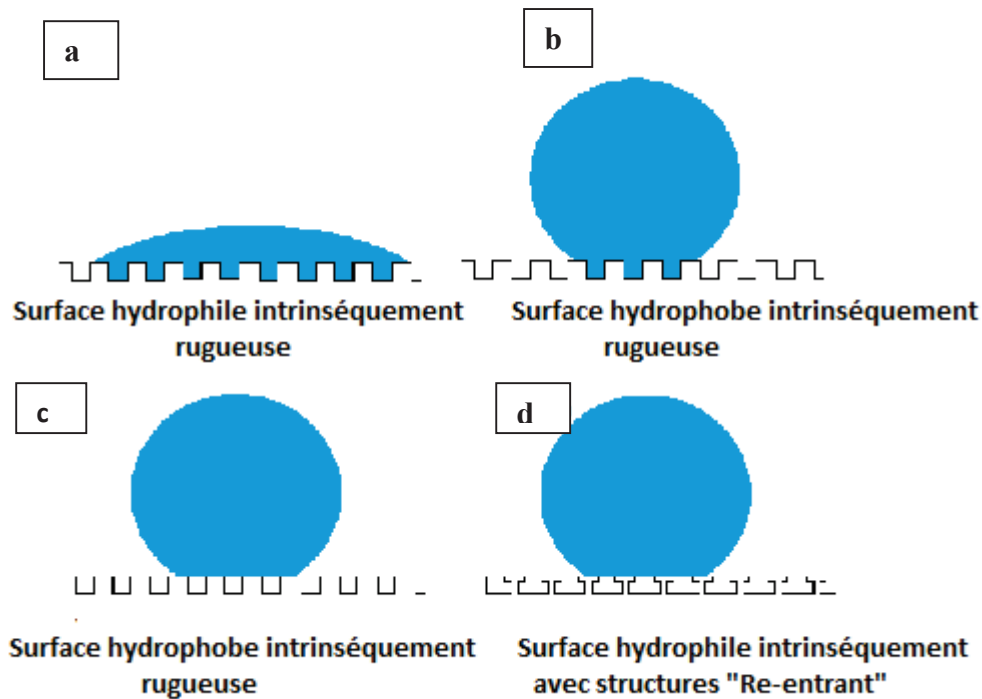
L'hystérèse (H) est la différence entre ces deux angles et donne des informations sur l'adhésion de la surface.

Dans le cas de surfaces superhydrophobes, la méthode la plus courante pour déterminer H, mais aussi l'angle de glisse ou de basculement ( $\alpha$ ) est la méthode de la goutte inclinée [39]. Lorsque l'inclinaison de la surface est supérieure à une certaine valeur ( $\alpha$ ), une gouttelette qui y est déposée peut alors rouler sur elle.

En raison de l'effet de la gravité, l'inclinaison de la surface induit une déformation de la goutte. Les angles de contact à l'avancement et au recul sont pris tout juste avant que la goutte ne roule sur la surface.

L'angle de contact apparent de surfaces lisses ne dépasse habituellement pas  $125$  à  $130^\circ$  quelle que soit la composition chimique de la surface.

Deux modèles, dérivés des équations de Dupré et basés sur les théories de Wenzel et de Cassie Baxter (Fig. III.5.) permettent de prédire l'angle de contact d'une surface rugueuse [40-42]. Elles décrivent la possibilité d'augmenter ou de réduire le caractère hydrophobe de la surface par création de rugosités de surface ou de porosités. Dans ces modèles, une augmentation de rugosité rend superhydrophobe une surface hydrophobe et superhydrophile une surface hydrophile.



**Fig. III.5.** Représentation schématique d'une goutte sur une surface rugueuse [40-42].  
**(a)** Etat Wenzel/Cassie-Baxter; **(b)** Etat Wenzel ; **(c)** Etat Cassie-Baxter ; **(d)** Etat Cassie-Baxter

Dans le modèle de Wenzel, la goutte d'eau épouse pleinement la rugosité de surface (Fig. III.5.a, b) [40]. Un facteur de rugosité notée  $r$  est alors pris en compte selon l'équation :

$$\cos\theta^W = r \cos\theta^Y$$

Le facteur de rugosité  $r$  est le rapport de la surface réelle à la surface théoriquement lisse.

$\theta^Y$  est l'angle correspondant à la surface lisse et donnée par l'équation de Young-Dupré.

$\theta^W$  est l'angle de contact de Wenzel.

Selon la théorie de Wenzel, l'angle de contact et son hystérèse croît avec le paramètre de rugosité. Par conséquent, lorsque la surface est intrinsèquement hydrophobe ( $\theta^Y_{\text{eau}} > 90^\circ$ ), la rugosité de surface augmente l'hydrophobie de la surface et inversement la rugosité de surface diminue le caractère hydrophobe de surfaces intrinsèquement hydrophiles exprimés par ( $\theta^Y_{\text{eau}} < 90^\circ$ ). L'équation de Wenzel peut prédire à la fois la possibilité d'atteindre des propriétés superhydrophobes et superhydrophiles. Dans le cas de surfaces superhydrophobes, l'hystérèse et les angles de glisse sont, toutefois importants parce que la rugosité de surface augmente l'interface solide-liquide. Ces surfaces sont souvent dites "collantes".

Dans le second modèle, théorisé par Cassie-Baxter [41-42], la goutte d'eau ne pénètre pas à l'intérieur des rugosités et se pose sur les sommets des aspérités, mais également sur des poches d'air emprisonnées (Fig.III.5.c, d). La goutte d'eau semble suspendue sur la surface. Ceci se traduit par l'équation de Cassie-Baxter qui s'écrit :

$$\cos \theta^C = f \cos \theta^Y - (1-f)$$

$f$  est la fraction de surface correspondante à l'ensemble des aspérités en contact avec la goutte,  $(1-f)$  étant la surface de la goutte reposant sur l'air et  $\theta^C$  est l'angle de contact de Cassie-Baxter.

L'hydrophobie augmente avec la fraction d'air, mais l'hystérèse et l'angle de glisse diminuent en raison de la présence de l'interface liquide-air. (Glisse plus facile avec la couche d'air). De telles surfaces sont dites surfaces "auto-nettoyantes". Du fait de l'augmentation de la fraction d'air, le changement de l'état de Wenzel vers un état de Cassie-Baxter induit une diminution de l'hystérèse. Dans la littérature, il est admis qu'une goutte d'eau est dans un état Cassie-Baxter si l'angle de glisse est en dessous de  $10^\circ$ , même si un état constitué de Wenzel et Cassie peut exister [43]. Si la goutte d'eau remplit les porosités, ceci permet d'atteindre des propriétés superhydrophiles [44]. Par conséquent, le remplissage des porosités diminue l'angle de contact.

Cependant lorsqu'une gouttelette est dans l'état Cassie-Baxter, la gouttelette peut changer vers l'état Wenzel en appliquant une pression externe [45, 46]. Lorsque l'état de Cassie-Baxter est très stable, la surface est dite «robuste».

Par exemple, il a été démontré que la présence à la fois de micro-et nano-structurations, également nommées rugosités multi-échelles, permettent souvent d'augmenter la robustesse des surfaces superhydrophobes. Pour être complet, il est nécessaire de prédire la possibilité d'atteindre des surfaces superhydrophobes à partir de matériaux hydrophiles ( $\theta_{\text{eau}}^Y < 90^\circ$ ) et par conséquent des surfaces superoléophobes à partir de matériaux oléophiles ( $\theta_{\text{huile}}^Y < 90^\circ$ ).

Beaucoup de recherches théoriques et expérimentales ont été consacrées à ce domaine et en particulier par l'utilisation ou la modification de l'équation Cassie-Baxter [37-38].

Le choix entre les deux théories dépend particulièrement de la topographie de surface. Il est admis que la surface est dans l'état de Wenzel, si l'angle de glisse est supérieur à  $20^\circ$ , alors qu'elle est dans l'état de Cassie-Baxter, si l'angle de glisse est inférieur à  $10^\circ$ .

Deux paramètres sont donc très importants pour contrôler la mouillabilité de surface: les propriétés intrinsèques hydrophobes ou oléophobes des matériaux et la géométrie de la rugosité. Les sections suivantes seront consacrées au contrôle de la mouillabilité de surface de polymères conducteurs par le contrôle de ces paramètres.

### **III.1.3. Mouillabilités des polymères conducteurs**

#### ***III.1.3.1. Structure et propriétés***

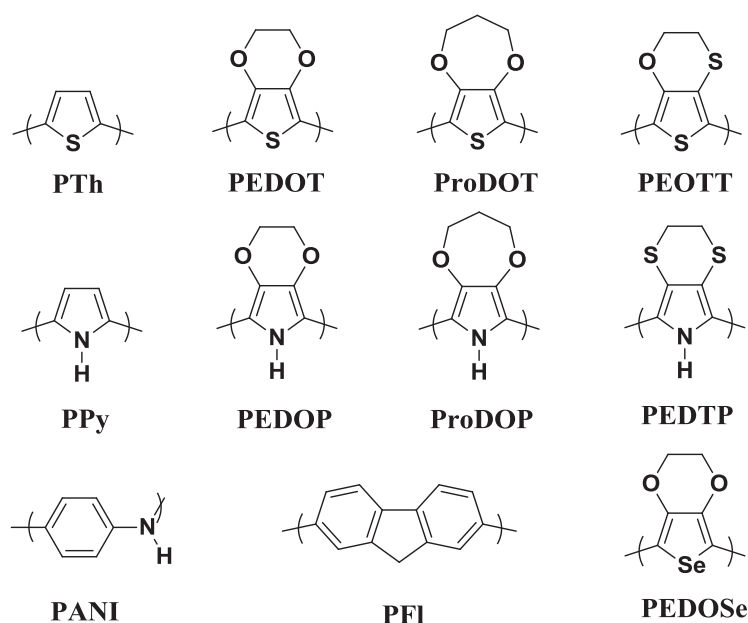
Depuis la découverte de la conductivité dans le polyacétylène dopé avec des halogènes par Hideki Shirakawa, Alan McDiarmid et Alan Heeger, prix Nobel de Chimie en 2000 [47-49], l'audience des matériaux organiques conducteurs a été considérable. Ces matériaux sont aujourd'hui utilisés pour d'innombrables applications allant des revêtements antistatiques aux diodes électroluminescentes [50, 51].

Les polymères conducteurs sont des matériaux organiques de tout premier plan du fait de leurs différents états de dopage, de leurs propriétés électriques et optiques ainsi que leur facilité à être fonctionnalisés.

Ces macromolécules alternant des liaisons carbones simples et doubles (système  $\pi$  conjugué). Cette conjugaison facilite le déplacement des électrons  $\pi$  le long de la macromolécule en formant différentes formes limites et permet le transport de charges.

Afin d'accroître la conductivité du système, il est nécessaire, de doper ces matériaux par perte (oxydation) ou par gain (réduction) d'électrons. Cette opération va créer, le long de la chaîne macromoléculaire, des trous (charges positives) ou des électrons (charges négatives). Les anions ou cations, appelés encore dopants, présents dans le milieu vont assurer l'électroneutralité du système. La nature et la quantité de ces dopants peuvent influencer de manière significative les propriétés optiques et électroniques de ces matériaux. D'un point de vue chimique, les polymères conducteurs peuvent être classés par famille : polyacétylène, polyparaphénylène, polypyrrole, polythiophène, polyaniline...

Des exemples de polymères conducteurs sont donnés (Figure III.6) ci-dessous :



**Fig. III.6.** Exemples de polymères conducteurs : poly thiophène (PTh), poly(3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT), poly(3,4-propylènedioxythiophène) (PProDOT), poly(3,4-éthylène oxythiathiophène) (PEOTT), polypyrrole (PPy), poly(3,4-éthylènedioxypyrrole) (PEDOP), poly(3,4-propylènedioxypyrrole)(PProDOP), poly(3,4-éthylènedithiopyrrole) (PEDTP), polyaniline (PANI), polyfluorène (PFI) and poly(3,4-éthylènedioxysélénophène) (PEDOSe).

Depuis la découverte des polymères conducteurs, différentes stratégies ont été utilisées pour pouvoir contrôler les effets entre structures et propriétés. Quelques techniques sont entre autres la polymérisation par oxydation chimique et l'électropolymérisation. Dans la section suivante, seront illustrés des exemples d'utilisation de polymères conducteurs pour atteindre des surfaces de mouillabilité variée.

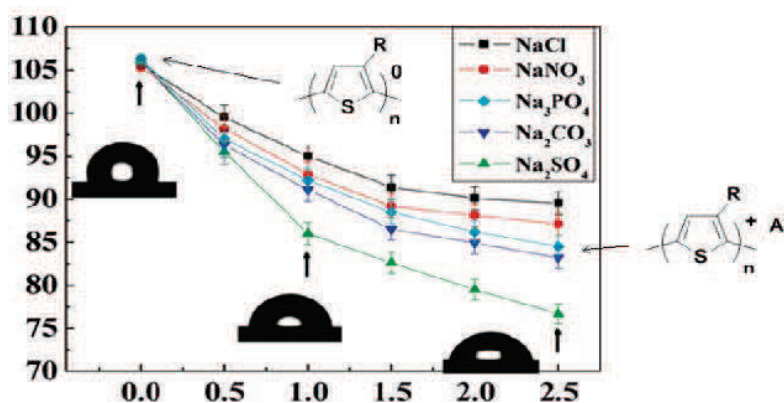
### III.1.3.2. Polymérisation par oxydation chimique

Les polymères conducteurs peuvent être formés en solution en utilisant des agents oxydants appropriés ( $\text{FeCl}_3$ , le persulfate d'ammonium, par exemple). La réaction correspondante est appelé polymérisation par oxydation chimique.

### III.1.3.2.1. Formation de polymères solubles

Lorsque le polymère synthétisé est soluble dans le solvant utilisé, son dépôt sur des surfaces en revêtement par immersion, ou par pulvérisation conduit souvent à des surfaces lisses.

Le polymère peut également être déposé sur des surfaces rugueuses pour produire des surfaces structurées. Le poly(3-hexylthiophène) a été déposé par centrifugation pour former une surface lisse [52]. Le polymère a pu réversiblement évoluer de l'état hydrophobe à l'état hydrophile par application d'une faible tension, changeant d'un état « dédopé » (réduit) à un état « dopé » (oxydé) (Fig. III.7). Différents anions ont été introduits pendant le processus, et l'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  a montré le plus grand effet :  $\theta_{\text{eau}} \approx 105,9^\circ$  pour l'état « dédopé » et  $\theta_{\text{eau}} \approx 76,7^\circ$  pour l'état « dopé ».



**Fig. III.7** : Angles de contact en degré des films lisses de poly (3-hexylthiophène) à différents potentiels d'oxydation en (V), utilisant différents électrolytes [52].

Le dépôt de ce polymère sur un substrat rugueux a largement augmenté l'effet de l'anion de dopant :  $\theta_{\text{eau}} \approx 147,4^\circ$  pour l'état réduit et  $\theta_{\text{eau}} \approx 62,2^\circ$  pour l'état oxydé.

### III.1.3.2.2. Formation de micro/nanostructures en solution par auto-assemblage

Si le polymère synthétisé n'est pas soluble dans le solvant utilisé, mais est stabilisé en solution, des polymères micro-et / ou nanostructurés différents peuvent être produits en solution, suivant les conditions et le monomère utilisé.

En raison de la présence de liaisons hydrogène, la polyaniline est connue pour former des nanostructures en solution, en particulier des nanofibres. Dans le cas de la polyaniline, un acide est nécessaire pour induire la polymérisation. L'auto-assemblage de ces structures en 1D

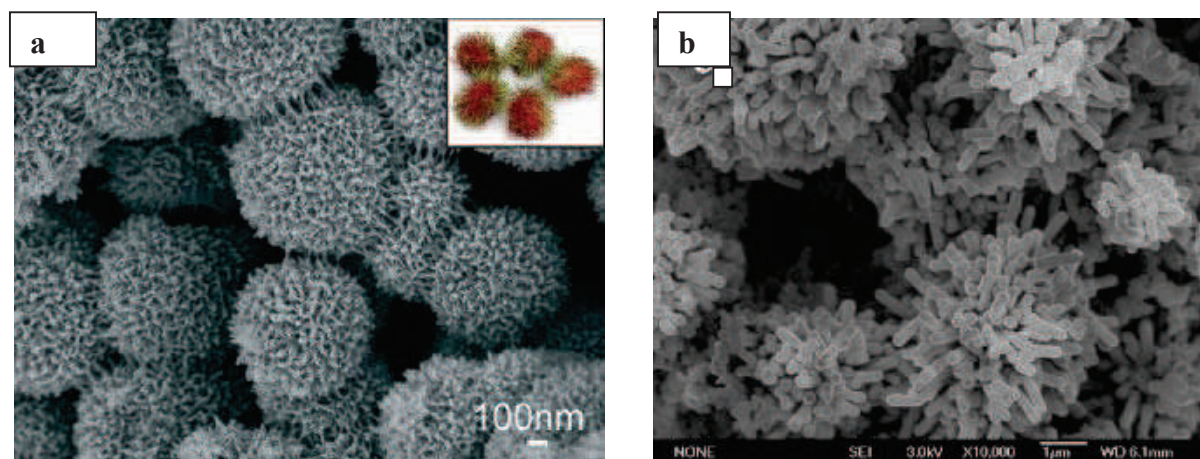
peut conduire à des microstructures en 3D, qui peuvent être déposés sur des substrats par la suite par immersion, par centrifugation ou par pulvérisation, par exemple [53-55].

Afin de contrôler la géométrie de la rugosité et la mouillabilité des structures de polyaniline, le dodécylsulfate de sodium (SDS) a été utilisé comme agent dopant [56].

Ce même groupe a montré qu'un contrôle précis de la concentration de SDS peut conduire à la formation d'une rugosité multi-échelles (nanostructures en microbrindilles) apte à repousser l'eau avec  $\theta_{\text{eau}} = 138,9^\circ$ . Une légère diminution ou augmentation de la concentration de SDS a conduit à des surfaces superhydrophiles. En utilisant ce même procédé, la forme des structures 3D et également le caractère hydrophobe de la surface ont pu également être régulés par l'utilisation de sels perfluorés comme agents dopants. En outre, les agents dopants peuvent être éliminés par réduction électrochimique, changeant alors la mouillabilité de surface de la superhydrophobie à la superhydrophilie.

Des sphères creuses nanostructurées ont été fabriquées par émulsification d'une solution contenant de l'aniline,  $\text{FeCl}_3$  et l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOSA) (Fig. III.8 a) [53]. Leurs coquilles (diamètre,  $\varnothing \approx 600$  à  $940$  nm) ont été recouvertes d'épines de  $20$  nm ( $\varnothing \approx 20$  nm et la longueur  $\approx 120$  nm). Ces micro-et nanostructures ont pu repousser les gouttelettes d'eau et ont montré des propriétés superhydrophobes ( $\theta_{\text{eau}} = 164,5^\circ$ ).

Des microstructures en 3D, ont été obtenues avec le persulfate d'ammonium et l'acide perfluorosebacique (PFSEA;  $\text{HOOC}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$ ) (Fig. III.8.b) [57].



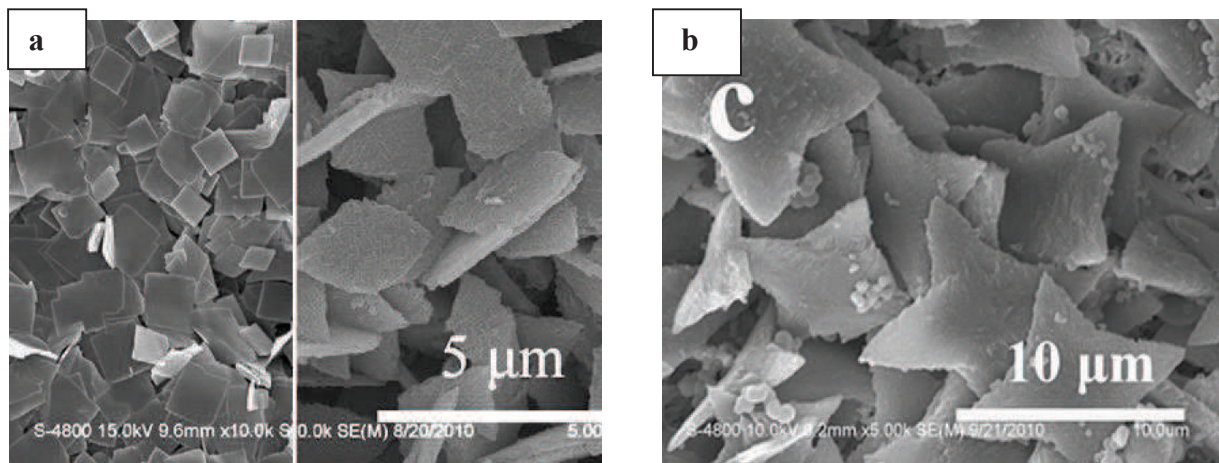
**Fig. III.8. a)** Des sphères Rambutan creuses analogues obtenues par émulsification d'une solution contenant de l'aniline, de l'acide perfluorooctane sulfonique et du  $\text{FeCl}_3$ .

**b)** Des structures «pissenlit» de polyaniline, obtenues en présence d'acide perfluorooctane sulfonique et d'acide perfluorosebacique comme agent dopant.

D'autres groupes de chercheurs ont rapporté la formation de polyaniline micro / nano-structurées en forme d'hérissans au moyen d'un mélange d'éthanol et d'eau comme solvant et le persulfate d'ammonium comme agent oxydant [58, 59].

Des plaques carrées en diamant de polyaniline ont été produites par polymérisation de l'aniline en présence d'heptafluorobutyrate de sodium et le persulfate d'ammonium (Fig. III.9 a) [60]. Les auteurs ont montré que lorsque le temps de réaction a augmenté de 30 min, les plaques planes carrées se sont formées (longueur  $\approx 2.1 \mu\text{m}$ ). Puis, après 1 heure, des structures en forme de feuilles à surface plane (longueur  $\approx 2,5 \mu\text{m}$ , largeur  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ ) ont été observées. Après, des nanofibres entrelacées ont commencé à apparaître sur la surface de la feuille et la structure initialement lisse est devenue nanostructurée. Les surfaces structurées avec des rugosités multi-échelle ont montré des propriétés superhydrophobes ( $\theta_{\text{eau}} \approx 151^\circ$ )

Le même groupe a également synthétisé des plaques en diamant, mais également des plaques en étoiles de polyaniline en utilisant le triflate de lithium et le persulfate d'ammonium. La forme obtenue dépend du ratio en triflate de lithium / aniline (Fig. III.9 b) [61].



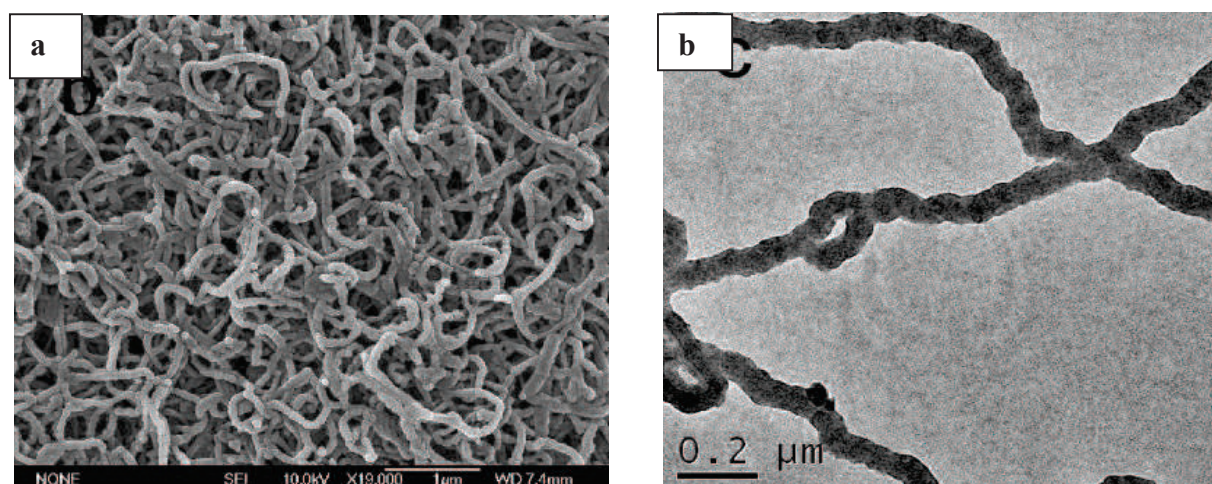
**Fig. III.9 a)** Plaques carrées lisses, nano structurées de diamant en polyaniline obtenus en présence d'heptafluorobutyrate de sodium et d'ammonium persulfate ;  
**b)** Structures étoilées en polyaniline obtenus en présence de triflate de lithium et le persulfate d'ammonium.

#### III.1.3.2.3. Formation de micro/nanostructures par utilisation de surfactants

Lorsque la nature du polymère n'est pas suffisante pour induire la formation de nanostructures, des tensioactifs peuvent être utilisés pour induire la formation de ces structures [62].



Des nano-fils de polypyrrole superhydrophiles ( $\varnothing = 60$  à  $90$  nm) ont été élaborés par polymérisation par la stratégie de l'oxydation chimique en présence de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HTAB) et divers diacides organiques (acide oxalique, acide tartrique ou acide glutarique) et triacide (acide citrique). La présence de composés organiques a permis d'améliorer les interconnexions des nanofils de polypyrrole [62] (Fig. III.10.a, b). Les auteurs ont montré que les diacides organiques ou triacides conduiraient les micelles du HTAB et du pyrrole à s'agréger ensemble, augmentant ainsi le nombre d'interconnexions.



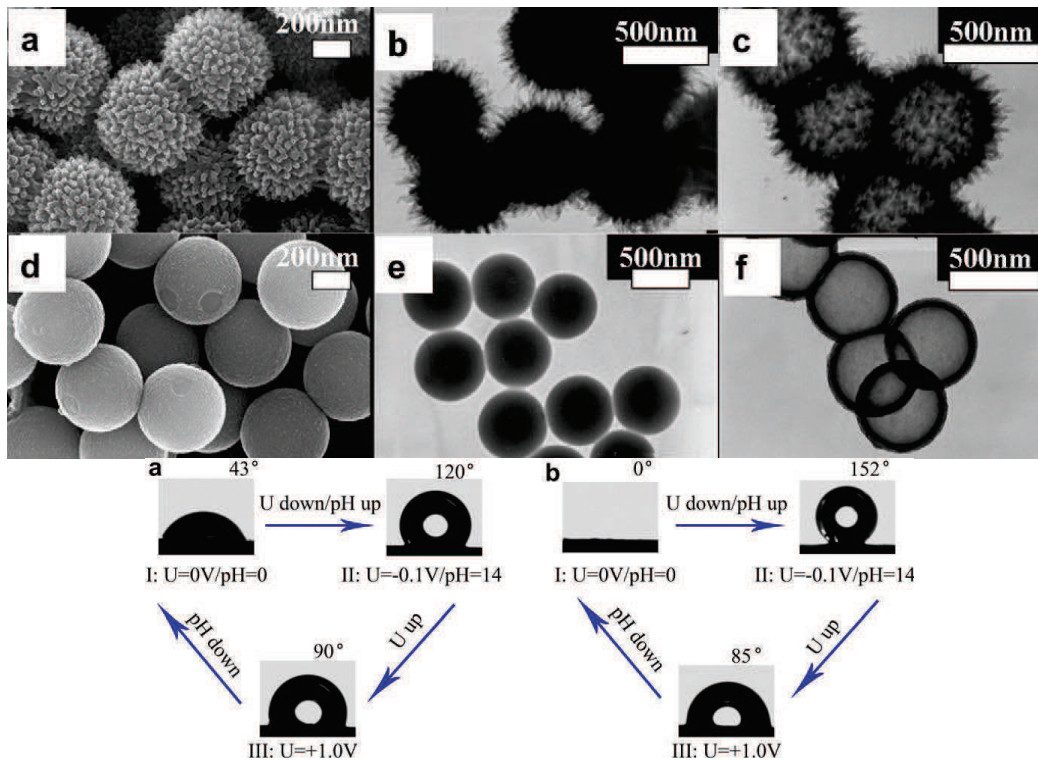
**Fig. III.10.** (a) et (b) Nano-fils de polypyrrole obtenus en présence de bromure d'hexadécyltriméthylammonium et d'un diacide organique à deux échelles différentes

#### III.1.3.2.4. Croissance à la surface de micro/nanoparticules

Suivant les conditions expérimentales, les structures polymères peuvent croître sur des micro ou nanoparticules, si des interactions préférentielles, telles que les interactions électrostatiques, sont créées entre le polymère conducteur et les particules.

Pour former des micro-et nanostructures, des microsphères de polystyrène ont été utilisées en tant que « graines » (modèle dur) pour la croissance des nanofibres de polyaniline (Fig. III.11.) [63]. La géométrie de rugosité peut être affectée par la présence d'un surfactant [64].

L'utilisation de ces microsphères composites a permis d'obtenir des surfaces superhydrophobes avec une mouillabilité de surface à sensibilité double [65]. Ainsi, des surfaces de mouillabilité réversible de la superhydrophobie à la superhydrophilie ont été élaborées en changeant soit le potentiel électrique ou le pH.



**Fig.III.11. (a-f)** Images MEB et TEM de microsphères composites (polystyrène / polyaniline) et de microsphères creuses de polyaniline  
**(g-h)** Exemples de modification de mouillabilité réversible en fonction du pH et de la tension appliquée

Un autre intérêt d'utiliser des microsphères de polystyrène est la possibilité de l'enlever par dissolution dans le THF, après polymérisation de l'aniline pour former des sphères creuses nanostructurées. Dans cette stratégie, les microsphères de polystyrène ont été utilisées comme matrice sacrificielle.

Des particules sphériques de poly (styrène sulfonate)-poly (acrylate de butyle), ont également été utilisées comme matrice pour la croissance préférentielle de PEDOT en présence de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et de persulfate de potassium [66].

La silice modifiée par un apport de fluor a été introduite par mélange et par revêtement afin d'augmenter la rugosité de surface et l'hydrophobie. Les surfaces rugueuses obtenues ont affiché des propriétés hydrophobes avec  $\theta_{\text{eau}}$  jusqu'à 90 °.

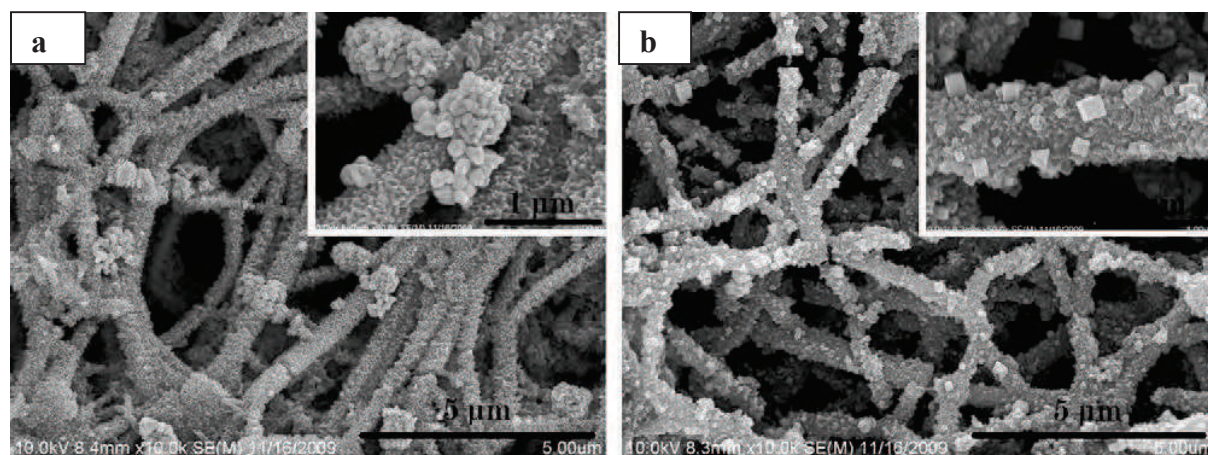
#### III.1.3.2.5. Croissance à la surface de divers substrats

Selon les conditions expérimentales, les structures de polymères conducteurs peuvent croître sur de nombreux substrats si des interactions positives sont créées entre le polymère et le substrat. Ces interactions peuvent être électrostatique (van der Waals, liaisons hydrogène ...) ou des liaisons covalentes peuvent être créées entre le polymère et le substrat. Ces deux approches différentes seront discutées ci-dessous.

Des nanofibres de polyaniline alignées ont pu être développées sur un large éventail de substrats conducteurs et non-conducteurs, tels que le polyméthylméthacrylate, polystyrène, polydiméthylsiloxane, polytétrafluoroéthylène, papier filtre, en verre [67]. Le diamètre des nanofibres a pu être contrôlé dans la plage de 10 à 40 nm et leur longueur moyenne dans la plage de 70 à 360 nm. Le paramètre principal s'est révélée être la concentration de l'aniline ou de l'oxydant, qui doit être très faible. En effet, il a été démontré qu'il existe deux réactions compétitives: une en solution et une autre sur le substrat. Bien que l'aniline concentré (ou l'oxydant) induit la formation de la polyaniline dans la solution et sur le substrat, l'aniline très dilué (ou l'oxydant) permet d'abord la « nucléation » sur le substrat. Après exposition au plasma de CHF<sub>3</sub> et CF<sub>4</sub>, la surface est devenue superhydrophobe ( $\theta_{\text{eau}} = 175^\circ$ ).

En effet, l'alignement vertical des nanofibres sur les surfaces permet d'atteindre des propriétés hydrophobes exceptionnelles avec uniquement des nanostructures en favorisant l'état Cassie-Baxter (interface air-liquide haute et interface solide-liquide basse).

Le groupe de Lu a également montré la croissance préférentielle des fibres de polyaniline à la surface d'un film de polytétrafluoroéthylène (PTFE) contenant des structures fibreuses lacunaires, en raison de la concentration d'aniline supérieure sur toute la surface, par simple immersion dans une solution d'aniline suivie d'une immersion dans une solution acide peroxydisulfate d'ammonium [68]. Cette modification conduit à la formation de nanostructures de polyaniline à la surface des fibres de PTFE. La géométrie de la rugosité a changé avec la concentration de peroxydisulfate d'ammonium. Lorsque le ratio molaire peroxydisulfate d'ammonium / aniline devient élevé, les nanoparticules de polyaniline s'accumulent alors plus étroitement conduisant ainsi à un film composite superhydrophile ( $\theta_{\text{eau}} \approx 0^\circ$ ). Ces surfaces ont pu être recouvertes par des particules d'or et d'argent par immersion successive dans une solution de HAuCl<sub>4</sub>/PVP ou AgNO<sub>3</sub>/PVP (Fig.III.13) [68].

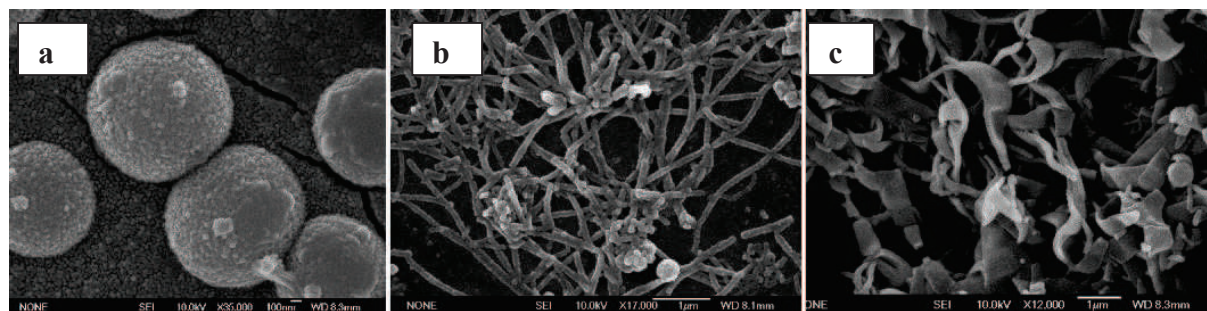


**Fig. III.12.** Lacunes de PTFE revêtues de polyaniline avec :

- (a) des particules d'or
- (b) des particules d'argent.

Le groupe de Jiang a montré la possibilité d'induire la polymérisation de l'aniline à la surface des différents tissus [69]. Ils ont produit des textiles superhydrophobes par immersion de polyester ou tissu de coton dans une émulsion d'aniline et d'un acide fluoré (l'acide perfluorosébacique ou l'acide trifluoroacétique) suivie de l'addition de l'agent oxydant. Ici, la combinaison de la micro-texturation du textile avec les nanoparticules de polyaniline est responsable des propriétés hydrophobes exceptionnelles. L'exposition à l'ammoniac gazeux induit le « dédopage » de la polyaniline et le changement de la surface superhydrophobe en surface superhydrophile.

Enfin, des dendrites de polyaniline, des particules sphériques, des nanorubans et nanofils ont été induites sur le substrat de polypropylène après sa modification par le poly(acide acrylique) Fig.III.13 [70-71]. La présence de poly(acide acrylique) augmente fortement les interactions entre le polymère et le substrat. Par addition du poly(acide acrylique) dans la solution contenant de l'aniline, des nanofils superhydrophiles et des dendrites micro/nanostructurées naissent sur la surface, tandis qu'une structuration sous forme de nanofils et nanorubans superhydrophobes ont été obtenues avec la polyamine ( $\theta_{\text{eau}} = 145^\circ$ ,  $\theta_{\text{eau}} = 151^\circ$  respectivement) en remplaçant le poly(acide acrylique) par l'acide acrylique. Dans ce dernier cas, la géométrie de la rugosité dépendait fortement de la conformation du poly(acide acrylique) et du ratio acide acrylique/aniline.



**Fig. III.13.** Particules de polyaniline de différentes structures induites sur le substrat de polypropylène après modification avec du poly(acide acrylique)

(a) des particules sphériques

(b) des particules en nanofils

(c) des particules en nanorubans

### III.1.3.3. Polymérisation électrochimique

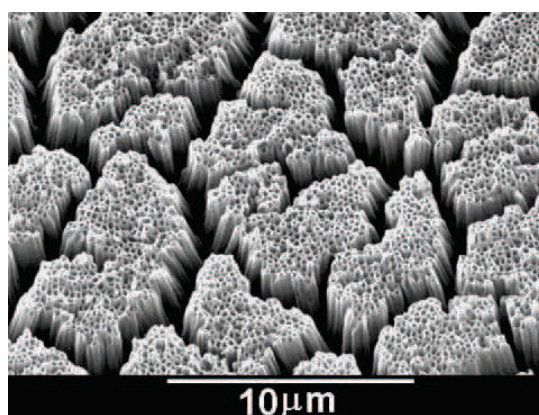
Les polymères conducteurs peuvent également être formés et déposés par électrodéposition sur des substrats conducteurs en utilisant une cellule électrochimique. Les substrats conducteurs ne doivent pas être facilement oxydables comme l'or, le platine, l'acier inoxydable, le titane, le carbone vitreux. Dans ce procédé, un monomère est oxydé pour former le polymère correspondant, qui est directement déposé sur l'électrode de travail si son insolubilité est suffisante. Suivant les conditions électrochimiques, tels que la nature du solvant et du sel, la concentration du monomère, le potentiel d'oxydation ou la méthode électrochimique, différents films de morphologies de surface peuvent être obtenus. La rugosité de surface peut être également contrôlée par le temps de dépôt ou la charge / courant de dépôt.

#### III.1.3.3.1. Utilisation d'ions dopants hydrophobes

Les polymères conducteurs peuvent exister dans un état dopé (oxydé) ou dédopé (réduit), ils peuvent alors intégrer dans leurs structures, à l'état dopé, jusqu'à environ 30-40% de charges et de contre-ions pour neutraliser ces charges.

Des microtubules alignées de polythiophène ont été obtenues par dépôt potentiostatique (à potentiel constant) dans le trifluorure de bore-éthérate de diéthyle (Fig. III.14).

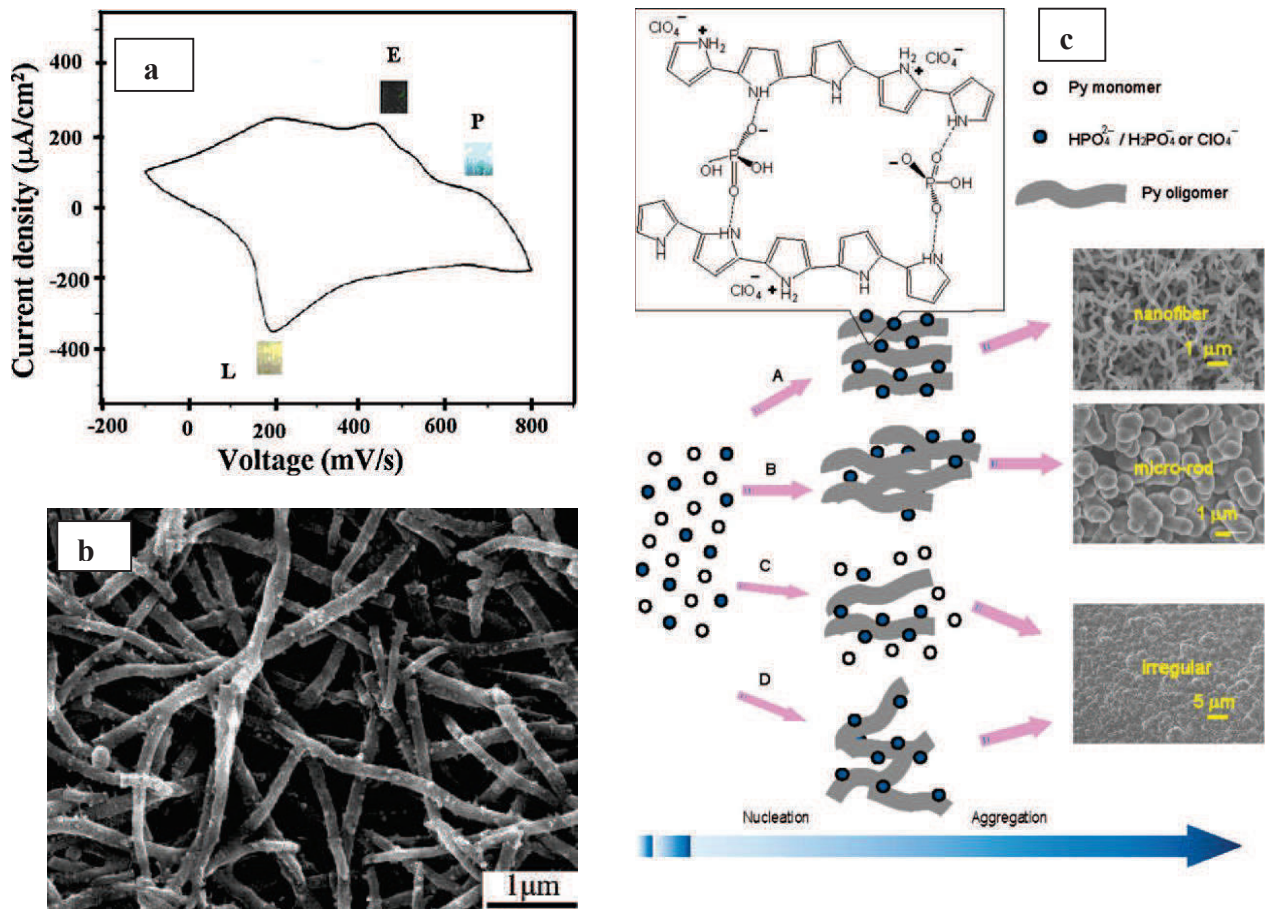
La longueur des microtubules était d'environ 5  $\mu\text{m}$ , leur diamètre d'environ 200 nm et leur densité d'environ 1010 tubes par  $\text{cm}^2$ . La présence des microtubules a entraîné une augmentation de  $\theta_{\text{eau}}$  jusqu'à 116 ° (Fig. III.14.) [72].



**Fig. III.14.** Nanotubes de polythiophène obtenus par électrodéposition dans le trifluorure de bore-éthérate de diéthyle.

Des nanofibres de polyaniline ont été électrodéposés en présence de  $H_2SO_4$  à potentiel constant (Fig.III.15.a et b) [73] avec trois formes de polyaniline. Lorsque le temps réel de polymérisation est court ( $<400$  s), la croissance est alors essentiellement bidimensionnelle, et conduit à des nanofibres lisses. Après, des nanostructures sont apparues à la surface des fibres donnant ainsi des propriétés superhydrophiles ( $\theta_{eau} < 5^\circ$ ).

Un réseau de nanofibres de polypyrrole superhydrophiles a également été synthétisé par la méthode potentiostatique dans une solution aqueuse qui utilise une solution tampon de phosphate et  $LiClO_4$  [74]. Le diamètre des nanofibres peut être réglé dans la plage de 50 à 220 nm en contrôlant le temps de réaction de 2 min à 1 h. La présence des groupes phosphate induit des interactions électrostatiques et liaisons hydrogène avec les oligomères de polypyrrole oxydé conduisant à l'auto-alignement des oligomères et formant des structures bien ordonnées [74] (Fig.III.15c).



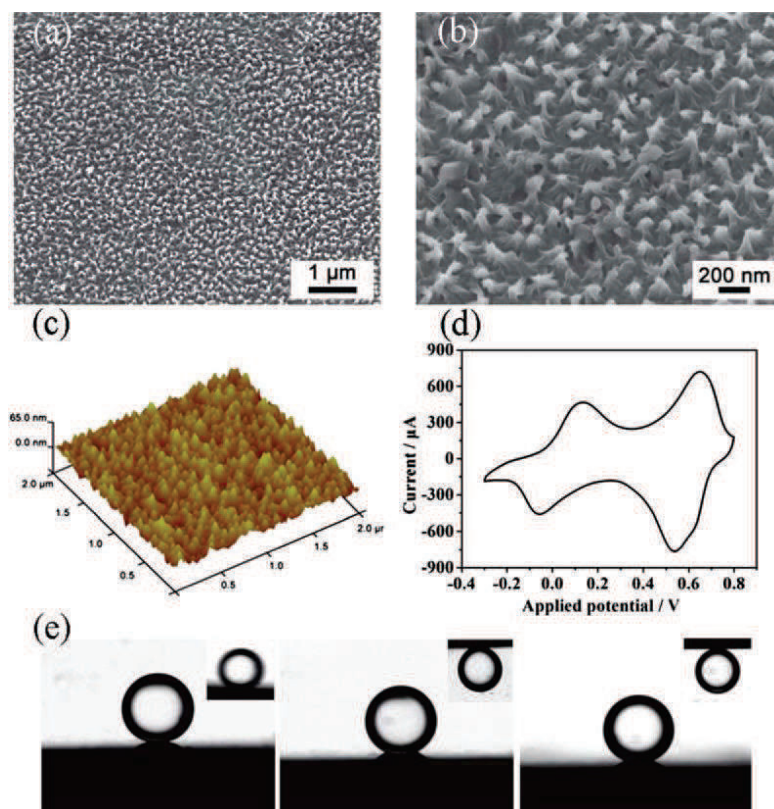
**Fig. III.15. a)** Trois formes différentes de polyaniline révélée par voltamétrie cyclique.

**(b)** Des nanofibres de polyaniline produites par électrodéposition dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à potentiel constant.

**(c)** mécanisme de formation de fibres de polypyrrole en présence de groupes phosphates.

Des nanofibres de polyaniline alignées ont été créés par dépôt galvanostatique dans  $\text{HClO}_4$  à  $0,01 \text{ mA}/\text{cm}^2$  pendant une heure (figure III.16.) [75].

La longueur ( $\approx 141,3 \text{ nm}$ ) et le diamètre ( $\approx 45,7 \text{ nm}$ ) des nanofils orientés étaient assez uniformes, mais les pointes de ces nanofils étaient inclinées en raison de la force capillaire pendant le processus sec. Les films ont montré des propriétés superoléophobes sous l'eau, avec une possibilité de contrôle de l'adhésion par application d'une tension constante.

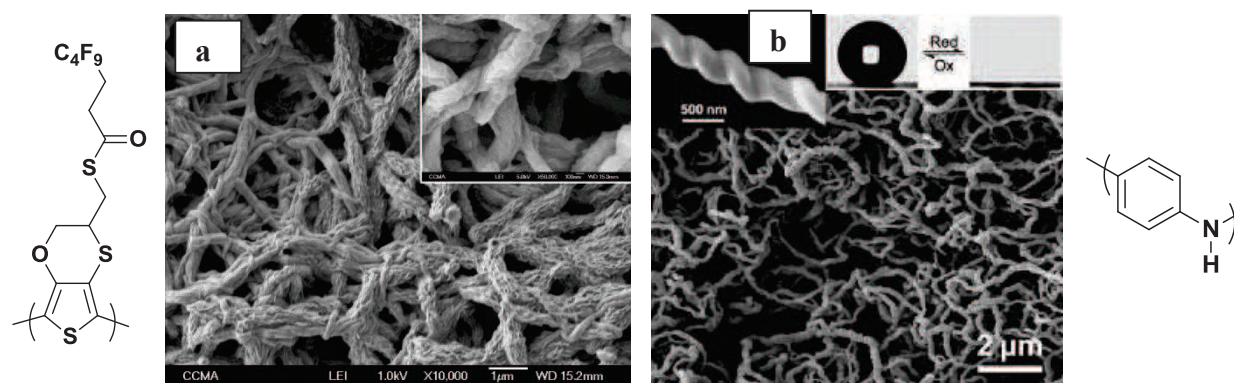


**Fig.III.16.** Nanofibres superoléophobes de polyaniline dans l'eau, produites par dépôt galvanostatique dans HClO<sub>4</sub> (différentes échelles)

L'utilisation d'ions dopants hydrophobes peut conduire à des surfaces superhydrophobes si les surfaces sont suffisamment structurées. Ces ions dopants peuvent être facilement enlevés, modifiant par la même occasion la mouillabilité de la superhydrophobie à la superhydrophilie. Parce que la forme « naturelle » de polymères conducteurs est l'état « dédopé », le principal inconvénient de cette stratégie est que les surfaces libèrent les anions de dopage après vieillissement, la stabilité de l'état dopé dépendant largement du polymère.

L'électropolymérisation de l'aniline en présence de l'acide perfluorooctane sulfonique a mené à des fibres de polyaniline à structure hélicoïdale (figure III.17) [76]. Ici, la conformation des fibres peut être due à la présence des chaînes perfluorées, connus pour adopter des structures hélicoïdales, et la présence des groupes sulfonate, qui augmentent les interactions par liaison hydrogène. Des propriétés superhydrophobes avec une faible hystérèse ( $\theta_{\text{eau}} = 153^\circ$ ,  $H = 8^\circ$ ) ont été obtenues pour ces surfaces avec la possibilité de passer de la superhydrophobie à la superhydrophilie par « dédopage ». Des anions de perfluorooctane sulfonate ont également été utilisés pour obtenir des films de polypyrrole et PEDOT superhydrophobes micro / nanostructurés avec une mouillabilité réversible [77-81].





**Fig. III.17. (a)** Longues fibres de poly(3,4)-éthylèneoxythiathiophène fluorés obtenus par électrodéposition

**(b)** Fibres de polyaniline hélicoïdales obtenus par électrodéposition avec l'acide perfluoro octane sulfonique.

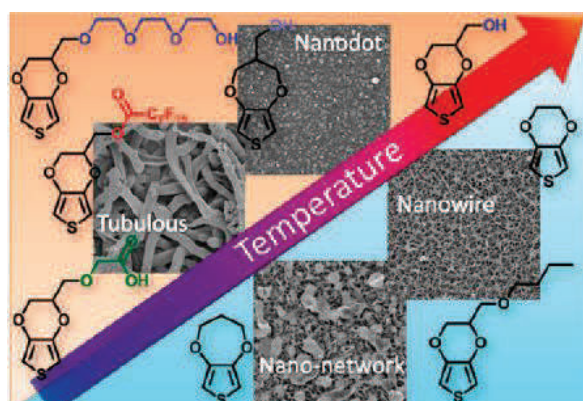
### III.1.3.3.2. Greffage de substituant sur le monomère avant polymérisation

Le greffage de substituant hydrophobe / hydrophile sur le monomère avant la polymérisation est aussi un moyen de produire en une seule étape des propriétés de mouillabilité exceptionnelles. Des surfaces rugueuses et robustes superhydrophiles ont été élaborées sur l'acier inoxydable par électropolymérisation d'un pyrrole sulfoné en solution aqueuse [82]. La présence du groupe sulfoné a permis d'accroître la mouillabilité de la surface. Les films ont été produits par dépôt galvanostatique ( $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$  pendant 450 s) en utilisant du sulfate de sodium, du perchlorate de sodium et en présence d'acide oxalique (les solutions acides favorisent la polymérisation du pyrrole) ou du phosphate de sodium.

Diverses nanostructures, y compris des nanofibres, nanoplots, nanoréseau, et les nanotubes ont été obtenues par électrodéposition à tension constante de PEDOT et ProDOT fonctionnalisés et non fonctionnalisés dans du dichlorométhane et avec du perchlorate de tétrabutylammonium (Fig. III.18.) [83]. L'EDOT et le ProDOT non fonctionnalisés et les dérivés d'EDOT non fonctionnalisés avec des groupes fonctionnels non polaires tels que des chaînes alkyles ont formé préférentiellement des structures constituées de nanopores et nanofibres.

D'autre part, les dérivés d'EDOT fonctionnalisés avec des groupes polaires tels que les groupes hydroxyle, carboxyle, polyhydroxyle, ont conduit à des nanoplots lorsque l'électropolymérisation a lieu à  $25^\circ \text{C}$  et à des structures tubulaires à  $0^\circ \text{C}$ . Des surfaces

superhydrophobes ont été obtenues avec les dérivés fluorés tandis que les autres dérivés ont donné des surfaces superhydrophiles.



**Fig. III.18.** Représentation schématique de l'influence du substituant et de la température dans la morphologie des dérivés de PEDOT.

Différents monomères ont été greffés avec des chaînes hydrocarbonées ou fluorocarbonées de différentes longueurs. L'influence de la nature du substituant hydrocarboné ou fluorocarboné a été étudiée avec les dérivés 3,4-éthylène/oxythiathiophène (EOTT) par électrodéposition dans les mêmes conditions [84]. Les auteurs ont montré que l'allongement de la chaîne hydrophobe entraîne la même modification dans la morphologie de surface qui passe d'un ensemble en 3D à des fibres en particules sphériques, quelle que soit la nature du substituant hydrophobe. La seule différence était la nécessité de disposer de quatre unités de méthylènes supplémentaires dans la série des hydrocarbonés. Par conséquent, comme il est décrit par le groupe de Bendikov, pendant l'électrodéposition de PEDOT dans divers solvants [85], le facteur principal qui influence la morphologie de surface semble être la solubilité des oligomères formés dans les premiers instants. Celle-ci est fonction de la longueur de chaîne hydrophobe, mais pas sa nature (fluorocarbonée ou hydrocarbonée). En outre, il a également été possible d'obtenir de meilleurs résultats avec de courtes chaînes hydrocarbonées ou fluorocarbonées, surtout si l'allongement induit une structuration de surface avec de fortes propriétés hydrophobes [86-98].

Il est connu que les propriétés électrochimiques notamment des PEDOT et PEDOP sont en partie dues à des interactions intramoléculaires entre les unités adjacentes (S --- O ou N --- O) [99-100], le remplacement des atomes d'oxygène par des atomes de soufre dans le pont a

pu modifier le réseau en 3D et conduire à des changements profonds dans la morphologie de surface et par conséquent dans la mouillabilité de la surface.

Ainsi, EOTT fluoré (un dérivé de l'EDOT) a été synthétisé [101] et comparé à EDOT fluoré. Pour la première fois, des fibres de polymère très longues ont été obtenues sans liaisons hydrogène par électrodéposition de PEOTT contenant des chaînes en *F*-butyle (Fig.III.17a), tandis que les films de PEDOT ont donné des fibrilles minces.

Les dérivés de poly(3,4-éthylènedioxypyrrrole) fluoré (PEDOP) ont été plus performants dans la formation de polymères avec des propriétés superoléophobes (Fig. III.19.a) [102-108]. Ils ont permis la production de films de polymère avec des microstructures et surtout nanoporosités (50 nm de Ø) qui empêchent la pénétration des gouttelettes d'huile ( $\theta_{\text{hexadécane}} > 140^\circ$ ). En effet, l'allongement du pont alkylène dioxy avec une unité méthylène [102] (Fig. III.19.b) ou le remplacement des atomes d'oxygène dans le pont par ceux de soufre [104] (Fig. III.19.b), a conduit à l'absence de nanoporosités de surface entraînant une très forte baisse de l'oléophobie de surface.

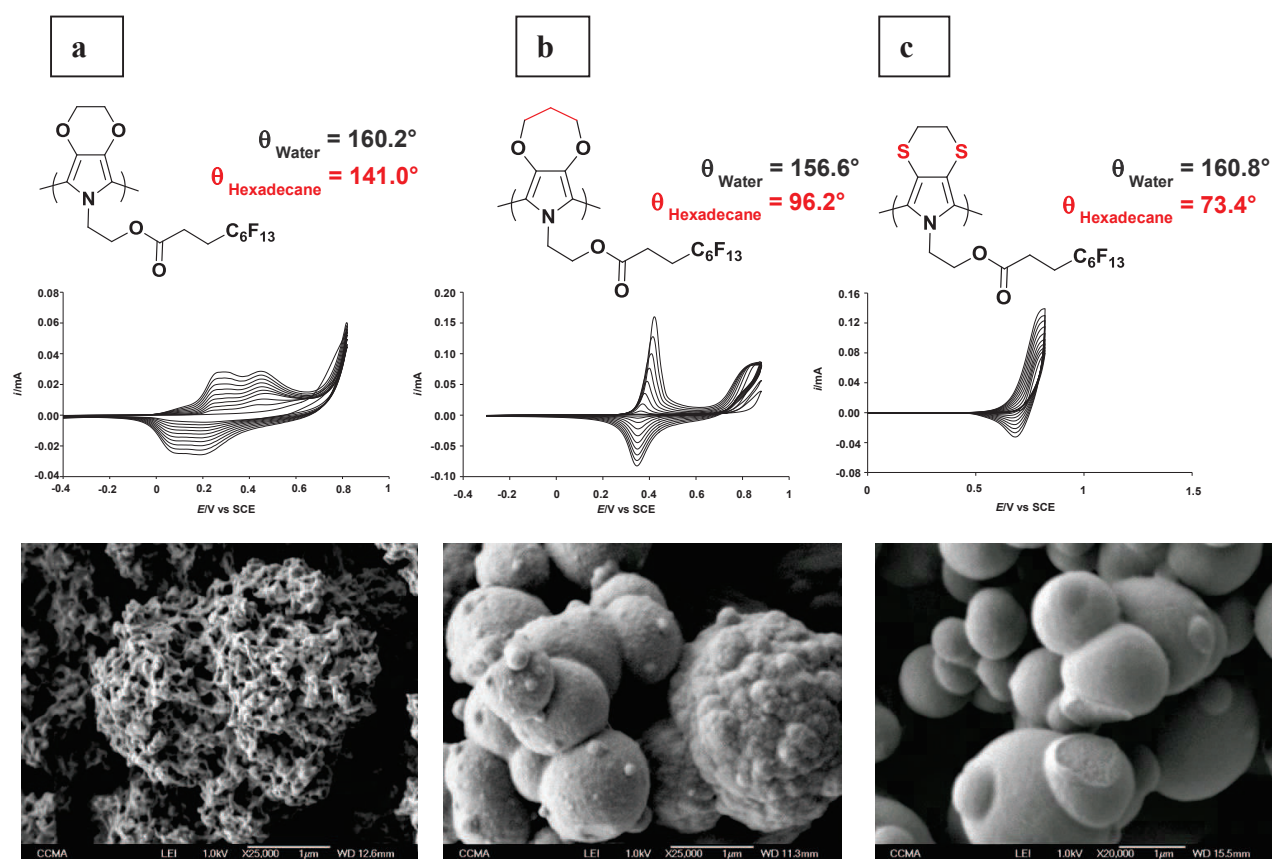


Fig. III.19. Angles de contact avec l'eau et l'hexadécane et morphologies de surface de polymères fluorés obtenus par électrodéposition (voltamétrie cyclique)

(a) poly(3,4-éthylènedioxypyrrrole).

(b) poly(3,4-propylènedioxyrrole).

(c) poly(3,4-éthylènedithiopyrrole)

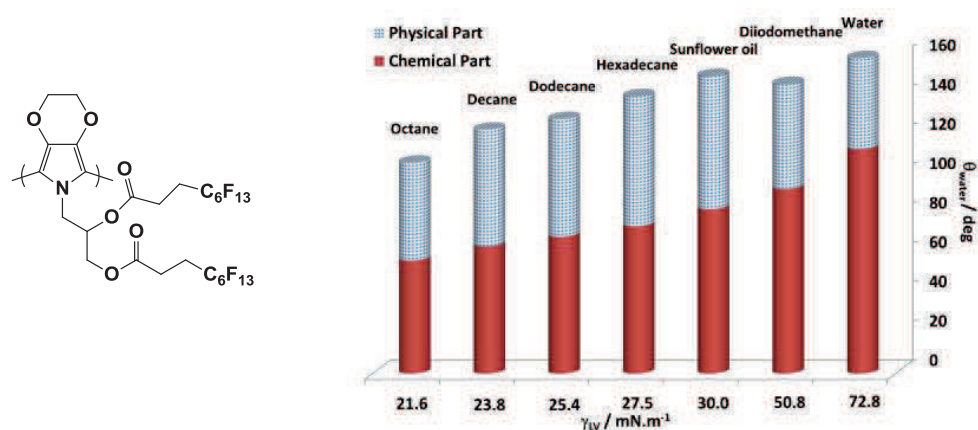
L'utilisation de courtes chaînes *F*-butyle a conduit aussi à une surface faiblement oléophobe. ( $\theta_{\text{hexadécane}} \approx 110^\circ$ ). En effet, les interactions entre de courtes chaînes *F*-butyle sont relativement faibles [109], en comparaison à de longues chaînes perfluoralkyliques, la grande mobilité de ces chaînes entravent souvent la formation de nanostructures de surface lors de l'électrodéposition, conduisant à une oléophobie de surface beaucoup plus faible qu'avec les longues chaînes.

Des EDOP et EDOT avec deux chaînes fluorocarbonées (*F*-butyle et *F*-hexyle) ont aussi été étudiés [110, 111]. La présence des deux chaînes fluorocarbonées a induit un véritable encombrement stérique pendant l'électrodéposition et conduit à une oléophobie de surface relativement faible.

Cependant, il a été possible d'atteindre les propriétés superoléophobes avec des nanopores avec les composés comportant deux chaînes *F*-hexyle par dépôt galvanostatique ( $\theta_{\text{hexadécane}} = 140,7^\circ$  pour  $0,5 \text{ mA/cm}^2$ ) et le dépôt pulsé potentiostatique ( $\theta_{\text{hexadécane}} = 135,2^\circ$  pour  $t_p / t_r : 9\text{s}/5\text{s}$ ) qui sont des techniques plus douces.

Afin de séparer l'influence de l'oléophobie intrinsèque (partie chimique) de celle de la structuration de surface (partie physique), des surfaces lisses ont été produites.

Une augmentation de l'angle de contact de l'hexadécane à partir de  $74,8^\circ$  à  $140,7^\circ$  a été induite par la structuration de la surface. La figure III.20. [110] représente l'influence de ces deux grandeurs dans l'angle de contact de liquides avec différentes tensions de surface.



**Fig. III.20.** Influences de l'oléophobie intrinsèque (effet chimique) et de la structuration de surface (effet physique) sur l'angle de contact apparent de différents liquides de films de PEDOP comportant deux chaînes fluorocarbonées *F*-hexyle par déposition galvanostatique.

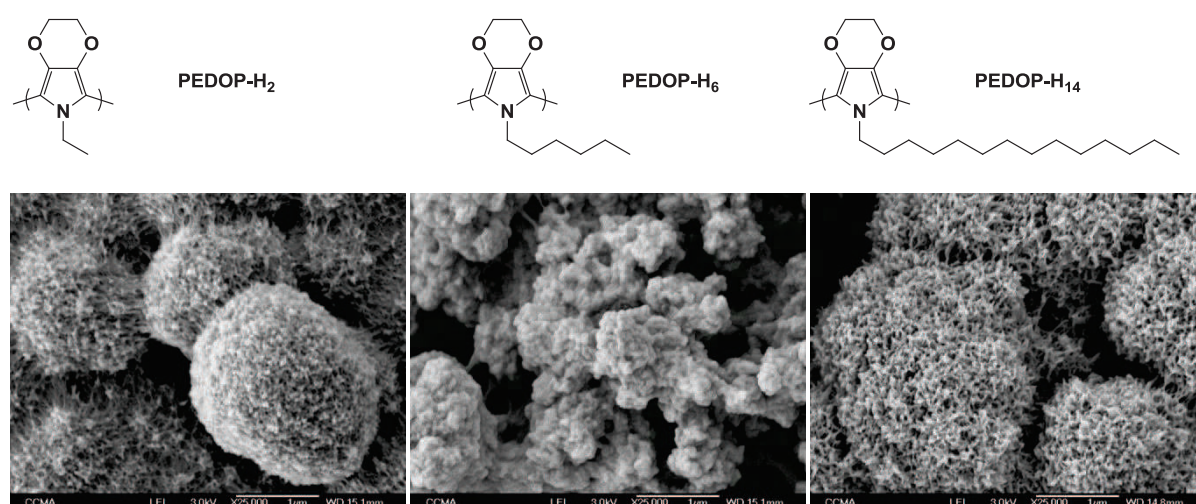
Du fait de leur persistance et de leur potentiel bioaccumulant dans la faune et dans les humains [112-116] d'autres alternatives ont été trouvées aux substances perfluoroalkylées à longues chaînes tels que l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS). Cependant, toutes les surfaces rapportées dans la littérature sur l'élaboration de propriétés superoléophobes ont été obtenues avec des chaînes fluorées relativement longues (à partir de 6 unités de méthylène).

Heureusement, il a été démontré que la toxicité des substances perfluorées est fonction de la longueur de la chaîne perfluoroalkyle et plus précisément que ces substances peuvent être considérées comme non bioaccumulables si la longueur est inférieure à sept unités méthylène [112, 115, 117].

En conséquence, l'élaboration de surfaces superoléophobes avec de courtes chaînes perfluorées, notamment les chaînes perfluorobutyle (*F*-butyle), est un véritable défi.

Afin d'améliorer les propriétés de surface de PEDOP contenant des chaînes *F*-butyle, il a été d'abord nécessaire d'étudier l'influence de la longueur de chaînes alkyles liées au squelette PEDOP [118]. L'étude de l'électrodéposition de *N*-alkyl PEDOP, avec une longueur de chaîne alkyle  $m = 2, 4, 6, 8, 10, 12$  et  $14$ , a donné des structures nanoporeuses lorsque  $m$  est extrêmement court ( $m = 2$ ), et en particulier lorsque  $m$  était très long ( $m > 10$ ),  $c$  (Fig.III.21.).

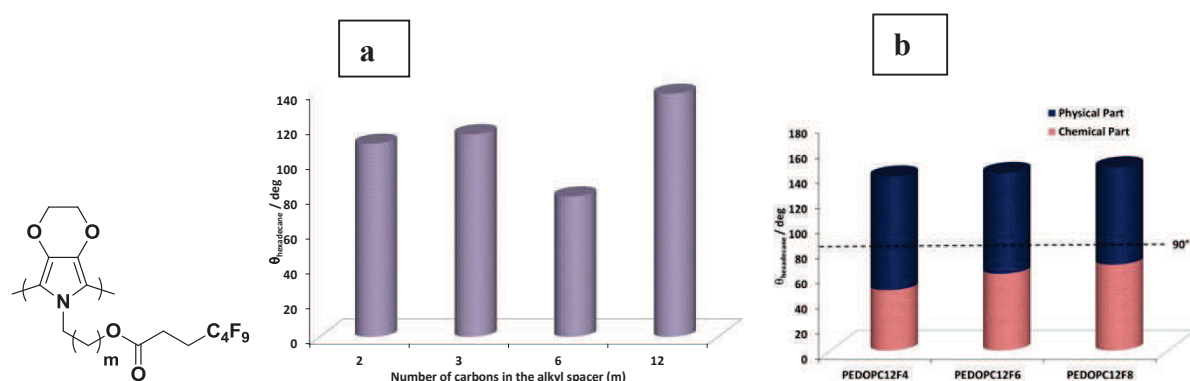
Une relation a été trouvée entre la longueur des chaînes alkyles et les encombrements stériques induits, pendant l'électrodéposition. Plus précisément, la mobilité des chaînes alkyles a été fortement réduite par interactions de van der Waals pour  $m > 10$



**Fig. III.21.** Etude de la variation des nano-porosités de la mouillabilité de surface par électrodéposition de poly(N-alkyl-3,4-éthylènedioxy-pyrrole) avec différentes longueurs de la chaîne alkyle.

Par conséquent, la présence de nano-porosités sur la surface peut être contrôlée par la longueur de la chaîne alkyle, et la mobilité des substituants (chaînes *F*-butyle, par exemple) a pu être réduite par l'introduction d'un long espaceur alkyle entre la chaîne *F*-butyle et le fragment EDOP. L'étude complète de l'influence de l'espaceur alkyle ( $m = 2, 3, 6$  et  $12$ ) [102-103, 119-120], a confirmé la possibilité d'obtenir des propriétés superoléophobes avec des chaînes *F*-butyle seulement pour  $m = 12$  ( $\theta_{\text{eau}} \approx 110^\circ$  pour  $m = 2$ ,  $115^\circ$  pour  $m = 3$ ,  $80^\circ$  pour  $m = 6$  et  $138^\circ$  pour  $m = 12$ ) (Fig. III.22.a).

À ce jour, ces surfaces possèdent les plus fortes propriétés oléophobes pour un polymère contenant des chaînes *F*-butyle. Enfin, il a également été possible de parvenir à des propriétés superoléophobes avec des chaînes *F*-butyle en utilisant des connecteurs amide [121-122].



**Fig.III.22 (a)** Influence de la longueur de l'espaceur d'alkyle dans les propriétés oléophobes ( $\theta_{\text{hexadécane}}$ ) du polymère portant des queues *F*-butyle.

**(b)** oléophobie intrinsèque (partie chimique) et structuration de surface (partie physique) des angles de contact obtenus avec l'hexadécane pour les polymères contenant un espaceur en dodécyle.

Ainsi, comme nous venons de le voir, les polymères conducteurs se caractérisent par des propriétés physico-chimiques qui permettent de changer la mouillabilité de surface par l'utilisation de divers noyaux polymérisables (thiophène, pyrrole, aniline, EDOT, EDOP...), par incorporation d'ions dopants hydrophobes / hydrophiles ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ...) variables ou par fonctionnalisation à l'aide de substituants hydrophobes / hydrophiles. Ces macromolécules sont synthétisées entre autres par deux principales méthodes de polymérisation que sont : la polymérisation chimique par oxydation en solution et l'électropolymérisation sur des substrats conducteurs.

Ces dernières années, notre groupe s'est beaucoup investi dans la synthèse de nouveaux polymères conducteurs qui procède par greffage de substituants divers sur le monomère avant polymérisation [100-108, 110-111, 118-122]. Nous utiliserons dans la suite cette méthode, pour non seulement faire la synthèse de nouveaux polymères conducteurs mais aussi évaluer l'impact des paramètres chimiques sur la rugosité et par conséquent sur la mouillabilité des matériaux obtenus.

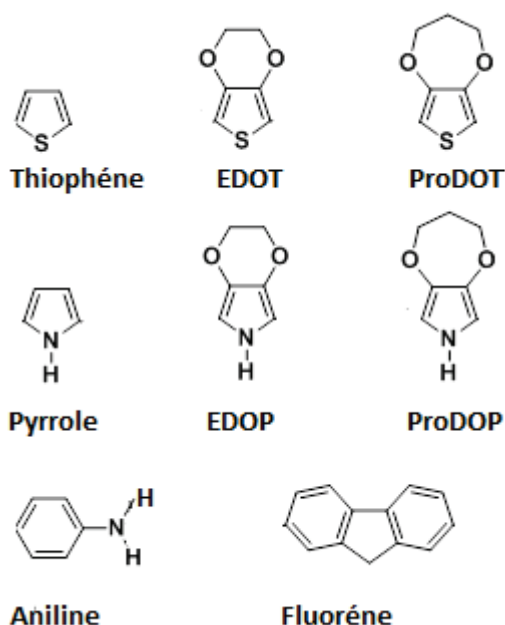
## III.2 Electrodéposition et caractérisation de surface de polymères

A la lumière de l'étude bibliographique précédente, nous avons utilisé la méthode de la polymérisation électrochimique pour faire la synthèse de nouveaux polymères conducteurs pour l'élaboration de surfaces superhydrophobes. Ces matériaux ont été obtenus par électropolymérisation de monomères sur lesquels nous greffons au préalable des segments fluorocarbonés.

### III.2.1. Synthèse des monomères

#### III.2.1.1 Choix du noyau

Les noyaux polymérisables sont très divers et appartiennent à des familles différentes : Fluorène, thiophène, pyrrole, aniline, EDOT, EDOP, ProDOT, ProDOP. La figure III.24. résume les structures de différents noyaux polymérisables.



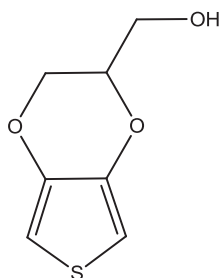
**Fig. III.23.** Principaux noyaux monomères utilisés en polymérisation électrochimique.

Parmi cet ensemble de monomères, nous avons choisi l'EDOT, pour son aptitude très élevée à la polymérisation. En effet, pour ce monomère, la présence du groupement alkyléedioxy en position  $\beta - \beta'$  (positions 3 et 4) non seulement abaisse le potentiel d'oxydation du monomère et par conséquent facilite la polymérisation par son effet électrodonneur.



En plus leur présence empêche les défauts d'enchaînements présents par exemple dans les thiophènes ou pyrroles, créant ainsi une grande réactivité aux niveaux des positions libres  $\alpha$  et  $\alpha'$  (positions 2 et 5).

Afin de greffer nos segments fluorocarbonés, nous avons besoin de noyaux électropolymérisables contenant des groupements hydroxyles ou carboxyliques séparés des noyaux par au moins un espaceur méthylénique. La molécule commerciale, que nous avons choisie contient une fonction hydroxyle et est représentée à la figure III.24 ci-dessous



**Fig. III.24.** Structure de l'éthylènedioxythiophèneméthanol

Ce composé nous a permis dans la suite d'accéder aux différents monomères électropolymérisables par greffage des segments fluorés.

### **III.2.1.2 Synthèse des segments fluorés**

Les segments fluorés utilisés comme agent greffant, dérivent des tensioactifs géminés (2,2-bis perfluoroalkyléthyle malonate de sodium), préalablement synthétisés en trois étapes à partir de malonate de dialkyle et ayant la structure suivante (Fig.III.25.).

Nous avons choisi d'introduire deux chaînes courtes symétriques *F*-hexyle ( $C_6F_{13}$ ) ; *F*-butyle ( $C_4F_9$ ) et deux chaînes courtes mixtes *F*-hexyle ( $C_6F_{13}$ ) et *F*-butyle ( $C_4F_9$ ).

Pour synthétiser les segments fluorés, nous avons d'abord acidifié et par la suite les diacides carboxyliques obtenus ont été décarboxylés en monoacide, ce qui nous a permis d'accéder aux segments fluorés nécessaires pour la préparation des monomères.

#### **III.2.1.2.1. Décarboxylation des surfactants**

Les tensioactifs géminés de pH initial de l'ordre de 8 sont solubilisés dans des béchers puis acidifiés en diacides gemini à l'aide d'une solution de HCl (37%) jusqu'à pH=3 (Fig.III.26).

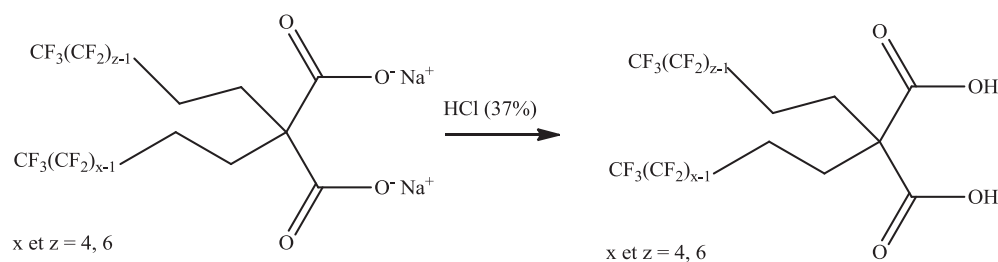


Fig. III.25. Acidification des tensioactifs géminés en diacides géminés

Les précipités séchés des diacides carboxyliques ont par la suite été placés dans les bains métalliques d'une plaque chauffante réglée à 200 °C. Les monoacides dialkylfluorés ont été alors obtenus selon le schéma réactionnel suivant (fig.III.27.)

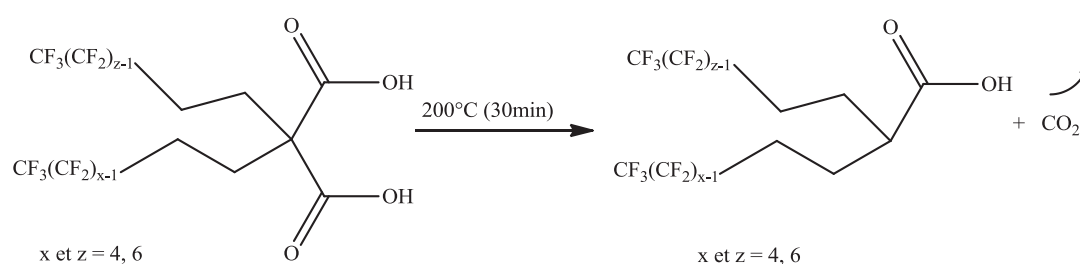


Fig. III.26. Schéma de synthèse des monoacides géminés par décarboxylation.

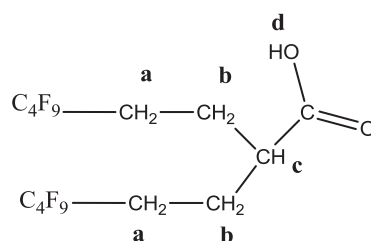
Ces monoacides géminés sont codés MAC-<sub>2</sub>C<sub>x,z</sub> ou x et z désignent le nombre de carbone fluoré présent dans chaque chaîne et MAC correspondant à monoacide. Le rendement et aspect de ces composés sont regroupés dans le tableau III.1 ci-dessous.

Tableau III.1. Rendements et aspects des segments monoacides fluorés

N°	R <sub>Fx</sub>	R <sub>Fy</sub>	Segment fluoré	Rendement (%)	Aspect
17	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	MAc- <sub>2</sub> C <sub>4,4</sub>	70	solide
18	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	MAc- <sub>2</sub> C <sub>4,6</sub>	61	solide
19	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	MAc- <sub>2</sub> C <sub>6,6</sub>	62	solide

### III.2.1.2.2. Caractérisation des monoacides gemini

Les monoacides synthétisés ont été caractérisés par les RMN du proton et du fluor. Les spectres correspondants sont disponibles en Annexe. Nous donnons ici en exemple l'analyse des spectres RMN proton et du fluor du monoacide gemini MAC-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> (fig.III.27 et fig.III.28.)



#### a) RMN <sup>1</sup>H

Elle a été réalisée dans CD<sub>3</sub>OD. On distingue la présence de trois groupes de signaux bien distincts dans l'ordre croissant

- Un multiplet centré 1,74 ppm intégrant pour les 4 protons (b) en β du groupement carboxyle
- Un multiplet à 2,15 ppm intégrant pour les 4 protons (a) en α des chaînes fluorées
- Un multiplet centré à 2,43 ppm d'intégration 1, correspondant aux protons (c) en α du groupement carboxyle.

Nous pouvons noter que du fait de réactions d'échanges avec le méthanol deutéré, nous n'observons pas le signal correspondant au proton de la fonction carboxyle, normalement situé autour de 11 ppm.

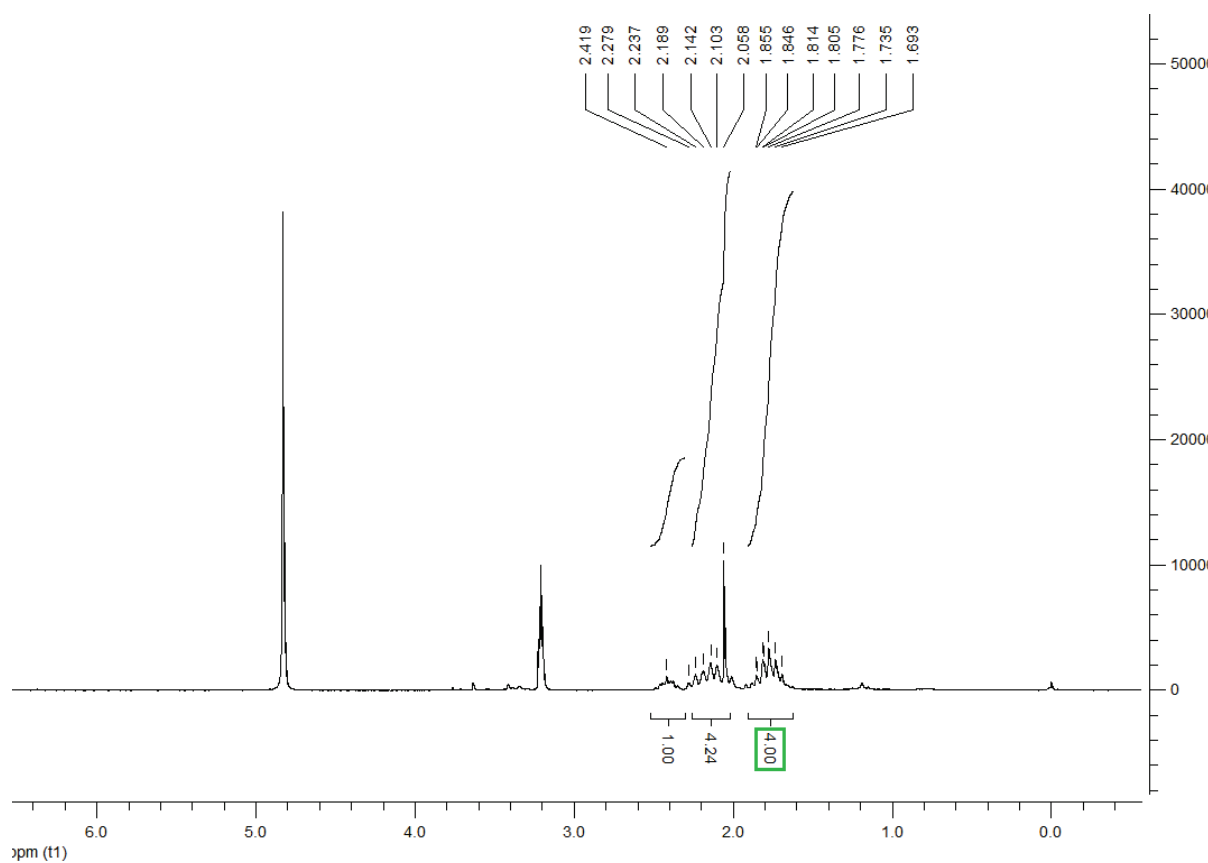


Fig. III.27. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé MAC-2C<sub>4,4</sub>

b) RMN  $^{19}\text{F}$

Elle donne quatre signaux distincts :

- Un signal à  $-82,73$  ppm intégrant pour 6F, correspondant aux atomes de fluor des  $\text{CF}_3$  en bout de chaîne.
- Un signal à  $-116,01$  ppm intégrant pour 4F et correspondant aux atomes de fluor des  $\text{CF}_2\alpha$ .
- Un signal centré sur  $-125,61$  ppm intégrant pour 4F et correspondant aux atomes de fluor des  $\text{CF}_{2n}\beta$
- Un signal centré sur  $-127,35$  ppm intégrant pour 4F et correspondant aux atomes de fluor  $\text{CF}_2\delta$

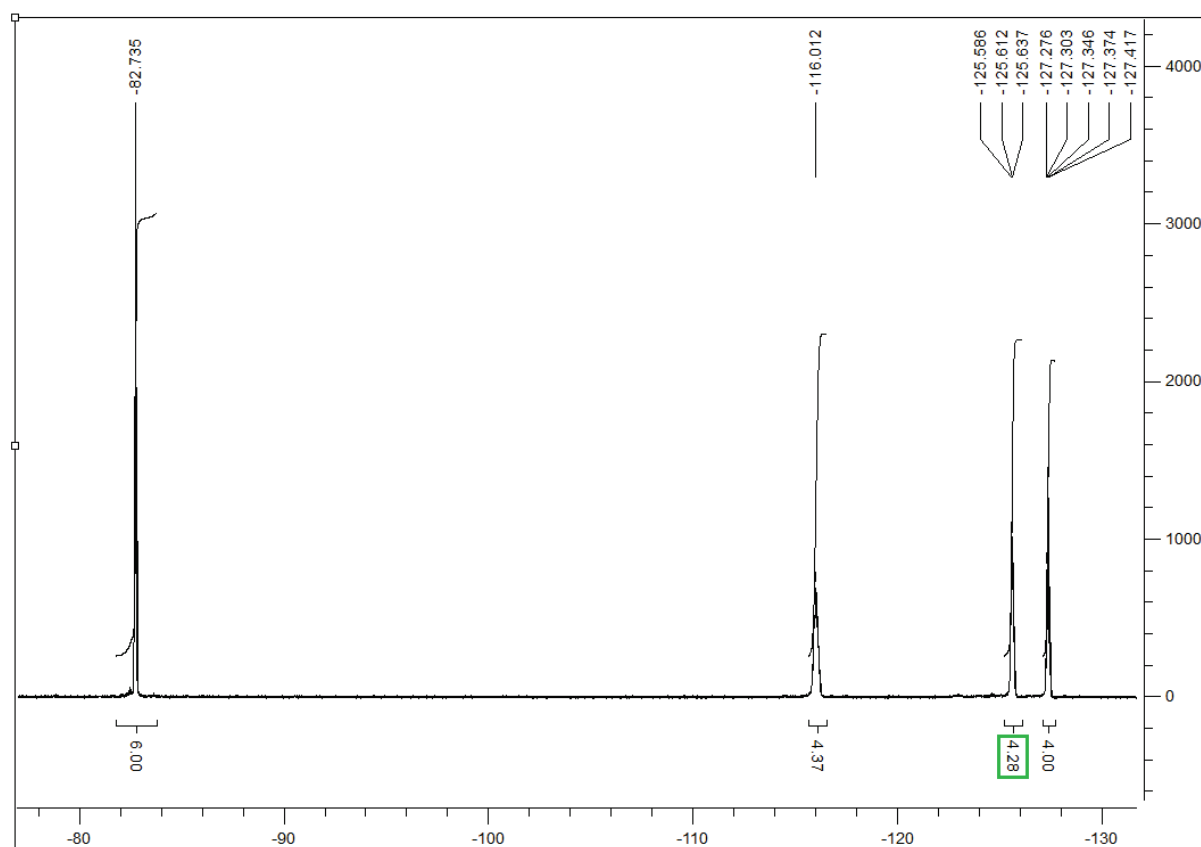


Fig. III.28. Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé (MAC- $2\text{C}_{4,4}$ )

c) spectrométrie de masse :

ESI :  $m/z = 551$  correspond au fragment  $\text{M} - \text{H}$ . (cf. à toutes les spectres de masse en annexe).

### III.2.1.3 Synthèse des dérivés du thiophène

Plusieurs études se sont déjà intéressées à la synthèse de monomères contenant des chaînes fluorocarbonées linéaires [86, 89, 120-122].

Ici les monomères ont été tous obtenus par estérification entre le 3,4-éthylènedioxythiophèneméthanol et les différents segments fluorés, en présence d'hydrochlorure de N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide (EDC), activateur de la réaction et du 4-diméthylpyrridine (catalyseur), le mode opératoire détaillé est donné en annexe. Le schéma de synthèse correspondant est reproduit ci-dessous (fig.III.29).

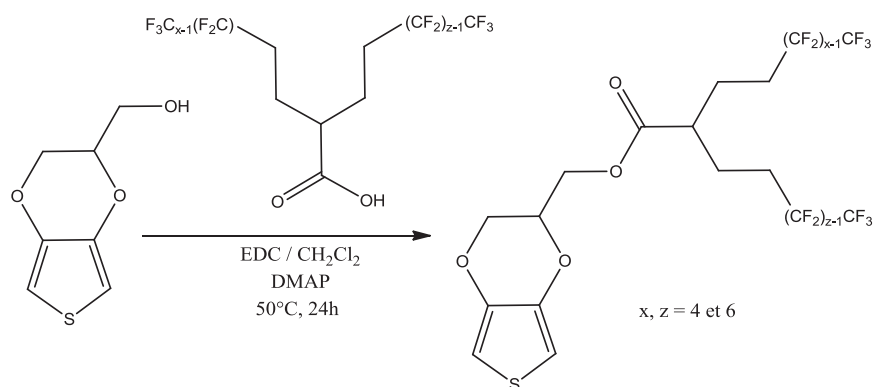


Fig. III.29. Schéma de synthèse des monomères

Les différents monomères ont été purifiés par colonne sur gel de silice avec comme éluant un mélange d'acétate d'éthyle 70% et dichlorométhane (30%). Ils sont tous solides.

Les rendements et caractéristiques physiques des différents monomères sont résumés dans le tableau II.2. ci-dessous. Ils sont codés EDOT- $2C_{x,z}$  ou x et z représentent le nombre de carbone dans chaque chaîne fluorée.

Tableau III.2. Rendements et caractéristiques physiques des monomères.

N°	R <sub>Fx</sub>	R <sub>Fz</sub>	monomère	rendement (%)	Point de fusion	couleur
20	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	EDOT- $2C_{4,4}$	68	29,0	blanc
21	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	EDOT- $2C_{4,6}$	43	34,8	blanc
22	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	EDOT- $2C_{6,6}$	86	24,7	blanc

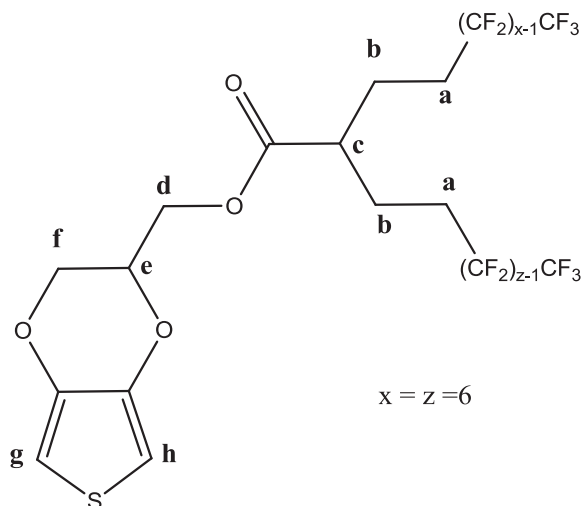
#### III.2.1.4. Caractérisation des dérivés synthétisés

Les monomères synthétisés ont été caractérisés par les techniques de la RMN du  $^1H$  et du  $^{19}F$  dans  $CDCl_3$ .

III.2.1.4.1. RMN  $^1\text{H}$

Nous présentons à titre d'exemple l'analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$  du monomère EDOT- $_2\text{C}_{4,4}$  qui est reproduit à la figure III.30.

La structure du monomère est donnée ci-dessous :



On peut distinguer :

- Un signal sous forme de multiplet centré autour de 6,35 ppm et correspondant aux deux protons en (g) et (h).
- Un signal à 4,39 ppm correspondant au proton à la position (e) qui résonne en doublet dédoublé.
- Un signal à 4,23 ppm correspondant au doublet dédoublé en (d) intégrant pour deux protons
- Un signal à 4,04 ppm correspondant au doublet dédoublé en (f) et intégrant pour deux protons.
- Un multiplet à 2,58 ppm qui intègre pour le proton en (c).
- Un multiplet centré autour de 2,17 ppm qui correspond aux quatre protons des positions (b).
- Un multiplet centré autour de 2,02 ppm et qui intègre pour les quatre protons en (a).

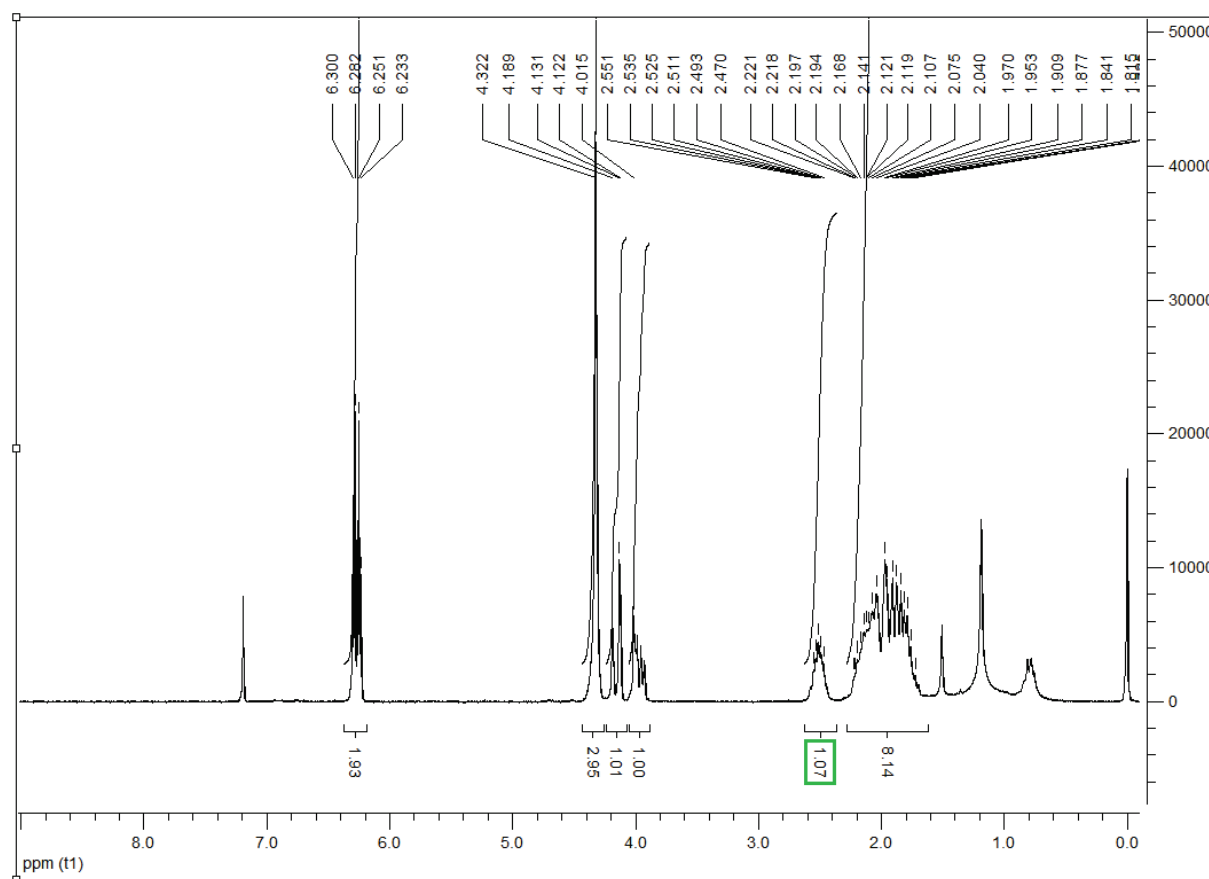


Fig. III.30. Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du monomère EDOT- $_{2}\text{C}_{4,4}$

#### III.2.1.4.2. RMN $^{19}\text{F}$

Le spectre RMN  $^{19}\text{F}$  de ce même composé est reproduit sur la figure III.31. Tous les déplacements chimiques sont mesurés en ppm.

- Un multiplet à  $-80,83$  ppm, intégrant pour 6F et correspondant aux atomes de fluor des  $\text{CF}_3$  en bout de chaîne.
- Un multiplet à  $-114,73$  ppm, intégrant pour 4F et correspondant des deux  $\text{CF}_{2\alpha}$ .
- Un multiplet à  $-124,39$  ppm qui intègre pour les 4F des deux  $\text{CF}_{2\beta}$ .
- Un multiplet à  $-126,94$  ppm qui intègre pour 4F correspondant aux deux  $\text{CF}_{2\delta}$



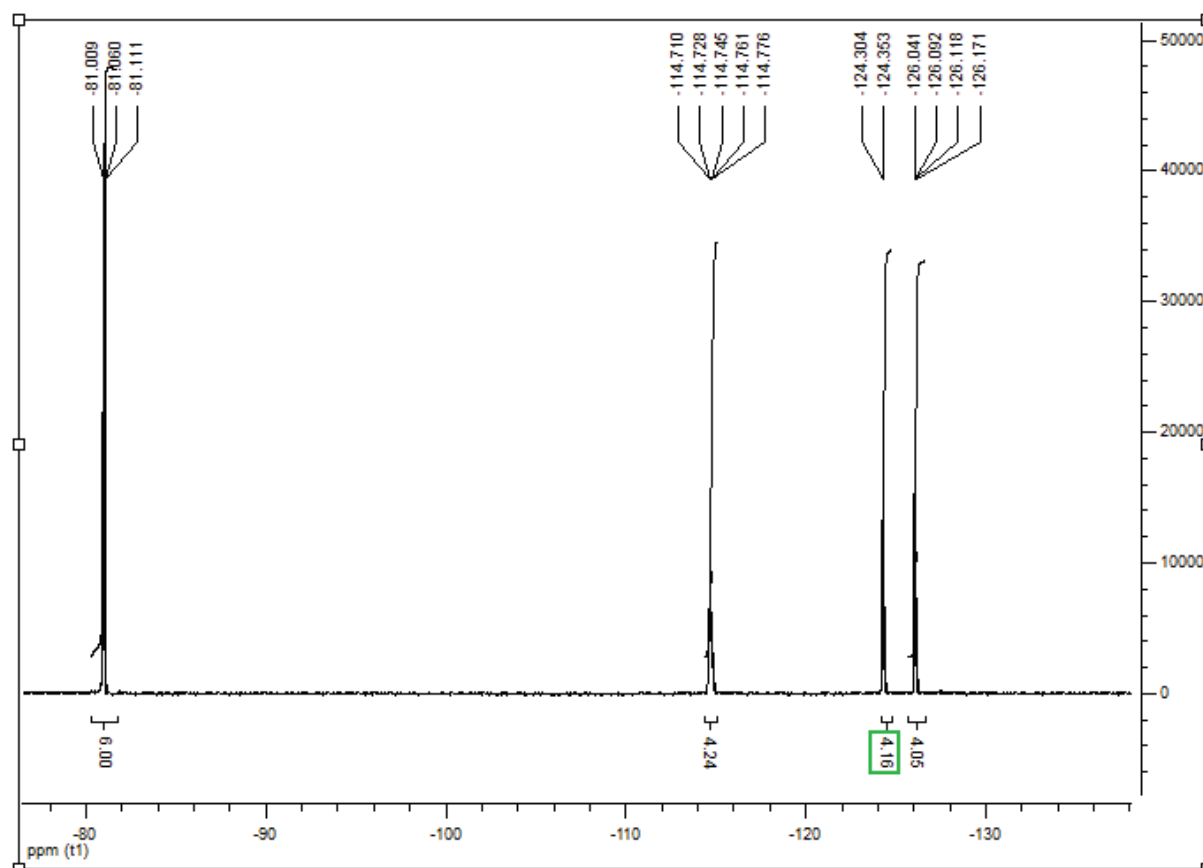


Fig. III.31. Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du monomère EDOT- $2\text{C}_{4,4}$

## III.2.2. Electropolymérisation et caractérisation

### III.2.2.1. Electropolymérisation

Les monomères synthétisés ont été électropolymérisés par utilisation d'un potentiostat. L'appareil est constitué entre autres, d'une électrode de travail qui est munie d'une pointe de platine pour faire les mesures de potentiel, tandis que de grandes plaques d'or sont utilisées à la place, pour la caractérisation de surface (mouillabilité, morphologie et rugosité). Une électrode en carbone vitreux a été également utilisée comme contre-électrode et une électrode au calomel saturé (SCG) comme électrode de référence. Les potentiels d'oxydation des monomères sont ensuite déterminés par voltamétrie cyclique.

Nous avons pour cela utilisé une concentration de 0,01 M de monomère dans une solution 0,1 M d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) dans l'acétonitrile anhydre comme électrolyte. L'acétonitrile est en général très utilisé en électropolymérisation du fait de sa grande capacité à solubiliser les monomères et sa grande stabilité chimique. L'anion hexafluorophosphate, très stable est souvent utilisé en électropolymérisation. Le contenu du

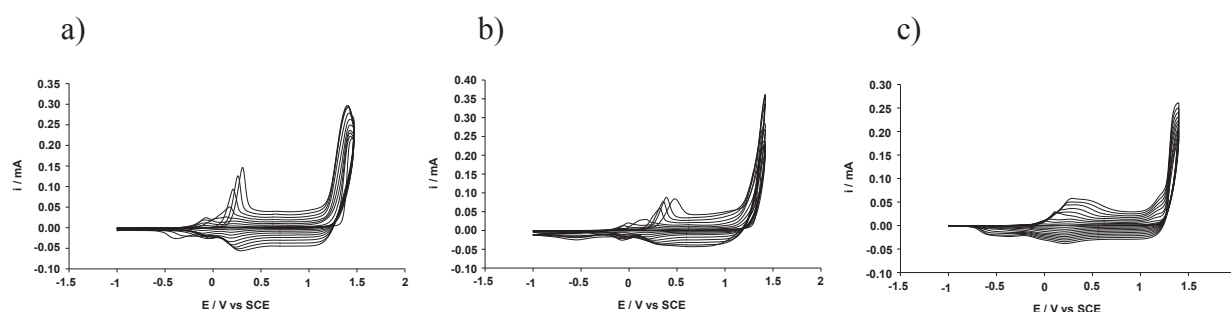
mélange est alors mis dans la cellule en verre dans laquelle plonge l'électrode de travail, ce qui nous permet de lire les valeurs des potentiels d'oxydation des monomères en volt ( $E_{p,m}$ ). Ils sont rassemblés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3.** Données électrochimiques des monomères :

N°	monomère	$E_{p,m}$ (V)
20	EDOT- $C_{4,4}$	1,54
21	EDOT- $C_{4,6}$	1,49
22	EDOT- $C_{6,6}$	1,47

Par la suite, il a été nécessaire déposer des films par voltamétrie cyclique multiple (10 cycles) afin d'avoir plus d'informations sur la croissance des polymères déposés (fig. III.32).

Nous constatons que les potentiels d'oxydation des polymères électroactifs augmentent après chaque cycle, comme l'indique la figure III.32. Ceci peut s'expliquer par les gênes stériques induits par les deux chaînes fluorocarbonées. Ces gênes favorisent une diminution de la planéité du polymère et réduisent ainsi sa conductivité.



**Fig. III.32.** Electro-polymérisation sur platine (surface = 7,1 mm<sup>2</sup>) de (a) EDOT- $2C_{4,2}$ , (b) EDOT- $2C_{4,6}$  et (c) EDOT- $2C_{6,6}$  avec un balayage en potentiel de 20 mV/s dans une solution 0,1 M de  $Bu_4NPF_6$  / acétonitrile anhydre; concentration en monomère: 0,01 M : 10 cycles

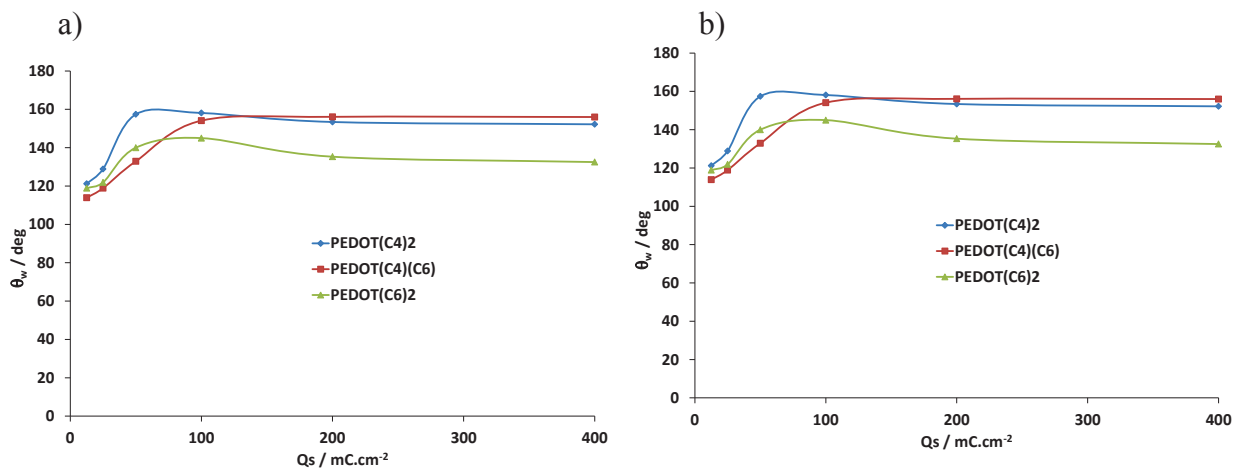
### III.2.2.2. Caractérisation de surface :

Par la suite, des polymères ont été électrodéposés sur plaque d'or à potentiel constant ( $E_{p,m}$ ), et en fonction de la charge de dépôt. Nous avons évalué dans cette partie les propriétés de surface des films correspondants. Pour cela, nous avons étudié la mouillabilité et la morphologie de chaque film afin d'évaluer sa capacité à former des surfaces

superhydrophobes et superoléophobes. Aux différents polymères, nous avons attribué les codes PEDOT- $_2C_{x,z}$ , avec x et z nombre de carbone fluoré dans chaque chaîne.

### III.2.2.2.1. Mouillabilité des films électrodéposés :

Nous avons étudié la mouillabilité des surfaces en déterminant les angles de contact apparents et dynamiques à l'aide d'un goniomètre DSA30 de Kruss. L'hydrophobie de surface a été étudiée en utilisant de l'eau à une tension de surface de 72,8 mN/m et l'hexadécane (27,6 mN/m) pour l'oléophobie de surface. Les angles de contact apparents à l'eau ( $\theta_{\text{eau}}$ ) et à hexadécane ( $\theta_{\text{hexadecane}}$ ) ont été obtenus avec la méthode de la goutte sessile à l'aide de gouttelettes de 2  $\mu\text{L}$ . L'angle de contact apparent  $\theta$  est fonction de la charge de dépôt ( $Q_s$ ) qui dépend elle-même de la quantité de polymère. La figure III.33. représente les variations de l'angle de contact ( $\theta_{\text{eau}}$ ) et ( $\theta_{\text{hexadecane}}$ ) en fonction de la charge ( $Q_s$ ).



**Figure III.33.** Angles de contact apparent mesurés en fonction de la charge ( $Q_s$ ) pour les polymères électrodéposés sur or.

(a) l'eau

(b) hexadécane

Ce graphe montre que les meilleurs résultats sont obtenus avec le polymère PEDOT- $_2C_{4,4}$ . Ainsi, la plus grande valeur de l'angle de contact apparent ( $\theta_{\text{eau}}$ ) a été obtenue avec les chaînes courtes *F*-butyle, en contradiction avec l'hydrophobie croissante avec la chaîne fluorocarbonée [123]

Une charge assez faible de 50  $\text{mC}/\text{cm}^2$  a donné un angle de contact apparent  $\theta_{\text{eau}} \approx 158^\circ$  exhibant ainsi des propriétés superhydrophobes pour le polymère PEDOT- $_2C_{4,4}$ .

Sur ce film, l'adhésion d'une gouttelette d'eau est très faible. En effet, les mesures dynamiques d'angle de contact ont révélé un (H) hystérèse de 4 ° et un ( $\alpha$ ) angle de glisse de 3°.

Pour le polymère PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub>, les propriétés superhydrophobes ( $\theta_{\text{eau}} \approx 156^\circ$ ) ont été atteintes à Qs supérieur (100 mC/cm<sup>2</sup>). L'adhésion des gouttelettes d'eau sur cette surface est également plus élevée (H = 22 °,  $\alpha = 16^\circ$ ) que pour le film polymère PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub>.

En revanche, le polymère PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub> reste très hydrophobe avec un angle de contact maximal ( $\theta_{\text{eau}}$ ) de 145 ° pour Qs = 100 mC/cm<sup>2</sup>. Sur cette surface, une goutte d'eau reste pratiquement collée après inclinaison de la surface, indiquant ainsi une très grande adhésion.

L'oléophobie de surface (figure III.34.b) des films polymères est également plus importante pour PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> ( $\theta_{\text{hexadécane}} = 101,1^\circ$ ), mais aussi à un faible charge Qs (100 mC/cm<sup>2</sup>). Les deux autres polymères sont également oléophobes avec  $\theta_{\text{hexadécane}} > 90^\circ$ . Les angles de contact apparents de l'eau et l'hexadécane sont résumés dans le tableau III.5 ci-dessous.

**Tableau III.4.** Mouillabilité des films de PEDOT

N°	Polymère	substrat	$\theta_{\text{eau}} (^\circ)$	$\theta_{\text{hexadécane}} (^\circ)$
23	PEDOT- <sub>2</sub> C <sub>4,4</sub>	or	158	101,1
24	PEDOT- <sub>2</sub> C <sub>4,6</sub>	or	156	96,3
25	PEDOT- <sub>2</sub> C <sub>6,6</sub>	or	145	95,8

En comparaison avec des travaux antérieurs sur les dérivés de PEDOT contenant une seule chaîne fluorée [86], tout se passe comme si, la présence des deux chaînes fluorées diminue l'hydrophobie de surface tout en augmentant substantiellement l'oléophobie de surface. En effet, ces films étaient oléophiles ou superoléophiles en fonction de la longueur de la chaîne fluorée et de la charge de dépôt Qs.

#### III.2.2.2.2. Morphologie de surface et rugosité

Les images MEB des films polymères électrodéposés avec une charge de 100 mC/cm<sup>2</sup> sont rassemblées dans la figure III.34 pour deux grossissements différents.

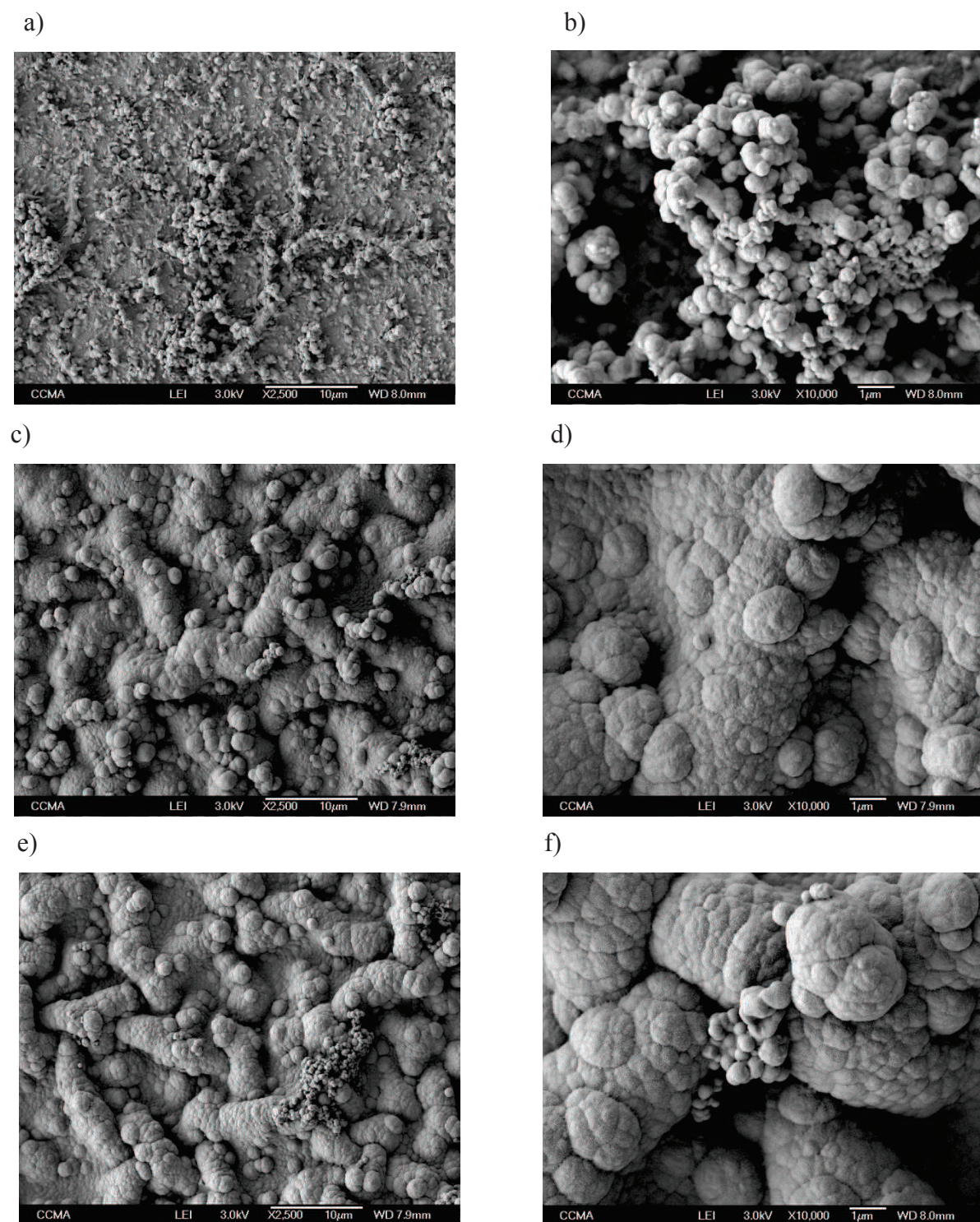


Fig. III.34. Images MEB des films à deux grossissements différents :  $Q_s = 100 \text{ mC/cm}^2$

a) et b) PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub>

c) et d) PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub>

e) et f) PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub>

À faible grossissement, les films présentent de grandes rides, plus particulièrement ceux des PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub> et PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub>, conduisant certainement à des surfaces plus rugueuses. Il est intéressant de noter que la présence de ces rides peut être contrôlée par la longueur de la chaîne fluorée.

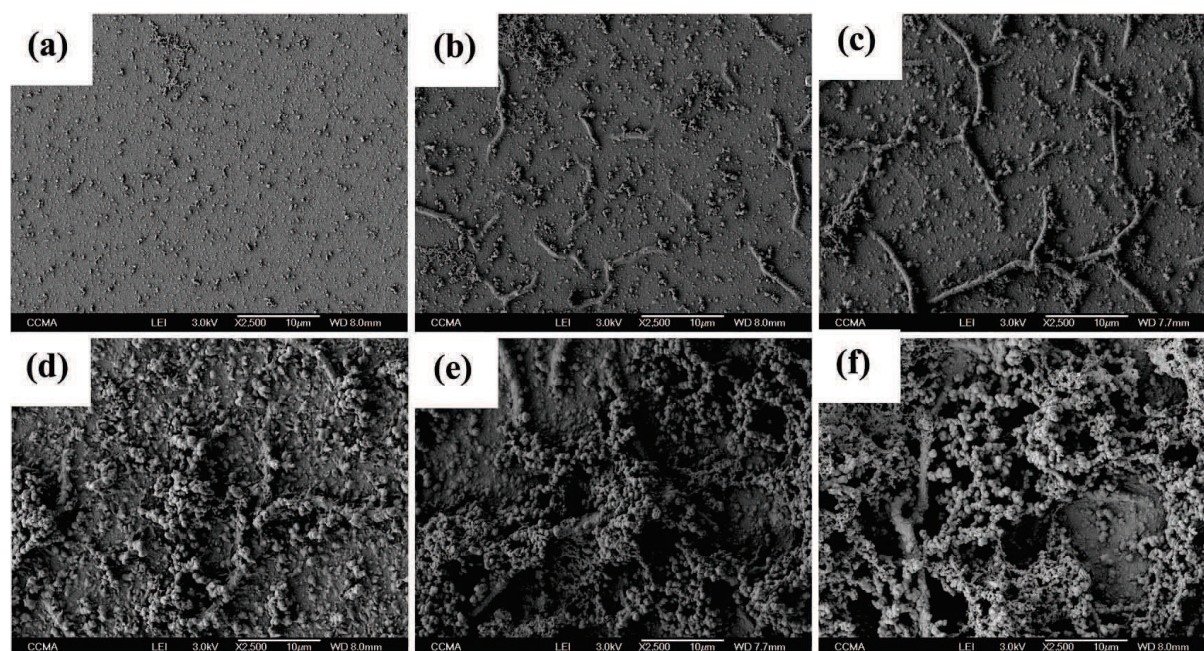
En effet, les rides peuvent être considérées comme des microstructures et par conséquent elles impactent sur la mouillabilité de surface [124].

La présence de ces rides est probablement due en partie aux gênes stériques induits par la présence de deux chaînes fluorées au cours de l'électrodéposition, conformément à la même observation faite avec la voltamétrie cyclique. Au grossissement élevé, les surfaces étudiées ont montré que les morphologies de surface des films polymères sont pratiquement similaires pour PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub> et PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub>. En effet, les films ridés étaient couverts de grandes structures en forme de fleurs de chou.

En revanche, les films de PEDOT-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub> étaient composés de plus petites particules quasi sphériques.

En comparaison avec les travaux, précédemment rapportés [86], la présence de deux chaînes fluorocarbonées C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> ou celle d'une chaîne C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> couplée à une chaîne C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, conduit pratiquement à la même morphologie de surface qu'une chaîne longue C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, tandis que la présence de deux chaînes courtes C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> correspond quasiment à la même morphologie de surface qu'une seule chaîne en C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>. En effet, la morphologie de surface dépend fortement de la solubilité de l'oligomère formée pendant les premiers instants [125]. Dans un solvant très polaire comme l'acétonitrile, la solubilité de l'oligomère dépend de l'hydrophobie induite par la présence et la longueur des chaînes fluorocarbonées. Du point de vue des propriétés hydrophobes et oléophobes, ici les meilleurs résultats ont été obtenus avec de petites particules, plutôt qu'avec les grandes rides. La structuration de surface plus uniforme dans les films de PEDOT-C<sub>4,4</sub> pourrait expliquer ce fait.

Dans l'objectif de mieux comprendre les intéressantes propriétés superhydrophobes des films de PEDOT-C<sub>4,4</sub>, des images MEB de ce polymère en fonction de la charge Q<sub>s</sub> (mC/cm<sup>2</sup>) ont été réalisées (Figure III.35.).



**Fig.III.35.** Images MEB des films de PEDOT- $2C_{4,4}$  obtenues par voltamétrie cyclique en fonction de la vitesse de balayage :

(a) 200 ; (b) 100 ; (c) 50 ; (d) 20 ; (e) 10 et (f) 5 mV/s. Grossissement  $\times 2500$ , nombre de scan= 3

Il montre que la formation de la structuration de surface a déjà commencé entre 25 et 50  $mC/cm^2$ , ce qui explique les propriétés superhydrophobes obtenues avec ce composé. Le dépôt des nanoparticules devient prépondérant après 50  $mC/cm^2$ . On peut déduire que les propriétés aussi bien hydrophobes qu'oléophobes, sont induites par des nanoparticules uniformément réparties à la surface (Fig.III.35.b) plutôt qu'avec des agglomérats (Fig.III.35.f) formant des surfaces très rugueuses.

Afin d'évaluer le caractère hydrophobe et oléophobe intrinsèque des films de polymères lisses ont été produits pour déterminer les angles de contact de ces surfaces (les angles de Young). Des surfaces lisses ont été créées avec une charge de dépôt très petite ( $Q_s = 1 mC/cm^2$ ). Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5.** Mouillabilité des films de PEDOT lisses. ( $Q_s = 1 mC/cm^2$ ).

N°	Polymère	substrat	$\theta_{eau}$ (°)	$\theta_{hexadécane}$ (°)
23	PEDOT- $2C_{4,4}$	or	102.4	61.0
24	PEDOT- $2C_{4,6}$	or	112.5	65.2
25	PEDOT- $2C_{6,6}$	or	122.0	73.7

Des angles extrêmes de Young ont été obtenus, particulièrement avec l'hexadécane, ce qui confirme l'intérêt d'avoir deux chaînes fluorées afin d'augmenter l'hydrophobie et l'oléophobie intrinsèques. Par exemple, dans le cas de la chaîne perfluorobutyle, la présence d'une seconde chaîne perfluorobutyle augmente l'angle de contact du film lisse de polymère de  $2,0^\circ$  pour l'eau, mais de  $13,8^\circ$  pour l'hexadécane.

En résumé, nous avons montré la possibilité d'obtenir des propriétés superhydrophobes et oléophobes par électrodéposition de conducteurs polymères PEDOT contenant deux chaînes courtes perfluorocarbonées. L'intérêt de deux chaînes fluorées pour augmenter les propriétés intrinsèques d'hydrophobie et d'oléophobie est confirmé par la mesure des angles de contact des surfaces lisses correspondantes. Le meilleur résultat a été obtenu avec le polymère PEDOT- $_2C_{4,4}$  contenant deux chaînes courtes  $C_4F_9$  et qui a exhibé des propriétés superhydrophobes ( $\theta_{\text{eau}} \approx 158^\circ$ ) avec de faibles hystérèse ( $H=4^\circ$ ) et angle de glisse ( $\alpha = 3^\circ$ ) aussi bien que des propriétés oléophobes ( $\theta_{\text{hexadécane}} \approx 101^\circ$ ).

Les analyses MEB ont montré la présence de petites particules sphériques et des structures en rides à la surface des films. Nous avons démontré l'influence d'un paramètre électrochimique, en l'occurrence, la charge du dépôt à potentiel constant, sur la présence de nanoparticules et de structures en rides, comme étant une conséquence des propriétés aux interfaces solide/liquide.

Nous avons déjà montré au chapitre II, les excellentes propriétés de surface d'un surfactant portant deux chaînes courtes  $C_4F_9$  aux interfaces liquide/liquide, par rapport à une chaîne longue en  $C_8F_{17}$  potentiellement bioaccumulant [126]. De la même façon les films polymère de PEDOT- $_2C_{4,4}$  ont permis d'obtenir d'excellentes propriétés intrinsèques à l'interface solide / liquide [111].

Ce travail a été valorisé par deux publications dans des journaux d'audience internationale, il ouvre de nouvelles perspectives dans l'élaboration de matériaux fluorés performants à très faible potentiel bioaccumulant



**Références bibliographiques**

- [1] Darmanin, T., Guittard, F., *Progress in polymer Science*, **2014**, 39, 656.
- [2] Cheng, Z., Du, M., Fu, K., Zhang, N., Sun, K., *ACS Appl Mater Interfaces* **2012**, 4, 5826.
- [3] Nishiura, H. Fujiwara, A., Aihara, K., Non-stick cooking utensils with fluorine compound particle-dispersed composite plating layer. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*. **2012**. JP 2012057188 A 20120322.
- [4] Wang, L., Wang, H.W., Yuan, L., Yang, W.K., Wu, Z.Q., Chen, H., *J Mater Chem* **2011**, 21, 13920.
- [5] Zhou, H., Wang, H., Niu, H., Gestos, A., Wang, X., Lin, T., *Adv Mater* **2012**, 24, 2409.
- [6] Xiu, Y., Hess, D.W., Wong, C.P., *J Adhes Sci Technol* **2008**, 22, 1907.
- [7] Sprittles, J.E., Shikhmurzaev, Y.D., *Phys Fluids* **2012**, 24, 082001/1-082001/17.
- [8] Law, K.Y., Sambhy, V., *Langmuir* **2011**, 27, 5927.
- [9] Barthlott, W., Schimmel, T., Wiersch, S., Koch, K., Brede, M., Barczewski, M., Walheim, S., Weis, A., Kaltenmaier, A., Leder, A., Bohn, H.F., *Adv Mater* **2010**, 22, 2325.
- [10] Schulte, A. J. W., Droste, D. M., Koch, K., Barthlott, W., *Beilstein J Nanotechnol* **2011**, 2, 228.
- [11] Zhang, G., Zhang, J., Xie, G., Liu, Z., Shao, H., *Small* **2006**, 2, 1440.
- [12] Gao, X., Jiang, L., *Nature* **2004**, 432, 36.
- [13] Hu, D.L., Bush, J.W.M., *Nature* **2005**, 437, 733.
- [14] Briceno, R.D., Eberhard, W.G., *Naturwissenschaften* **2012**, 99, 337.
- [15] Liu, K., Du, J., Wu, J., Jiang, L., *Nanoscale* **2012**, 4, 768.
- [16] Gu, Z.Z., Uetsuka, H., Takahashi, K., Nakajima, R., Onishi, H., Fujishima, A., Sato, O., *Angew Chem, Int Ed* **2003**, 42, 894.
- [17] Min, W.L., Jiang, B., Jiang, P., *Adv Mater* **2008**, 20, 3914.
- [18] Ivanova, E.P., Hasan, J., Webb, H.K., Truong, V.K., Watson, G.S., Watson, J.A., Baulin, V.A., Pogodin, S., Wang, J.Y., Tobin, M.J., Loebbe, C., Crawford, R.J., *Small* **2012**, 8, 2489.

- [19] Neinhuis, C., Barthlott, W., *Annals of botany*, **1997**, 79, 667.
- [20] Barthlott, W., Neinhuis, C., *Planta*, **1997**, 202, 1.
- [21] Barthlott, W., Schimmel, T., Wiersch, S., Koch, K., Brede, M., Barczewski M., Walheim, S., Weis, A., Kaltenmaier, A., Leder, A., Bohn, H.F., *Adv Mater* **2010**, 22, 2325.
- [22] Liu, M., Wang, S., Wei, Z., Song, Y., Jiang, L., *Adv Mater* **2009**, 21, 665.
- [23] Bhushan, B., Beilstein J. *Nanotechnol* **2011**, 2, 66.
- [24] Bechert, D.W., Bruse, M., Hage, W., *Exp Fluids* **2000**, 284, 03.
- [25] Liu, Y., Li, G., *J Colloid Interface Sci* **2012**, 388, 235.
- [26] Epstein, A. K., Pokroy, B., Seminara, A., Aizenberg, J., *Proc Natl Acad Sci USA* **2011**, 108, 995.
- [27] Hensel, R., Helbig, R., Aland, S., Braun, H.G., Voigt, A., Neinhuis, C., Werner, C., *Langmuir* **2013**, 29, 1100.
- [28] Koch, K., Blecher, I.C., Koenig, G., Kehraus, S., Barthlott, W., *Funct Plant Biol* **2009**, 36, 339.
- [29] Koch, K., Bhushan, B., Barthlott, W., *Phil Trans R Soc A* **2009**, 367, 1487.
- [30] Parker, A.R., Lawrence, C.R., *Nature* **2001**, 414, 33.
- [31] Zheng, Y., Bai, H., Huang, Z., Tian, X., Nie, F.Q., Zhao, Y., Zhai, J., Jiang, L., *Nature* **2010**, 463, 640.
- [32] Swanson, B.O., Blackledge, T.A., Hayashi, C.Y., *J Exp Zool* **2007**, 307A, 654.
- [33] Mithoefer, A., *Phytochemistry* **2011**, 72, 1678.
- [34] Bohn, H.F., Federle, W., *Proc Natl Acad Sci USA* **2004**, 101, 14138.
- [35] Bauer, U., Grafe, T.U., Federle, W., *J Exp Bot* **2011**, 62, 3683.
- [36] Young, T., *Philos Trans R Soc London* **1805**, 95, 65.
- [37] Marmur, A., *Soft Matter* **2013**, 9, 7900.
- [38] Marmur, A., *Langmuir* **2003**, 19, 8343.
- [39] Zhang, X., Shi, F., Niu, J., Jiang, Y., Wang, Z., *J Mater Chem* **2008**, 18, 621.
- [40] Wenzel, R.N., *Ind Eng Chem* **1936**, 28, 988.

- [41] Cassie, A.B.D., Baxter, S., *Trans Faraday So* **1944**, 40, 546.
- [42] Baxter, S., Cassie, A.B.D., *J Text Inst, Trans* **1945**, 36, T67.
- [43] Koishi, T., Yasuoka, K., Fujikawa, S., Ebisuzaki, T., Zeng, X.C., *Proc Natl Acad Sci USA* **2009**, 106, 8435.
- [44] Shirtcliffe, N.J., McHale, G., Newton, M.I., Perry, C.C., Roach, P., *Chem Commun* **2005**, 25, 3135.
- [45] Ishino, C., Okumura, K., Quere, D., *Europhys Lett* **2004**, 68, 419.
- [46] Bormashenko, E., *Philos Trans R Soc A* **2010**, 368, 4695.
- [47] Shirakawa, H.; Louis E. J., MacDiarmid A.G. , Chiang C.K. , Heeger, A.J. , *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578.
- [48] Shirakawa, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2574.
- [49] MacDiarmid, A.G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2581.
- [50] Hall, N., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2003**, 1.
- [51] Roncali, J., *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 711.
- [52] Lin, P., Yan, F., Chan, H.L.W., *Langmuir* **2009**, 25, 7465.
- [53] Zhu, Y., Hu, D., Wan, M., Jiang, L., Wei, Y., *Adv Mater* **2007**, 19, 2092.
- [54] Zhou, X., Zhang, Z., Men, X., Yang, J., Xu, X., Zhu, X., Xue, Q., *Appl Surf Sci* **2011**, 258, 285.
- [55] Zhou, X., Zhang, Z., Xu, X., Yang, J., Men, X., Zhu, X., *Colloids Surf, A* **2012**, 412, 129.
- [56] Leng, W., Zhou, S., Gu, G., Wu, L., *J Colloid Interface Sci* **2012**, 369, 411.
- [57] Zhu, Y., Li, J., Wan, M., Jiang, L., *Macromol Rapid Commun* **2008**, 29, 239.
- [58] Dong X, Wang J, Zhao Y, Wang S., *J Nanosci Nanotechnol* **2011**, 11, 5083.
- [59] Wang, J., Wang, J., Wang, Z., Zhang, F., *Macromol Rapid Commun* **2009**, 30, 604.
- [60] Fan, H., Zhao, N., Wang, H., Li, X., Xu, J., *Mater Lett* **2012**, 78, 42.
- [61] Fan, H., Wang, H., Guo, J., Zhao, N., Xu, J., *J Colloid Interface Sci.* DOI: 10.1016/j.jcis.2013.07.056.
- [62] Zhong, W., Liu, S., Chen, X., Wang, Y., Yang, W., *Macromolecules* **2006**, 39, 3224.

- [63] Tan, L., Cao, L., Yang, M., Wang, G., Sun., D., Polymer **2011**, 52, 4770.
- [64] Jiang, N., Xu, Y., He, N., Chen, J., Deng, Y., Yuan, C., Han, G., Dai, L., J Mater Chem **2010**, 20, 10847.
- [65] Yin, H.E., Huang, F.H., Chiu, W.Y., J Mater Chem **2012**, 22, 14042.
- [66] Zhong, W., Li, Y., Wang, Y., Chen, X., Wang, Y., Yang, W., J Colloid Interface Sci **2012**, 365, 28.
- [67] Chiou, N.R., Lu, C., Guan, J., Lee, L.J., Epstein A.J., Nat Nanotechnol **2007**, 2, 354.
- [68] Zhou, H., Shi, Z., Lu, Y., Synth Met **2010**, 160, 1925.
- [69] Zhu, Y., Li, J., He, H., Wan, M., Jiang, L., Macromol Rapid Commun **2007**, 28, 2230.
- [70] Zhong, W., Wang, Y., Yan, Y., Sun, Y., Deng, J., Yang, W., J Phys Chem B **2007**, 111, 3918.
- [71] Zhong, W., Chen, X., Liu, S., Wang, Y., Yang, W., Macromol Rapid Commun **2006**, 27, 563.
- [72] Zhang, Z., Qu, L., Shi, G., J Mater Chem **2003**, 13, 2858.
- [73] Zhang, H., Wang, J., Zhou, Z., Wang, Z., Zhang, F., Wang, S., Macromol Rapid Commun **2008**, 29, 68.
- [74] Zang, J., Li, C.M., Bao, S.J., Cui, X., Bao, Q., Sun, C.Q., Macromolecules **2008**, 41, 7053.
- [75] Ding, C., Zhu, Y., Liu, M., Feng, L., Wan, M., Jiang, L., Soft Matter **2012**, 8, 9064.
- [76] Xu, L., Chen, Z., Chen, W., Mulchandani, A., Yan, Y., Macromol Rapid Commun **2008**, 29, 832.
- [77] Xu, L., Chen, W., Mulchandani, A., Yan, Y., Angew Chem, Int Ed **2005**, 44, 6009
- [78] Chang, J.H., Hunter, I.W., Characterization and control of the wettability of conducting polymer thin films. Mater Res Soc Symp Proc. **2010**, 1228, KK04-03/1.
- [79] Chang, J.H., Hunter, I.W., Macromol Rapid Commun **2011**, 32, 718.
- [80] Mecerreyes, D., Alvaro, V., Cantero, I., Bengoetxea, M., Calvo, P.A., Grande, H., Rodriguez, J., Pomposo, J.A., Adv Mater **2002**, 14, 749.
- [81] Wolfs, M., Darmanin, T., Guittard, F., Macromolecules **2011**, 44, 9286.
- [82] Canterbury, D.P., Huang, K., Xie, T., Rzayev, J., J Appl Polym Sci **2013**, 127, 257.
- [83] Lee, J.Y., Schmidt, C.E., Acta Biomater **2010**, 6, 4396.

- [84] Wolfs, M., Darmanin, T., Guittard, F., RSC Adv **2013**, 3, 647.
- [85] Poverenov, E., Li, M., Bitler, A., Bendikov, M., Chem Mater **22**, **2010**, 4019.
- [86] Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., Amigoni, S., Guittard, F., Langmuir **2010**, 26, 17596.
- [87] Darmanin, T., Guittard, F., Soft Matter **2013**, 9, 1500.
- [88] Wolfs, M., Darmanin, T., Guittard, F., Soft Matter **2012**, 8, 9110.
- [89] Darmanin, T., Guittard, F., Langmuir **2009**, 25, 5463.
- [90] Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., Guittard, F., Macromolecules **2010**, 43, 9365.
- [91] Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., Amigoni, S., Guittard, F., J Fluorine Chem **2012**, 134, 85.
- [92] Darmanin, T., Guittard, F., Surf Innovations **2013**, 1, 98.
- [93] Luo, S.C., Liour, S.S., Yu, H., Chem Commun **2010**, 46, 4731.
- [94] Yan, H., Kurogi, K., Mayama, H., Tsujii, K., Angew Chem, Int Ed **2005**, 44, 3453.
- [95] Kurogi, K., Yan, H., Mayama, H., Tsujii, K., J Colloid Interface Sci **2007**, 312, 156.
- [96] Wolfs, M., Darmanin, T., Guittard, F., Eur Polym J **2013**, 49, 2267.
- [97] Dunand, O., Darmanin, T., Guittard, F., Chem Phys Chem. DOI: 10.1002/cphc.**201300448**.
- [98] Darmanin, T., Guittard, F., ChemPhysChem **2013**, 14, 2529.
- [99] Turbiez, M., Frere, P., Allain, M., Gallego-Planas, N., Roncali, J., Macromolecules **2005**, 38, 6806.
- [100] Raimundo, J.M., Blanchard, P., Frere, P., Mercier, N., Ledoux-Rak, I., Hierle, R., Roncali, J., Tetrahedron Lett **2001**, 42, 1507.
- [101] Darmanin, T., Guittard, F., J Am Chem Soc **2011**, 133, 15627.
- [102] Darmanin, T., Guittard, F., J Am Chem Soc **2009**, 131, 7928.
- [103] Bellanger, H., Darmanin, T., Guittard, F., Langmuir **2012**, 28, 186.
- [104] Taleb, S., Darmanin, T., Guittard, F., RSC Adv., **2014**, 4, 3550.
- [105] Darmanin, T., Guittard, F., Chem Commun **2009**, 16, 2210.

- [106] Darmanin, T., Guittard, F., *J Mater Chem* **2009**, 19, 7130.
- [107] Zenerino, A., Darmanin, T., Guittard, F., *Langmuir* **2010**, 26, 13545.
- [108] Tarrade, J., Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., Guittard, F., *RSC Adv***2013**, 3, 10848.
- [109] Honda, K., Morita, M., Otsuka, H., Takahara, A., *Macromolecules* **2005**, 38, 5699.
- [110] Bellanger, H., Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., Guittard, F., *J Mater Chem A* **2013**, 1, 2896.
- [111] Dramé, A., Darmanin, T., Dieng, S. Y., Taffin de Givenchy, E., Guittard, F., *RSC Adv.*, **2014**, 4, 10935.
- [112] Houde, M., Martin, J.W., Letcher, R.J., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., *Environ Sci Technol* **2006**, 40, 3463.
- [113] Giesy, J.P., Kannan, K., Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ Sci Technol* **2001**, 35, 1339.
- [114] Kudo, N., Kawashima, Y., *J Toxicol Sci* **2003**, 28, 49.
- [115] Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K. R., Muir, D.C.G., *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 196.
- [116] Ohmon, K., Kudo, N., Katayama, K., Kawashima, Y., *Toxicology* **2003**, 184, 135.
- [117] Conder, J.M., Hoke, R.A., De Wolf, W., Russell, M.H., Buck, R.C., *Environ Sci Technol* **2008**, 42, 995.
- [118] Darmanin, T., Guittard, F., *MacromolChem Phys* **2012**, 213, 2492.
- [119] Bellanger, H., Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., Guittard, F., *Colloids Surf, A* **2013**, 433, 47.
- [120] Bellanger, H., Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., Guittard, F., *RSC Adv* **2013**, 3, 5556.
- [121] Darmanin, T., Guittard, F., *Soft Matter* **2013**, 9, 5982.
- [122] Darmanin, T., Guittard, F., *Macromol Chem Phys*. DOI: 10.1002/macp201300206.
- [123] Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 32.
- [124] (a) Li, Y., Dai, S., John, J., Carter, K. R., *ACS Appl. Mater.Interfaces*, **2013**, 5, 11066.  
(b) Zhang, Z., Zhang, T., Zhang, Y. W., Kim, K. S., Gao, H., *Langmuir*, **2012**, 28, 2753

- [125] Poverenov, E., Li, M., Bilter, A., Bendikov, M., Chem. Mater., **2010**, 22, 4019.
- [126] Dramé, A., Taffin de Givenchy, E., Dieng, S. Y., Amigoni, S., Oumar, M., A. Diouf, A. Darmanin, T., Guittard, F., Langmuir, **2013**, 29, 14815.

## Conclusion générale

La recherche de nouveaux matériaux tensioactifs et polymères fluorocarbonés performants à faible potentiel de biopersistance est aujourd'hui plus que jamais essentiel compte tenu de la bioaccumulation avérée des longues chaînes perfluorées. Parmi l'ensemble des techniques utilisées pour élaborer ces substances, la duplication en courtes chaînes fluorées suivie de la fonctionnalisation pour les tensioactifs et l'électropolymérisation pour les polymères constituent des méthodes de choix (facilité de mise en œuvre, peu d'étapes, gain en hydrophobie)

Cependant peu de travaux sur l'élaboration de matériaux tensioactifs ou polymères par duplication de chaînes courtes ont été rapportés à ce jour.

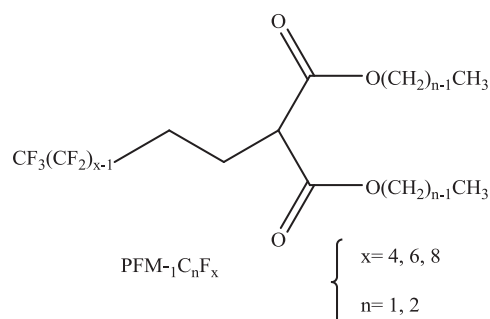
Ainsi l'objectif de ce travail était de

- synthétiser de nouveaux tensioactifs et polymères conçus avec deux chaînes fluorocarbonées.
- évaluer leurs propriétés de surface et d'agrégation aux interfaces liquide/liquide et liquide/solide respectivement pour les tensioactifs et polymères.
- comparer ces propriétés avec celles d'analogues à longue chaîne fluorocarbonée.

Les voies et stratégies mises en œuvre ont été les suivantes :

Nous avons d'abord synthétisé

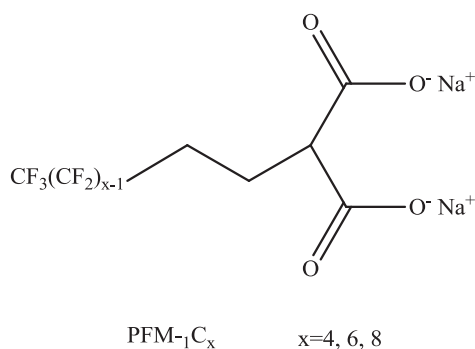
- des précurseurs de tensioactifs monocaténares de structure générale :



Six précurseurs monocaténares de ce type ont été synthétisés.

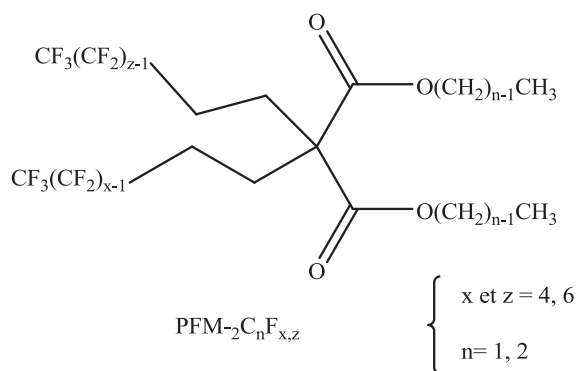


- des tensioactifs monocaténaire de structure générale



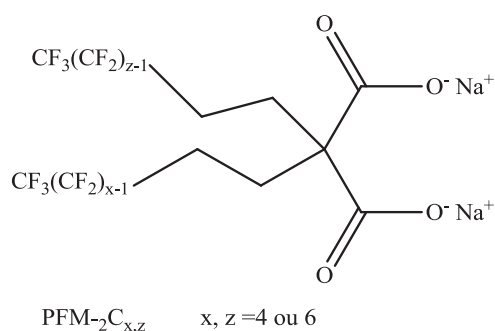
Une série de trois tensioactifs monocaténaire ont été synthétisés (PFM-1C<sub>4</sub>, PFM-1C<sub>6</sub> et PFM-1C<sub>8</sub>)

- des précurseurs de tensioactifs bicaténaire de structure :



Pour accéder aux tensioactifs bicaténaire, quatre composés précurseurs bicaténaire (PFM-2C<sub>1</sub>F<sub>4,4</sub>; PFM-2C<sub>2</sub>F<sub>4,4</sub>; PFM-2C<sub>1</sub>F<sub>4,6</sub>; PFM-2C<sub>1</sub>F<sub>6,6</sub>) comportant de courtes chaînes fluorocarbonées ont été synthétisé par la technique de la duplication.

- Des tensioactifs bicaténaire de structure :



Trois nouveaux tensioactifs gemini (PFM-2C<sub>4,4</sub>; PFM-2C<sub>4,6</sub>; PFM-2C<sub>6,6</sub>) à courtes chaînes fluorocarbonées ont alors été conçus.

Les structures de tous les tensioactifs synthétisés ont été caractérisées et confirmées par les techniques spectroscopiques de l'infrarouge, de la résonance magnétique du proton et du fluor et de la spectroscopie de masse.

L'évaluation des propriétés physico-chimiques de ces tensioactifs ont permis d'obtenir de très faibles valeurs, aussi bien de la tension de surface que de la concentration micellaire critique. Ces nouveaux composés ont montré une grande capacité dans la réduction de la tension de surface jusqu'à 15,8 mN/m et de la CMC jusqu'à  $1,3 \cdot 10^{-4}$  mol/L. Ainsi, les tensioactifs gemini conçus avec deux chaînes fluorocarbonées courtes ont montré beaucoup de performance à l'interface liquide/air, donnant ainsi des surfaces moléculaires adsorbées aussi faibles que 58

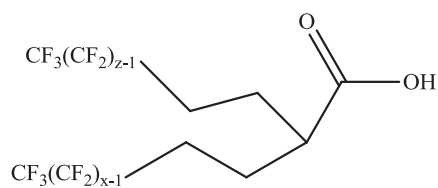
$\text{Å}^2$  /molécule.

Afin de déterminer l'impact des paramètres structuraux sur les propriétés de surface, nous avons fait varier la longueur et le nombre de chaînes fluorocarbonées. Ceci nous a permis de constater que les propriétés de surface d'un surfactant bicaténaire gemini conçu avec deux courtes chaînes fluorocarbonées ( $\text{C}_4\text{F}_9$ ) non bioaccumulants peuvent égaler celles d'une monocaténaire à chaîne longue  $\text{C}_8\text{F}_{17}$  réputé potentiellement bioaccumulant. Ce résultat jette les bases de nouvelles perspectives dans la lutte contre la bioaccumulation avérée des longues chaînes fluorocarbonées ( $\geq \text{C}_8$  carbones fluorés).

A des concentrations supérieures à la CMC, ces composés ont montré une grande capacité de structuration en agrégats. Les techniques de diffusion de la lumière en mode dynamique (DLS) et de la microscopie électronique par transmission (TEM images) ont été utilisées pour caractériser la taille et la forme des agrégats obtenus. Une première population d'agrégats de petites tailles correspondant à la formation de micelles non sphériques en forme de disque ou de tige ont été mises en évidence par la DLS et confirmée par les images TEM. Une seconde population d'agrégats géants plus volumineux dépendant de la longueur de la chaîne fluorée a aussi été enregistrée.

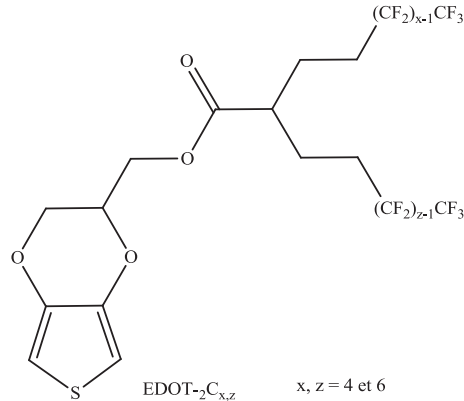
Afin d'évaluer l'impact de deux chaînes courtes perfluorées sur les propriétés de surface de polymères électrodéposés, nous avons synthétisé

- trois segments fluorés de structure générale :



$\text{MAc-}_2\text{C}_{x,z}$       x et z = 4, 6

- Les segments fluorés ont été par la suite greffés sur trois monomères (EDOT- $_2C_{4,4}$ ; EDOT- $_2C_{4,6}$ ; EDOT- $_2C_{6,6}$ ) dérivés de l'EDOT et ayant la structure générale :



- A partir de ces trois monomères conçus avec deux chaînes fluorées, des polymères (PEDOT- $_2C_{4,4}$ ; PEDOT- $_2C_{4,6}$  et PEDOT- $_2C_{6,6}$ ) ont été électrodéposés. Une caractérisation de surface et de morphologie s'en est suivie.

La caractérisation de surface de ces films polymères a permis d'obtenir des propriétés superhydrophobes et oléophobes par électrodéposition. Le meilleur résultat a été obtenu avec le polymère PEDOT- $_2C_{4,4}$  contenant deux chaînes courtes  $C_4F_9$  et qui a montré des propriétés superhydrophobes avec de faibles hystérèse et angle de glisse aussi bien que des propriétés oléophobes. Ainsi la longueur de la chaîne fluorée n'a pas d'influence significative sur l'hydrophobie de surface.

Les images MEB ont montré que les meilleures propriétés de mouillabilité des films de PEDOT- $_2C_{4,4}$  semblent dépendre plutôt de leur structuration en petites particules sphériques réparties uniformément, en fonction de la charge de dépôt.

Ceci est un résultat remarquable dans la chaîne du fluor puisqu'il prouve qu'il est possible d'obtenir des surfaces superhydrophobes et oléophobes en utilisant de courtes chaînes *F*-butyle, à la place de longues chaînes *F*-octyle qui ont montré un potentiel bio-persistant et bioaccumulant.

L'ensemble du travail a permis de mettre en évidence de nouveaux composés tensioactifs et polymères conçus avec de courtes chaînes fluorées à faible potentiel bioaccumulant et présentant d'intéressantes propriétés physico-chimiques. Il jette alors les bases de nouvelles perspectives dans l'élaboration de matériaux performants à base de fluor susceptibles de pallier à la biopersistance et à la bioaccumulation des longues chaînes fluorocarbonées.

# *Annexes*

*Annexes I :*  
*Partie expérimentale*

### **I.1. Liste des appareils utilisés**

<b>Analyses</b>	<b>Appareils utilisés</b>
Infrarouge (IR)	Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer
Résonance magnétique nucléaire (RMN)	Bruker W-200 MHz
Spectrométrie de masse	Thermo Electron LCQ Classic ; Sources D'ionisation à pression atmosphérique (API) de type ESI (Electrospray)
Tensiomètre	Tensiomètre Kruss K100, 25°
Microscopie électronique à transmission (TEM)	Philips CM12 transmission electron microscope in negative contrast
Microscopie électronique à balayage (MEB)	6700F de JEOL
Zetasizer	Zetasizer Nano-S model1600 (Malvern Instruments Ltd.)
Potentiostat	Autolab PGSTAT 30 d'Eco Chemie B. V. Equipé du logiciel General Purpose Electrochemical System (GPES)
Goniomètre	DSA-10 de Kruss équipé du logiciel Drop Shape Analysis. Méthode utilisée : Tangent method – 2. Ces mesures correspondent à une moyenne effectuée à cinq endroits différents.

## I.2 Mode opératoire

### I.2.1. Synthèse de précurseurs monocaténares

Placer 100mL de THF anhydre dans un ballon sec de 250 mL équipé d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique. Peser rapidement  $5 \cdot 10^{-2}$  mol de NaH, placer sur papier filtre sec, l'introduire avec une pique. Mettre en marche l'agitateur et attendre 5 minutes pour dissolution complète de NaH. Ajouter alors goutte à goutte  $10 \cdot 10^{-2}$  mol de malonate de diméthyle (ou malonate de diéthyle) en deux portions de  $5 \cdot 10^{-2}$  mol. 15 min après l'addition de la première portion, la solution s'éclaircit. Ajouter alors la deuxième portion. Cet excès permet d'éviter les réactions d'élimination et de disubstitution. Maintenir l'agitation à la température ambiante pendant 15 min.

Au mélange réactionnel, ajouter enfin  $5 \cdot 10^{-2}$  mol d'iodure de 2-*F*-alkyléthyle. Le mélange toujours sous agitation est maintenant porté à reflux du solvant à 80°C pendant une durée de 24h. Après avoir chauffé pendant 24h, le ballon est retiré puis refroidi, le solvant THF est alors chassé au Rotavapor réglé à 50°C. On ajoute lentement 40 mL d'eau dans le ballon maintenu dans un bain d'eau glacée. On extrait trois fois avec 100 mL d'éther éthylique. La phase organique est lavée à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium.

Le produit est alors purifié par simple colonne sur gel de silice avec comme éluant le chloroforme. Les rendements varient entre 70 et 79%

### I.2.2. Synthèse de tensioactifs monocaténares

Dans un ballon de 250 mL, équipé d'une agitation magnétique, on introduit successivement  $5 \cdot 10^{-3}$  mol de 2-*F*-alkyléthylmalonate de diméthyle (ou 2-*F*-alkyléthylmalonate de diéthyle) en solution dans 10 mL de méthanol absolu (ou d'éthanol absolu) et  $2 \cdot 10^{-2}$  mol d'hydroxyde de sodium concassé. Le mélange réactionnel est alors porté à 90 °C pendant 12 heures. La seule précaution à prendre est de contrôler le chauffage à, pour parvenir à saponifier les deux fonctions esters sans pour autant provoquer une décarboxylation.

Après refroidissement du milieu réactionnel, le contenu du ballon est versé dans un bécher contenant 100 mL d'une solution aqueuse saturée en NaCl. En effet l'excès de soude soluble dans l'eau est éliminé tandis que le savon insoluble dans cette solution est recueilli par

précipitation. Le précipité est alors filtré sur Büchner, puis lavé plusieurs fois avant d'être séché à l'étuve. Les tensioactifs monocaténares sont alors obtenus sous forme de poudre blanche avec de rendements compris entre 82 et 92%. Les pH des solutions aqueuses des savons correspondants sont légèrement inférieurs à 8.

### **I.2.3. Synthèse des précurseurs bicaténaires**

Placer 20mL de THF anhydre dans un ballon sec de 250 mL équipé d'un réfrigèrent et muni d'un agitateur magnétique. Peser rapidement  $3,3 \cdot 10^{-2}$  mol de NaH, placer sur papier filtre sec et l'introduire avec une pique. Mettre en marche l'agitateur et attendre 5 minutes pour dissolution complète de l'ion hydrure  $H^-$ .

Ajouter alors goutte à goutte  $2,2 \cdot 10^{-2}$  mol de 2-*F*-alkyléthylmalonate de diéthyle (ou 2-*F*-alkyléthylmalonate de diéthyle). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 5 heures.

Ajouter alors  $2 \cdot 10^{-2}$  mol d'iodure de 2-*F*-alkyléthyle. Le mélange réactionnel toujours sous agitation et très moussant est maintenant chauffé à reflux du solvant à 80°C pendant une durée de 72h.

Après refroidissement et évaporation du solvant, 40mL d'eau est ajouté au contenu du ballon qui est placé dans de l'eau glacée. On extrait alors avec 100mL d'éther éthylique. La phase organique est lavée plusieurs fois, puis séchée sur sulfate de sodium.

Le produit est alors purifié par simple colonne sur gel de silice avec comme éluant un mélange de 70% de cyclohexane et 30% de chloroforme. Les précurseurs dialkylés sont alors obtenus sous forme d'huiles jaunâtres, et les rendements sont compris entre 23,4 et 47,5%.

### **I.2.4. Synthèse des tensioactifs bicaténaires**

Dans un ballon de 250 mL, équipé d'une agitation magnétique, on introduit successivement  $5 \cdot 10^{-3}$  mol de di-(2-*F*-alkyléthyle) malonate de diéthyle (ou di-(2-*F*-alkyléthyle) malonate de diméthyle) en solution dans 10mL d'éthanol absolu (ou de méthanol absolu) et  $2 \cdot 10^{-2}$  mol d'hydroxyde de sodium (NaOH). Le mélange est alors porté à reflux du solvant à 90 °C pendant 12h.

Après retour à la température ambiante, le mélange réactionnel est versé dans un bécher contenant 100 mL d'eau salée saturée en NaCl, dans lequel précipite le produit. Il est alors recueilli par filtration sur Büchner est lavé plusieurs fois avant d'être séché à l'étuve. Les



tensioactifs gemini sont alors obtenus sous forme de poudre blanche avec des rendements compris entre 82 et 92%. Les pH des solutions aqueuses de ces produits sont de l'ordre 7,8.

### **I.2.5. Synthèse des monoacides bicaténaires**

#### Acidification

Les tensioactifs géminés de pH initial de l'ordre de 8, très moussants sont solubilisés dans un bécher de 50mL puis acidifiés en diacides gemini à l'aide d'une solution de HCl (37%) et sous le contrôle d'un pH-mètre, jusqu'à pH=3. Les bécher sont alors placés dans de l'eau glacée pour permettre la précipitation des diacides qui sont par la suite filtrés sur Büchner et séchés à l'étuve.

#### Décarboxylation

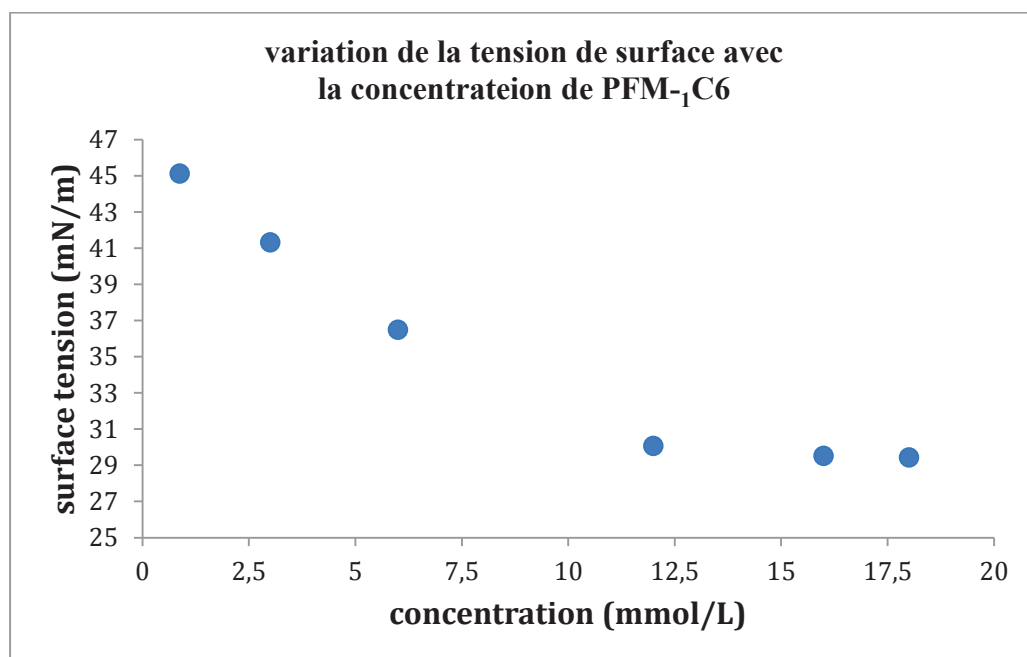
Poser le bain métallique sur la plaque chauffante réglée à 200 °C et attendre sa stabilisation. Plonger alors le ballon contenant le diacide gemini dans le bain et surveiller le dégagement de CO<sub>2</sub> pendant une trentaine de minutes. Après retour à la température ambiante, un produit solide noirâtre est recueilli, il est solubilisé avec de l'acétone. Après filtration, le monoacide gemini donne une huile noire qui est placée dans un pilulier puis laissée à l'évaporation sous la hotte.

### **I.2.6. Synthèse des monomères de l'EDOT**

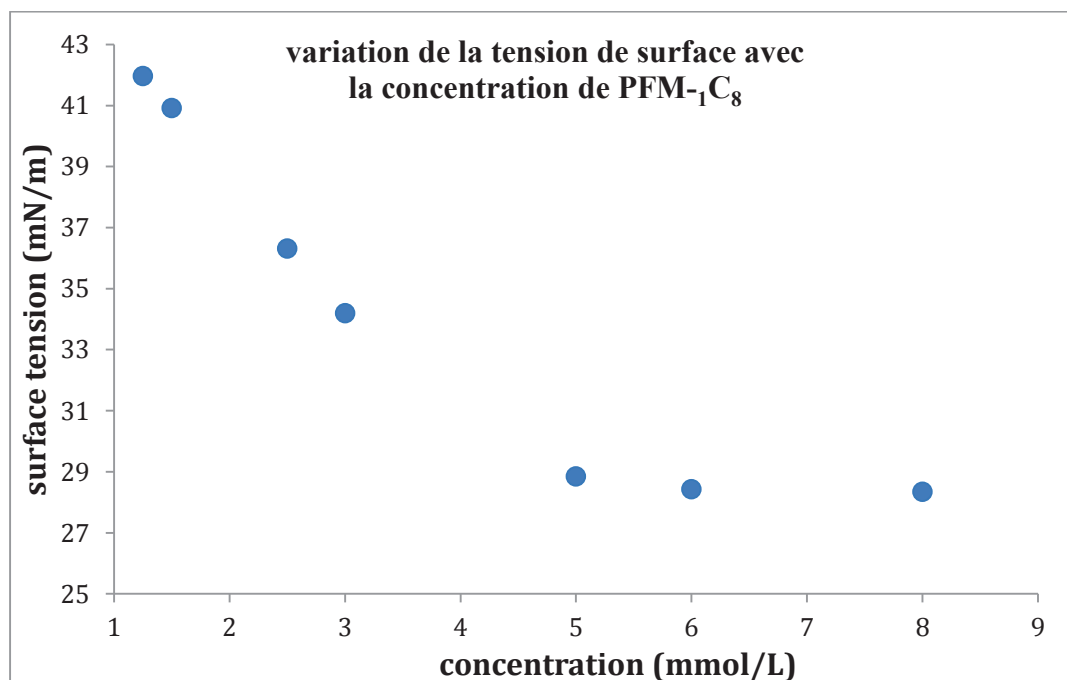
De la DMAP (20 mg) et de l'EDC (1,2 mmol) sont ajoutés à une solution de monoacide gemini (1,2 mmol) dans du dichlorométhane. Après 30 minutes sous agitation à température ambiante, du 3,4-éthylènedioxythiophène-méthanol (1,2 mmol) est ajouté. Après une nuit, le solvant est évaporé et le produit est purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice ; éluant = acétate d'éthyle puis dichlorométhane). Les monomères fluorés sont obtenus sous forme de solide blanc et les rendements sont compris entre 43 et 86%.

*Annexes II : documents  
tensiométriques et  
spectroscopiques*

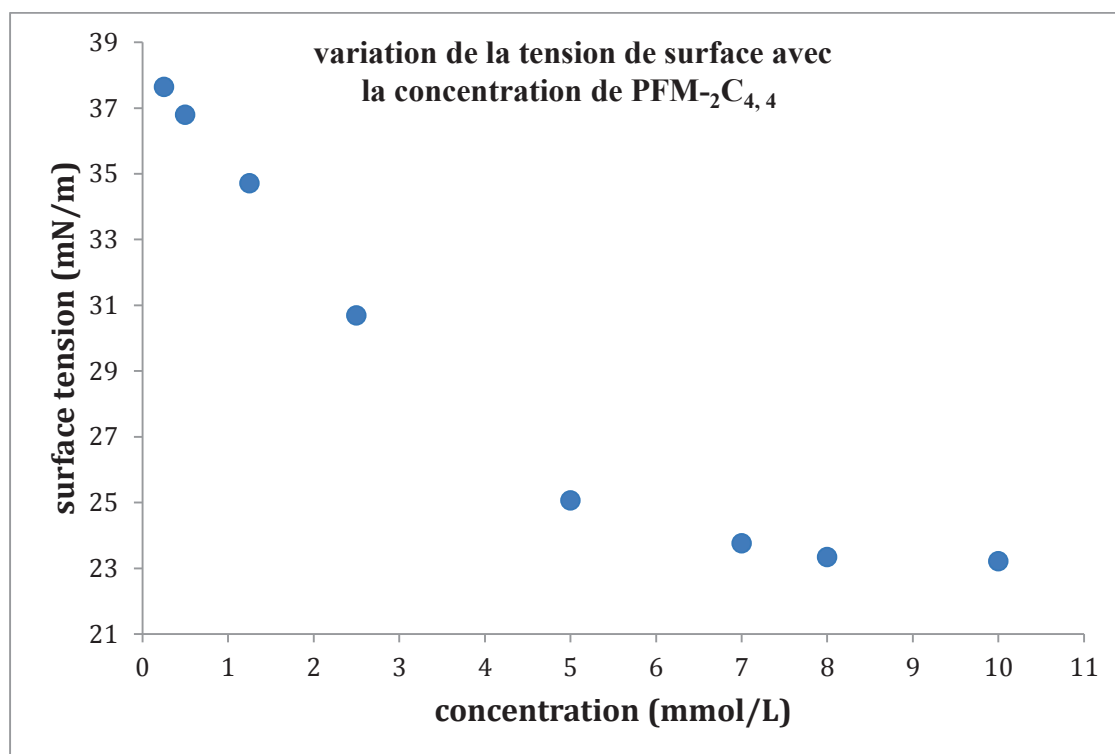
## II.1 Courbes tensiométriques des tensioactifs



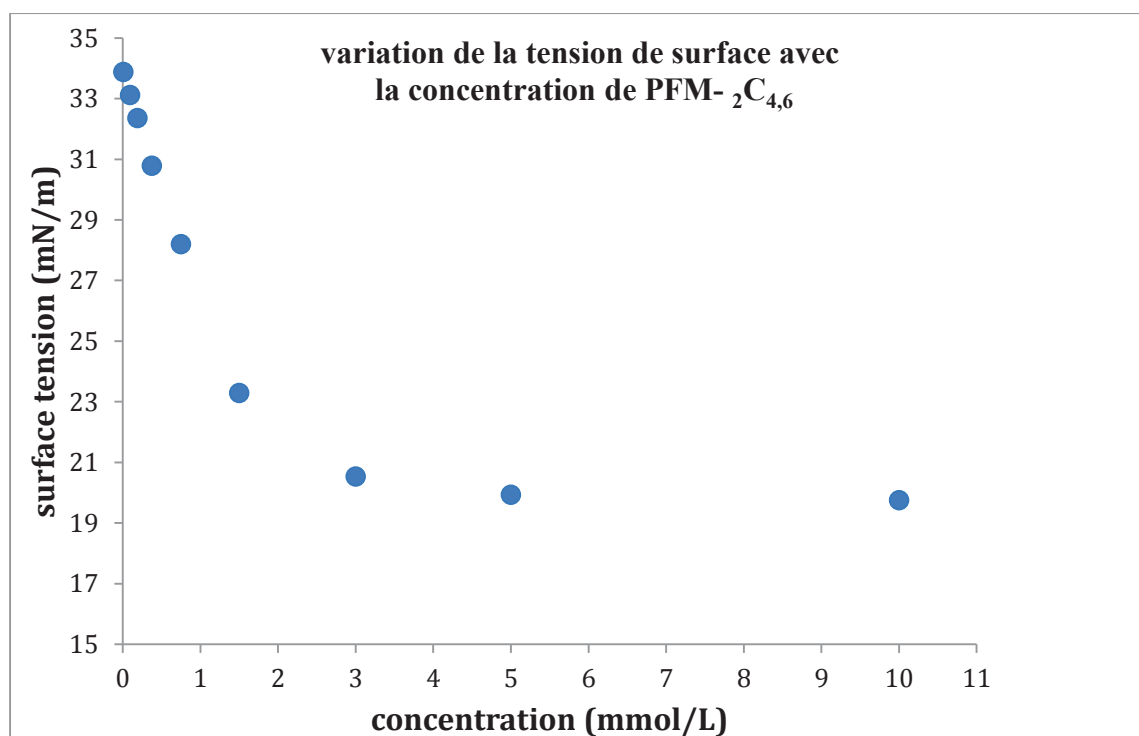
Courbe tensiométrique du composé PFM-<sub>1</sub>C<sub>6</sub>



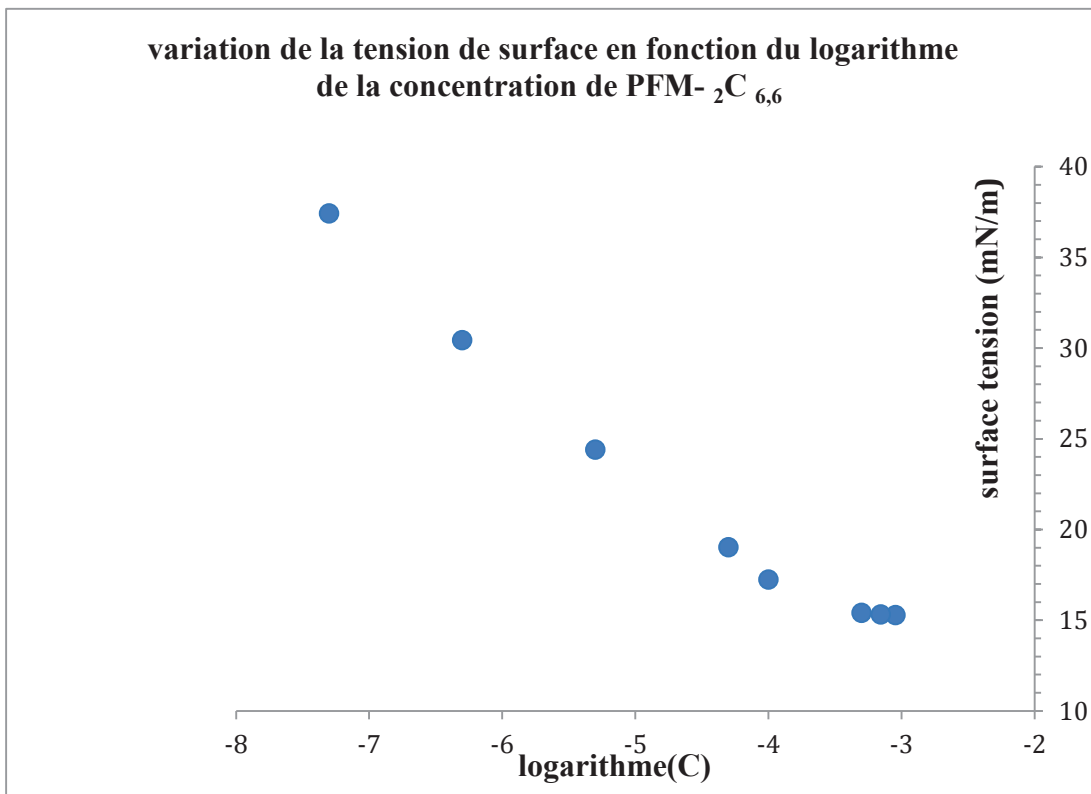
Courbe tensiométrique du composé PFM-<sub>1</sub>C<sub>8</sub>



Courbe tensiométrique du composé PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub>



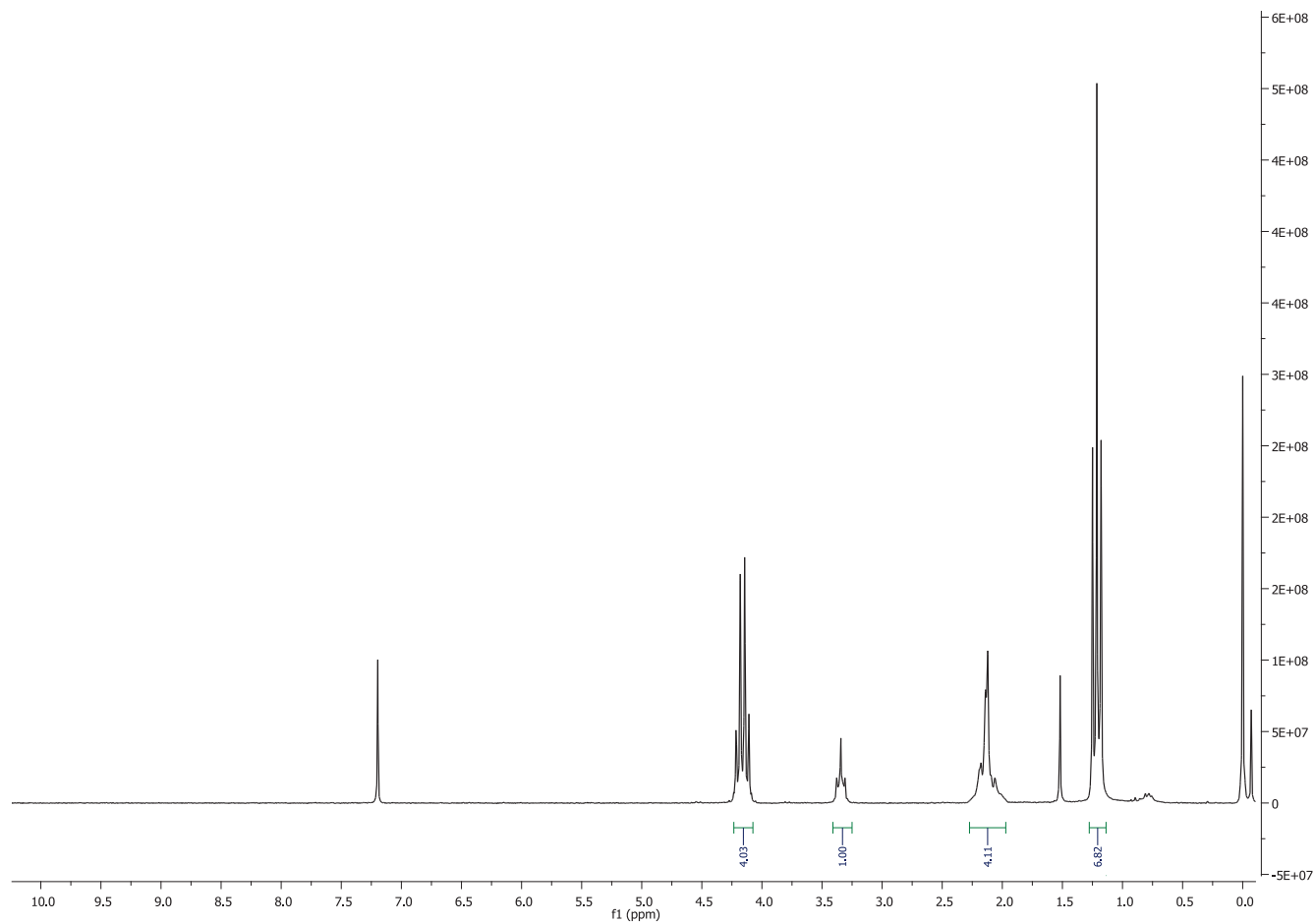
Courbe tensiométrique du composé PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub>



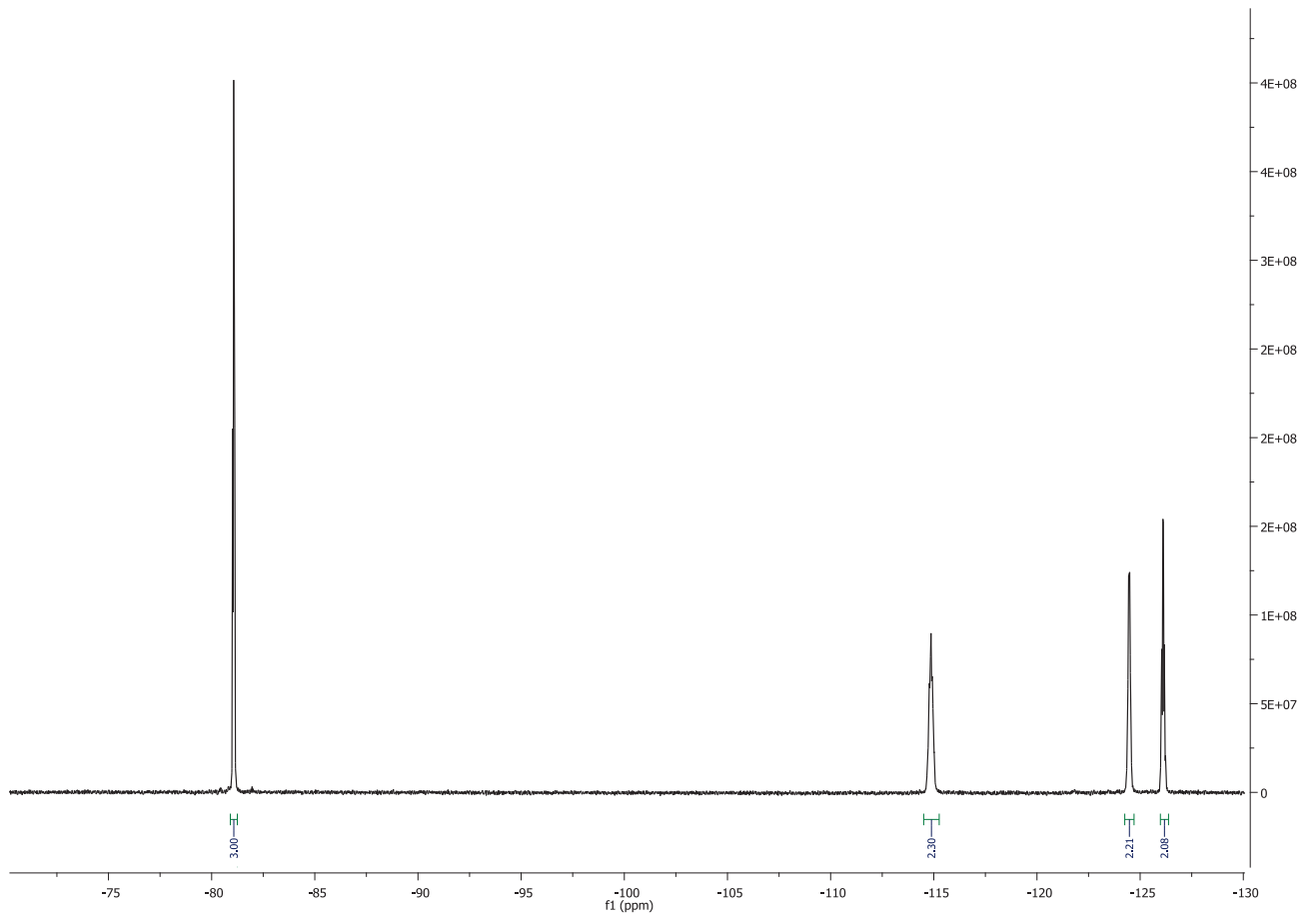
Courbe tensiométrique du composé PFM- $_2C_{6,6}$

## II.2. Documents spectroscopiques

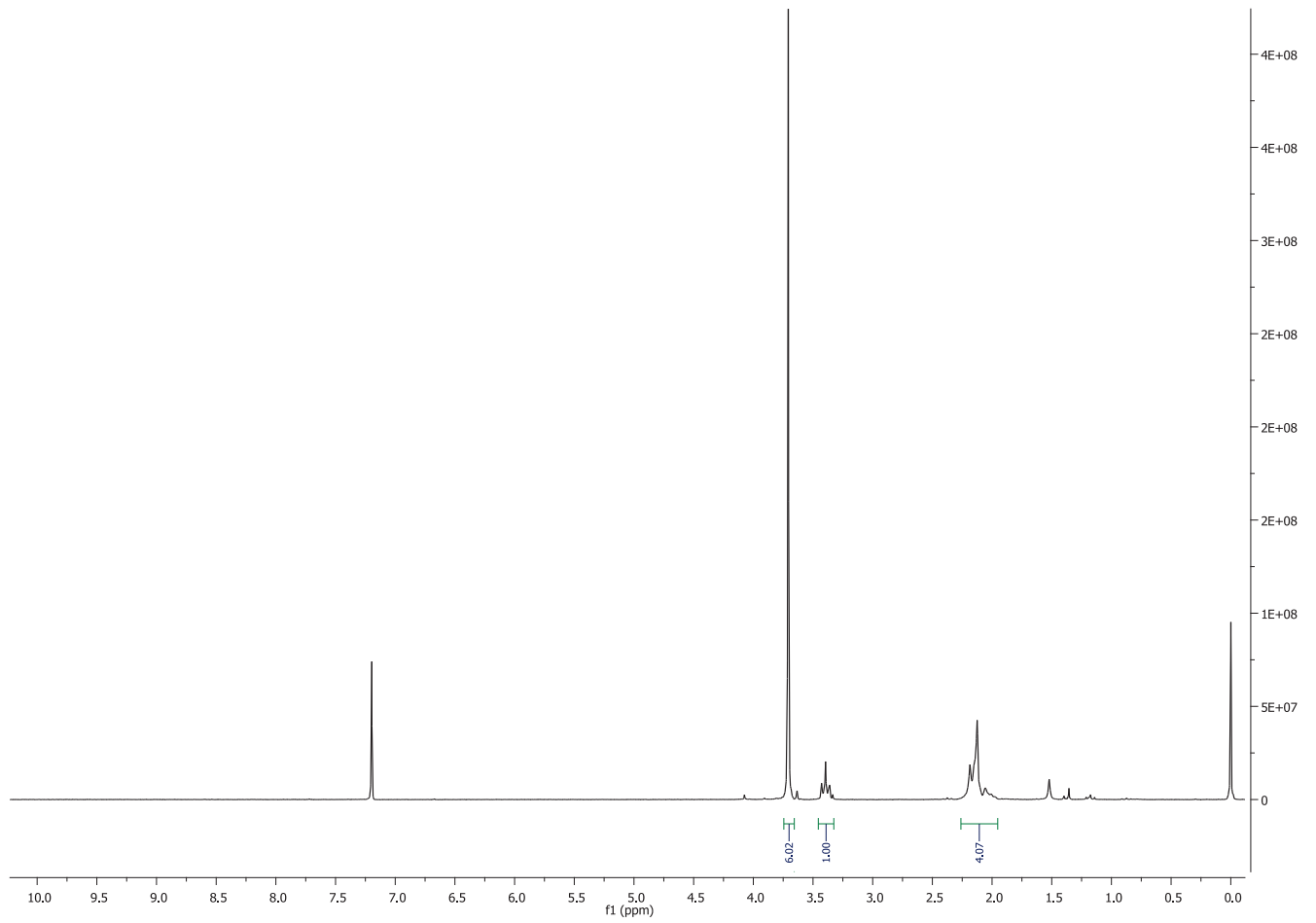
### II.2.1. Spectres RMN ( $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ ) des précurseurs monocaténaire



RMN  $^1\text{H}$  du composé PFM- $1\text{C}_2\text{F}_4$

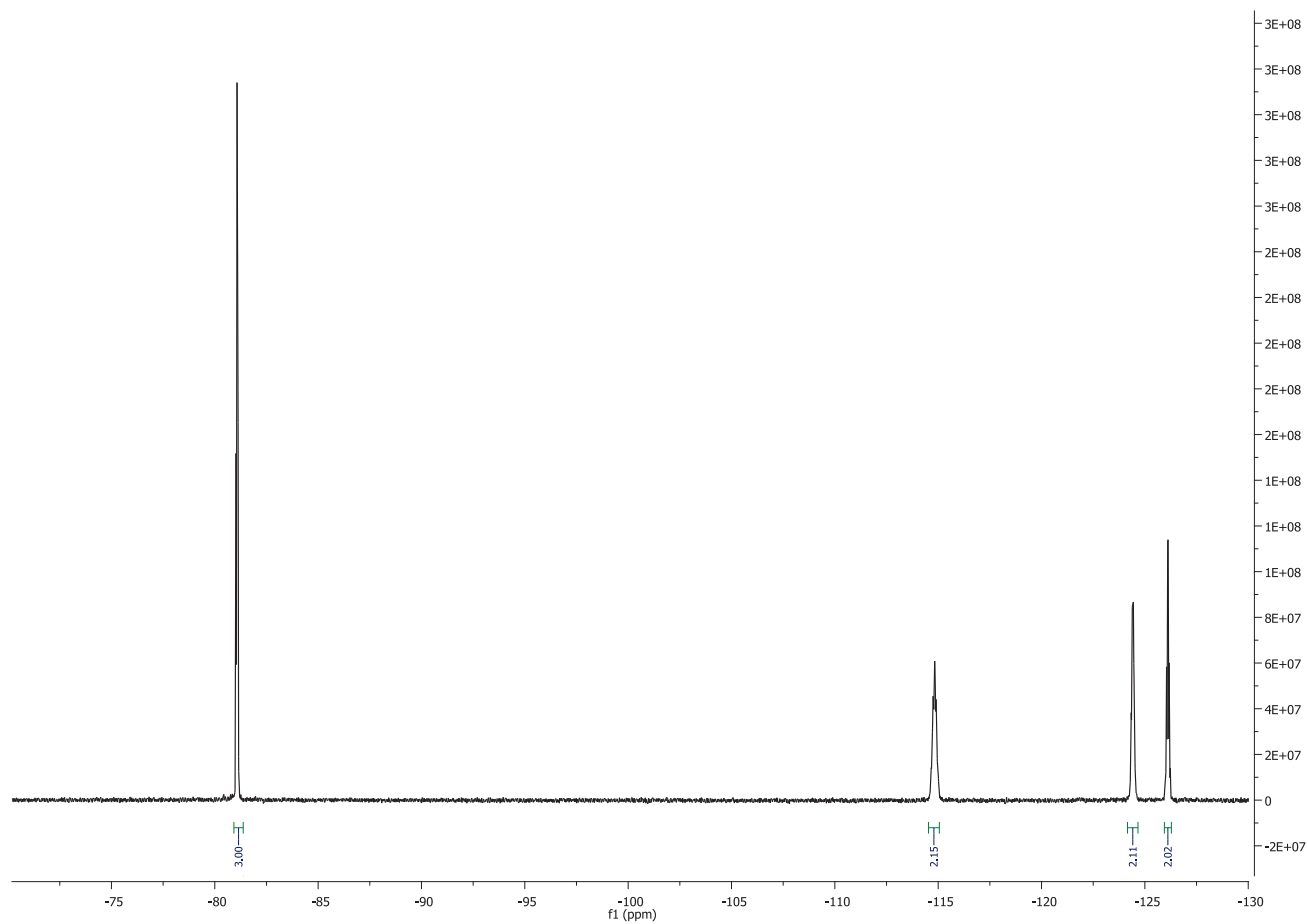


$\text{RMN } ^{19}\text{F}$  du composé  $\text{PFM-}_1\text{C}_2\text{F}_4$

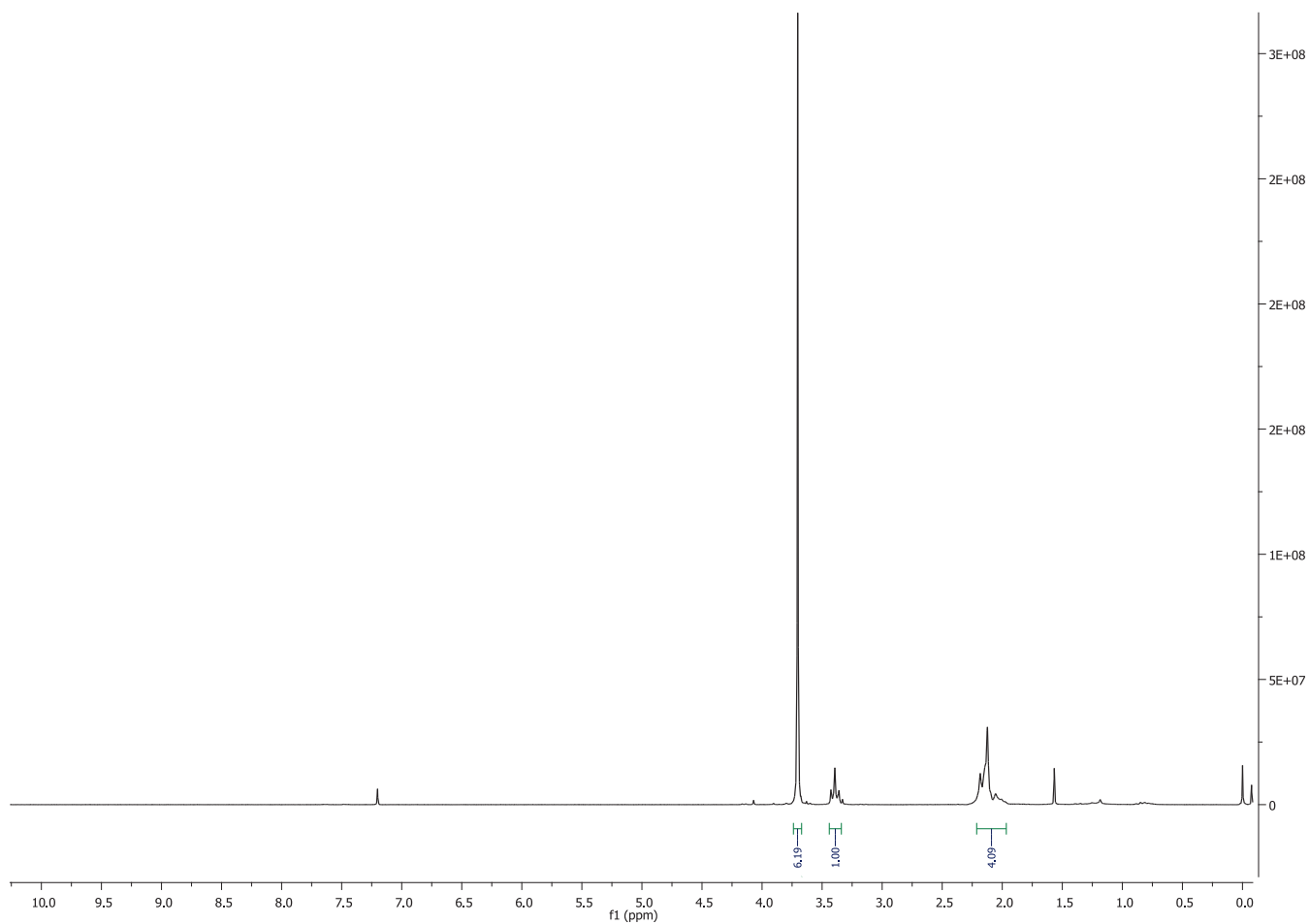


$\text{RMN } ^1\text{H}$  du composé  $\text{PFM-1C}_1\text{F}_4$

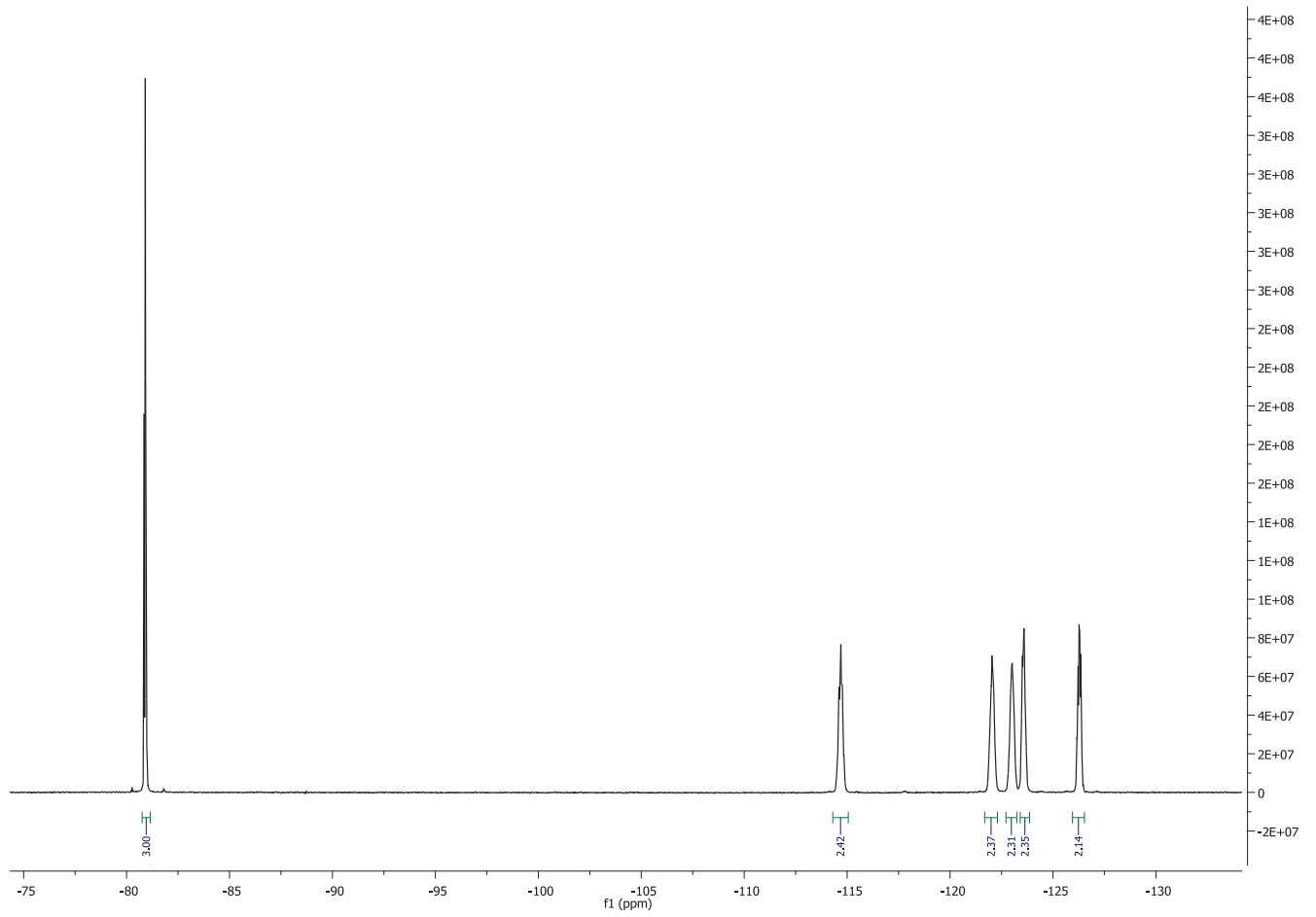




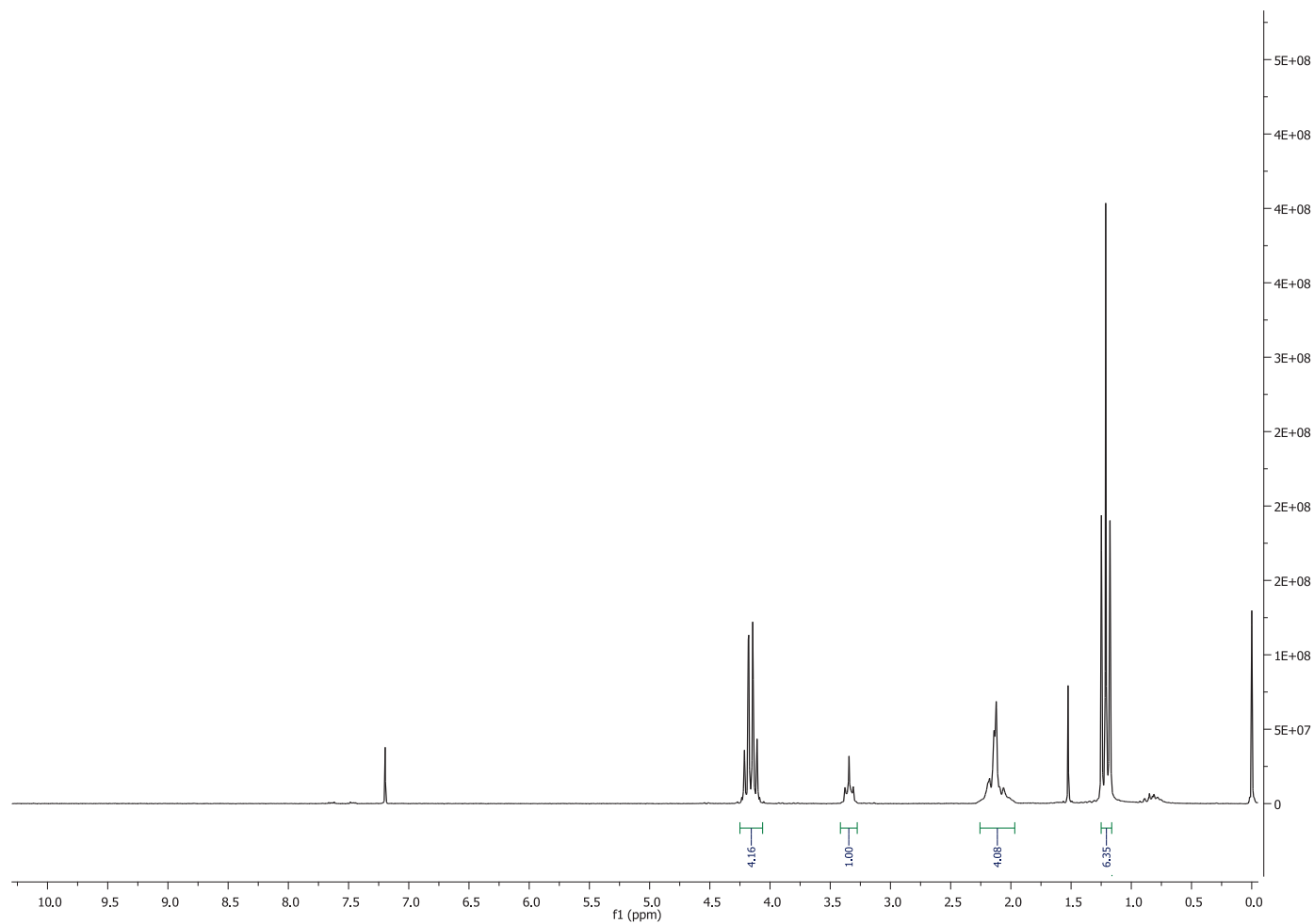
RMN  $^{19}\text{F}$  du composé PFM- $1\text{C}_1\text{F}_4$



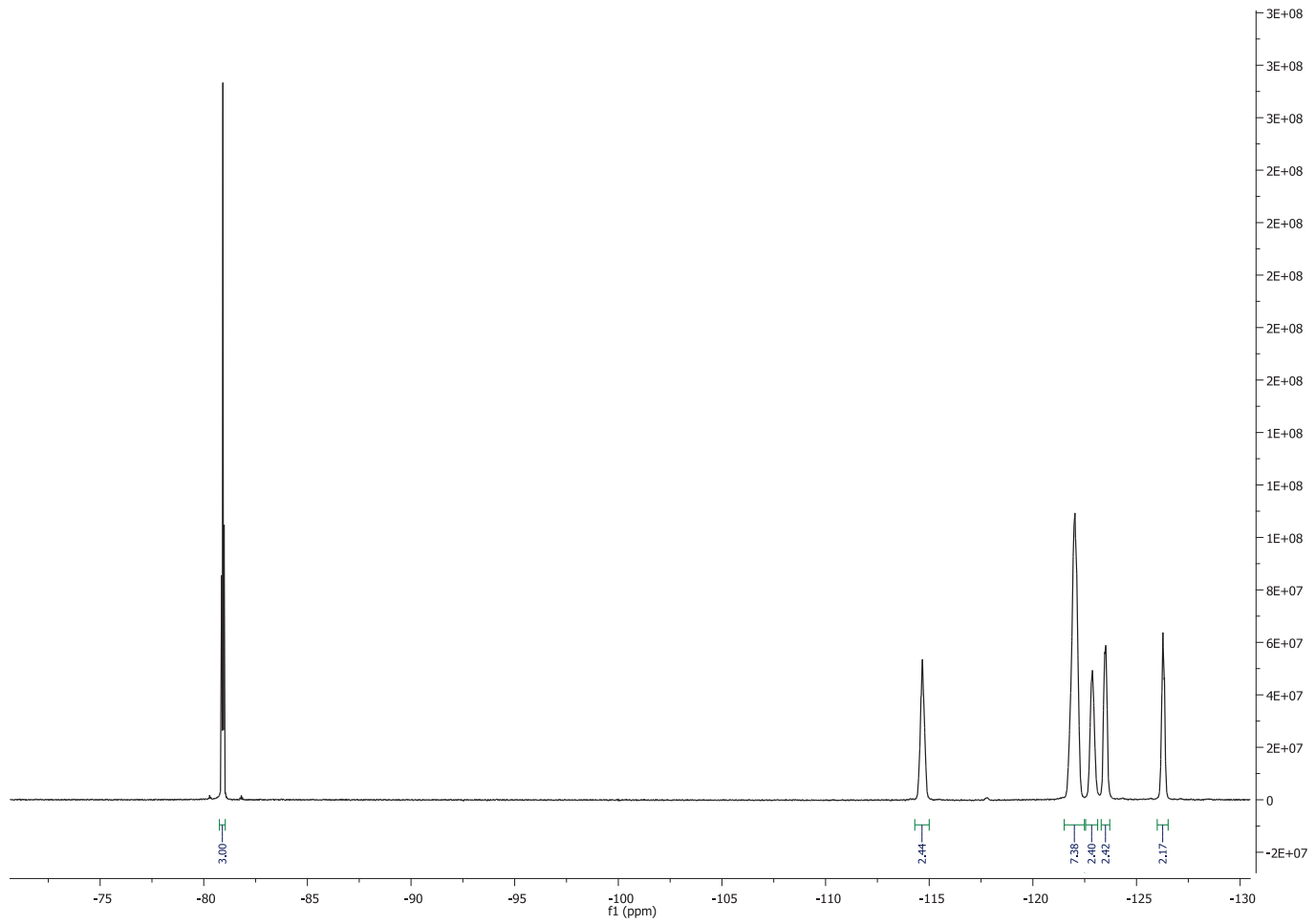
*RMN  $^1\text{H}$  du composé PFM- $1\text{C}_1\text{F}_6$*



*RMN  $^{19}\text{F}$  du composé PFM-1C<sub>1</sub>F<sub>6</sub>*

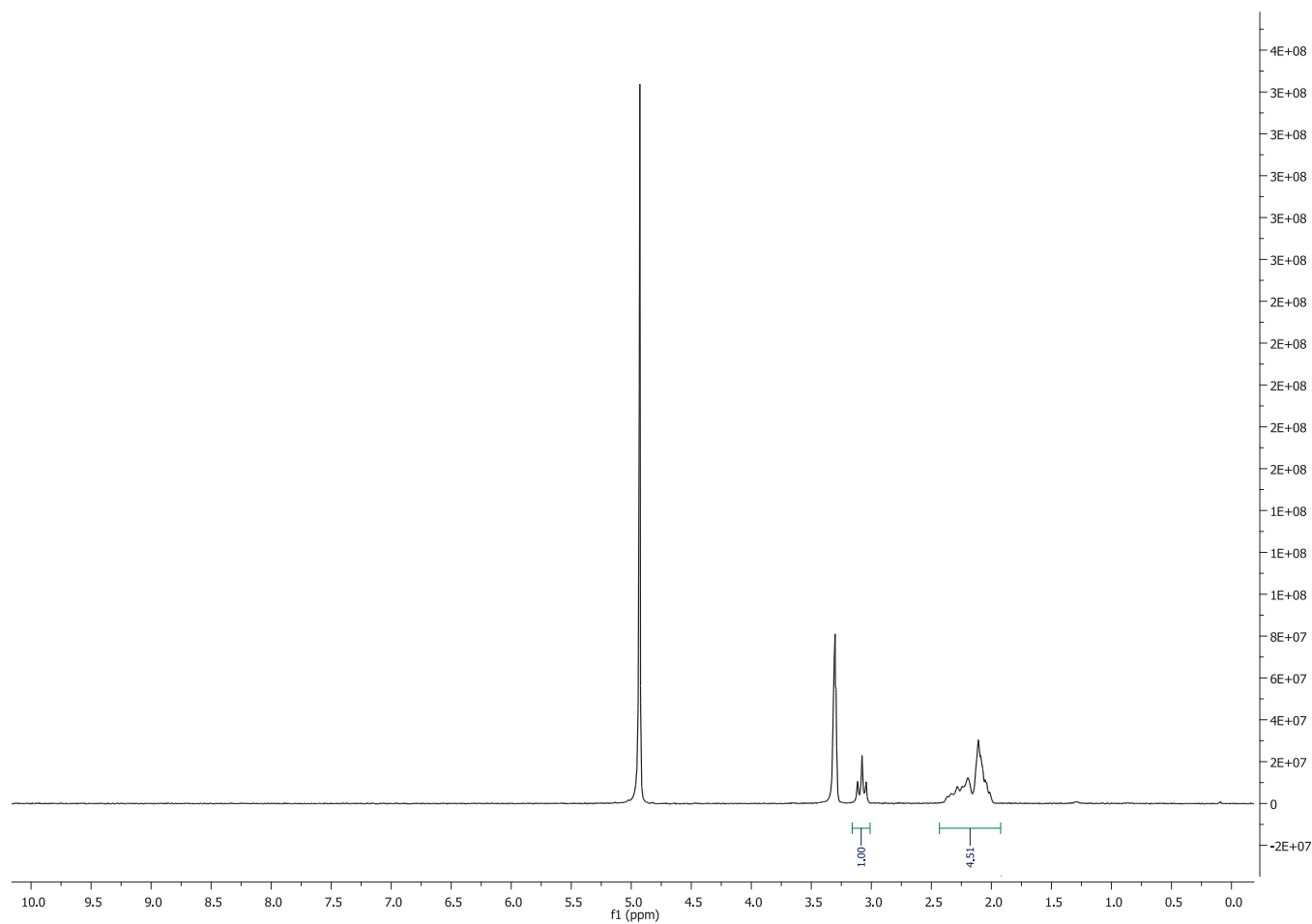


RMN  $^1\text{H}$  du composé PFM- $1\text{C}_2\text{F}_8$

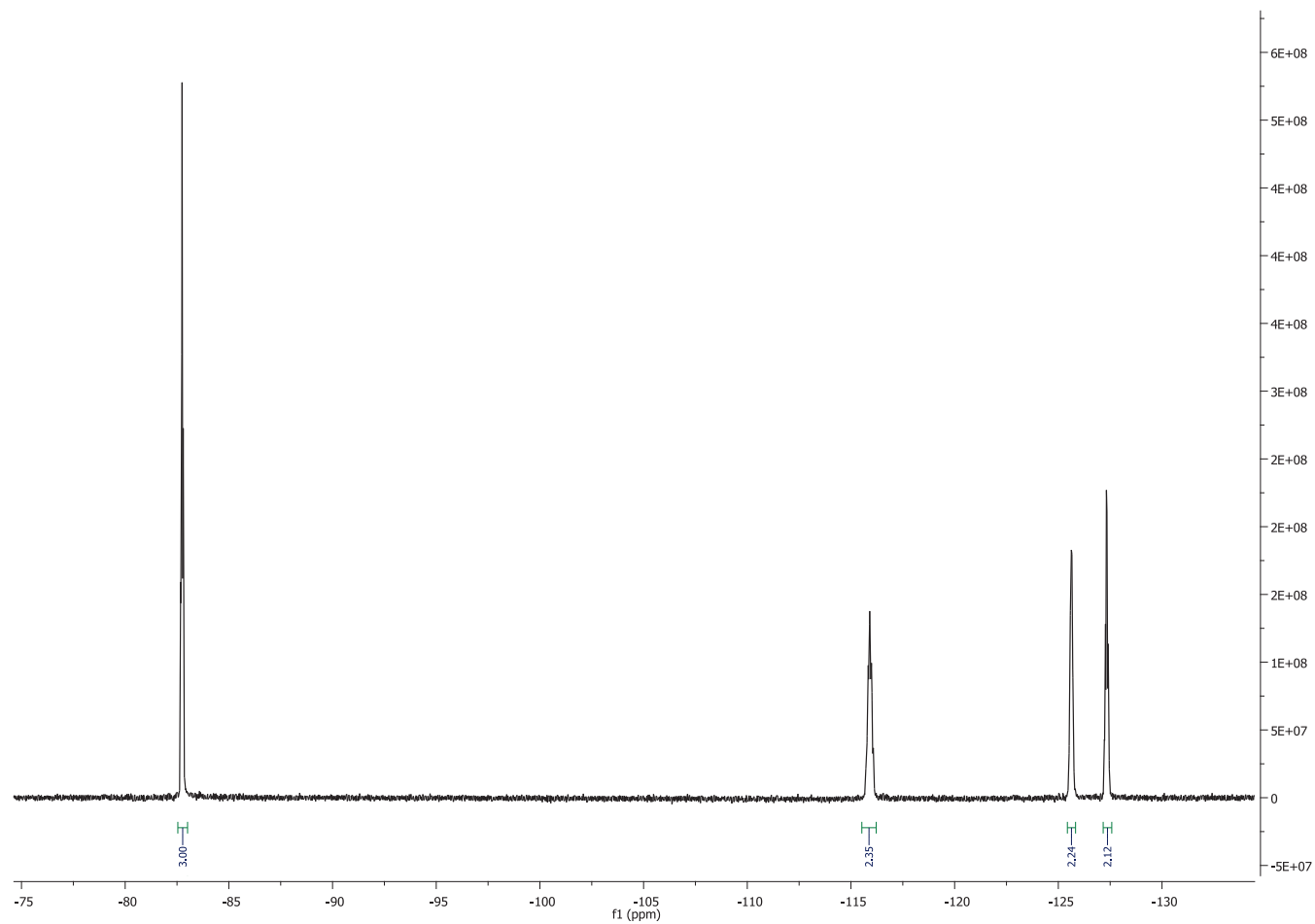


RMN  $^{19}\text{F}$  du composé PFM-1C $_2$ F $_8$

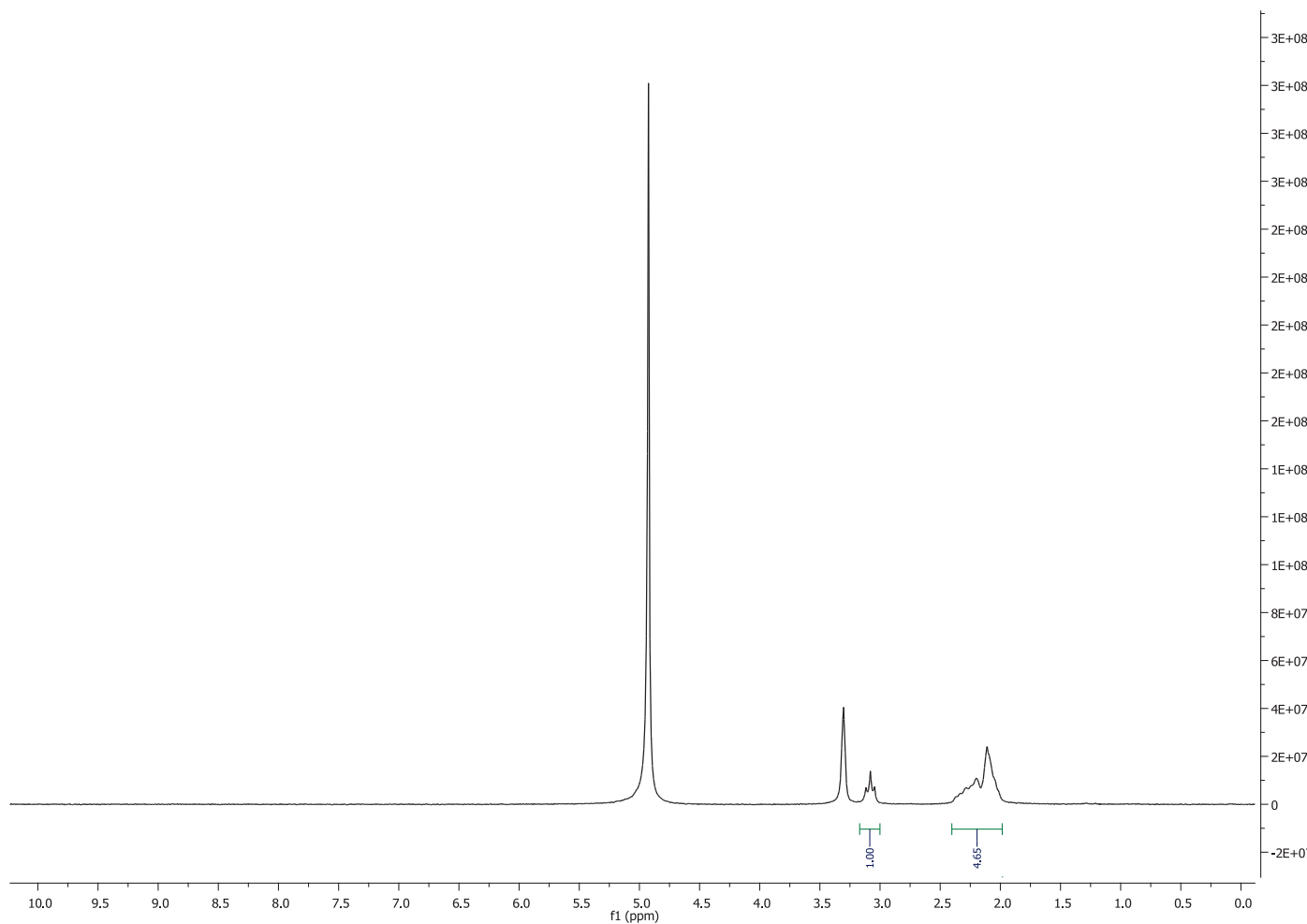
II.2.2. Spectres RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) et de masse des tensioactifs monocaténaux



Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé PFM- $1\text{C}_4$

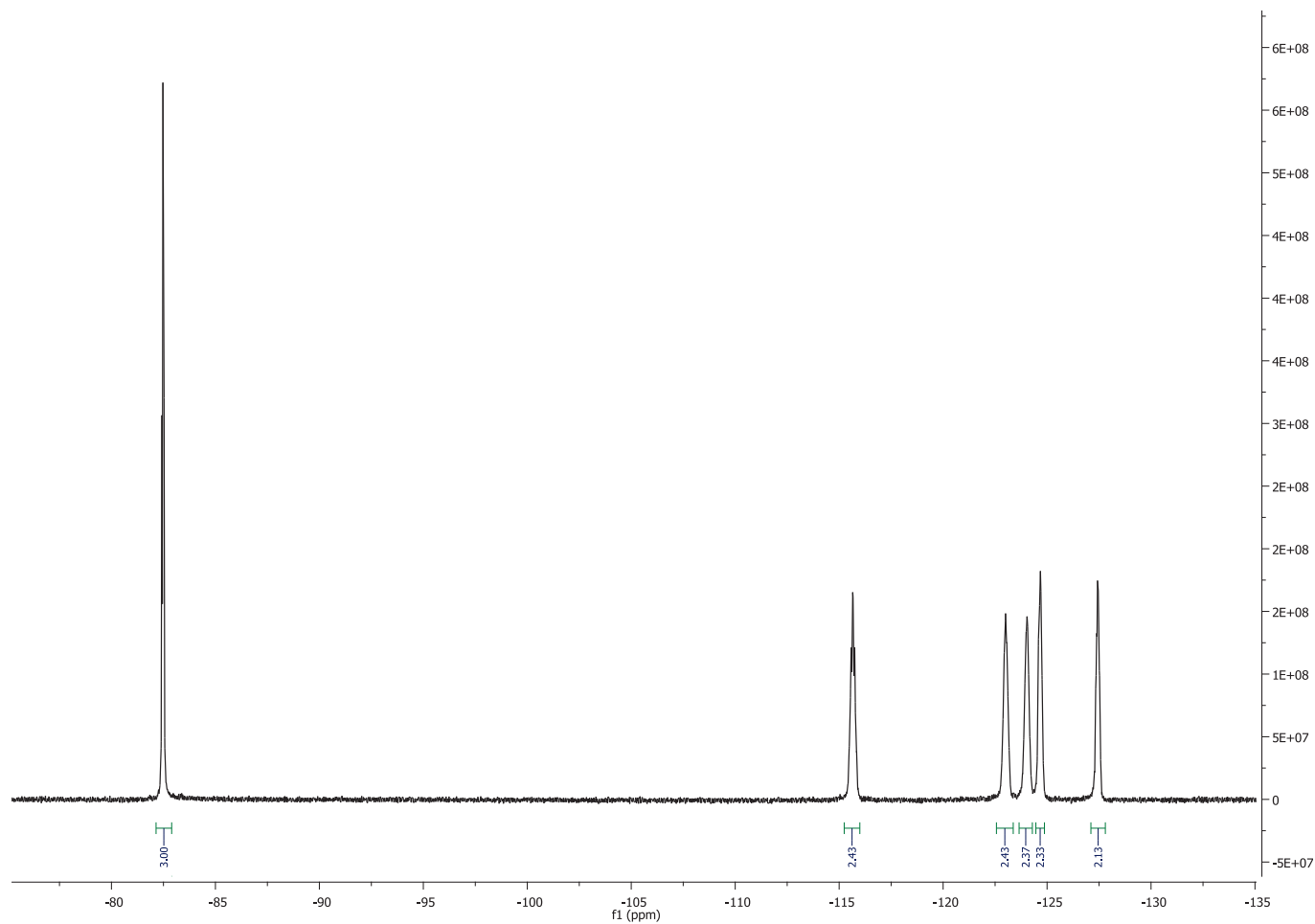


Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé PFM- $_{1}\text{C}_4$

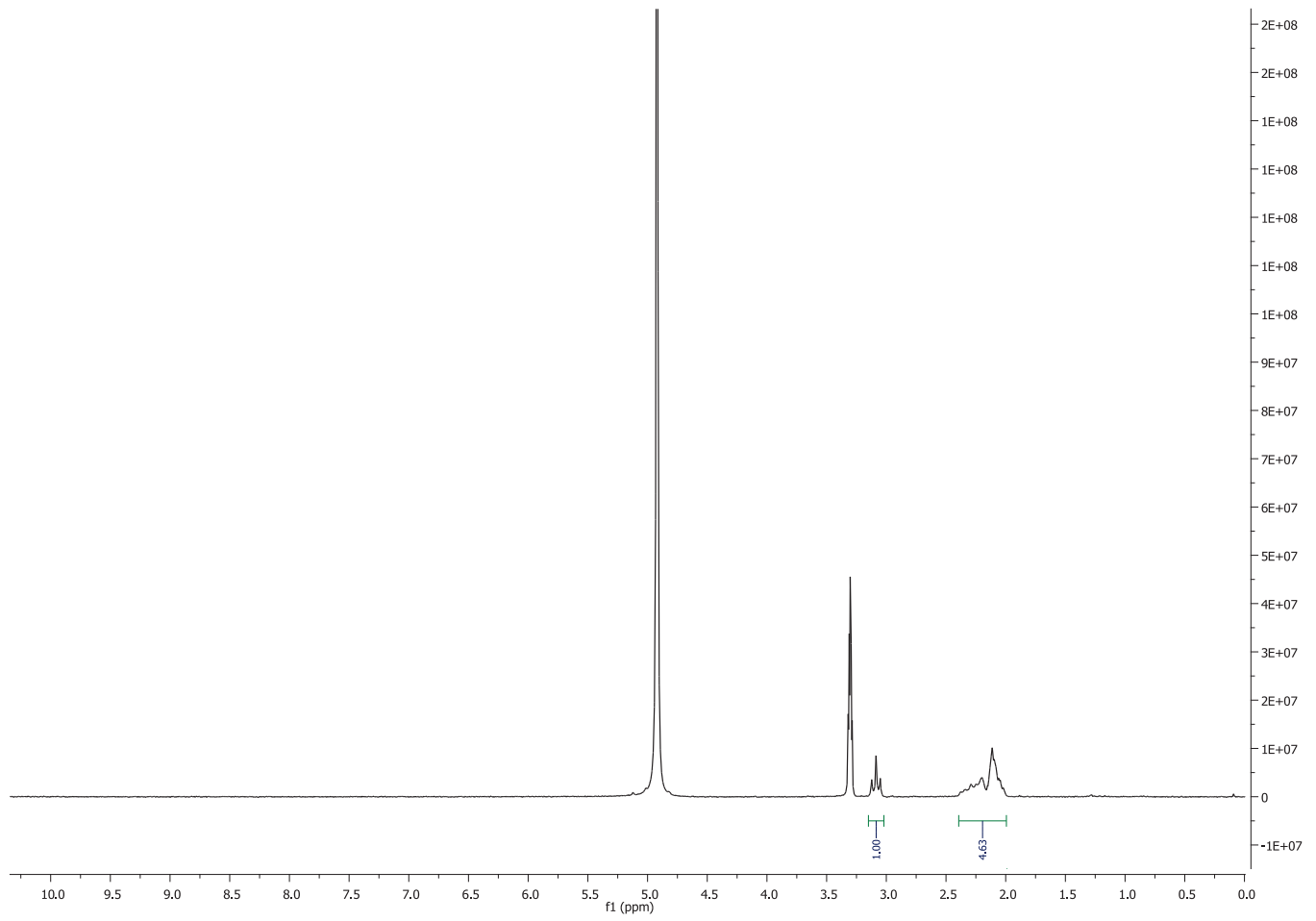


Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé PFM- $_1\text{C}_6$

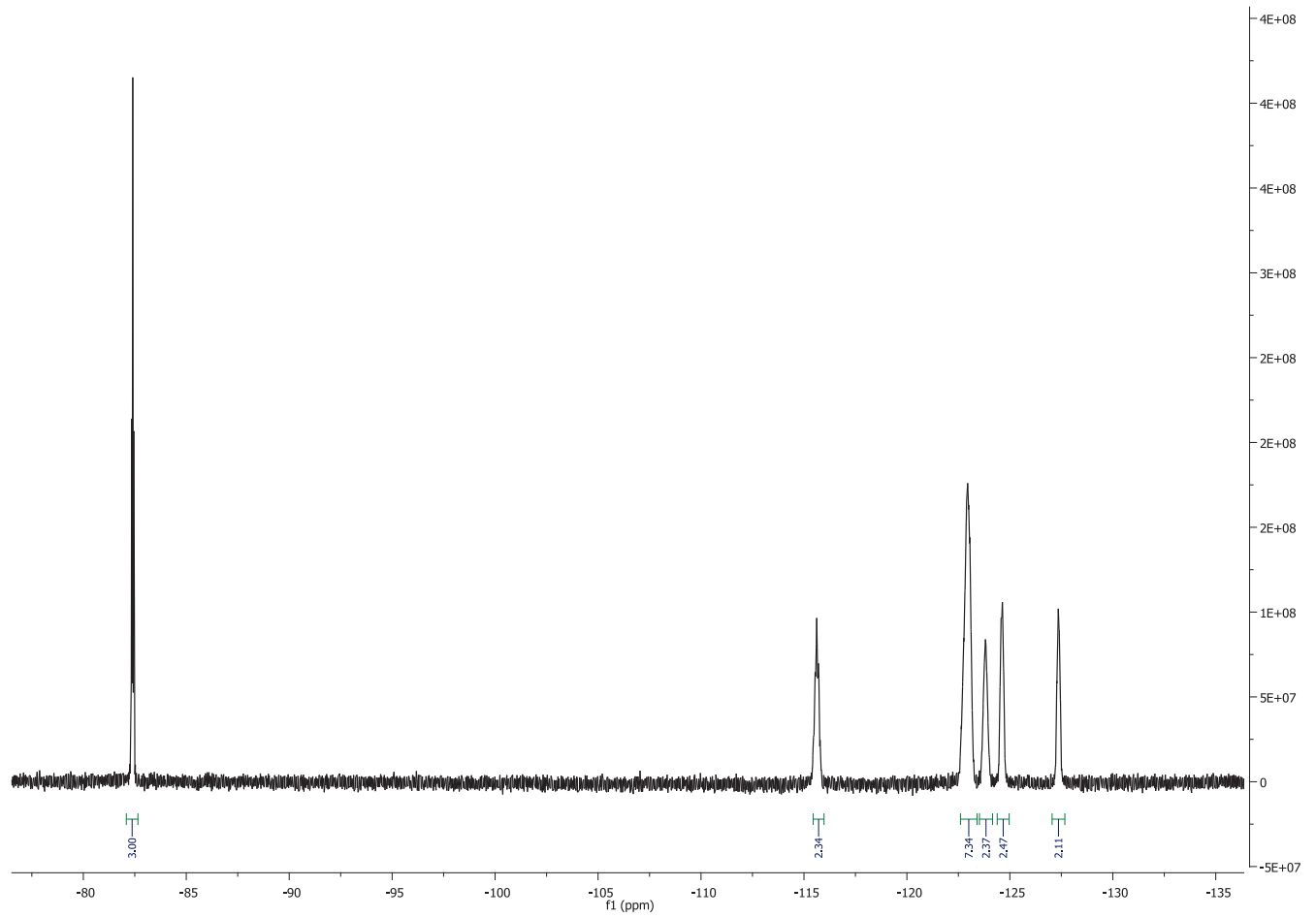




Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé PFM-1C<sub>6</sub>

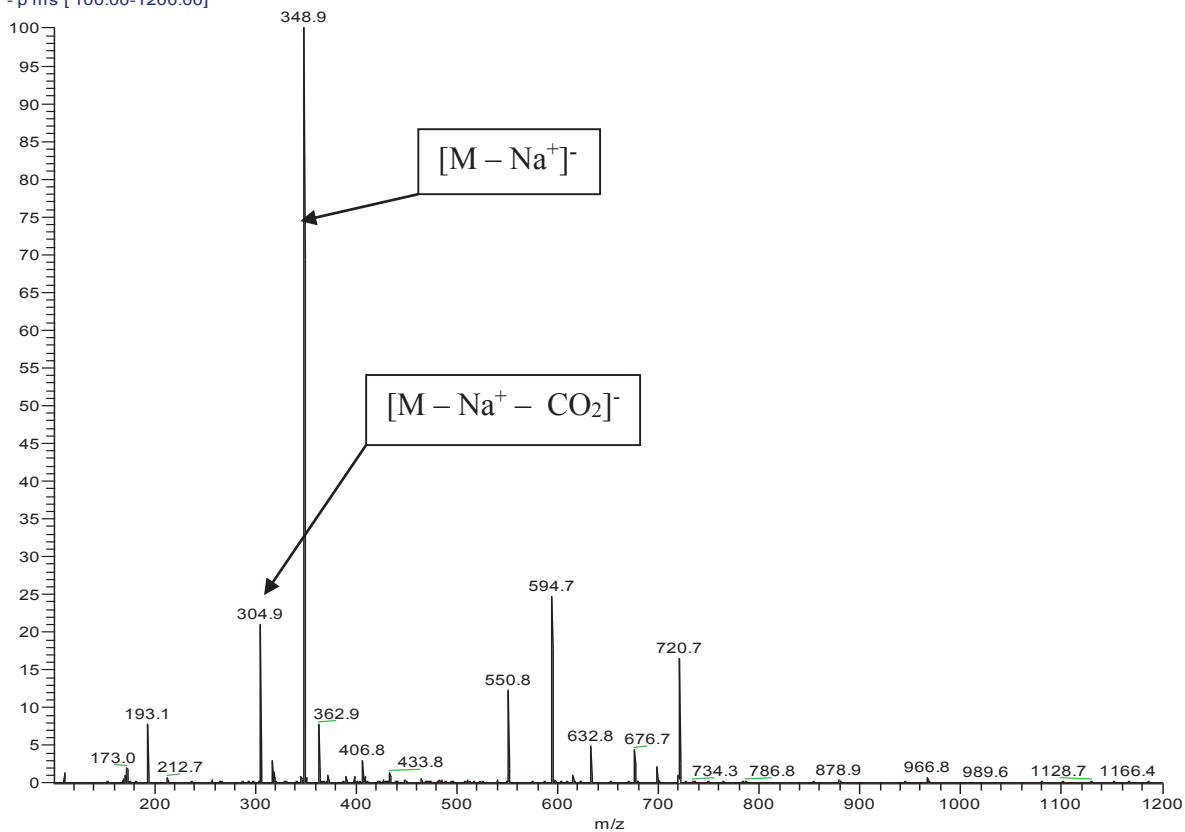


Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé PFM- $1\text{C}_8$



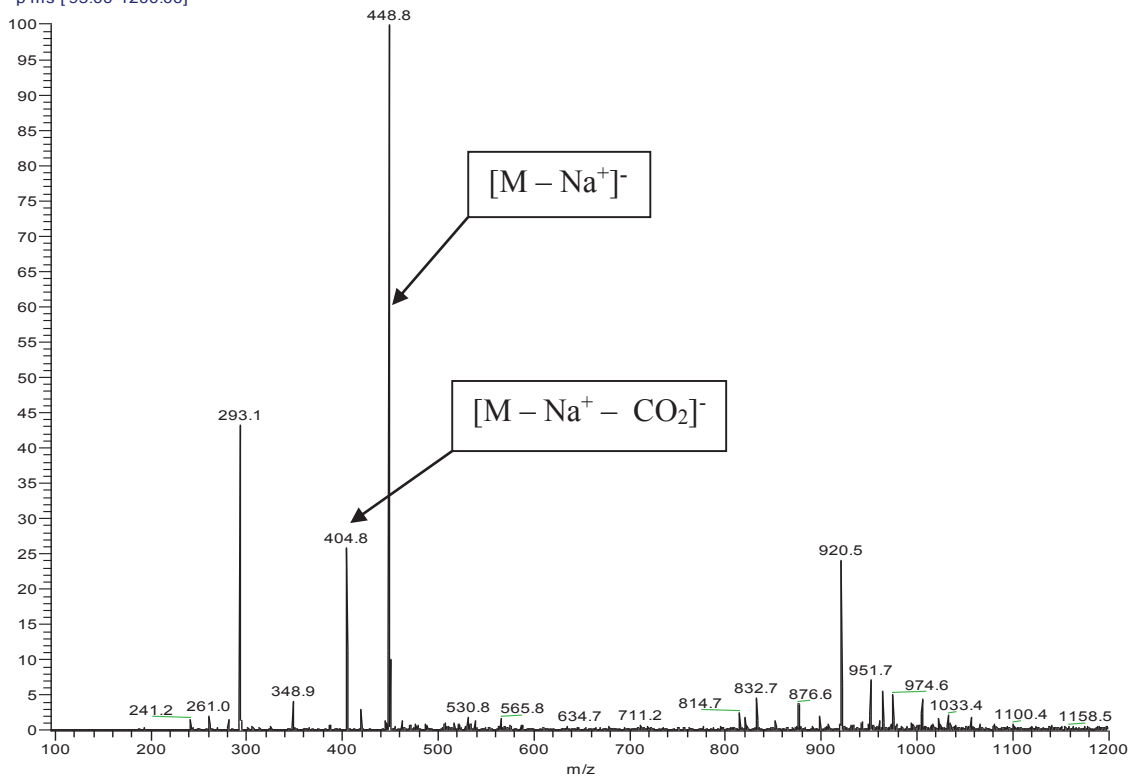
Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé PFM- $_1\text{C}_8$

SF4-RINCAGE-FS-NEG-01 #1-10 RT: 0.02-0.18 AV: 10 NL: 1.25E6  
T: - p ms [100.00-1200.00]



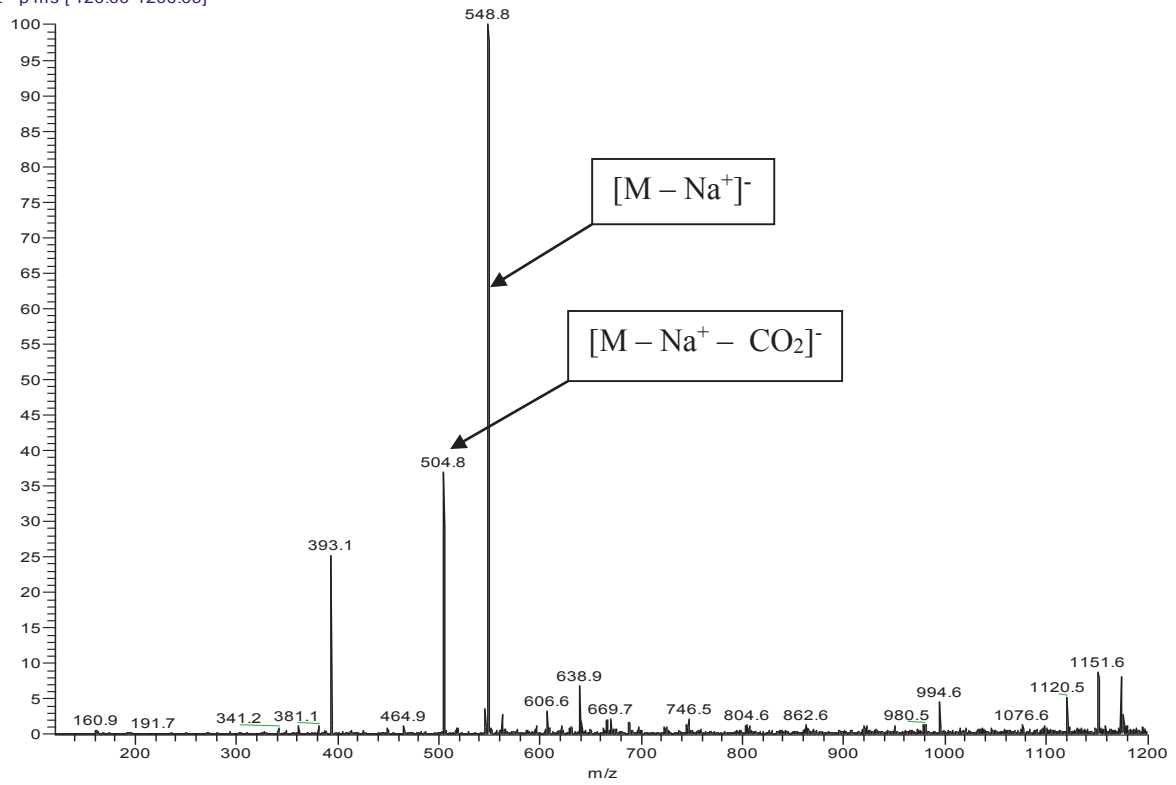
Spectre de masse du composé PFM-1C<sub>4</sub>

SF6-FS-NEG-01 #1-10 RT: 0.01-0.17 AV: 10 NL: 8.15E6  
T: - p ms [95.00-1200.00]



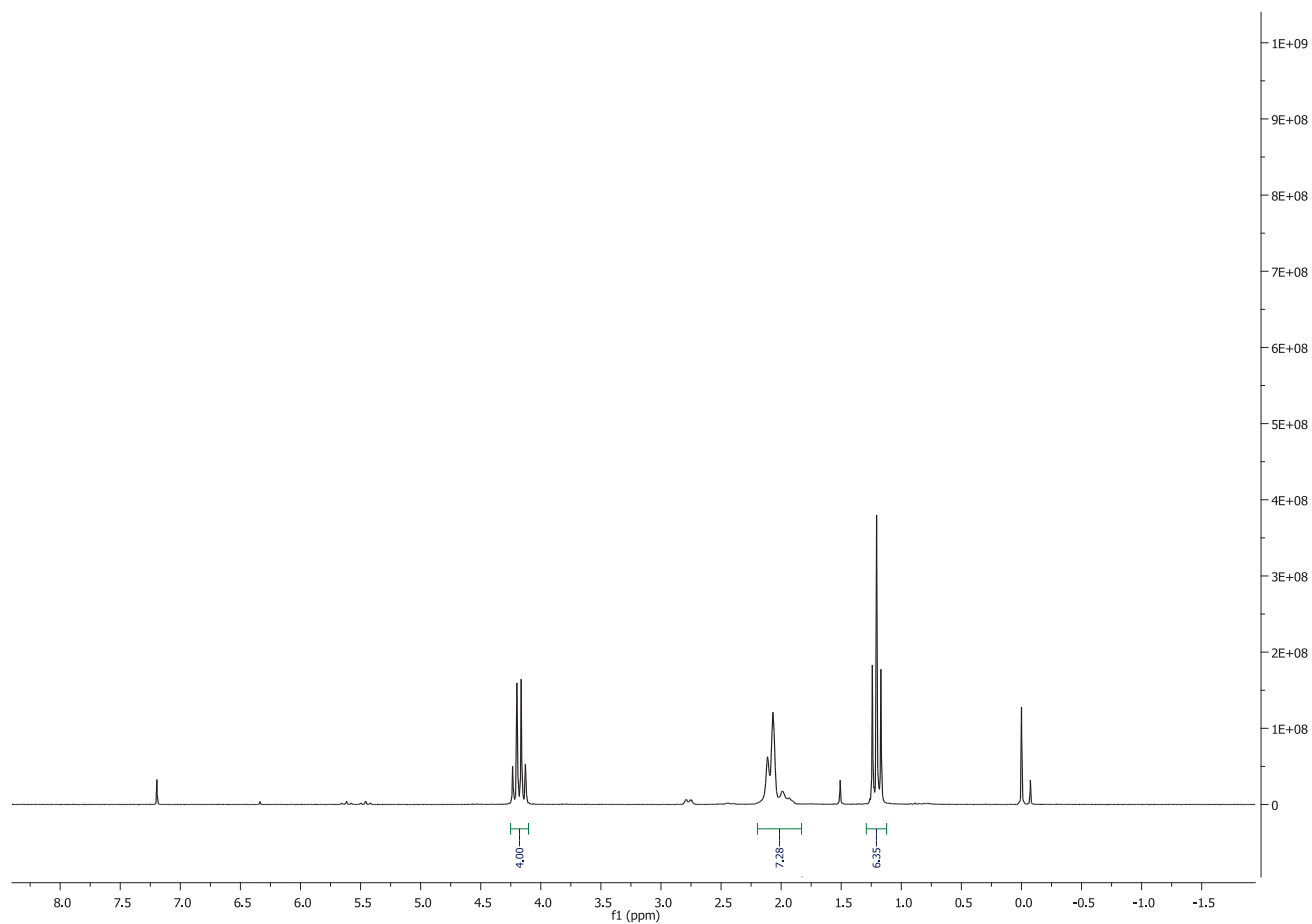
Spectre de masse du composé PFM-1C<sub>6</sub>

SF8-FS-NEG-02 #1-10 RT: 0.01-0.17 AV: 10 NL: 5.49E6  
T: - p ms [ 120.00-1200.00]

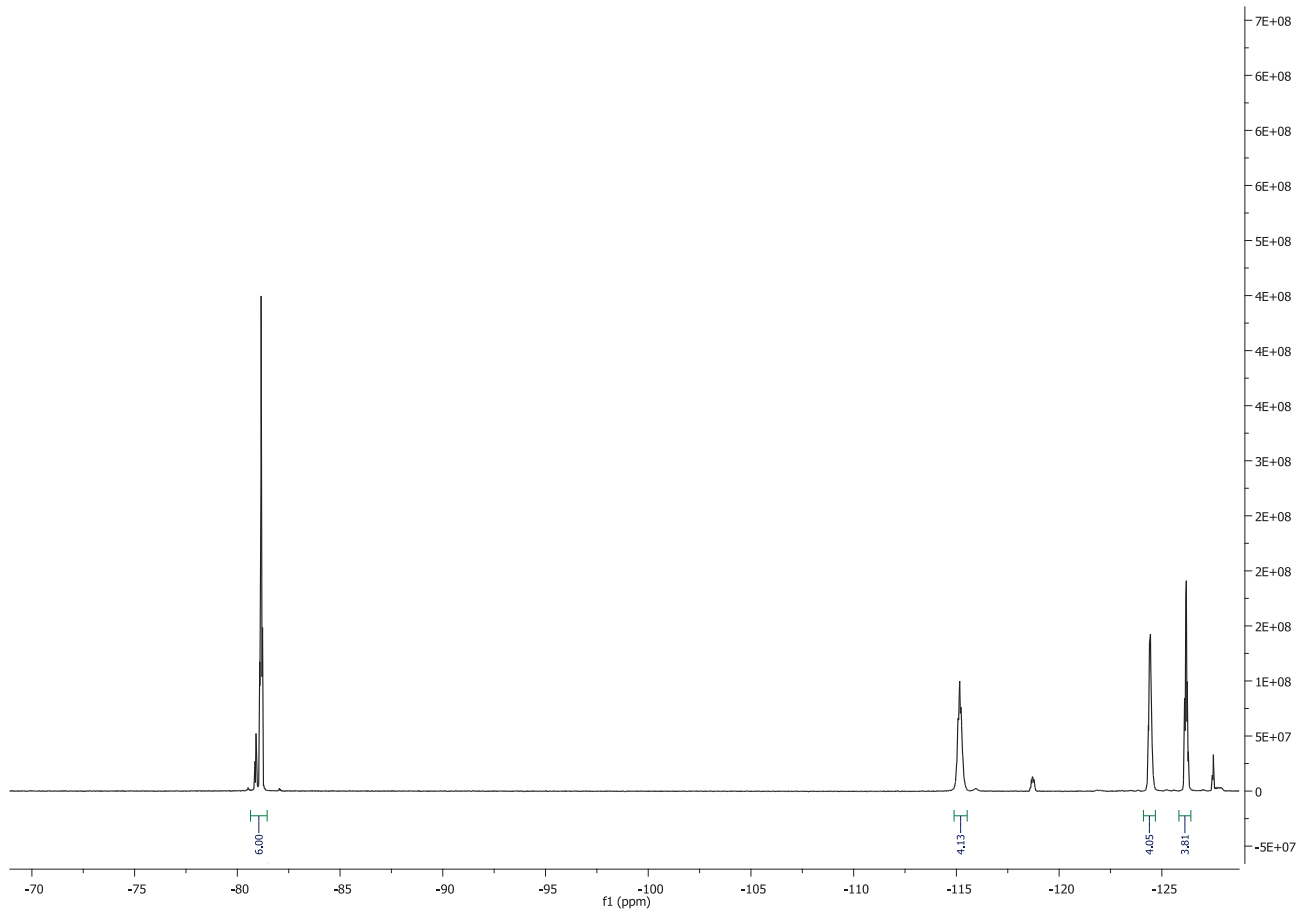


Spectre de masse du composé PFM-1C<sub>8</sub>

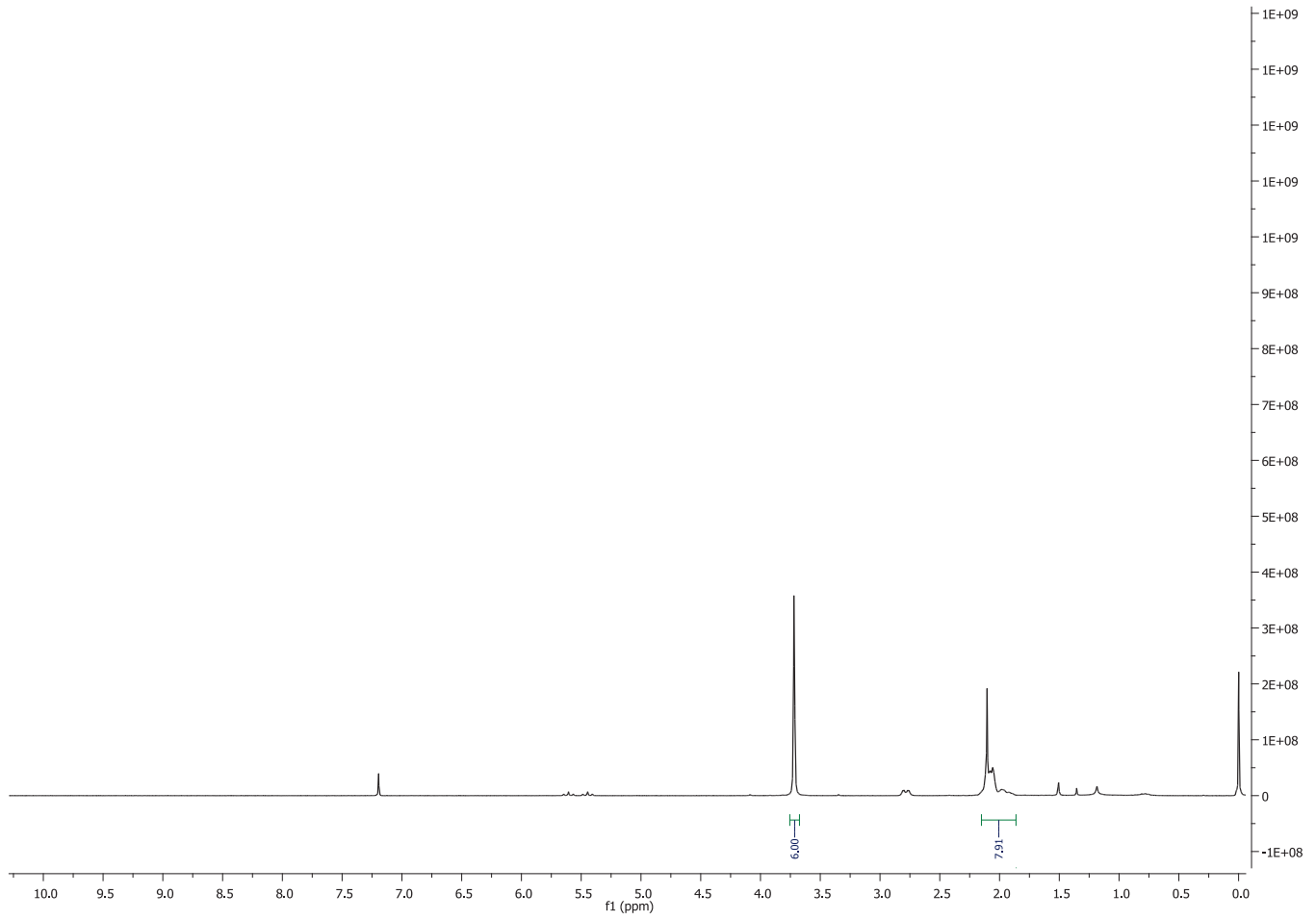
II.2.3. Spectres RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) des précurseurs bicaténaires



Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé PFM- $2\text{C}_2\text{F}_{4,4}$

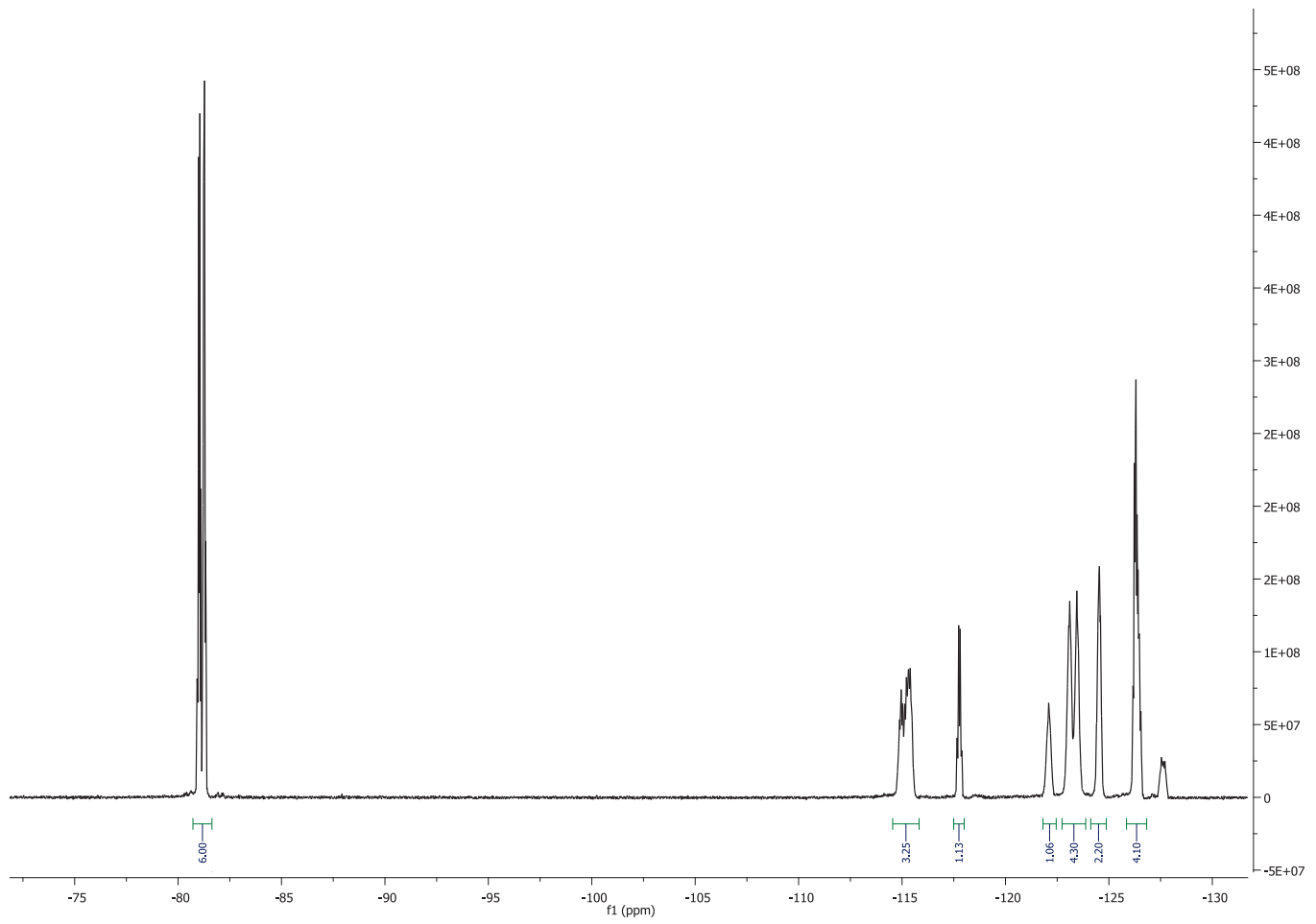


Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé PFM- $2\text{C}_2\text{F}_{4,4}$

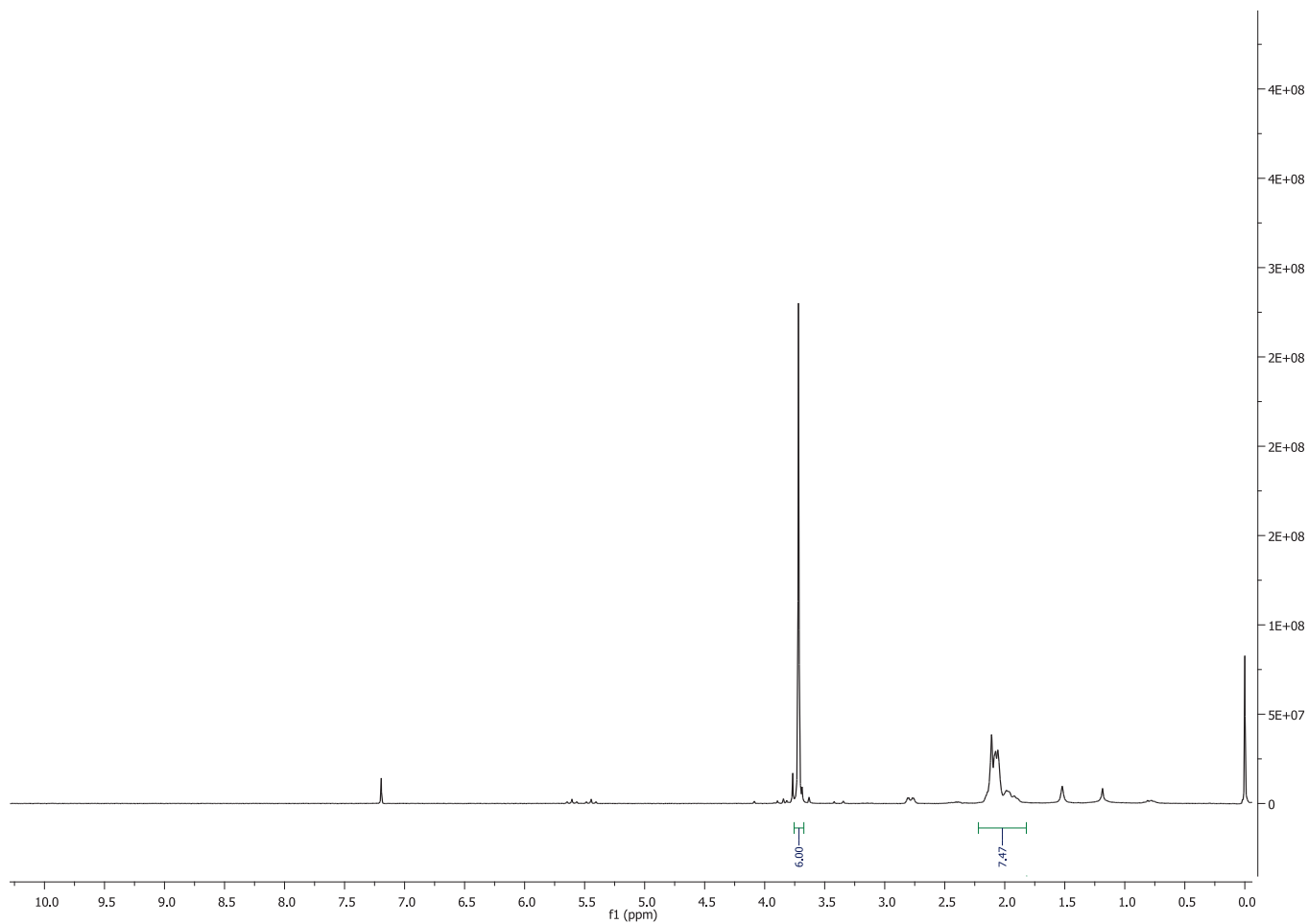


Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé PFM- $2\text{C}_1\text{F}_{4,6}$

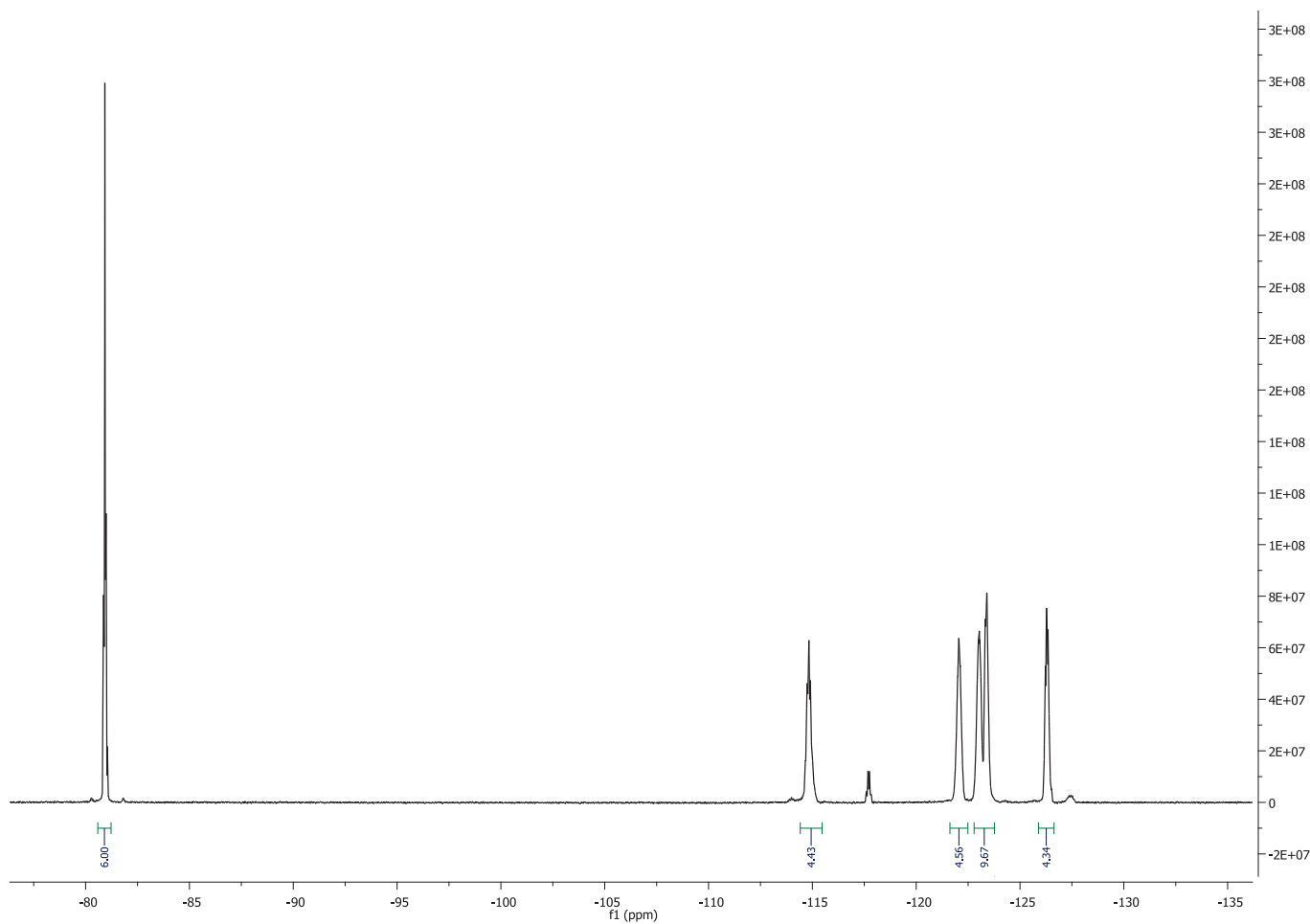




Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé PFM- $2\text{C}_1\text{F}_{4,6}$

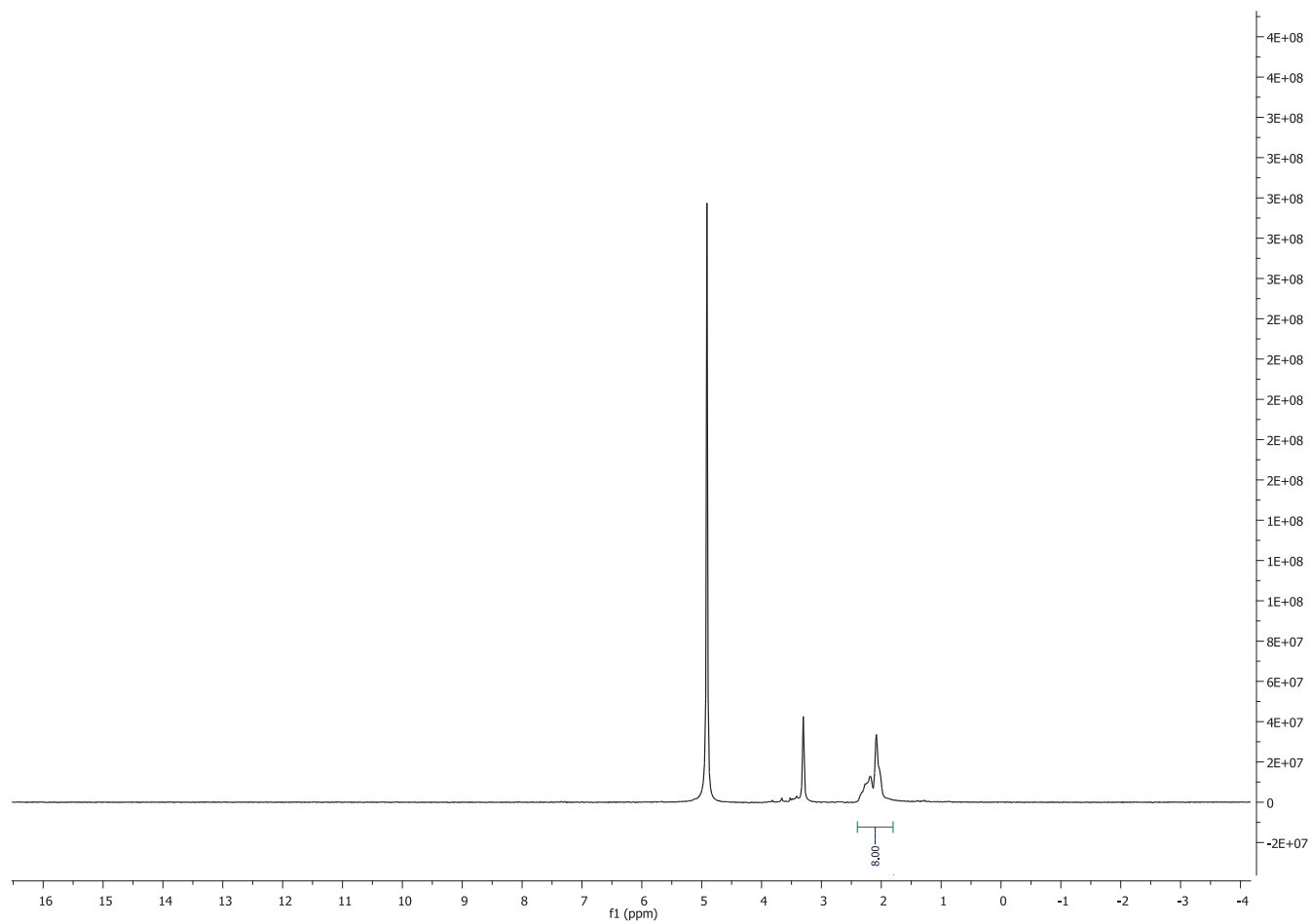


Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé PFM- $2\text{C}_1\text{F}_{6,6}$

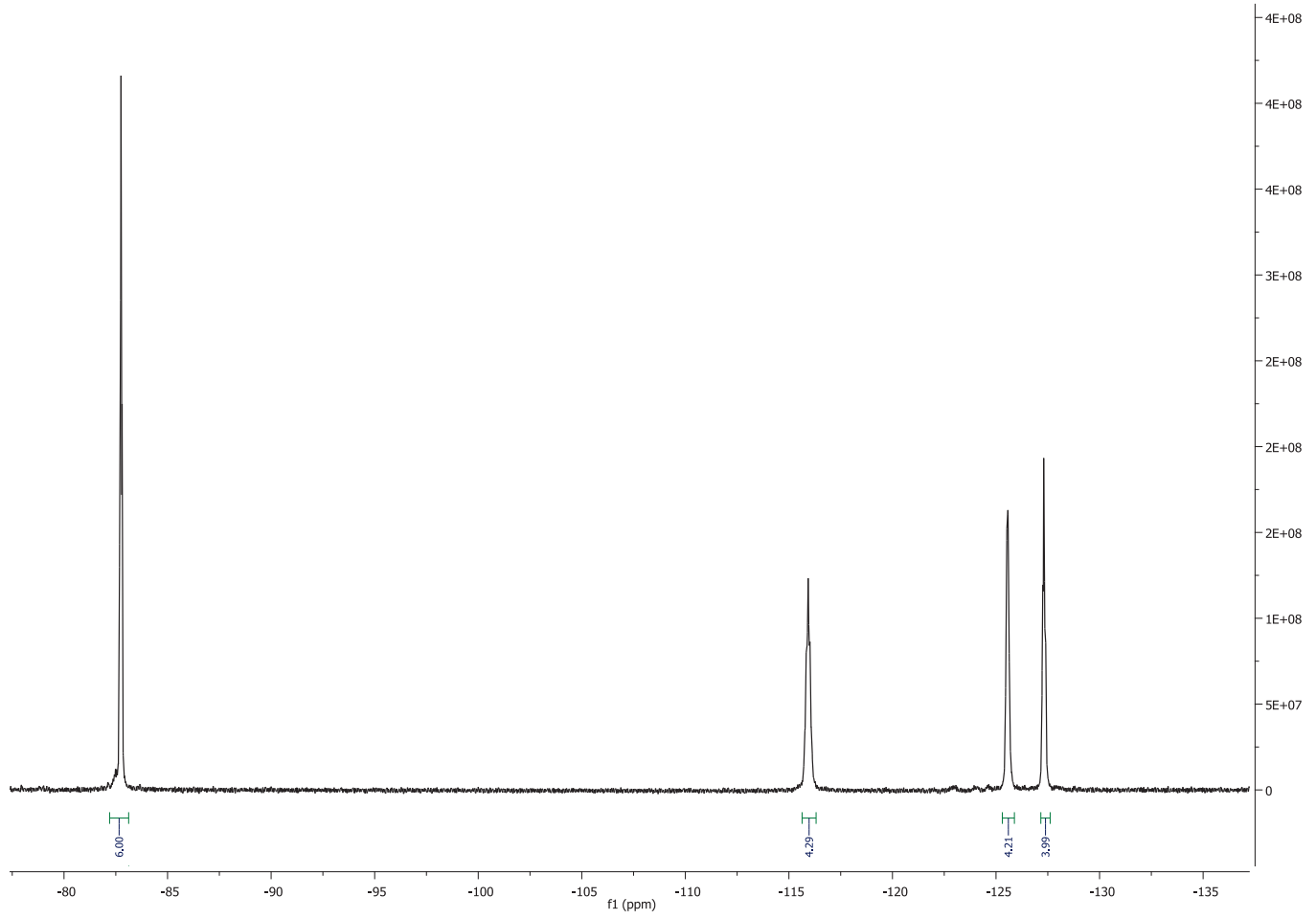


Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé PFM- $2\text{C}_1\text{F}_{6,6}$

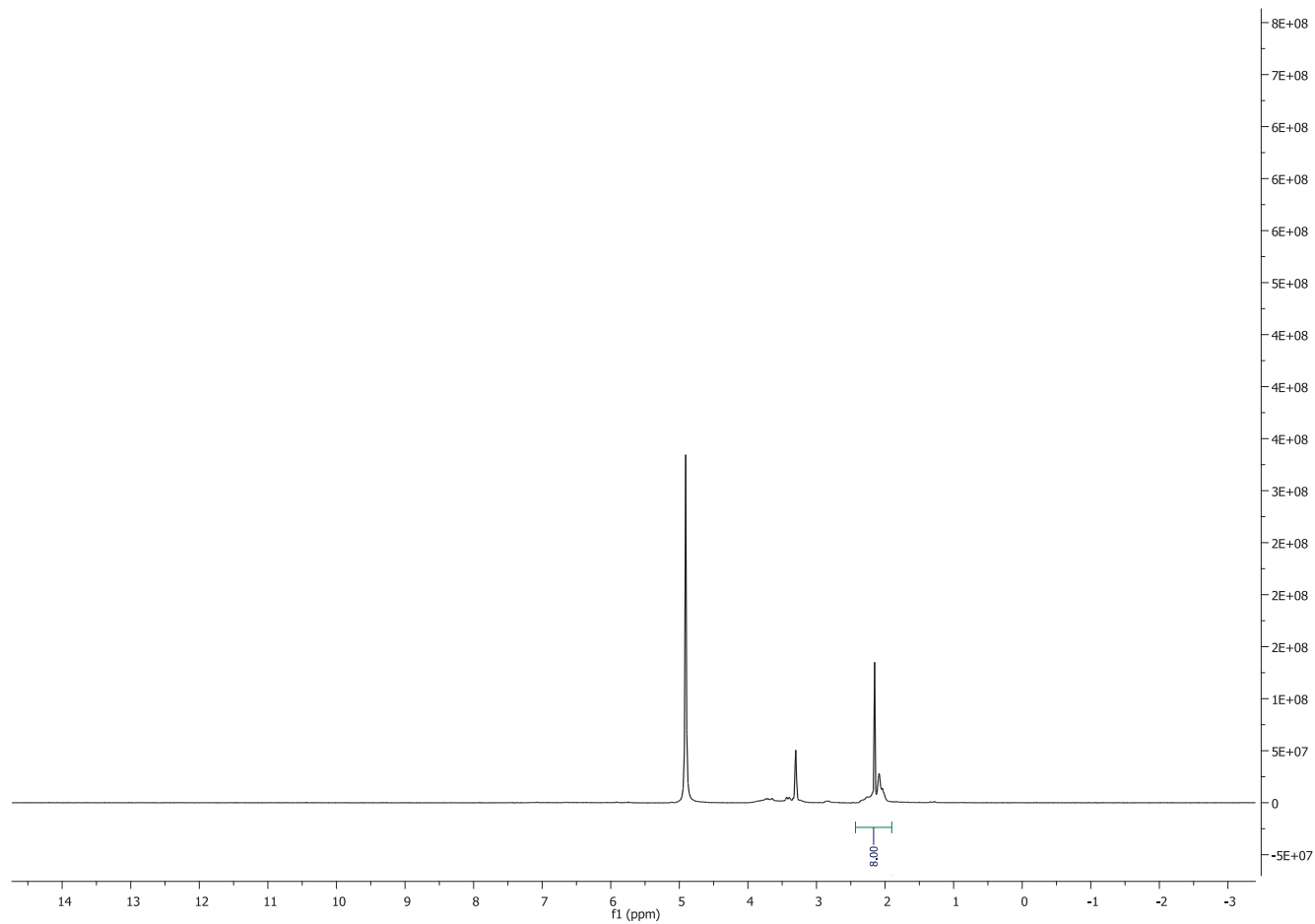
II.2.4. Spectres RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) et de masse des tensioactifs bicaténaires



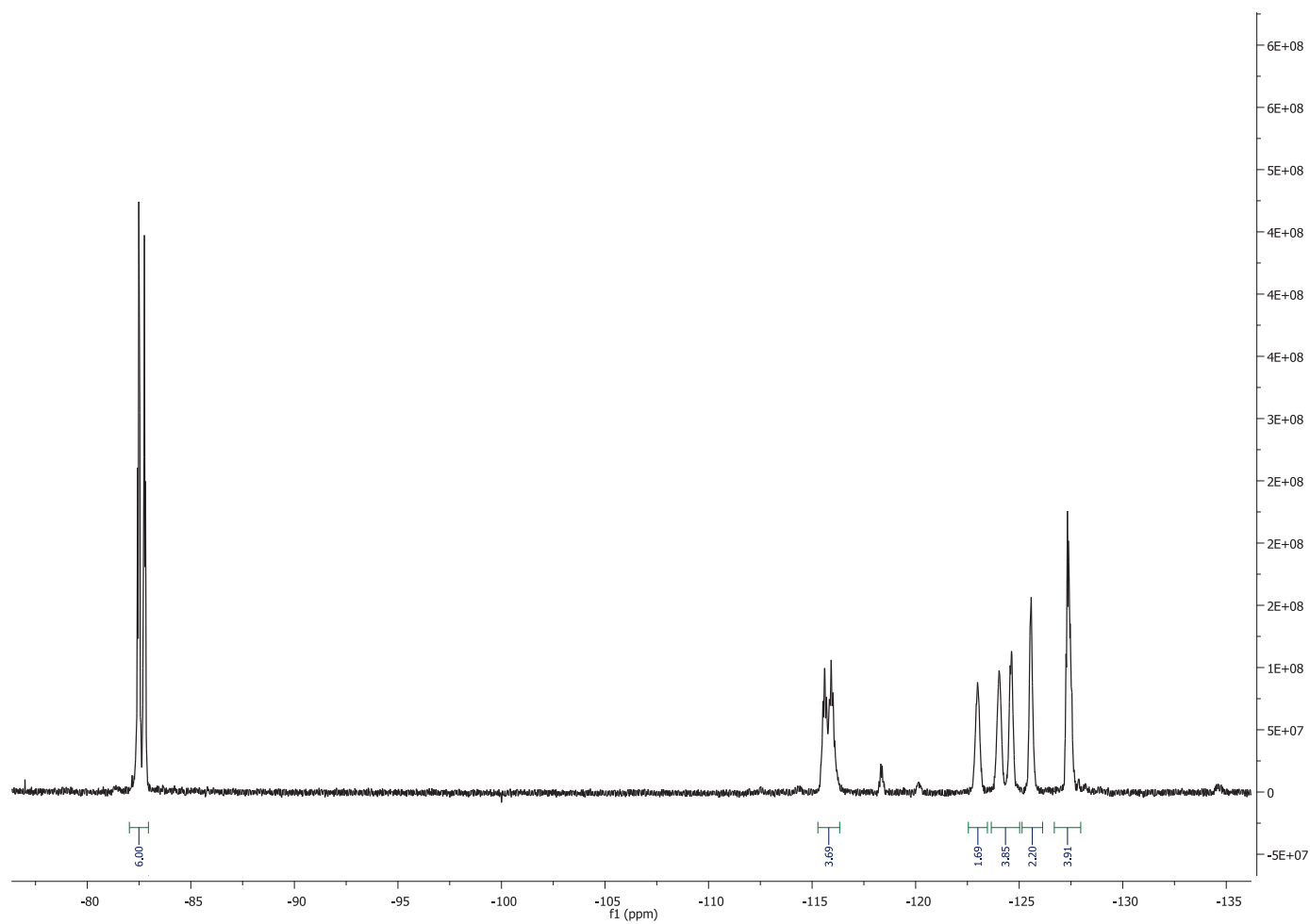
Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé PFM- $_2\text{C}_{4,4}$



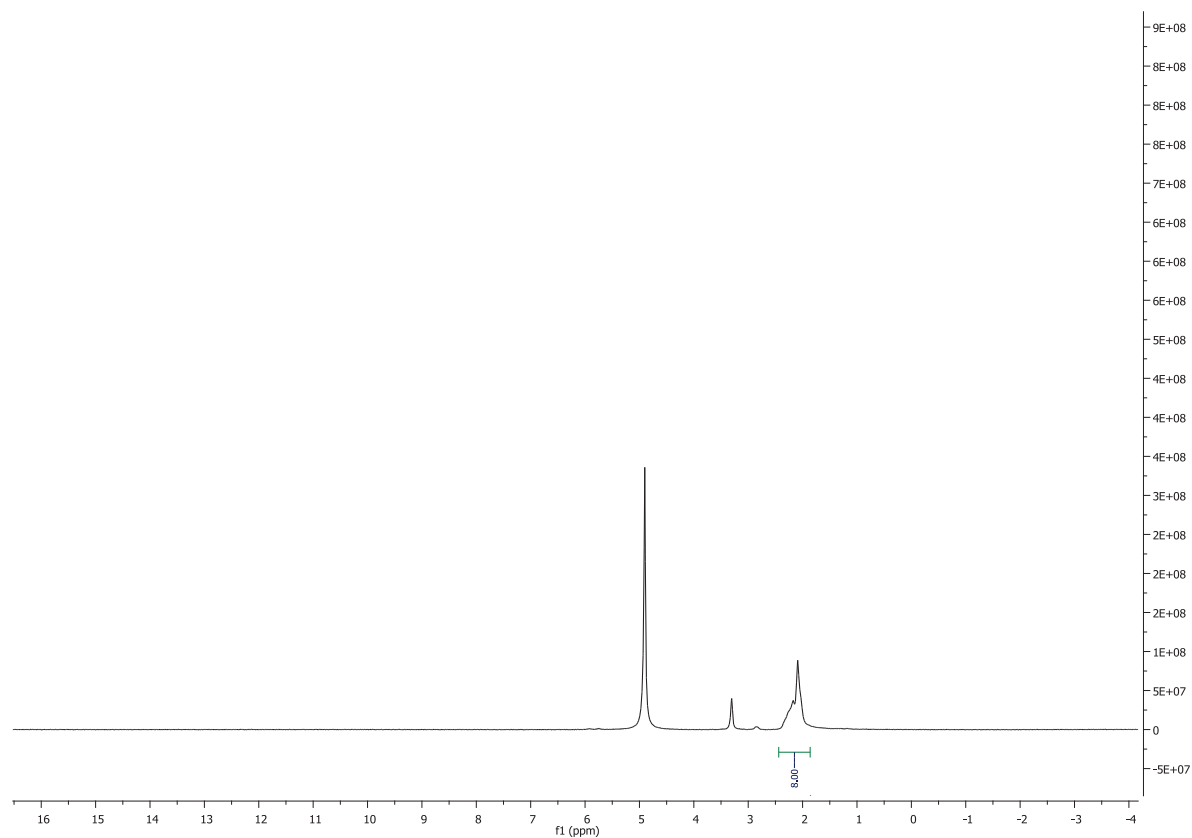
Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé PFM- $_2\text{C}_{4,4}$



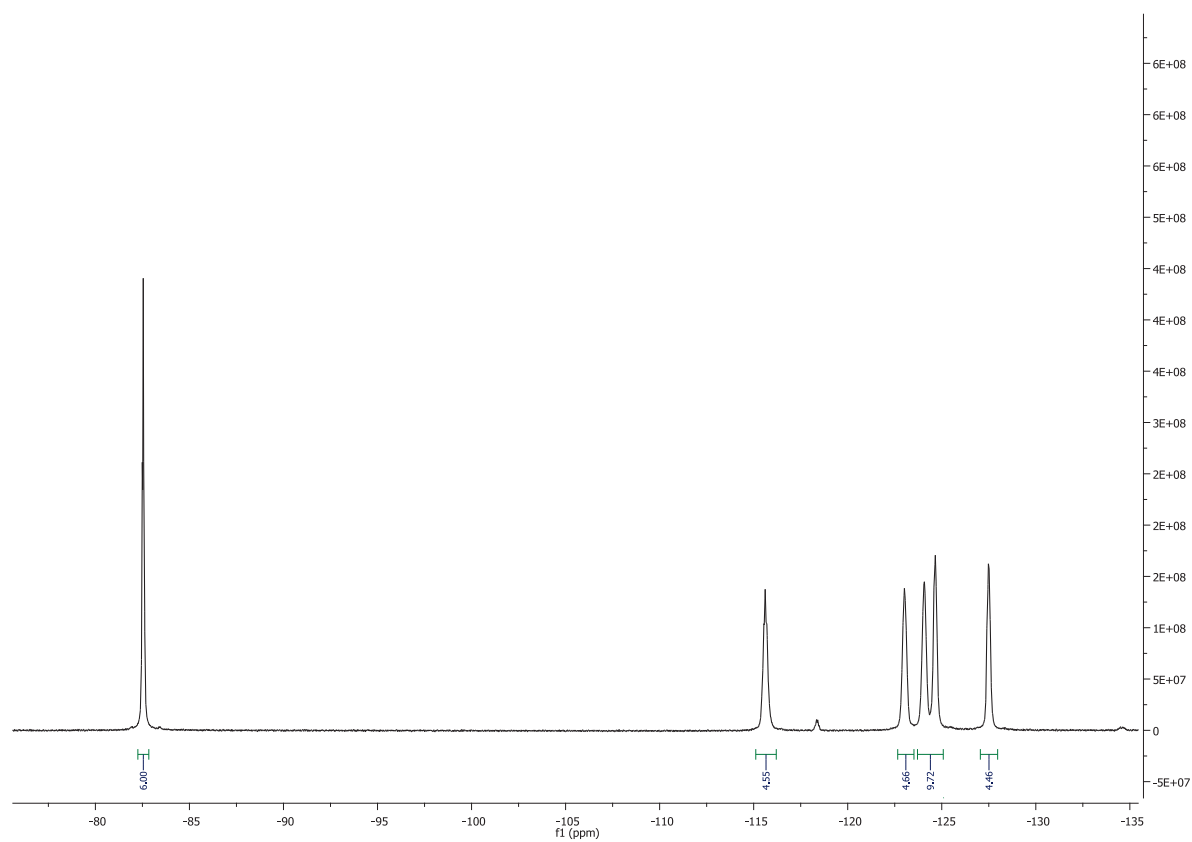
Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé PFM- $2\text{C}_{4,6}$



Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé PFM- $_2\text{C}_{4,6}$



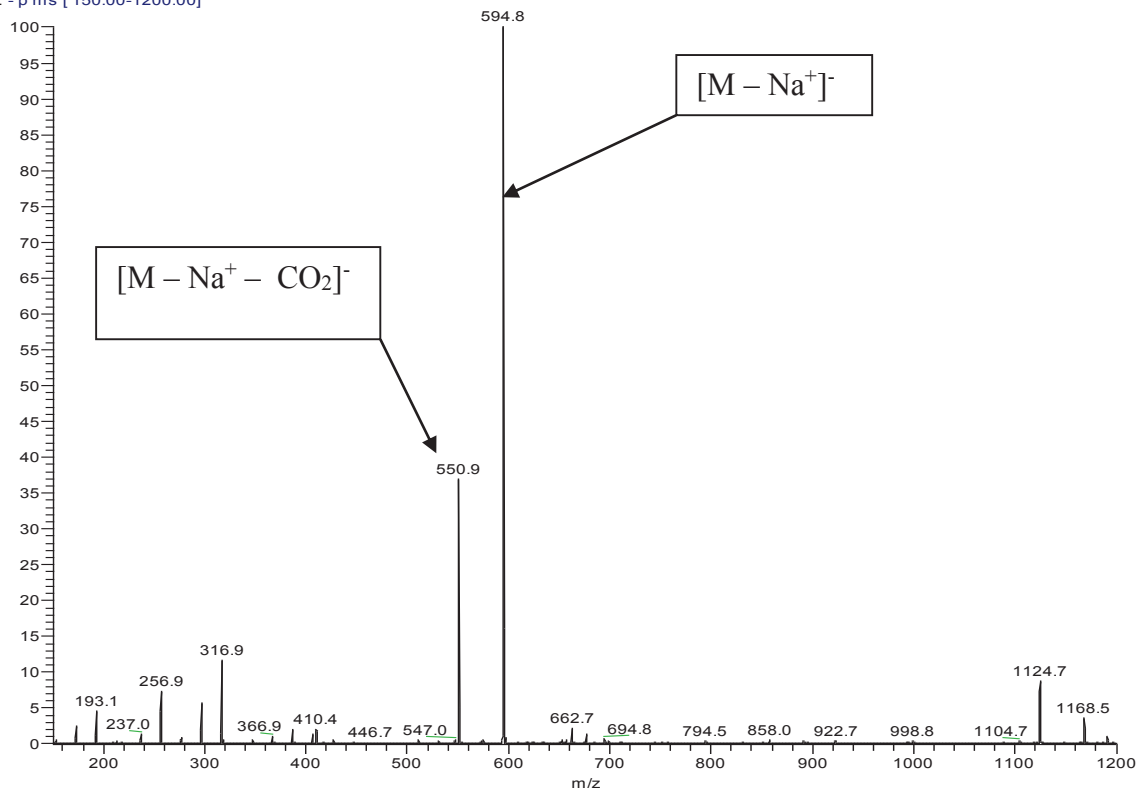
Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé PFM- $2\text{C}_{6,6}$



Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé PFM- $2\text{C}_{6,6}$

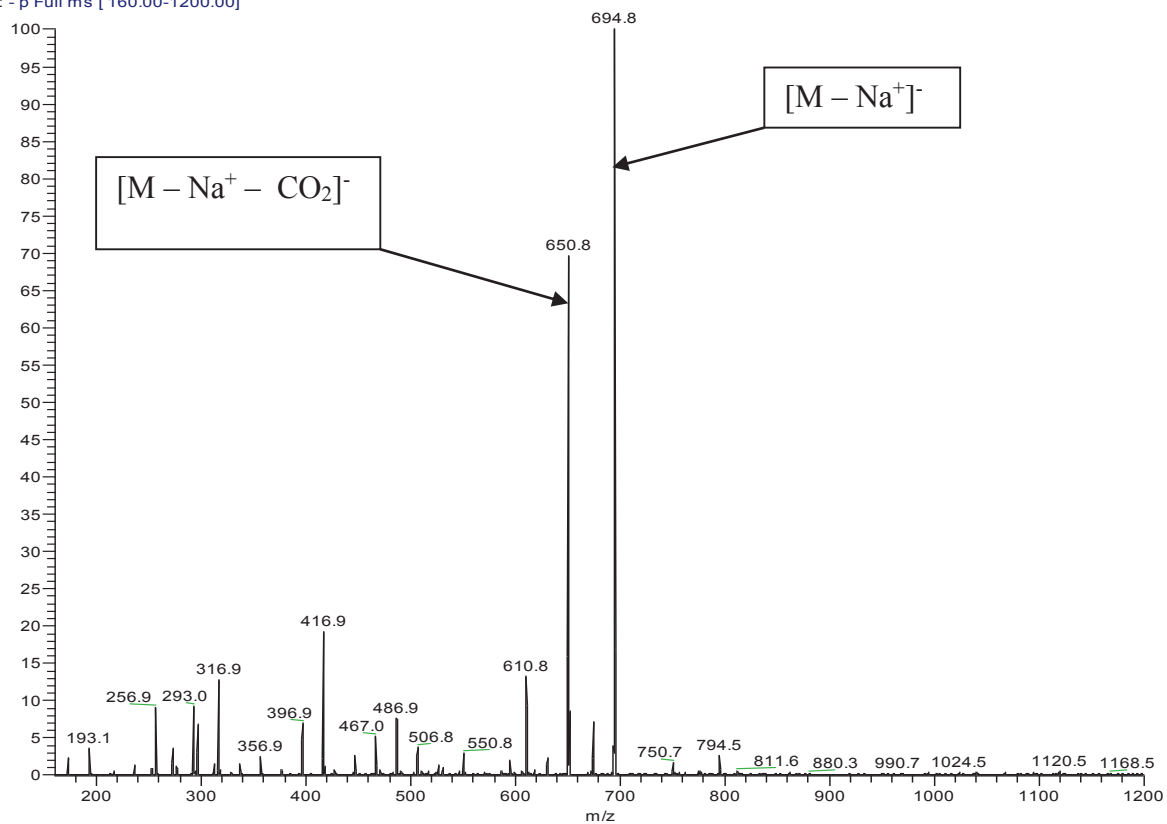


SdiF4-FS-NEG-01 #1-10 RT: 0.01-0.17 AV: 10 NL: 6.56E7  
T: - p ms [ 150.00-1200.00]



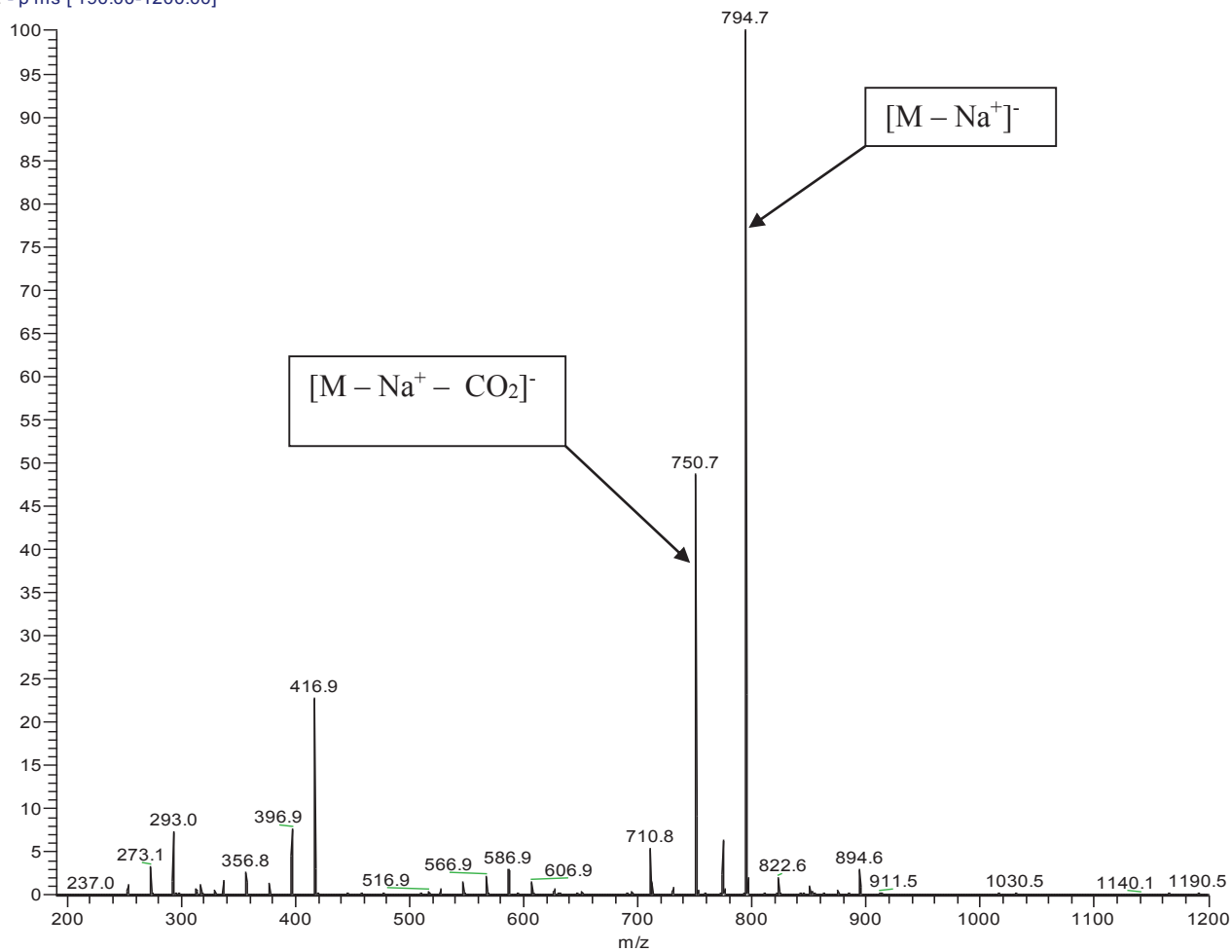
Spectre de masse du composé PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,4</sub>

SdiF4F6-FS-NEG-01 #1-10 RT: 0.02-0.17 AV: 10 NL: 3.40E7  
T: - p Full ms [ 160.00-1200.00]



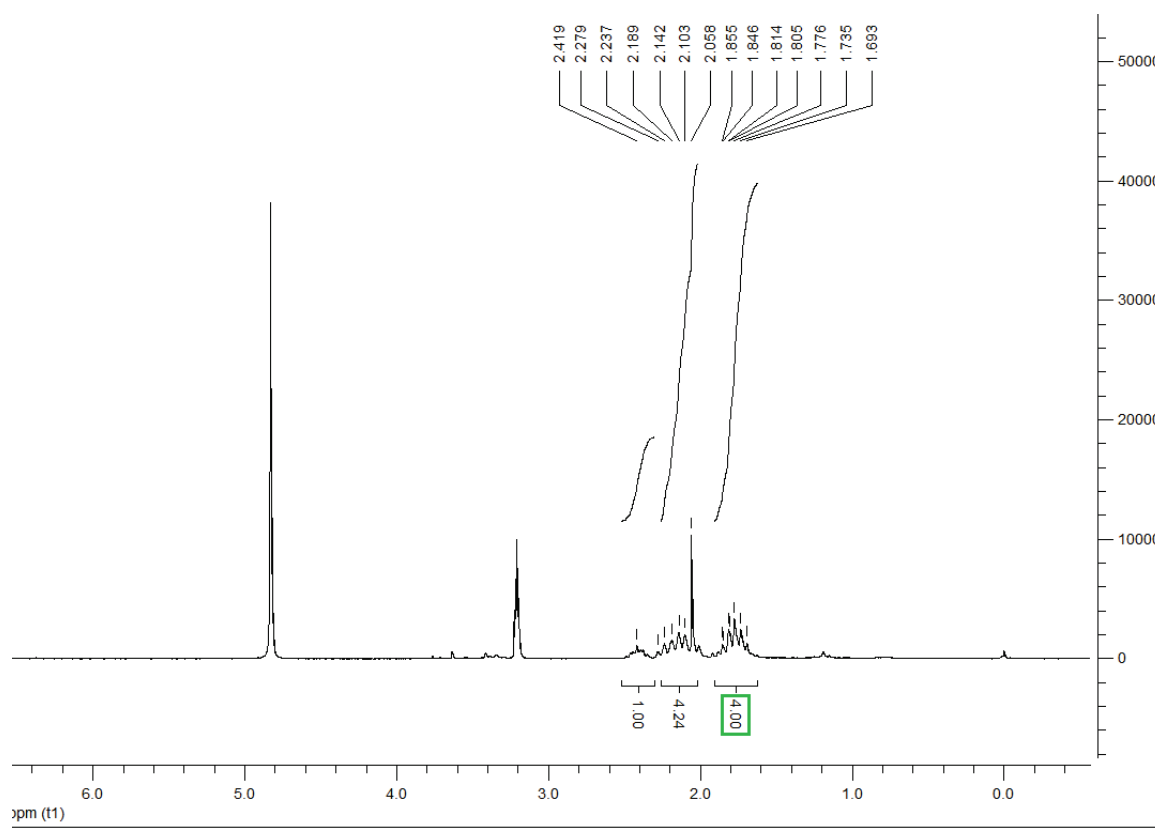
Spectre de masse du composé PFM-<sub>2</sub>C<sub>4,6</sub>

SdiF6-FS-NEG-01 #1-9 RT: 0.01-0.15 AV: 9 NL: 7.77E7  
T: - p ms [ 190.00-1200.00]

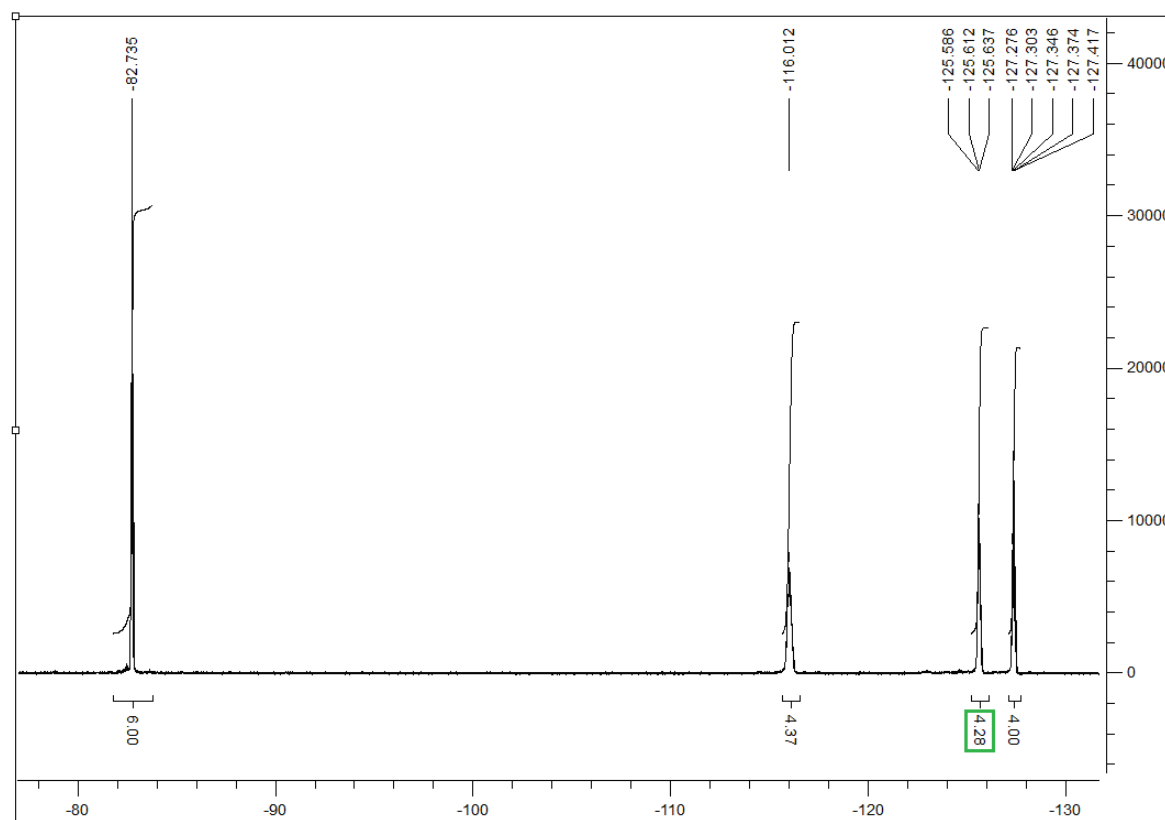


Spectre de masse du composé PFM-<sub>2</sub>C<sub>6,6</sub>

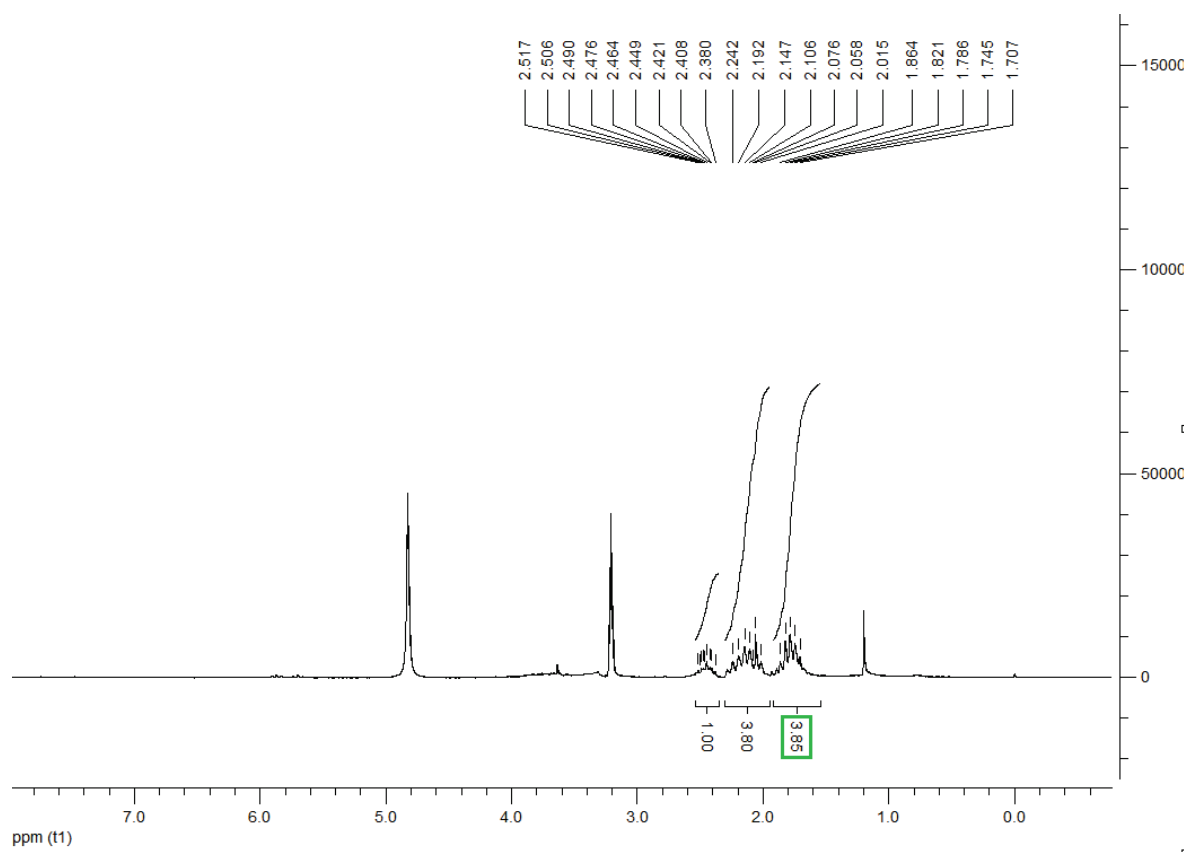
II.2.5. Spectres RMN et de masse des monoacides gemini



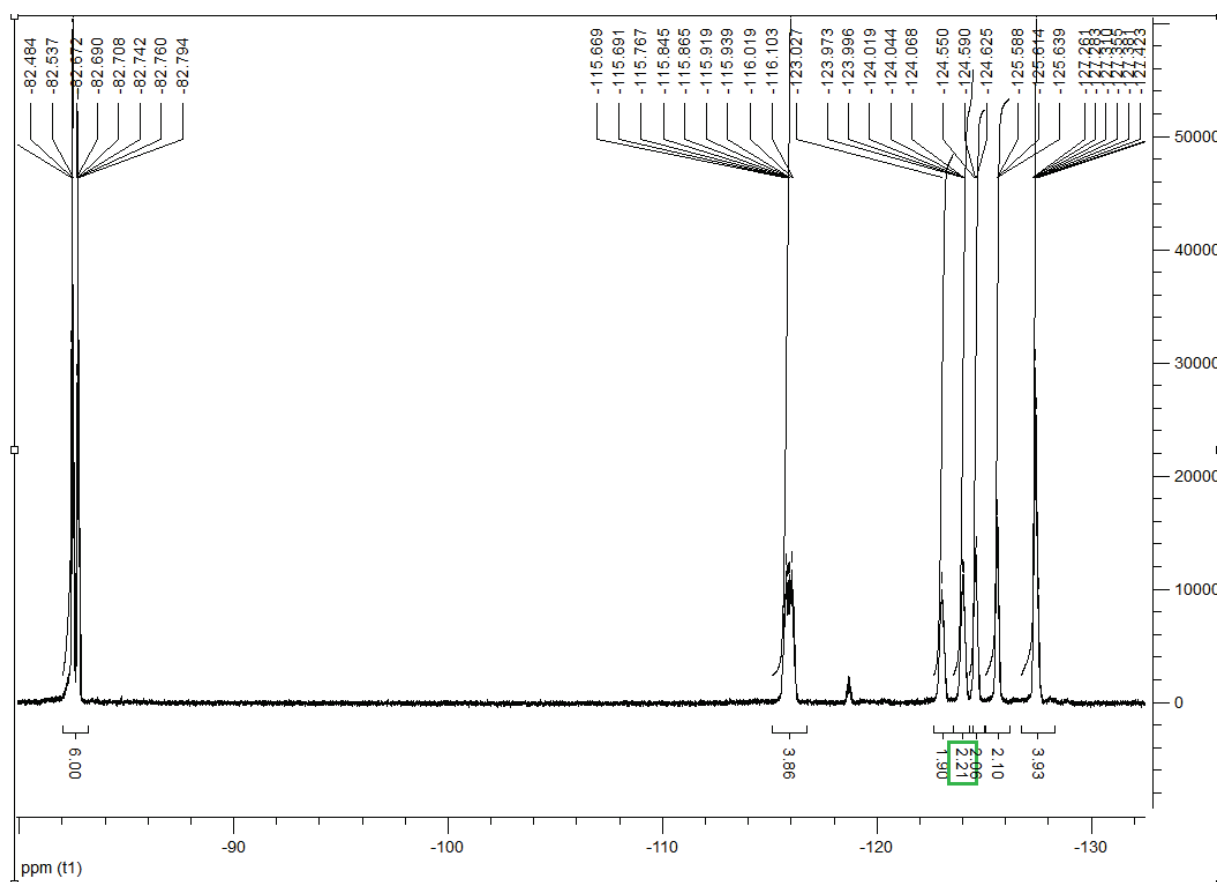
Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé MAC- $_2\text{C}_{4,4}$



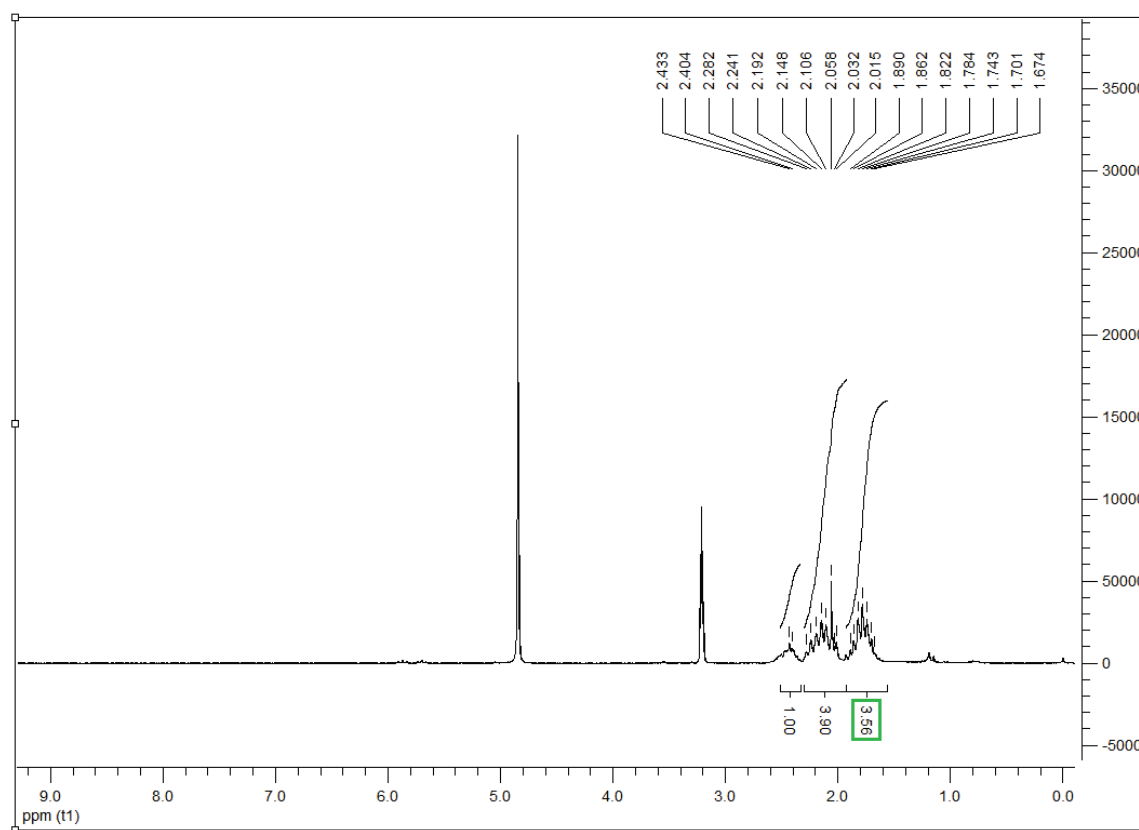
Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé MAC- $_2\text{C}_{4,4}$



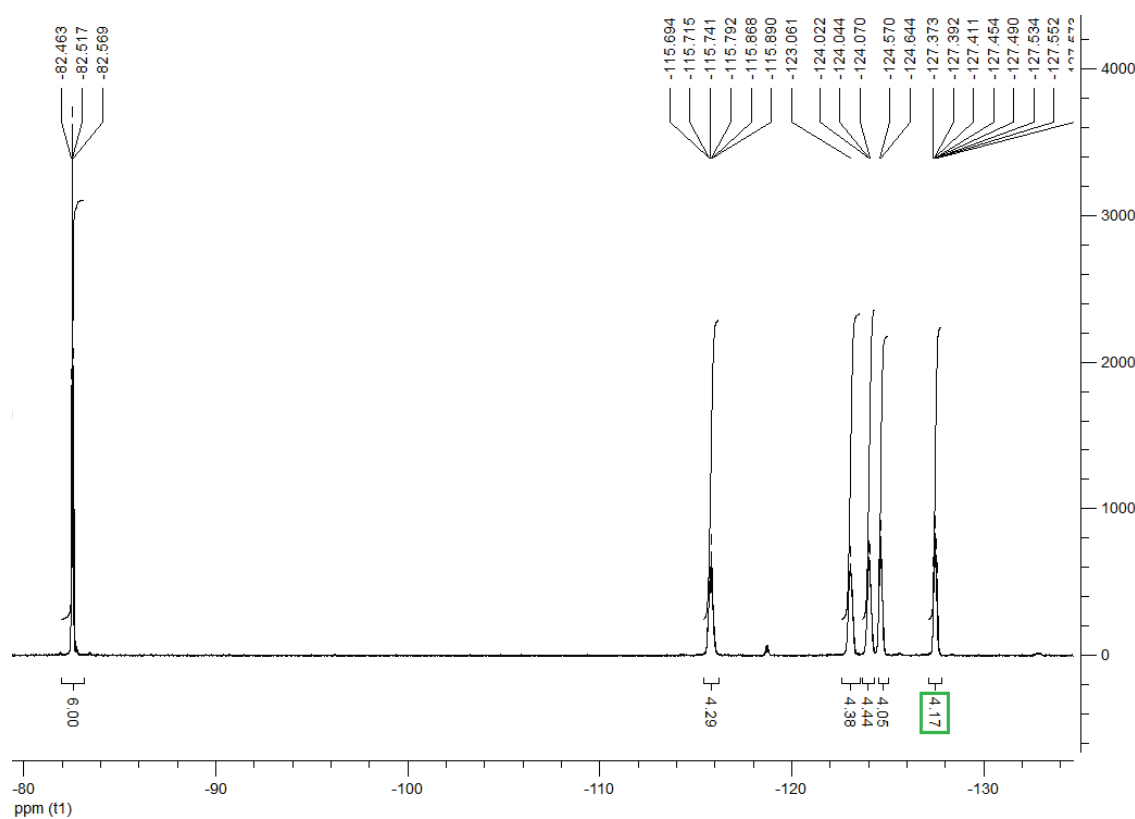
Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé MAC- $_2\text{C}_{4,6}$



Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé MAC- $_2\text{C}_{4,6}$

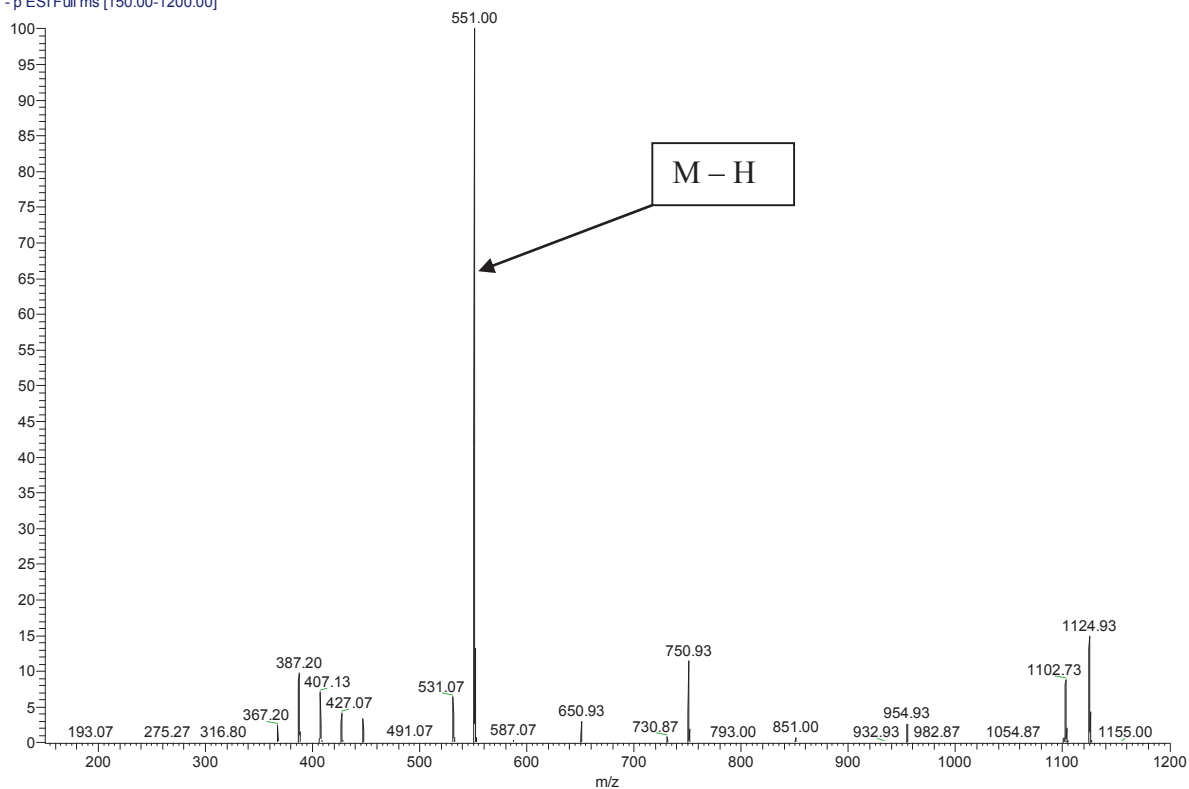


Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé MAC- $2\text{C}_{6,6}$



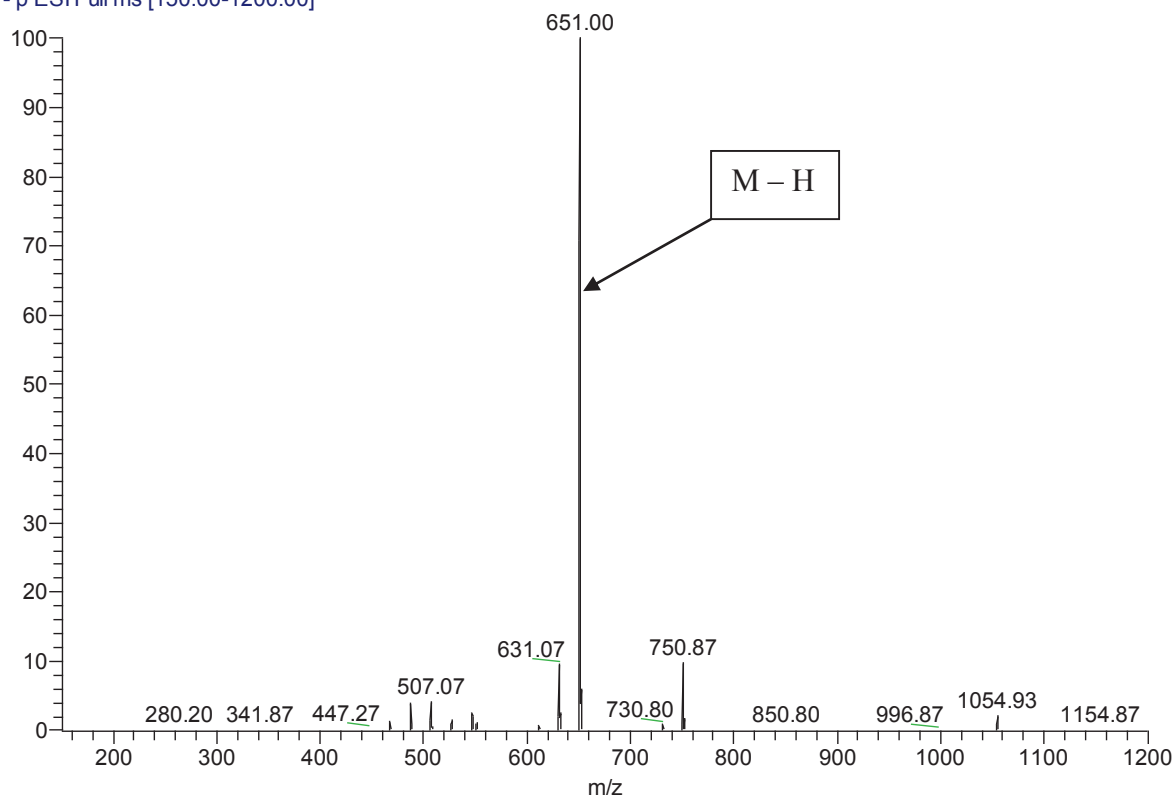
Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé MAC- $2\text{C}_{6,6}$

TD285-FS-neg-01 #1-30 RT: 0.00-0.51 AV: 30 NL: 4.53E6  
T: - p ESI Full ms [150.00-1200.00]



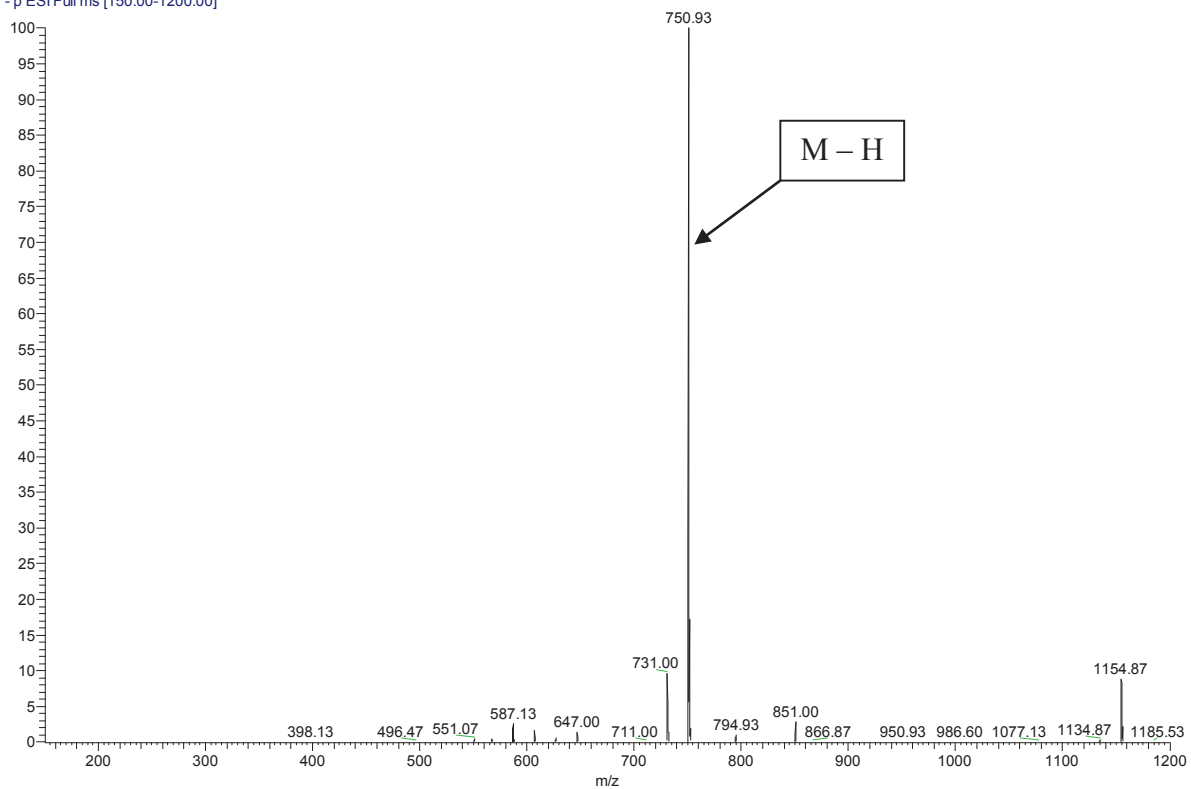
Spectre de masse  $\text{Mac-}_2\text{C}_{4,4}$

TD290-FS-neg-02 #1-30 RT: 0.01-0.52 AV: 30 NL: 5.05E6  
T: - p ESI Full ms [150.00-1200.00]



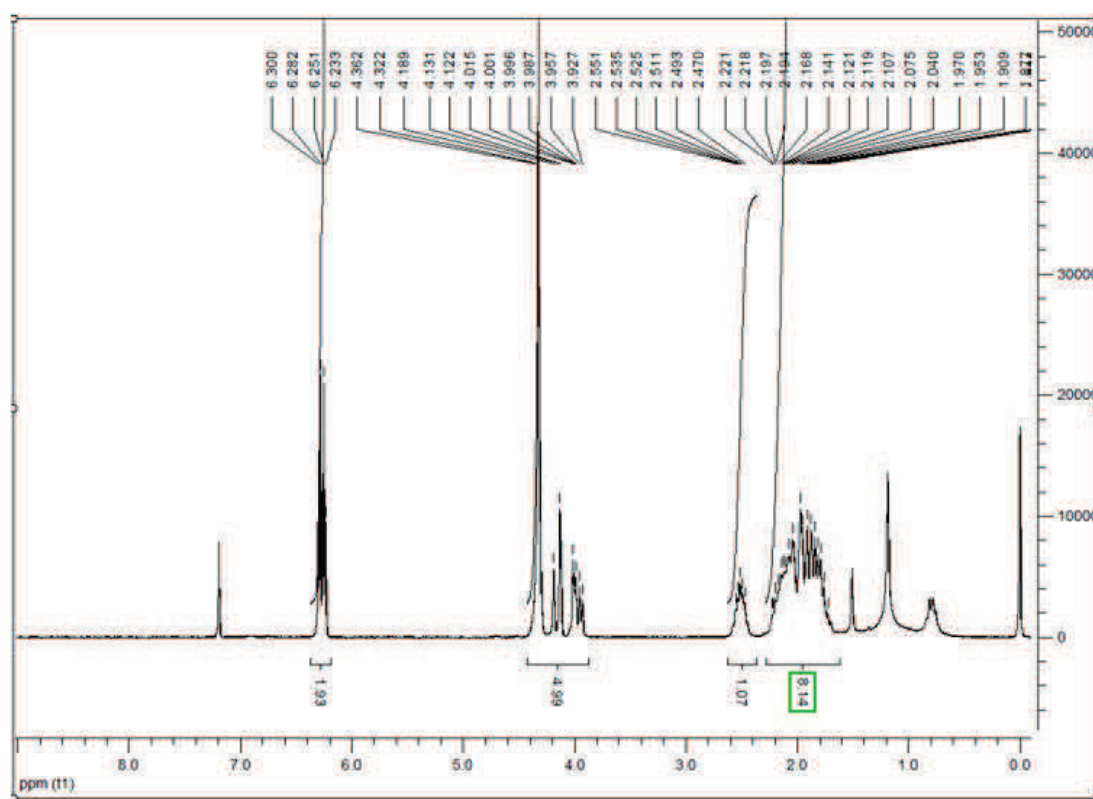
Spectre de masse de  $\text{Mac-}_2\text{C}_{4,6}$

TD286-FS-neg-03 #1-10 RT: 0.01-0.16 AV: 10 NL: 9.95E6  
T: -p ESI Full ms [150.00-1200.00]

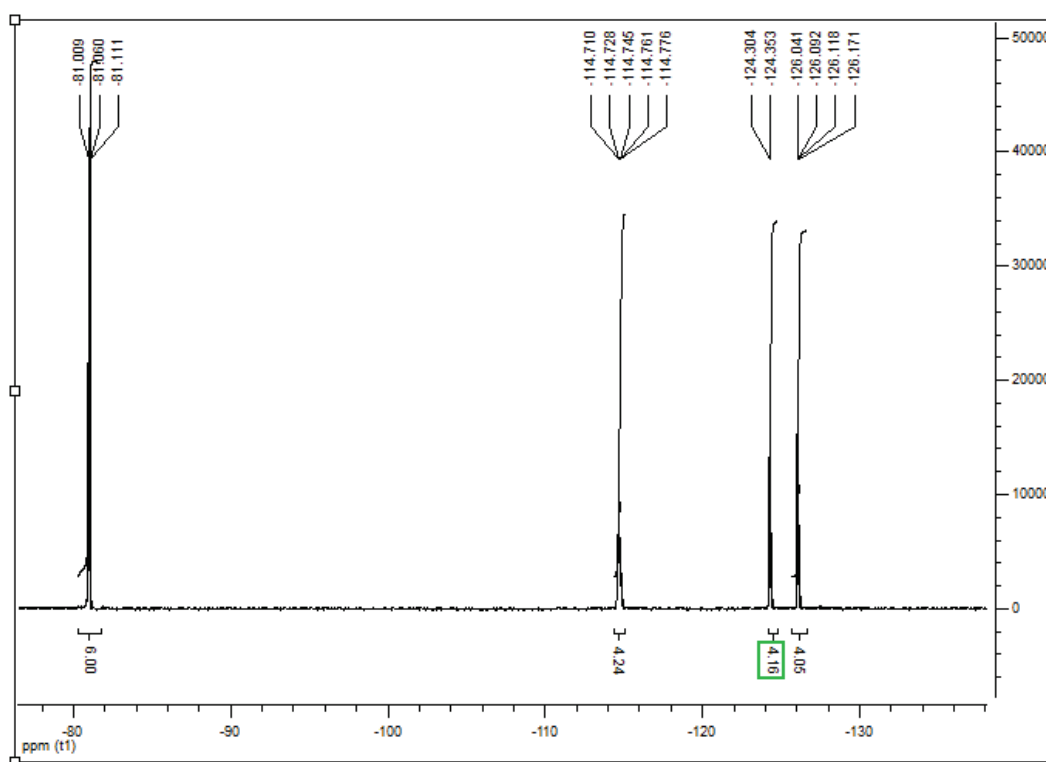


Spectre de masse du composé  $\text{MAC-}_2\text{C}_{6,6}$

II.2.5. Spectres RMN des monomères

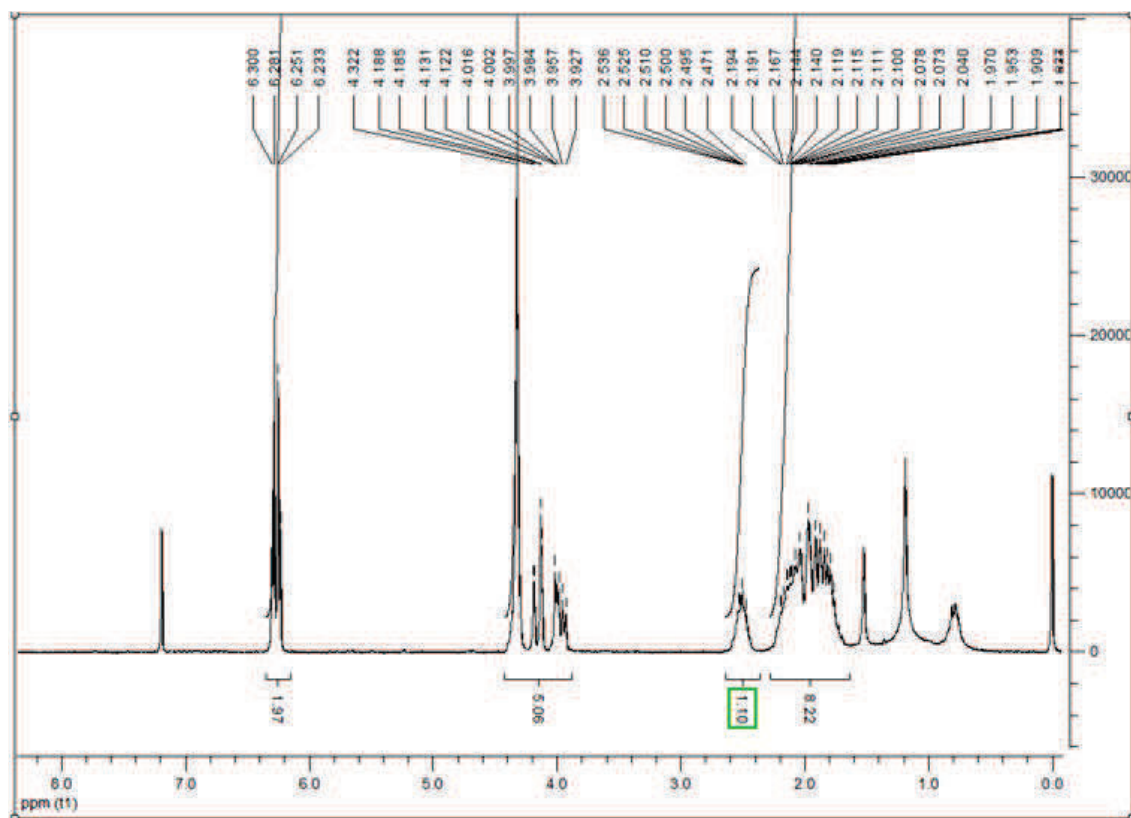


Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé EDOT- $2\text{C}_{4,4}$

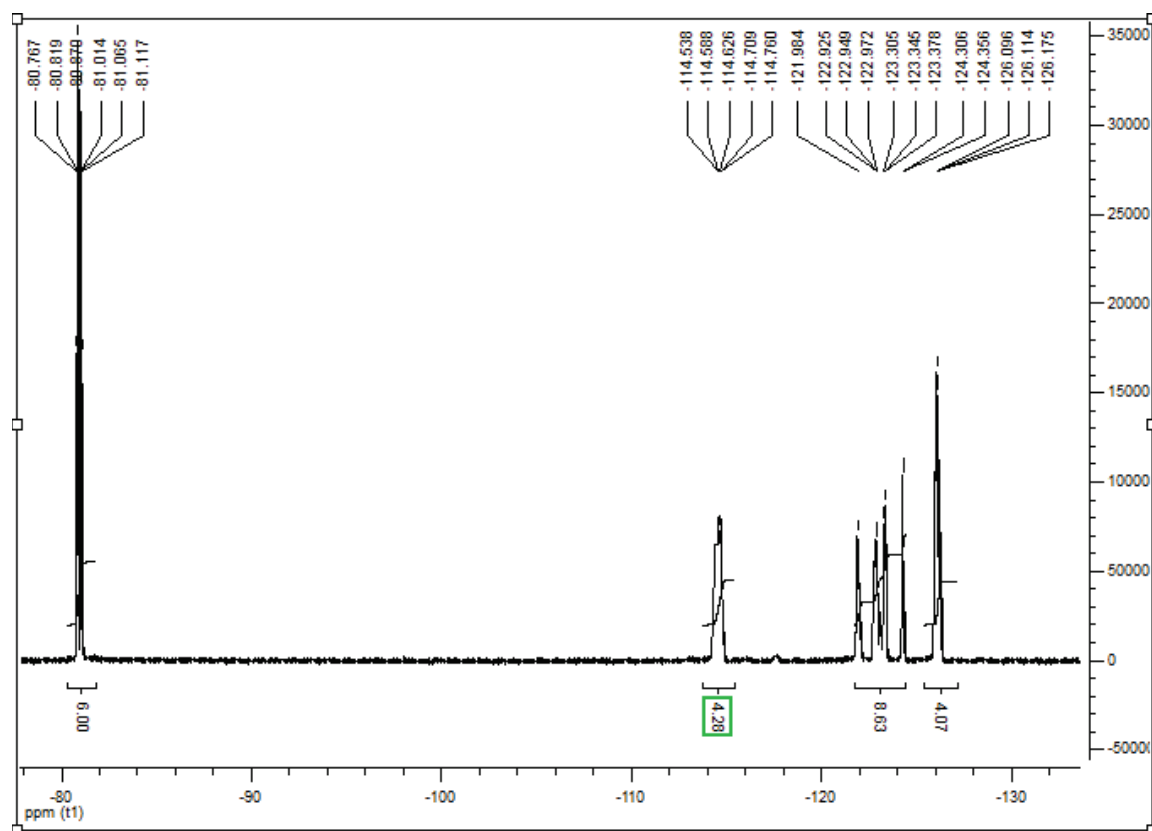


Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé EDOT- $2\text{C}_{4,4}$

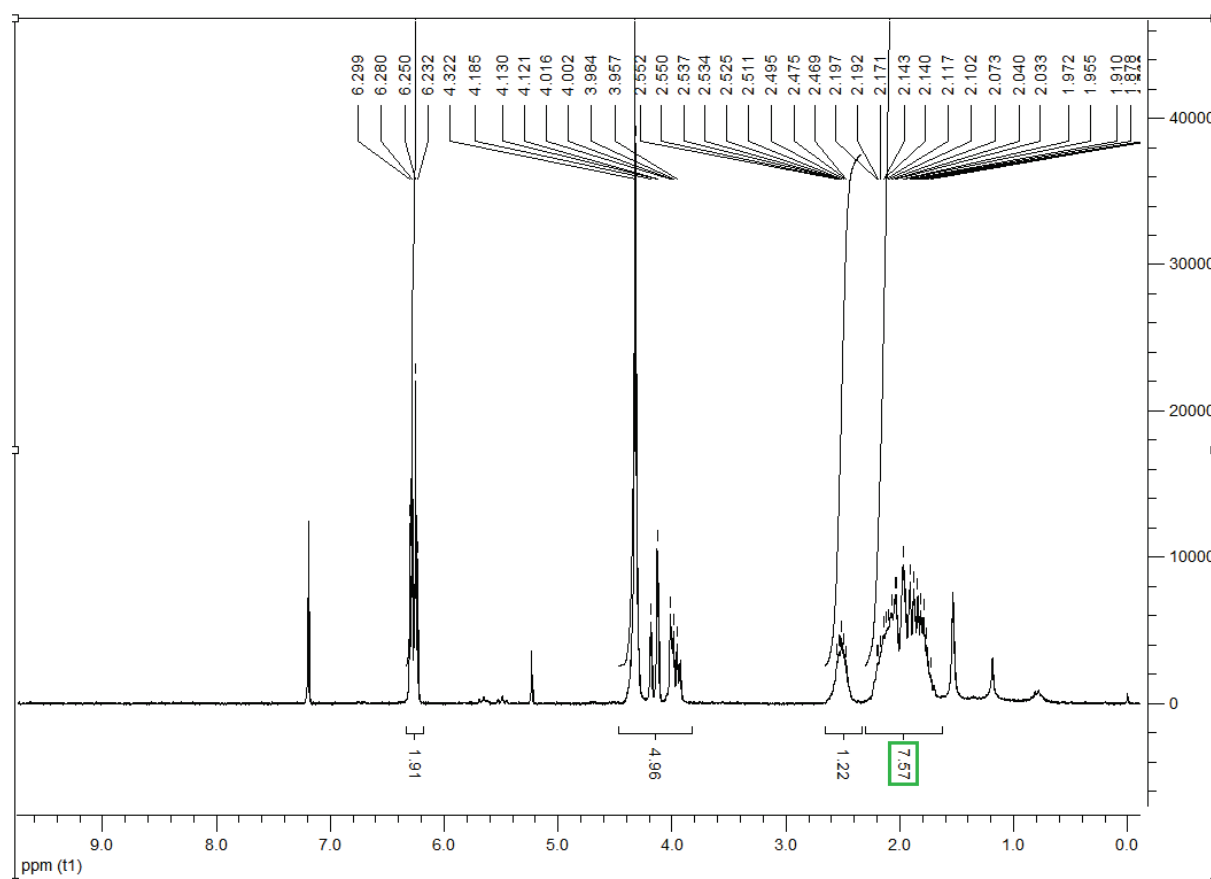




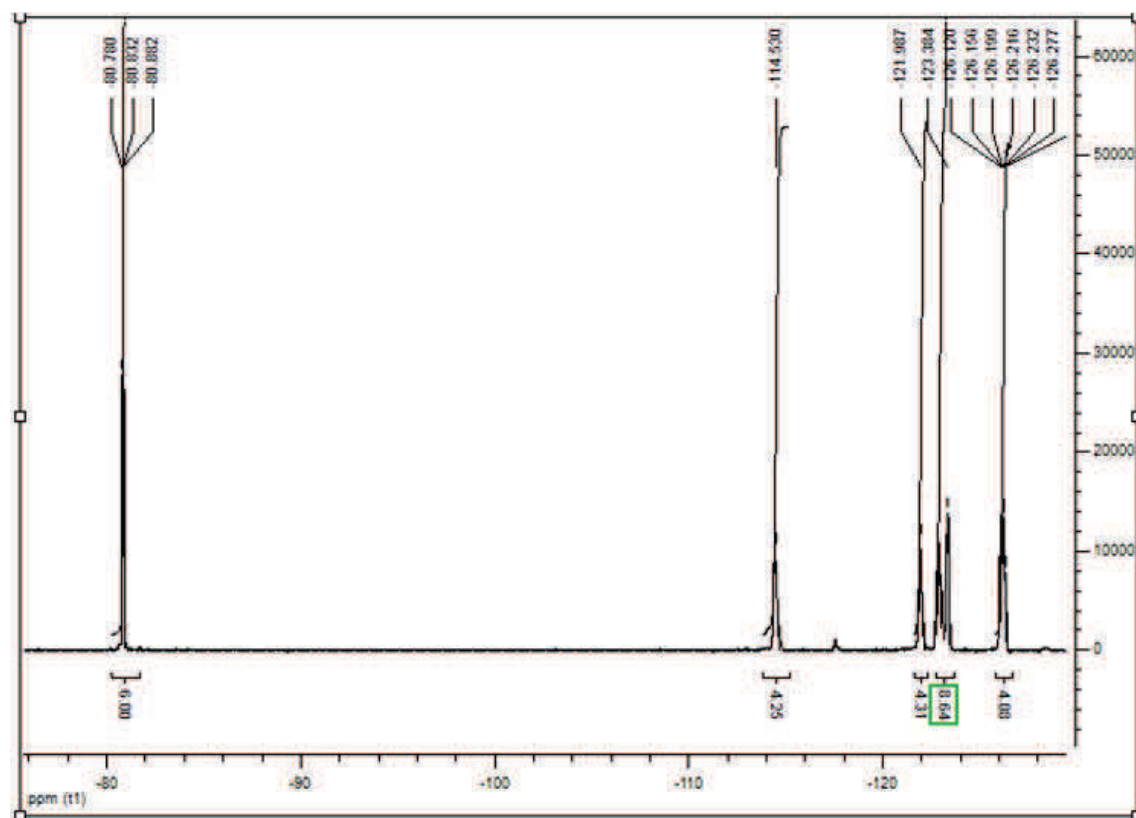
Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé EDOT- $2\text{C}_{4,6}$



RMN  $^{19}\text{F}$  du composé EDOT- $2\text{C}_{4,6}$



RMN  $^1\text{H}$  du composé EDOT- $2\text{C}_{6,6}$



Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé EDOT- $2\text{C}_{6,6}$

## *Annexe III : Publications*

## One *F*-Octyl versus Two *F*-Butyl Chains in Surfactant Aggregation Behavior

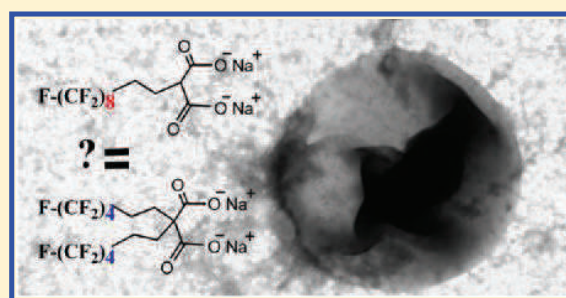
Abdoulaye Dramé,<sup>†,‡</sup> Elisabeth Taffin de Givenchy,<sup>†</sup> Samba Yandé Dieng,<sup>‡</sup> Sonia Amigoni,<sup>†</sup> Mamadou Oumar,<sup>†,‡</sup> Alioune Diouf,<sup>†,‡</sup> Thierry Darmanin,<sup>†</sup> and Frédéric Guittard\*<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Univ. Nice Sophia Antipolis, CNRS, LPCM, UMR 7336, Parc Valrose, 06100 Nice, France

<sup>‡</sup>Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal

### Supporting Information

**ABSTRACT:** An easy synthetic procedure in two or three steps from perfluoroalkylethyl iodide derivatives led to six novel fluorinated carboxylates monomeric and gemini surfactants with one or two hydrophobic tails, respectively:  $R_F(C_2H_4)CH(CO_2^-)_2, 2Na^+$  and  $[R_F(C_2H_4)]_2C(CO_2^-), Na^+$ , where  $R_F = C_4F_9$ ,  $C_6F_{13}$ , and  $C_8F_{17}$ . These anionic surfactants exhibited very low surface tension from 15 to 33 mN/m as well as low critical micelle concentration until  $1.3 \times 10^{-4}$  mol/L. Furthermore, the surface properties of the gemini compound with two short fluoroalkyl chains ( $R_F = C_4F_9$ ) were found to be almost equal to those of the monomeric surfactant with one long fluoroalkyl chain ( $R_F = C_8F_{17}$ ), which could provide an interesting alternative to the bioaccumulative long-chain perfluorinated surfactant.



## INTRODUCTION

In recent years, great research effort has been made in the synthesis of new surfactants designed for the purpose of their possible use in molecular organized systems.<sup>1</sup> The capacity of self-organization of these surfactants has been particularly studied in various applications, including biomedicine and biotechnology,<sup>2,3</sup> or for the development of drug delivery systems.<sup>4,5</sup>

Fluorinated surfactants constitute an important class of fluorinated compounds that have been utilized for a long time in fire fighting applications, herbicide and insecticide formulations, cosmetics, greases and lubricants, paint, polishes, and adhesives.<sup>6–9</sup> Yet extensive screening analyses in biota samples from all over the world have identified fluorinated compound with C8–C15 chain lengths as global pollutants.<sup>10–12</sup> Studies of various animal species have shown that PFOS (perfluorooctylsulfonate), PFOA (perfluorooctanoic acid), and certain PFOS-related substances may bioaccumulate. Indeed, high concentrations of PFOS-related substances have been found in certain organ of mammals; PFOS has also been found to show chronic toxicity and reproductive toxicity. For example, in the liver of polar bears from the Arctic, PFOS concentrations >4000 ng/g wet weight (mean: 3100 ng/g) were found.<sup>13</sup> Accumulation of certain perfluoroalkyl compounds along the food chain also implies a possible route of exposure for humans. Moreover, it has been shown that bioconcentration and bioaccumulation of perfluorinated acids are directly related to the length of each compound's fluorinated carbon chain; perfluorinated sulfonates (PFAS) are more bioaccumulative than perfluorinated carboxylates (PFCA) of the same fluorinated carbon chain length, and

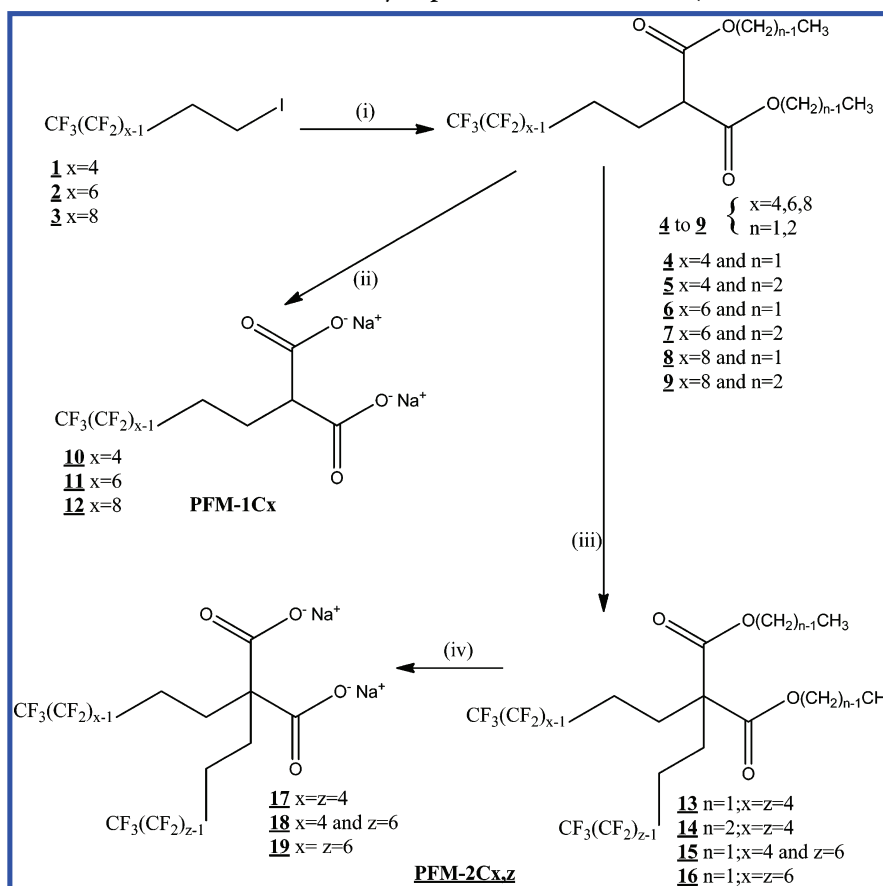
PFCA with seven fluorinated carbons or less are not considered bioaccumulative according to the range of promulgated bioaccumulation.<sup>14</sup>

Because the bioaccumulation of the degraded product of perfluorinated acid with long fluoroalkyl chain ( $\geq$ perfluorooctyl) is becoming a serious concern, it is necessary to design fluoropolymer and fluorosurfactant with shorter fluoroalkyl chains. Indeed, it is an active field of research as the economical and environmental stakes are very important; for example, the use of nonafluoro-*tert*-butoxy group to prevent the problems associated with persistency and bioaccumulation of long *n*-perfluoroalkyl chains in liquid–liquid fluoruous biphasic homogeneous catalyst was introduced by Horvath et al.,<sup>15</sup> and low fluorine content CO<sub>2</sub>-philic surfactants were developed by Eastoe et al. for the same reasons.<sup>16,17</sup> However, the efficiency of the fluorinated surfactants in reducing surface tension is known to be enhanced by increasing the fluoroalkyl chain length. Another strategy to increase the hydrophobicity and hence improve the surface properties is to duplicate the number of perfluoroalkyl chains.<sup>3,16,17</sup> Indeed, gemini surfactants (i.e., surfactants having two hydrophobic tails and two hydrophilic head groups connected through a linkage adjacent to the hydrophilic head groups in a molecule) lead to much lower critical micellar concentration values and much greater efficiency in reducing surface tension than expected.<sup>18–22</sup> In this context, we have designed and synthesized surfactants with two short and non bioaccumulable perfluorinated chains

**Received:** September 3, 2013

**Revised:** October 31, 2013

**Published:** November 5, 2013

Scheme 1. Synthesis of Surfactants with One or Two Hydrophobic Fluorinated Tails (Monomeric or Gemini Compounds)<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(i)  $\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3)_2$ , NaH, THF, 75 °C; (ii) NaOH,  $\text{CH}_3\text{OH}$  (or  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 90 °C; (iii) NaH, THF,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{z-1}(\text{CH}_2)_2\text{I}$ , 75 °C; (iv) NaOH,  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 90 °C.

(gemini surfactants) and compared their properties to equivalent long perfluorinated chain surfactants (monomeric surfactants).

For this, we synthesized monomeric and gemini anionic fluorinated surfactants (Scheme 1), derived from malonic esters and coded as PFM- $y\text{C}_x\text{z}$  (polyfluoroalkyl malonate;  $y$ , number of fluorinated tail;  $x$  and  $z$ , carbon number in each fluorinated tail). The interest of this work is also to compare the aggregation behavior in aqueous solution of these new original anionic surfactants with that of one and two fluorinated tails. In this Article, we discuss the relationship between the surfaces properties and the length or number of fluoroalkyl chain in these new anionic surfactants. They possess, in the same structure, two polar carboxylate heads and one or two hydrophobic semifluorinated chains. These surfactants can be readily synthesized in two or three steps from commercially available perfluoroalkyl iodides, allowing easy variation of the length or the number of fluorinated tail (Scheme 1).

Six new surfactants, all having good water solubility, were thus studied, highlighting the contribution of the molecule to the physicochemical properties. The tuning of the one or two fluorinated chain lengths was used to analyze the aggregation properties that are highlighted by dynamic light-scattering and TEM studies.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** *F*-Alkylethyl iodide was provided by Atofina. Diethyl malonate (or dimethyl malonate), sodium hydride, sodium hydroxide, diethyl ether, chloroform, hexane, magnesium sulfate, methanol, and ethanol were purchased from Aldrich and used without further purification.

Confirmation of the structures of the intermediates and products was obtained by nuclear magnetic resonance (NMR) realized with a Bruker W-200 MHz mass spectrometer (MS) using a Thermo TRACEGC instrument from Thermofischer Corp. fitted with an Automass III Multi spectrometer (electron ionization at 70 eV), and infrared spectroscopy (FT-IR) using a 3100 FTIR microscope from Perkin-Elmer.

**Synthesis of (2-*F*-Alkylethylmalonate of Alkyl): 4–9.** In a 250 mL round-bottom flask, 50 mmol of sodium hydride was diluted in 100 mL of anhydrous tetrahydrofuran and stirred at room temperature. Next, 100 mmol of diethyl malonate (or dimethyl malonate) was added in two steps during 15 min. 50 mmol of perfluoroalkylethyl iodide [(alkyl = butyl ( $n = 4$ ), hexyl ( $n = 6$ ), and octyl ( $n = 8$ )] was added, and the mixture was refluxed at 75 °C for over 24 h. After the solvent was evaporated, the organic phase was extracted three times with diethyl ether and dried over  $\text{MgSO}_4$ . The monoalkyl fluorine esters were then purified by column chromatography of silica gel with chloroform as eluent to give yellow oils.

The yields were between 70% and 79% for 4–9. Detailed yields and characterizations can be found in the Supporting Information.

**General Procedure for the Synthesis of the Monomeric Surfactants 10–12 PFM-1Cx** ( $x = 4, 6, \text{ or } 8$ ). In a 250 mL round-bottom flask, 5 mmol of esters 4–9 was reacted with 20 mmol of

Table 1. Physicochemical Properties of Monomeric and Gemini Fluorinated Surfactants at 25 °C

number	surfactants PFM-yC <sub>x,z</sub>	T <sub>D</sub> (°C)	CMC (mmol L <sup>-1</sup> )	γ <sub>CMC</sub> (mN m <sup>-1</sup> )	10 <sup>6</sup> Γ <sub>max</sub> (mol m <sup>-2</sup> )	A <sub>min</sub> (Å <sup>2</sup> molecule <sup>-1</sup> )	π <sub>CMC</sub> (mN m <sup>-1</sup> )
10	PFM-1C4	372	41.68	34.8	2.86	58.0	37.2
11	PFM-1C6	357	9.69	30.2	2.50	66.0	41.8
12	PFM-1C8	330	4.31	28.8	1.86	89.0	43.3
17	PFM-2C4,4	215	5.18	23.7	1.82	91.0	48.3
18	PFM-2C4,6	202	2.04	20.3	2.07	80.0	51.8
19	PFM-2C6,6	248	0.13	15.5	2.55	65.0	56.5

sodium hydroxide in 10 mL of methanol (or ethanol) used as solvent. The reaction was heated to 90 °C and stirred for over 10 h. After, it was cooled to room temperature and poured into a beaker containing 100 mL of saturated brine. It led to the precipitation of the desired surfactants. The precipitate was filtrated and abundantly washed with saturated brine. The single-tailed surfactants were collected as white solids. Yields: **10**,  $x = 4$ , 90%; **11**,  $x = 6$ , 82%; and **12**,  $x = 8$ , 92%.

**Synthesis of Di-(2-F-alkylethylmalonate of Alkyl): 13–16.** In a 250 mL round-bottom flask, 22 mmol of sodium hydride was diluted in 20 mL of anhydrous tetrahydrofuran and stirred at room temperature. 22 mmol of 2-F-alkylethylmalonate of alkyl was then added slowly to the solution, which was stirred for over 5 h. The second dehydrogenation was more difficult to achieve than the first one. Next, 20 mmol of perfluoroalkylethyl iodide (alkyl = butyl and hexyl) was added, and the mixture was refluxed at 75 °C for over 72 h. After, the solvent was evaporated, and the organic phase was extracted three times with diethyl ether and dried over MgSO<sub>4</sub>. These surfactant precursors were then purified by column chromatography of silica gel with a mixture of cyclohexane 70% and chloroform 30%. The obtained products are yellowish oils. Yields: **13** ( $x = z = 4$ ,  $n = 1$ ), 43.9%; **14** ( $x = z = 4$ ,  $n = 2$ ), 47.5%; **15** ( $x = 4$ ,  $z = 6$ ,  $n = 1$ ), 23.4%; and **16** ( $x = z = 6$ ,  $n = 1$ ), 28.9%.

**General Procedure for the Synthesis of the Gemini Surfactants 17–19 (PFM-2C<sub>x,z</sub>) ( $x$  and  $z = 4$  or  $6$ ).** In a 250 mL round-bottom flask, 5 mmol of the dialkyl esters **13–16** was reacted with 5 mmol of sodium hydroxide in 10 mL of methanol (or ethanol) used as solvent. The reaction was heated to 90 °C and stirred overnight. It then was cooled to room temperature and poured into a beaker containing 100 mL of saturated brine. This led to the precipitation of the desired surfactants. The precipitate was filtrated and abundantly washed with saturated brine. The double-tailed surfactants were obtained in the forms of white solids. Yields: **17** ( $x = z = 4$ ), 82.2%; **18** ( $x = 4$  and  $z = 6$ ), 81.5%; and **19** ( $x = z = 6$ ), 92%.

## CRITICAL MICELLE CONCENTRATION (CMC) AND SURFACE TENSION (γ<sub>CMC</sub>) AT THE CMC

The critical micelle concentrations (CMC) and surface tension (γ<sub>CMC</sub>) values were determined, at 25 °C, by the Wilhemly plate method using a Krüss K100 tensiometer.<sup>23</sup> Sets of measurements to obtain equilibrium surface tension were taken until the change in surface tension was less than 0.05 mN m<sup>-1</sup> every 15 min. When the concentration of surfactant in solution increases, the values of surface tension decrease and become constant above a certain value. This value is the CMC. This method allowed us to plot the curves of all of our surfactants.

**Dynamic Light Scattering.** Particle sizes and polydispersity were measured at 25 °C using a Zetasizer Nano-S model 1600 (Malvern Instruments Ltd.) equipped with a He–Ne laser ( $\lambda = 633$  nm, 4.0 mW). The aqueous solutions were prepared using demineralized water and were filtered through a 0.45 μm filter. Measurements were repeated several weeks after preparation, and no modification of the sizes was visualized. The time-dependent correlation function of the scattered light intensity was measured at a scattering angle of 173° relative to the laser source (backscattering detection). The Stokes radius (R<sub>S</sub>) of the particles was estimated from their diffusion

coefficient ( $D$ ) using the Stokes–Einstein equation  $D = kBT/6\pi\eta RS$ , where  $kB$  is Boltzmann's constant,  $T$  is the absolute temperature, and  $\eta$  is the viscosity of the solvent.

**Microscopic Observations.** Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained using a Philips CM12 transmission electron microscope in negative contrast; a drop of the surfactant solution was deposited on a Formvar-coated copper grid. This drop was thrown out with a contrasting agent solution drop (1 wt % aqueous solution of uranyl acetate), and then excess liquid was blotted away with filter paper. All observations were made in low dose mode and at an accelerating voltage of 80 kV to prevent the melting of the sample. To ensure reproducibility, the selection of micrographs presented in this Article was chosen from a large number of negatives.

## RESULTS AND DISCUSSION

**1. Synthesis.** The studied compounds are synthesized in two or three steps from commercially available iodine derivatives **1–3**.

**1.1. Synthesis of the Monoalkyl Acid Salts.** The first step is a nucleophilic substitution of the iodine as described in Scheme 1. One equivalent of sodium hydride is used to deprotonate the malonic ester used in excess (2 equiv), to prevent disubstitution and elimination reactions. This dehydrogenation creates the malonic carbanion (CO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub>HC<sup>-</sup> able to substitute iodine by a nucleophilic substitution mechanism, to afford compounds **4–9** in relatively good yields varying between 70% and 75%.

The interest of this method is the easy separation of the excess of malonic ester from the reaction medium by simple silica gel column. <sup>1</sup>H NMR characterization in deuterated chloroform allows confirming the nucleophilic substitution: proton integration reveals the presence of a triplet integrating for one at 3.31 ppm. It corresponds to the <sup>1</sup>H in  $\alpha$  of the two ester functions. A multiplex integrating for 4 protons around 2 ppm corresponds to the  $\alpha$  and  $\beta$  –CH<sub>2</sub>– groups linked to the fluorinated chain. Detailed <sup>1</sup>H NMR and mass spectra are presented in the Supporting Information.

The second step is the synthesis of monoalkyl acid salts by means of an excess of sodium hydroxide. Depending on the nature of the esters, methanol or ethanol is used as solvent. The reaction is quantitative and affords compounds **10–12** after a purification step. The absence in the <sup>1</sup>H NMR spectrum of signals of the radicals R of ester functions indicates the success of this step. The compounds are white solids.

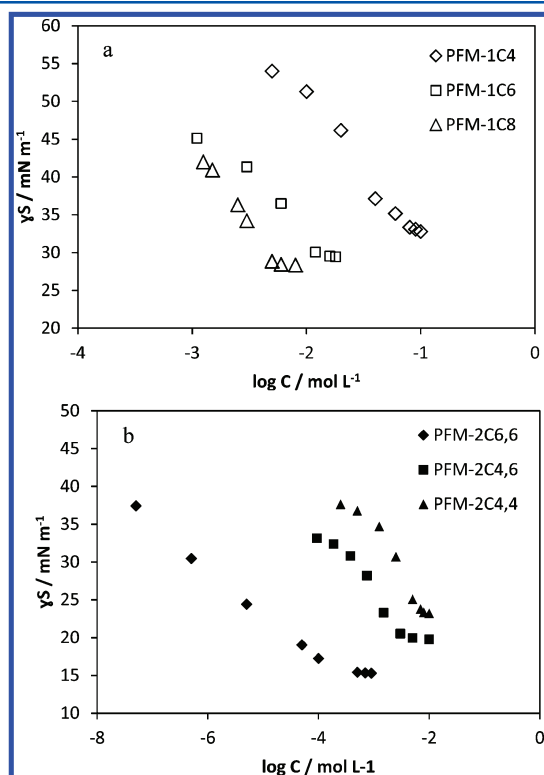
**1.2. Synthesis of the Dialkyl Acid Salts.** 1.5 equiv of sodium hydride is used to dehydrogenate the proton of the monoalkyl malonic ester used in default (1equiv). It led to the formation of the monosubstituted carbanion (CO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub>C<sup>-</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>R<sub>F</sub> allowing a second nucleophilic substitution of the iodine, giving four new compounds **13–16** with an average yield of 40%. <sup>1</sup>H NMR characterization in deuterated chloroform allows one to confirm the substitution: the presence of a multiplex

integrating for 8H around 2 ppm, corresponding to the methylenes of the two fluoroalkyl chains, and the absence of the singlet at 3.3 ppm indicates the success of this second substitution.

The second step again is the synthesis of the corresponding dialkyl acid salts by means of an excess of sodium hydroxide. It leads to three new original surfactants in relatively good yields.

The degradation temperature ( $T_D$ ) of the monomers is generally higher than those of geminis (Table 1). This fact could be explained by the steric hindrance that entails the second alkylation on the  $\alpha$  carbon of the two ester functions. The interactions seem more important with two fluorinated tails, rather than just one. For the single-tailed surfactants, the degradation temperature varies inversely with the length of the fluorinated chain. This may be due to the high surface molecular mobility obtained with the short fluoroalkyl chain.<sup>24</sup>

**2. Physicochemical Characterization of the Surfactants in Aqueous Solution.** **2.1. Critical Micelle Concentration (CMC).** The surfactants PFM- $\gamma$ C $x$ , $z$  studied show good water solubility at 25 °C. Figure 1 shows the curve of surface tension as a function of the concentration for the monomeric (Figure 1a) and the gemini (Figure 1b) surfactants.

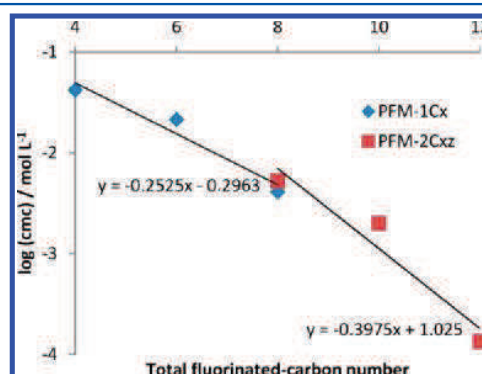


**Figure 1.** Plots of surface tension ( $\gamma_s$ ) versus (a)  $\log$ [monomeric surfactants],  $\diamond$ , PFM-1C4;  $\square$ , PFM-1C6;  $\triangle$ , PFM-1C8; and versus (b)  $\log$ [gemini surfactants],  $\blacktriangle$ , PFM-2C4,4;  $\blacksquare$ , PFM-2C4,6;  $\blacklozenge$ , PFM-2C6,6.

The CMC and surface tension values at the CMC are summarized in Table 1 for each synthesized surfactant.

An increase in the length or the number of the fluorocarbon chain induces a diminution of the CMC, implying the best ability to form aggregates, which is maximum for compound 19 (PFM-2C6,6) with a CMC of  $1.3 \times 10^{-4}$  mol/L.

Figure 2 shows the variation of the logarithm of the CMC as a function of the number of fluorinated carbons for the

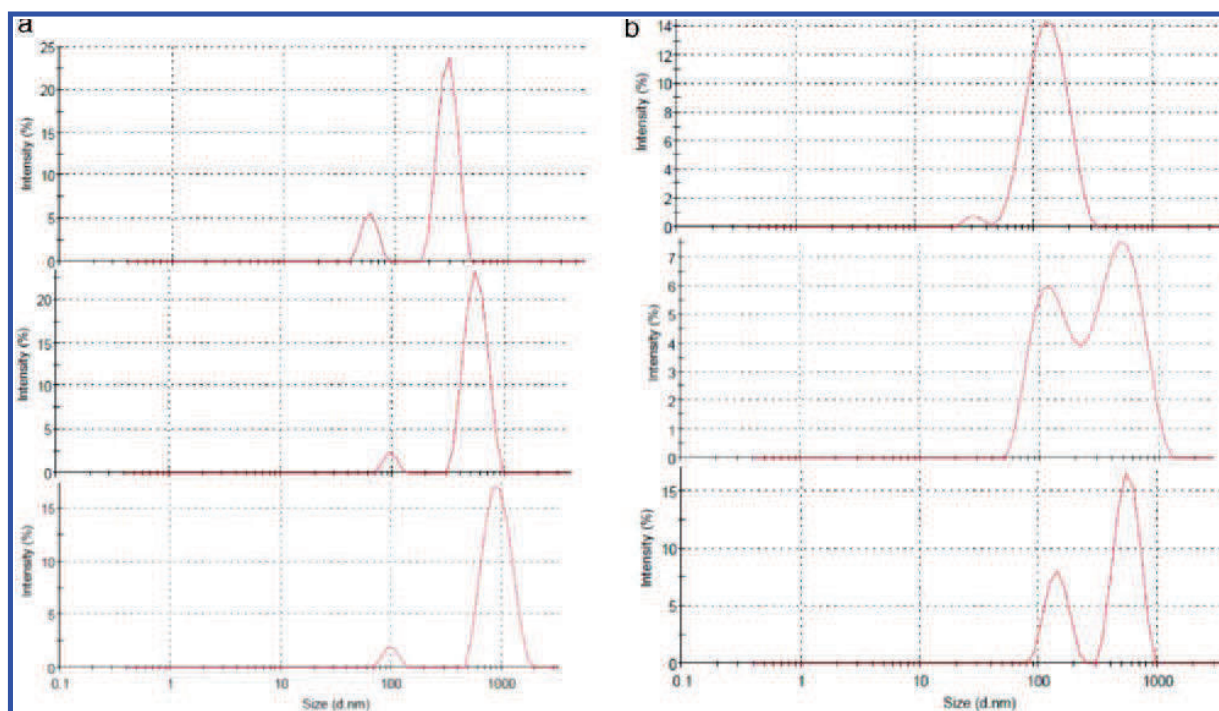


**Figure 2.** Variation of  $\log(\text{CMC})$  with the number of carbon atoms in the fluorinated tail for monomeric PFM-1C $x$ , $z$  and gemini PFM-2C $x$ , $z$  surfactants.

monomeric PFM-1C $x$ , $z$  and gemini PFM-2C $x$ , $z$  surfactants. For conventional surfactants, the empirical relation of Klevens<sup>25,26</sup> is  $\log(\text{CMC}) = A - Bn$ , where  $n$  is the number of carbon atoms in the fluorocarbon chain. For the synthesized surfactants in this study, we can observe that the  $B$  value of single tailed surfactants is less than twice that of the two-tailed surfactants ( $B = 0.25$  and  $B = 0.40$  for monomeric and gemini, respectively), indicating that the hydrophobic influence of two fluorinated tails is less important. These values are in agreement with what is usually observed for anionic and cationic monomeric surfactants ( $B \approx 0.3$ ) and the corresponding gemini surfactants ( $B \approx 0.41$ ).<sup>27–29</sup> It was suggested that the higher hydrophobicity of the double fluorocarbon chain enhances the amphiphilic character of the surfactant and increases the surface activity.

The CMC value for the monomeric compound 12 PFM-1C8 is slightly less than that of compound 17 PFM-2C4,4 (4.31 and 5.18  $\text{mmol L}^{-1}$ , respectively). Moreover, if we consider the value of the CMC of the monomeric compound 4 PFM-1C4 (41.68  $\text{mmol L}^{-1}$ ), we can see that the CMC is almost 10 times smaller when going from the monomeric to the gemini compound 17 PFM-2C4,4. This suggests that adding a second fluorinated chain has a dramatic impact on the CMC. The range of the measured CMC of these short tailed gemini surfactants is in agreement with what is observed in the literature for similar compounds: 0.13–5.18  $\text{mmol L}^{-1}$  from 19 PFM-2C6,6 to 17 PFM-2C4,4 as compared to 1.57  $\text{mmol L}^{-1}$  for the di-C4F9 structure studied by Eastoe and coll.<sup>30</sup> What is important to notice is that the effect of two short fluoroalkyl chains C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> on the CMC (5.18  $\text{mmol L}^{-1}$ ) is close to that of a long C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> chain (4.31  $\text{mmol L}^{-1}$ ).

**2.2. Surface Tension at the CMC.** Fluorinated surfactants typically possess an ability to lower the surface tension of water to around 15–25  $\text{mN m}^{-1}$ . The surface tension values measured are very low, for example, 15.8  $\text{mN m}^{-1}$  for compound 19 PFM-2C6,6, indicating its high surface activity at the air/water interface. The effectiveness of reducing the surface tension for the fluorinated gemini surfactants is significantly greater than that for the hydrocarbon gemini surfactants; this is attributed to the presence of two fluorocarbon chains in a molecule, which makes a positive contribution to the adsorption at the air/water interface. This



**Figure 3.** (a) Aggregate size distributions for aqueous solutions ( $5 \times \text{CMC}$ ) of the surfactants (a) **10**, PFM-1C4, (b) **11**, PF M-1C6, and (c) **12**, PFM-1C8. (b) Aggregate size distributions for aqueous solutions ( $5 \times \text{CMC}$ ) of surfactants (a) **17**, PFM-2C4,4, (b) **18**, PFM-2C4,6, and (c) **19**, PFM-2C6,6.

low value of  $\gamma_{\text{CMC}}$  is attributed to the very low cohesive energy density between the fluorinated chains.<sup>16</sup> Interestingly, the surface tension measured for the short and nonbioaccumulable two-tailed gemini surfactant PFM-2C4,4 ( $\gamma_{\text{S}} = 23.7 \text{ mN m}^{-1}$ ) is lower than that of the long-chain monomeric surfactant PFM-C8 ( $\gamma_{\text{S}} = 28.8 \text{ mN m}^{-1}$ ) with the same number of fluorinated carbons, opening an interesting alternative to proven bioaccumulating long fluorinated chain derivatives.

**2.3. Molecular Packing at the Air–Water Interface.** The maximum surface excess concentration ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) at the air–water interface can be calculated using the Gibbs adsorption isotherm.<sup>31</sup>  $\Gamma_{\text{max}} = ((-1)/(iRT))((d\gamma)/(d \ln C))$ . Here,  $\gamma$  is the surface tension;  $R$  is the gas constant ( $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $T$  is the absolute temperature;  $C$  is the surfactant concentration; and  $d\gamma/(d \ln C)$  is the slope of the  $\gamma$  versus  $\ln C$  plot taken above the CMC. The prefactor  $i$  should depend only on the structure of the surfactant and on the number of species. The prefactor  $i$  is 1 for nonionic surfactants and ionic surfactants at a high salt concentration.<sup>18</sup> The value of  $i$  in this study is considered to be 1 because the synthesis was carried out in an excess of sodium hydroxide.<sup>32</sup> The area occupied per surfactant molecule at the air–water interface then is obtained from the value of saturation adsorption at the CMC ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) by using the following expression:  $A_{\text{min}} = (1/N\Gamma)$ , where  $N$  is Avogadro's number. The greater effectiveness of adsorption means that the area occupied by a surfactant molecule becomes smaller.

The value of the surface pressure at the CMC ( $\pi_{\text{CMC}}$ ) was obtained by:  $\pi_{\text{CMC}} = \gamma_0 - \gamma_{\text{CMC}}$ , where  $\gamma_0$  is the surface tension of pure solvent and  $\gamma_{\text{CMC}}$  is the surface tension at the CMC.<sup>33,34</sup> This parameter indicates that the maximum reduction of surface tension is caused by the adsorption of surfactant molecules, and this is attained when surfactant starts to micellize and does not absorb anymore at the surface. Hence, it

becomes a measure of effectiveness of the surface tension reduction, and the greater are the  $\pi_{\text{CMC}}$  values, the higher is the effectiveness of the surfactants.

The values  $\Gamma_{\text{max}}$ ,  $A_{\text{min}}$ , and  $\pi_{\text{CMC}}$  are summarized in Table 1.

A smaller area occupied by a surfactant molecule indicates a greater effectiveness of adsorption. In the case of the gemini surfactants PFM-2C $x$ , $z$ , the  $A_{\text{min}}$  values decrease from 91.0 to 65.0  $\text{\AA}^2 \text{ molecule}^{-1}$  with an increase in the length of the fluorocarbon chains, indicating that the surfactants with long fluorocarbon chains are closely contiguous with neighbor ones at the surface because of strong hydrophobic interactions. The smallest  $A_{\text{min}}$  value for the compound **19** (PFM-2C6,6) implies the greater tendency of this surfactant to adsorb at the air/water interface relative to the micelle formation.

The occupied areas of the anionic gemini surfactants are nearly the same as the conventional monomeric surfactants. It seems that the gemini surfactant molecules pack closely at the air/water interface, and this can be attributed to the very low cohesive energy density between fluorinated chains; this effect is enhanced with increasing length of the chain and is more effective for the double  $\text{C}_6\text{F}_{13}$  **19** surfactant. Indeed, fluorinated chains have weaker chain–chain interactions than hydrocarbon counterparts, down to a weak repulsion electrostatic in origin. These properties conspire together to give fluorinated surfactants a lower surfactant packing interfacial density, and weaker attractive intermolecular interactions.<sup>16</sup> On the other hand, the  $A_{\text{min}}$  values of the monomeric surfactants increase with increasing the fluorocarbon chain length, suggesting that the adsorption at the air/water interface and the orientation change with chain length; this tendency has already been observed in fluorinated series.<sup>22,35</sup> Comparing the values of  $A_{\text{min}}$  of the single  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ -monotailed surfactant **12** (89.0  $\text{\AA}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ) and the gemini surfactant with the same number



of fluorinated carbons, that is, two  $C_4F_9$  tails 17 ( $89.0 \text{ \AA}^2$  molecule $^{-1}$ ), it would seem that their packing efficiencies in monolayer are virtually identical.

### 3. Aggregation and Microstructure in Aqueous Solution.

**3.1. Dynamic Light Scattering.** Dynamic light scattering experiments were performed for all of the synthesized surfactants on aqueous solutions at 5 times the CMC and are shown in Figure 3. In all cases, a bimodal distribution was observed attesting to the presence of two types of aggregates. A population of smaller aggregates was detected in the range of 40–150 nm diameter (depending on the length or the number of the fluorinated tails) that, in most cases, largely exceeds what is expected for spherical micelles. However, there is a possibility of formation of non spherical-micelles such as rod-like or disc-like, which usually show larger diameters in DLS measurement. A second population of bigger aggregates was measured in the range of 90–1200 nm, again depending on the length or number of the hydrophobic tails. These measurements suggest a spontaneous organization in aggregates for most of the surfactants synthesized. A general enlargement of the volume of the aggregates is noticeable when the fluorocarbon chain is lengthened.

Concerning the series PFM-1C $x$ , a general enlargement of the volume of the aggregates is noticeable when the fluorocarbon chain is lengthened. These surfactants have a higher tendency to realize large aggregates than smaller, whereas for PFM-2C $x,z$  series the ratio between the small/large size population is increased: no aggregates around  $1 \mu\text{m}$  for compound 17 and a ratio of 1/1 and 1/2 for small/big aggregates for PFM-2C4,6 and PFM-2C6,6, respectively. This is due to the higher steric hindrance of the two fluorocarboned chains that induces preferentially the formation of smaller aggregates (around 100 nm) in water.

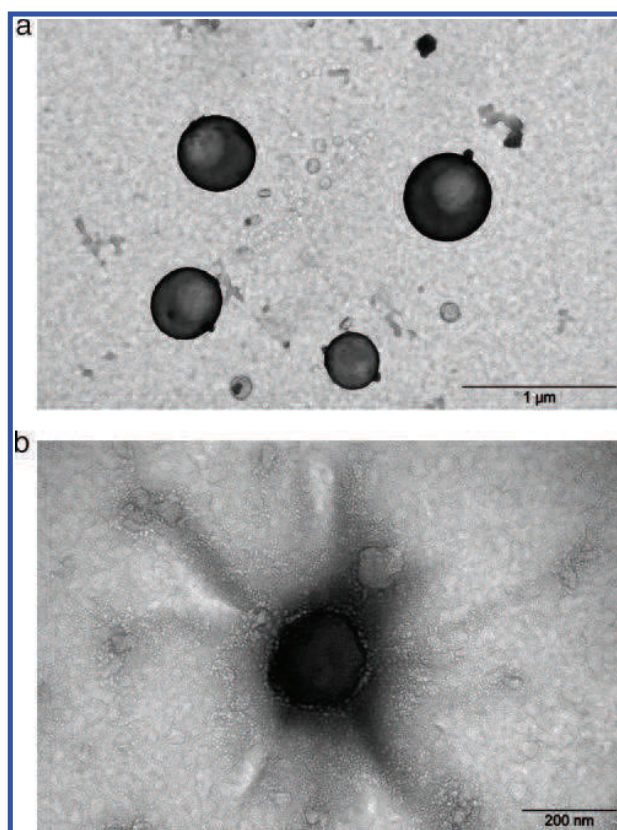
**3.2. TEM Studies.** TEM studies are used to estimate the shape and size of the aggregates. Generally fluorinated surfactants have a tendency to form aggregates with less curvature, and these aggregates are very sensitive to the surfactant concentration and  $F$ -alkyl chain length.<sup>36–38</sup> As an illustration, TEM images, achieved at  $5 \times \text{CMC}$ , for aqueous contrasted solution for the surfactants 10 PFM-1C4 and 17 PFM-2C4,4 are shown in Figure 4a and b, respectively.

The sizes of all of these objects are almost consistent with those obtained by the dynamic light scattering experiments. Yet due to the higher steric hindrance of the two fluorocarboned chains, compound 17 induces preferentially the formation of smaller aggregates (200 nm and less) as visualized in Figure 4b in water than does compound 10 for which the aggregates have sizes from 400 to 600 nm on the TEM image in Figure 4a. These images are representative of the general tendency noticed earlier with the relative description of the sizes distributions in DLS experiments.

## CONCLUSION

A family of fluorinated anionic surfactants has been readily synthesized in two or three steps from commercially available perfluoroalkylethyl iodides; their general formula are  $R_F(C_2H_4)CH(CO_2^-)_2Na^+$  or  $[R_F(C_2H_4)]_2C(CO_2^-)Na^+$  with  $R_F = C_4F_9$ ,  $C_6F_{13}$ , and  $C_8F_{17}$ . These anionic surfactants exhibited very low surface tensions from 15 to 33  $\text{mN m}^{-1}$  as well as low critical micelle concentrations until  $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

The strategy adopted for their synthesis allows easily modifying the length or the number of the perfluorinated



**Figure 4.** (a) TEM image obtained with uranyl acetate as contrasting agent of the aqueous solution of compound 10 (PFM-1C4) at  $\text{CMC} \times 5$ , scale bar  $1 \mu\text{m}$ . (b) TEM image obtained with uranyl acetate as contrasting agent of the aqueous solution of compound 17 (PFM-2C4,4) at  $\text{CMC} \times 5$ , scale bar 200 nm.

tails and opening a great scope for variation of physicochemical properties over a very wide range. These new fluorinated amphiphiles assemble several advantages: time-saving and inexpensive synthesis as compared to what is generally known for this type of molecule, very high solubility in water, very high ability to lower aqueous surface tension (as low as  $15.8 \text{ mN m}^{-1}$ ), and spontaneous formation of aggregates.

The synthesis of short tailed gemini surfactants is an emerging field to prevent bioaccumulation of long fluorinated chains<sup>16,17,30</sup> ( $\geq 8$  fluorinated carbons), and we have demonstrate here, for the first time, that aggregation behaviors of gemini surfactants with two short perfluorinated chains ( $C_4F_9$ ) are almost equivalent to those of long bioaccumulable perfluorooctyl surfactants ( $C_8F_{17}$ ). Indeed, for an equivalent CMC ( $5.18 \text{ mmol L}^{-1}$  for PFM-2C4,4 and  $4.31 \text{ mmol L}^{-1}$  for PFM-1C8), the aptitude to lower the surface tension, with the same number of fluorinated carbons, is better with two  $F$ -butyl chains ( $\gamma_s = 23.7 \text{ mN m}^{-1}$  for 17 PFM-2C4,4) than with one  $F$ -octyl chain ( $\gamma_s = 28.8 \text{ mN m}^{-1}$  for 12 PFM-1C8). Moreover, the two  $F$ -hexyl chains surfactant 19 PFM-2C6,6 exhibits dramatically low surface tension ( $\gamma_s = 15.5 \text{ mN m}^{-1}$ ) at a very low CMC ( $0.13 \text{ mmol L}^{-1}$ ). These open new perspectives in the fight against the maligned bioaccumulation of long perfluoroalkyl chain.<sup>39,40</sup>

The experimental results presented in this study on the effect of alkyl chain length on fluorinated gemini surfactants will be useful for further study on fluorinated gemini surfactants.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ● Supporting Information

<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>19</sup>F NMR, and MS for all of the synthesized surfactants. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Tel.: +33 (0)4 92 07 6159. Fax: +33 (0)4 92 07 6156. E-mail: [frederic.guittard@unice.fr](mailto:frederic.guittard@unice.fr).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

This project was supported by JSPS [KAKENHI, Grant-in-Aid for Young Scientists (A), No. 23685034], RCUK [through EPSRC EP/K020676/1] and ANR under the G8 Research Councils Initiative on Multilateral Research Funding - G8-2012. We thank the Asiyla Gum Co. for funding. TEM images were performed at the CCMA (Centre Commun de Microscopie Appliquée) of the Université de Nice Sophia Antipolis.

## ■ REFERENCES

- (1) Guittard, F.; Geribaldi, S. Molecular Design in Highly Fluorinated Series for Organic and Inorganic Materials. *Recent Res. Dev. Org. Chem.* **1999**, *3*, 423–434.
- (2) Massi, L.; Guittard, F.; Levy, R.; Duccini, Y.; Geribaldi, S. Preparation and Antimicrobial Behaviour of Gemini Fluorosurfactants. *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 519–523.
- (3) Caillier, L.; Taffin de Givenchy, E.; Levy, R.; Vandenberghe, Y.; Geribaldi, S.; Guittard, F. Polymerizable Semi-Fluorinated Gemini Surfactants Designed for Antimicrobial Materials. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332*, 201–207.
- (4) McKelvey, C. A.; Kaler, E. W.; Zasadzinski, J. A. N.; Coldren, B.; Jung, H. T. Templating Hollow Polymeric Spheres from Catanionic Equilibrium Vesicles: Synthesis and Characterization. *Langmuir* **2000**, *16*, 8285–8290.
- (5) Honda, K.; Morita, M.; Sakata, O.; Sasaki, S.; Takahara, A. Effect of Surface Molecular Aggregation State and Surface Molecular Motion on Wetting Behavior of Water on Poly(fluoroalkyl methacrylate) Thin Films. *Macromolecules* **2010**, *43*, 454–460.
- (6) Kissa, E. *Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties and Applications*; Marcel Dekker: New York, 1994.
- (7) Key, B. D.; Howell, R. D.; Criddle, C. S. Fluorinated Organics in the Biosphere. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2445–2454.
- (8) Key, B. D. Ph.D. Dissertation, Michigan State University, East Lansing, MI, 1996.
- (9) Porter, M. R. *Handbook of Surfactants*, 2nd ed.; Blackie Academic and Professional: London, 1994.
- (10) Giesy, J. P.; Kannan, K. Perfluorochemical Surfactants in the Environment. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 146A–152A.
- (11) Kannan, K.; Newsted, J.; Halbrook, R. S.; Giesy, J. P. Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorinated Hydrocarbons in Mink and River Otters from the United States. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2566–2571.
- (12) Suja, F.; Pramanik, B. K.; Zain, S. M. Contamination, Bioaccumulation and Toxic Effects of Perfluorinated Chemicals (PFCs) in the Water Environment: a Review Paper. *Water Sci. Technol.* **2009**, *60*, 1533–1544.
- (13) Martin, J. W.; Smithwick, M. M.; Braune, B. M.; Hoekstra, P. F.; Muir, D. C.; Mabury, S. A. Identification of Long-Chain Perfluorinated Acids in Biota from the Canadian Arctic. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 373–380.
- (14) Conder, J. M.; Hoke, R. A.; De Wolf, W.; Russel, M. H.; Buck, R. C. Are PFCs Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison with Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 995–1003.
- (15) Zhao, X.; Ng, W. Y.; Lau, K.-C.; Collis, A. E. C.; Horvath, I. T. Generation of (Nonfluoro-tert-butoxy) Methyl Ponytails for Enhanced Fluorous Partition of Aromatics and Heterocycles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 3909–3914.
- (16) Mohamed, A.; Sagisaka, M.; Hollamby, M.; Rogers, S. E.; Heenan, R. K.; Dyer, R.; Eastoe, J. Hybrid CO<sub>2</sub>-philic Surfactants with Low Fluorine Content. *Langmuir* **2012**, *28*, 6299–6306.
- (17) Mohamed, A.; Sagisaka, M.; Guittard, F.; Cummings, S.; Paul, A.; Rogers, S. E.; Heenan, R. K.; Dyer, R.; Eastoe, J. Low Fluorine Content CO<sub>2</sub>-philic Surfactants. *Langmuir* **2011**, *27*, 10562–10569.
- (18) Zana, R.; Xia, J. *Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications*; Marcel Dekker: New York, 2003.
- (19) Zana, R. In *Structure-Performance Relationships in Surfactants*, 2nd ed.; Esumi, K., Ueno, M., Eds.; Marcel Dekker: New York, 2003; Chapter 7, pp 341–380.
- (20) Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: New York, 2005; pp 415–427.
- (21) Matsuoka, K.; Yoshimura, T.; Bong, M.; Honda, C.; Endo, K. Molecular Aggregates of Partially Fluorinated Quaternary Ammonium Salt Gemini Surfactants. *Langmuir* **2007**, *23*, 10990–10994.
- (22) Tomokazu, Y.; Akiko, O.; Kunio, E. Equilibrium and Dynamic Surface Tension Properties of Partially Fluorinated Quaternary Ammonium Salt Gemini Surfactants. *Langmuir* **2006**, *22*, 4643–4648.
- (23) Pallas, N. R.; Pethica, B. A. The Surface Tension of Water. *Colloids Surf.* **1989**, *36*, 369–372.
- (24) Maekawa, T.; Kamata, S.; Matsuo, M. The Relationship between Structures and Dynamic Surface Properties of Perfluoroalkyl Containing Polymers. *J. Fluorine Chem.* **1991**, *54*, 84.
- (25) Kleven, H. B. Critical Micelle Concentrations as Determined by Refraction. *J. Phys. Colloid Chem.* **1948**, *54*, 130–148.
- (26) Myers, D. Association Colloids: Micelles, Vesicles, and Membrane. In *Surface, Interface, and Colloids: Principles and Application*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1999; pp 358–396.
- (27) Zana, R.; Levy, H. Alkanediyl- $\alpha,\omega$ -bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants (Dimeric Surfactants) Part 6. CMC of the Ethanediyl-1,2-bis(dimethylalkylammonium bromide) Series. *Colloids Surf., A* **1997**, *127*, 229–232.
- (28) Selve, C.; Ravey, J. C.; Moudjahid, C.; El Mounni, E. M.; Delpuech, J. Monodisperse Perfluoro-Polyethoxylated Amphiphilic Compounds with Two-Chain Polar Head - Preparation and Properties. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 411–428.
- (29) Ravey, J. C.; Gherbi, A.; Stebe, M. J. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1988**, *76*, 234–241.
- (30) Eastoe, J.; Downer, A.; Paul, A.; Steytler, D. C.; Rumsey, E.; Penfold, J.; Heenan, R. K. Fluoro-surfactants at Air/Water and Water/CO<sub>2</sub> Interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5235–5242.
- (31) Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*; John Wiley and Sons: New York, 2004.
- (32) Yoshimura, T.; Esumi, K. Synthesis and Surface Properties of Anionic Gemini Surfactants with Amide Groups. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276*, 231–238.
- (33) Mahajan, R. K.; Sharma, R. Analysis of Interfacial and Micellar Behavior of Sodium Dioctyl Sulphosuccinate Salt (AOT) with Zwitterionic Surfactants in Aqueous Media. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *363*, 275–283.
- (34) Verall, R. E.; Milioto, S.; Zana, R. Ternary Water-in-Oil Microemulsions Consisting of Cationic Surfactants and Aromatic Solvents. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3939–3943.
- (35) Debbabi, K.; Guittard, F.; Geribaldi, S. Oxosulfonylisocyanate Precursors of Monopodal Nonionic Fluorinated Surfactants. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *126*, 79–82.
- (36) Matsuoka, K.; Yonekawa, A.; Ishii, M.; Honda, C.; Endo, K.; Moroi, Y.; Abe, Y.; Tamura, T. Micellar Size, Shape and Counterion Binding of N-(1,1-Dihydroperfluoroalkyl)-N,N,N-trimethylammonium Chloride in Aqueous Solutions. *Colloid Polym. Sci.* **2006**, *285*, 323–330.

(37) Corsolini, S.; Kannan, K. Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Several Organisms Including Humans from Italy. *Organohalogen Compd.* **2004**, *66*, 4079–4085.

(38) Oumar, M.; Taffin de Givenchy, E.; Dieng, S. Y.; Amigoni, S.; Guittard, F. Giant Brainlike Aggregates from New Fluorocarbon/Hydrocarbon Hybrid Cationic Surfactants. *Langmuir* **2011**, *27*, 1668–1674.

(39) Van de Vijver, K. I.; Hoff, P. T.; Van Dongen, W.; Esmans, E. L.; Blust, R.; De Coen, W. Exposure Patterns of Perfluorooctane sulfonate in Aquatic Invertebrates from the Western Scheldt Estuary and the Southern North Sea. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, *22*, 2037–2041.

(40) Martin, J. W.; Whittle, D. M.; Muir, D. C.; Mabury, S. A. Perfluoroalkyl Contaminants in a Food Web from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 5379–5385.

# Superhydrophobic and oleophobic surfaces containing wrinkles and nanoparticles of PEDOT with two short fluorinated chains

Cite this: *RSC Adv.*, 2014, 4, 10935

Abdoulaye Dramé,<sup>ab</sup> Thierry Darmanin,<sup>a</sup> Samba Yandé Dieng,<sup>b</sup> Elisabeth Taffin de Givenchy<sup>a</sup> and Frédéric Guittard<sup>\*a</sup>

Superhydrophobic and oleophobic surfaces are obtained by electrodeposition of original PEDOT derivatives containing two short fluorinated chains. The liquid-repellent properties are due to the combination of high intrinsic hydrophobicity and oleophobicity of polymers due the presence of two fluorinated chains, and the formation of wrinkles and spherical particles induced by the electrodeposition process. The presence of wrinkles and spherical particles and as a consequence the surface hydrophobicity and oleophobicity is correlated to the fluorinated chain length and electrochemical parameters (the deposition charge for the depositions at constant potential and the scan rate and number of scans for the depositions by cyclic voltammetry). Here, the increase in the number of wrinkles and spherical particles induces an increase in the surface roughness increasing especially the surface hydrophobicity while the surface oleophobicity is not always affected. However, it is also possible to increase the surface oleophobicity by a careful choice in the electrochemical parameters. This work also allows the elaboration of super liquid-repellent surfaces with low fluorine content (materials with low bioaccumulative potential).

Received 10th December 2013  
Accepted 29th January 2014

DOI: 10.1039/c3ra47479h

www.rsc.org/advances

## 1. Introduction

The control of the surface wettability, for example the surface hydrophobicity and oleophobicity, is highly important for various potential applications such as in microfluidics,<sup>1</sup> anti-fingerprint technologies,<sup>2</sup> oil/water separation,<sup>3</sup> improvement of the offset printing,<sup>4</sup> anti-bioadhesion<sup>5</sup> or antibacterial<sup>6</sup> properties and encapsulation.<sup>7</sup> Such properties are highly depending on the intrinsic hydro/oleophobicity of materials but also on the surface roughness and morphology. Indeed, it is known that the superhydrophobic properties (contact angle of water ( $\theta_w$ ) > 150°) of natural surfaces are usually due to a combination of hydrophobic materials (waxes for example) with surface micro/nanostructuring.<sup>8–11</sup> The superhydrophobic properties could be explained using the Wenzel<sup>12</sup> and Cassie–Baxter equations<sup>13,14</sup> as well as other mathematical theories to explain various wetting phenomena.<sup>15–19</sup> Due to their intrinsic oleophobicity, the best way to obtain materials with high oleophobicity is to introduce highly fluorinated or perfluorinated chains.<sup>20,21</sup> Moreover the roughness geometry such as the presence of re-entrant structures can also induce a high increase in the surface oleophobicity, especially due to the

pinning effect and the distortion of the three-phase contact line.<sup>16,22–24</sup>

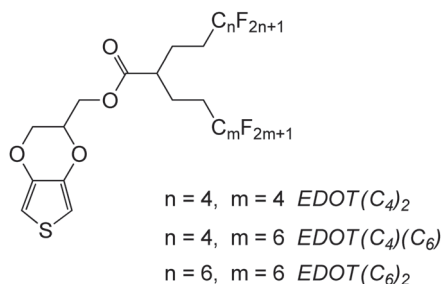
Various strategies were elaborated to replicate superhydrophobic properties. The use of conducting polymers has many advantages such as the possibility to have several doping states with different wettability as well as electrical and optical properties.<sup>8,25–27</sup> The monomers can also be polymerized and deposited directly on conductive substrates by electrodeposition. Using this strategy, films with controllable surface morphologies and roughness could be obtained by tuning the deposition charge, the electrochemical parameters and the monomer chemical structure.<sup>28–30</sup> It is also possible to graft a hydrophobic chain (fluorinated or hydrocarbon) directly on the monomer in order to produce superhydrophobic surfaces in one-step. For example, the surface morphology and wettability were highly affected by the nature of the polymerizable core (thiophene, pyrrole, selenophene, fluorene...<sup>31–36</sup>

In the case of the use of perfluorinated chain, our strategy is to reduce its length, if possible. Indeed, it is now admitted that chemical compounds with long perfluorinated chains, especially above 7 methylene units, have bioaccumulative potential in animals and even humans.<sup>37–40</sup> Hence, the bioaccumulative potential of materials can be reduced by using short perfluorobutyl chains.

Previously, the possibility to reach exceptional superhydrophobic properties by electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) derivatives containing one fluorinated

<sup>a</sup>Univ. Nice Sophia Antipolis, CNRS, LPMC, UMR 7336, 06100 Nice, France

<sup>b</sup>Université Cheikh Anta Diop, Lab. Chimie Organique, Dakar, Senegal. E-mail: Frederic.GUITTARD@unice.fr; Fax: +33 4-92-07-61-56; Tel: +33 4-92-07-61-59



Scheme 1 Studied fluorinated EDOT derivatives.

chain ( $C_4F_9$ ,  $C_6F_{13}$  and  $C_8F_{17}$ ) was reported.<sup>36</sup> It was demonstrated that the surface morphology was highly affected by length of the fluorinated chain. However, the surfaces were oleophilic (contact angle of hexadecane ( $\theta_H$ ) < 70°) whatever the fluorinated chain length, the morphology or the roughness.

Recently, it has been shown that the surface oleophobicity of PEDOT polymers can be highly increased by introducing amide connectors between the fluorinated chains and the polymer, in order to reduce the mobility of the fluorinated chains (especially short  $C_4F_9$  chains).<sup>32b</sup> Here, our strategy is to enhance the surface oleophobicity by introducing two fluorinated chains in order to increase the intrinsic oleophobicity of the polymers. We report the surface properties, especially the surface wettability and morphology/roughness of conducting polymer films obtained by electrodeposition of EDOT monomers containing two fluorinated chains (Scheme 1): two  $C_4F_9$  chains (EDOT( $C_4$ )<sub>2</sub>), one  $C_4F_9$  chain and one  $C_6F_{13}$  chain (EDOT( $C_4$ )( $C_6$ )), and two  $C_6F_{13}$  chains (EDOT( $C_6$ )<sub>2</sub>).

## 2. Experimental

### 2.1. Monomer synthesis and characterization

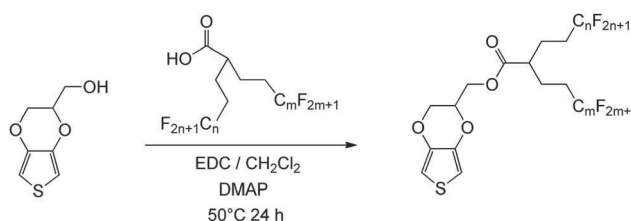
All chemicals were purchased from Sigma Aldrich. The NMR experiments of the molecules were performed with a W-200

MHz of Bruker. The GC/MS data were obtained with Thermo TRACEGC chromatograph of Thermofischer Corp. coupled with an Automass III Multi mass spectrometer (70 eV). The melting point of the products were determined with a Jade DSC of Perkin Elmer and with a scan rate: 10 °C min<sup>-1</sup>. The IR spectra were obtained with a FT-IR Spectrometer PARAGON 1000 of Perkin Elmer.

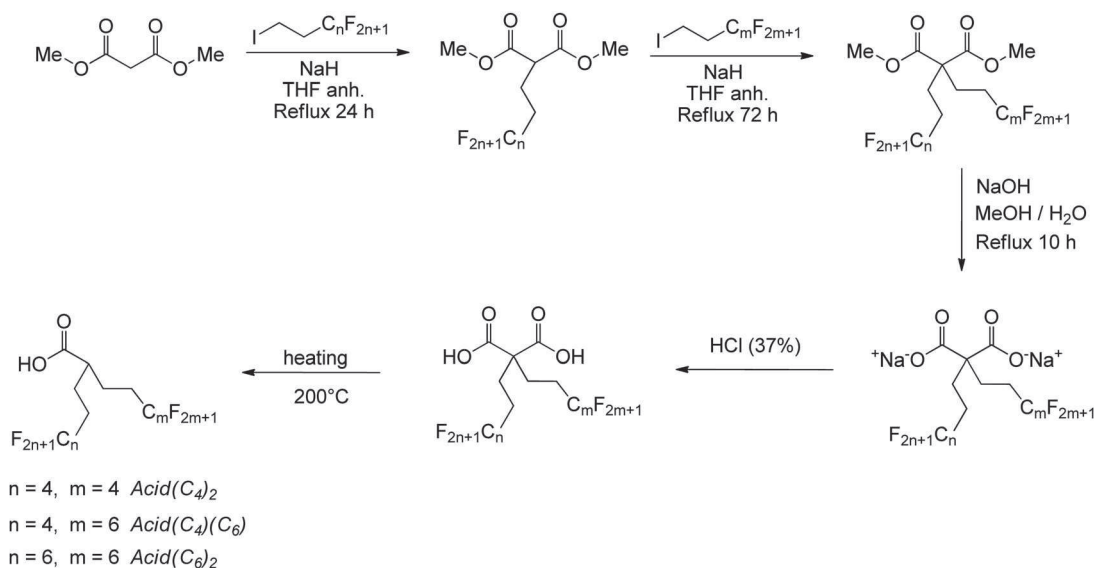
The synthesis way to the fluorinated monomers is represented in Scheme 2. These monomers were obtained in six steps from dimethyl malonate. First, the corresponding sodium 2,2-bis(perfluoroalkylethyl)malonate were obtained in three steps by two nucleophilic substitutions of dimethyl malonate with perfluorinated chains following by the saponification of the two ester functions, following a procedure reported in the literature.<sup>41</sup>

From these molecules, Acid( $C_4$ )<sub>2</sub>, Acid( $C_4$ )( $C_6$ ) and Acid( $C_6$ )<sub>2</sub> were successfully obtained by acidification following by decarboxylation. More precisely, the corresponding sodium 2,2-bis(perfluoroalkylethyl)malonate was dissolved in water and aqueous HCl was added until pH 3. The precipitate was filtered, dried and decarboxylated at 200 °C for 20 min. The product was dissolved in acetone and filtrated.

**5,5,6,6,7,7,8,8,8-Nonafluoro-2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-hexyl)octanoic acid (Acid( $C_4$ )<sub>2</sub>).** Yield 70%; white solid;  $\delta_H$ (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 2.43 (1H, m), 2.15 (4H, tt,  $J$  17.9,  $J$  9.0), 1.74 (4H, m);  $\delta_F$ (188 MHz,  $CDCl_3$ ): -82.73 (6F, m), -116.01 (4F, m), -125.61 (4F, m), -127.35 (4F, m); ESI:  $m/z$  551 (M - H).



Scheme 3 Synthetic way to the monomers.



Scheme 2 Synthetic way to fluorinated synthons containing a carboxylic acid function.

**5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluoro-2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)decanoic acid (Acid(C<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>)).** Yield 61%; white solid;  $\delta_{\text{H}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.46 (1H, m), 2.15 (4H, tt, *J* 18.4, *J* 9.0), 1.79 (4H, m);  $\delta_{\text{F}}$ (188 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -82.48 (3F, m), -82.74 (3F, m), -115.76 (2F, m), -116.02 (2F, m), -123.03 (2F, m), -124.02 (2F, m), -124.60 (2F, m), -125.61 (2F, m), -127.35 (2F, m), -127.45 (2F, m); ESI: *m/z* 651 (M - H).

**5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluoro-2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)decanoic acid (Acid(C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>).** Yield 62%; white solid;  $\delta_{\text{H}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.44 (1H, m), 2.14 (4H, tt, *J* 18.2, *J* 9.0), 1.78 (4H, m);  $\delta_{\text{F}}$ (188 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -82.52 (6F, m), -115.74 (4F, m), -123.06 (4F, m), -124.04 (4F, m), -124.64 (4F, m), -127.49 (4F, m); ESI: *m/z* 751 (M - H).

Then, the fluorinated monomers were obtained by esterification between (2,3-dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxin-2-yl)methanol and the corresponding acid (1.2 eq.) in the presence of *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC, 1.2 eq.) and 4-dimethylpyridine (DMAP, 20 mg), and in dichloromethane (Scheme 3).

**(2,3-Dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxin-2-yl)methyl 5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluoro-2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)octanoate (EDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>).** Yield 68%; white solid; m.p. 29.0 °C;  $\delta_{\text{H}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.36 (1H, d, *J* 3.7), 6.31 (1H, d, *J* 3.7), 4.39 (3H, m), 4.23 (1H, dd, *J* 11.8, *J* 1.8), 4.04 (1H, dd, *J* 11.8, *J* 5.8), 2.58 (1H, m), 2.17 (4H, m), 2.02 (4H, tt, *J* 21.1, *J* 6.7);  $\delta_{\text{C}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 173.22, 140.94, 140.59, 100.17, 71.12, 65.24, 62.90, 43.50, 28.42 (t, *J* 22.6), 22.70 (t, *J* 4.7);  $\delta_{\text{F}}$ (188 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -81.06 (6F, m), -114.74 (4F, m), -124.32 (4F, m), -126.10 (4F, m); FTIR (KBr):  $\nu_{\text{max}}$ /cm<sup>-1</sup> 3107, 2958, 2926, 2854, 1739, 1485, 1233, 1186, 1134, 1016 cm<sup>-1</sup>.

**(2,3-Dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxin-2-yl)methyl 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluoro-2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)decanoate (EDOT(C<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>)).** Yield 43%; white solid; m.p. 34.8 °C;  $\delta_{\text{H}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.36 (1H, d, *J* 3.6), 6.31 (1H, d, *J* 3.6), 4.39 (3H, m), 4.23 (1H, dd, *J* 11.6, *J* 1.8), 4.04 (1H, dd, *J* 11.6, *J* 6.1), 2.58 (1H, m), 2.17 (4H, m), 2.02 (4H, tt, *J* 21.3, *J* 5.9);  $\delta_{\text{C}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 173.23, 140.94, 140.59, 100.17, 71.12, 65.24, 62.90, 43.50, 28.50 (t, *J* 22.2), 28.42 (t, *J* 21.7), 22.71 (m);  $\delta_{\text{F}}$ (188 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -80.82 (3F, m), -81.06 (3F, m), -114.63 (4F, m), -121.98 (2F, m), -122.95 (2F, m), -123.38 (2F, m), -124.32 (2F, m), -126.09 (2F, m), -126.19 (2F, m); FTIR (KBr):  $\nu_{\text{max}}$ /cm<sup>-1</sup> 3108, 2958, 2925, 2854, 1740, 1485, 1233, 1186, 1135, 1016 cm<sup>-1</sup>.

**(2,3-Dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxin-2-yl)methyl 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluoro-2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)decanoate (EDOT(C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>).** Yield 86%; white solid; m.p. 24.7 °C;  $\delta_{\text{H}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.36 (1H, d, *J* 3.6), 6.31 (1H, d, *J* 3.6), 4.39 (3H, m), 4.23 (1H, dd, *J* 11.6, *J* 1.9), 4.04 (1H, dd, *J* 11.6, *J* 6.2), 2.58 (1H, m), 2.17 (4H, m), 2.02 (4H, tt, *J* 21.1, *J* 6.0);  $\delta_{\text{C}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 173.23, 140.94, 140.59, 100.17, 71.12, 65.24, 62.89, 43.50, 28.50 (t, *J* 23.0), 22.70 (t, *J* 3.8);  $\delta_{\text{F}}$ (188 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -80.83 (6F, m), -114.53 (4F, m), -121.99 (4F, m), -122.94 (4F, m), -122.98 (4F, m), -126.22 (4F, m); FTIR (KBr):  $\nu_{\text{max}}$ /cm<sup>-1</sup> 3107, 2956, 2932, 2881, 1740, 1485, 1237, 1186, 1144, 1017 cm<sup>-1</sup>.

## 2.2. Experimental conditions of the electrodeposition

For the electrochemical depositions, a glass cell was connected to an Autolab potentiostat of Metrohm *via* a three-electrode

system. A glassy carbon rod was used as counter-electrode and a saturated calomel electrode (SCE) was used as reference electrode. For the working electrode, a platinum tip was chosen for the cyclic voltammetry analyses while large gold plates were taken for the surface characterization (wettability, morphology, roughness). The gold plates (deposition of chromium (20 nm) + gold (150 nm) on silicon wafer) were purchased from Neyco. 10 mL of anhydrous acetonitrile containing 0.1 M of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) and 0.01 M of monomer were added in the glass cell, previously degassed with argon. These conditions were found to be the best to reach the highest hydrophobic and oleophobic properties.

## 2.3. Surface analyses

The surface wettability was determined by determination of the apparent and dynamic contact angles using a DSA30 goniometer of Krüss. The surface hydrophobicity was investigated using water (72.8 mN m<sup>-1</sup>) as probe liquid and the surface oleophobicity using hexadecane (27.6 mN m<sup>-1</sup>). The apparent contact angles of water ( $\theta_{\text{w}}$ ) and hexadecane ( $\theta_{\text{H}}$ ) were obtained with the sessile drop method and using 2  $\mu$ L droplets. The dynamic contact angles were determined with tilted-drop method and using 6  $\mu$ L droplets. The surface is inclined until the droplet rolls off the surface. The necessary surface inclination is named sliding angle ( $\alpha$ ). The inclination inducing a deformation of the droplet, the advanced and receding contact angles and as a consequence the hysteresis (*H*) are taken just before the droplet rolls off the surface. The surface morphology was determined by scanning electron microscopy (SEM) using a 6700F microscope of JEOL. The arithmetic (*R<sub>a</sub>*) and quadratic surface (*R<sub>q</sub>*) roughness were determined using a Wyko NT 1100 optical microscopy of Bruker. *R<sub>a</sub>* corresponds to the arithmetic average of the absolute values of the roughness profile while *R<sub>q</sub>* corresponds to the root mean square average of the roughness profile. The analyzed areas were 182  $\mu$ m  $\times$  239  $\mu$ m.

# 3. Results and discussion

## 3.1. Electrochemical study

To electrochemically deposit the polymers, it was necessary to determine the monomer oxidation potential. Cyclic voltammetry curves gave an oxidation potential of 1.54 V, 1.49 V and 1.47 V *vs.* SCE for EDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, EDOT(C<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>) and EDOT(C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, respectively. Then, it was necessary to perform multiple cyclic voltammetry scans in order to have more information about the polymer growth. The cyclic voltammogram of each monomer is given in Fig. 1. For each monomer, the polymer oxidation potential shifted to higher values after each scan. As a consequence, the presence of the two fluorinated tails induced, here, high steric hindrances during the electrodeposition and steric hindrances are particularly important for the polymer containing two different fluorinated chain lengths PEDOT(C<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>).

## 3.2. Wettability of the electrodeposited films

The apparent contact of water ( $\theta_{\text{w}}$ ) as a function of the deposition charge (*Q<sub>s</sub>*), which is function of amount of polymer, is

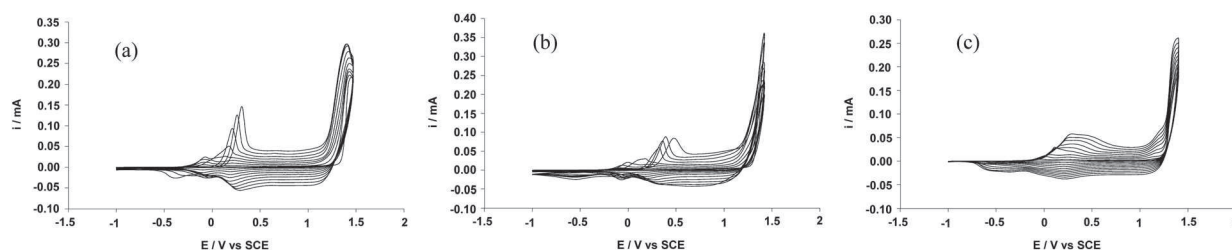


Fig. 1 Cyclic voltammogram (10 scans) of (a) EDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (b) EDOT(C<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>) and (c) EDOT(C<sub>6</sub>)<sub>2</sub> recorded in 0.1 M of Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/anhydrous acetonitrile; monomer concentration: 0.01 M; scan rate: 20 mV s<sup>-1</sup>.

represented in Fig. 2a. This graph shows that the best results were obtained with PEDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Hence, the highest  $\theta_w$  were obtained with the shortest fluorinated chains, in contradiction with the knowledge on fluorinated materials. Indeed, superhydrophobic properties with  $\theta_w \approx 158^\circ$  were obtained at low  $Q_s$  (50 mC cm<sup>-2</sup>). On this film, the adhesion of a water droplet was very low. Indeed, the dynamic contact angle measurements revealed a  $H$  of  $4^\circ$  and a  $\alpha$  of  $3^\circ$ .

For PEDOT(C<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>), superhydrophobic properties ( $\theta_w \approx 156^\circ$ ) were reached at higher  $Q_s$  (100 mC cm<sup>-2</sup>). The adhesion of water droplet on this surface was also lower ( $H = 22^\circ$ ,  $\alpha = 16^\circ$ ). By contrast, PEDOT(C<sub>6</sub>)<sub>2</sub> was highly hydrophobic with an optimal  $\theta_w$  of  $145^\circ$  for  $Q_s = 100$  mC cm<sup>-2</sup>. On this surface, a water droplet remained stuck on it after surface inclination indication of an extremely high adhesion.

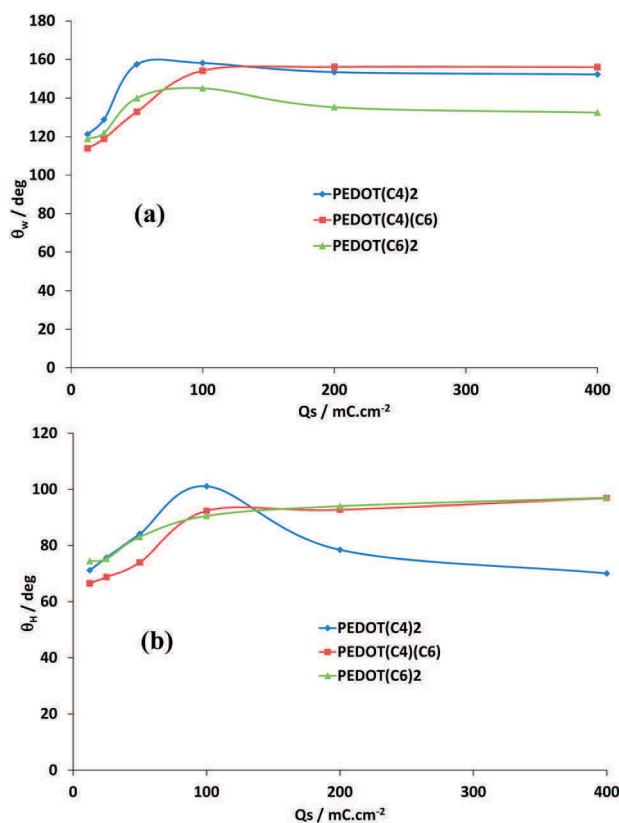


Fig. 2 Apparent contact angle of (a) water and (b) hexadecane of as a function of the monomer and the deposition charge ( $Q_s$ ).

The determination of the surface oleophobicity (Fig. 2b) also revealed the highest oleophobicity ( $\theta_H = 101.1^\circ$ ) of PEDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, but only at low  $Q_s$  (100 mC cm<sup>-2</sup>). The two other polymers were also oleophobic with  $\theta_H > 90^\circ$ .

In comparison with previous works on PEDOT derivatives containing only one fluorinated chains,<sup>36</sup> the presence of the two fluorinated chains decreases a little the surface hydrophobicity by highly increases the surface oleophobicity. Indeed, these films were oleophilic or superoleophilic following the fluorinated chain length and  $Q_s$ .

### 3.3. Surface morphology and roughness

The SEM images of the polymers, at low and high magnification, are given in Fig. 3. At low magnification, the films present large wrinkles, especially in the case of PEDOT(C<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>) and PEDOT(C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, leading to rougher surfaces (Table 1). Hence, it is interesting to note that the presence of wrinkles can be controlled with the fluorinated chain length. Indeed, wrinkles can be considered as microstructures and as a consequence can influence the surface wettability.<sup>42</sup> The presence of the wrinkles is here probably in part due to steric hindrances induced by the presence two fluorinated tails during the electrodeposition, as observed by cyclic voltammetry. At high magnification, the surface characterized showed that the surface morphology of PEDOT(C<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>) and PEDOT(C<sub>6</sub>)<sub>2</sub> are quite similar. Indeed, the wrinkled films were covered of large cauliflower-like structures.

By contrast, PEDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub> was composed of smaller relatively spherical particles. In comparison with previously reported works,<sup>36</sup> the presence of two C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> chains or one C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> chain and one C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> chain, led to approximately the same surface morphology than only one C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> chains, while presence of two C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> chains led to approximately the same surface morphology than only one C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>. Indeed, it has been demonstrated that the surface morphology is highly depending on the solubility of the oligomers formed in the first instance.<sup>43</sup> In a very polar solvent like acetonitrile, the solubility of the oligomer is depending of the hydrophobicity induced by the presence and the length of the fluorinated chains. In a point of view liquid-repellent properties, here the best results were obtained without large wrinkles and with small particles.

The SEM images of PEDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub> as a function of  $Q_s$  are given in Fig. 4. It shows that the formation of the wrinkles was obtained for  $Q_s$  between 25 and 50 mC cm<sup>-2</sup>, which explains the obtaining of the highest superhydrophobic properties. After 50 mC cm<sup>-2</sup>,

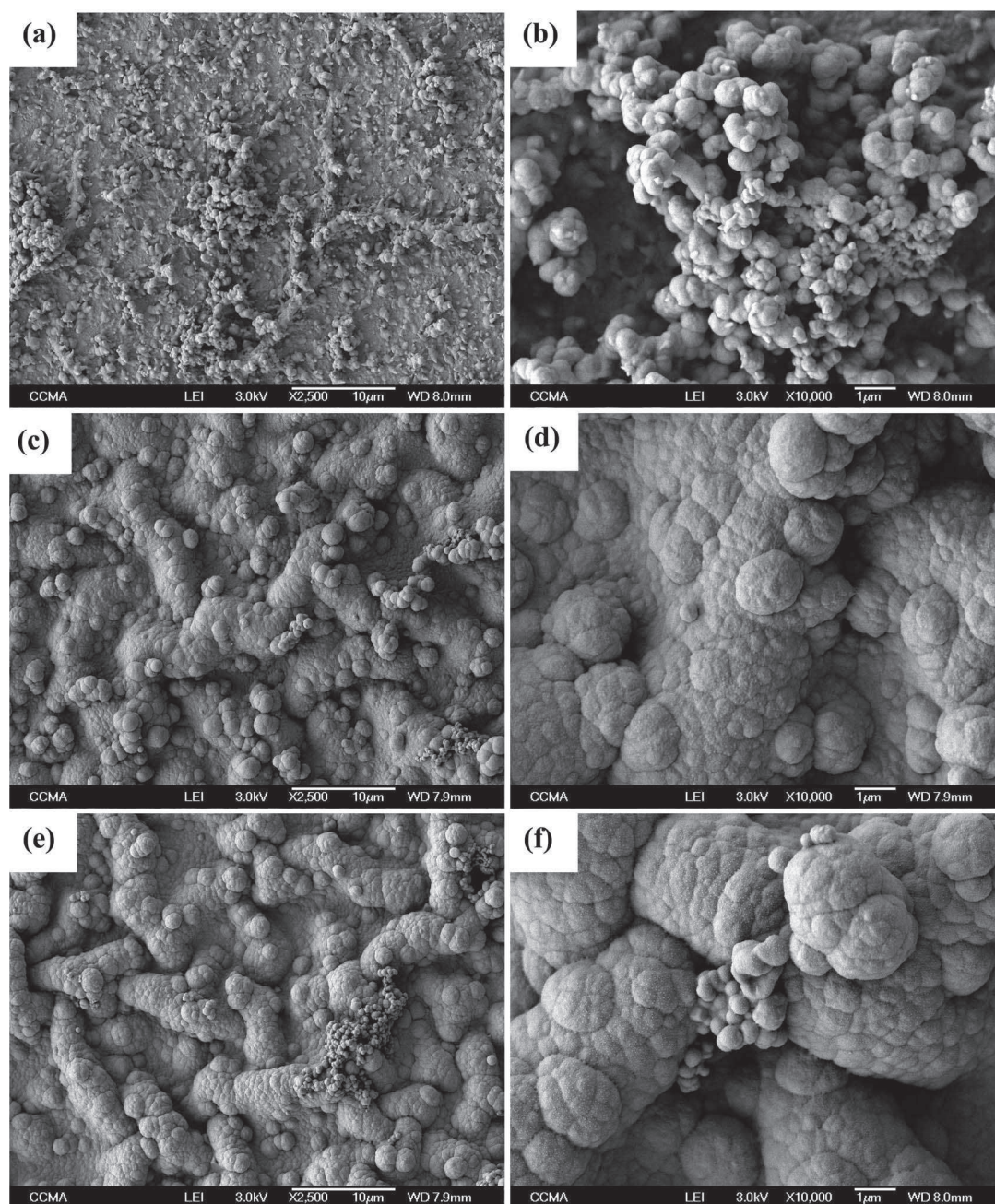


Fig. 3 SEM images of PEDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (a and b), PEDOT(C<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (c and d) and PEDOT(C<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (e and f) at two different magnifications;  $Q_s = 100 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Table 1 Roughness parameters of the polymers electrodeposited at constant potential and as a function of the deposition charge ( $Q_s$ )

$Q_s$ [ $\text{mC cm}^{-2}$ ]	PEDOT(C <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		PEDOT(C <sub>4</sub> )(C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>		PEDOT(C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	
	$R_a$ [nm]	$R_q$ [nm]	$R_a$ [nm]	$R_q$ [nm]	$R_a$ [nm]	$R_q$ [nm]
12.5	12	20	7	9	15	29
25	55	97	37	63	40	63
50	114	210	93	160	90	127
100	430	770	500	980	500	830
200	1660	2220	1970	3550	2210	3500
400	2950	3460	5010	6400	6250	8850

the deposition of the nanoparticles became preponderant. For the hydrophobic as well as the oleophobic properties, it can be deduced that it is preferable to have nanoparticles well distributed on the surface (Fig. 4b) rather than agglomerates (Fig. 4f) forming highly rough surfaces (Table 1).

### 3.4. Control of the presence of wrinkles

Here, we have shown the possibility to control the presence of wrinkles with the fluorinated chain length. In order to control this parameter, we have also changed the deposition method. For this purpose, PEDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub> was chosen for these experiments



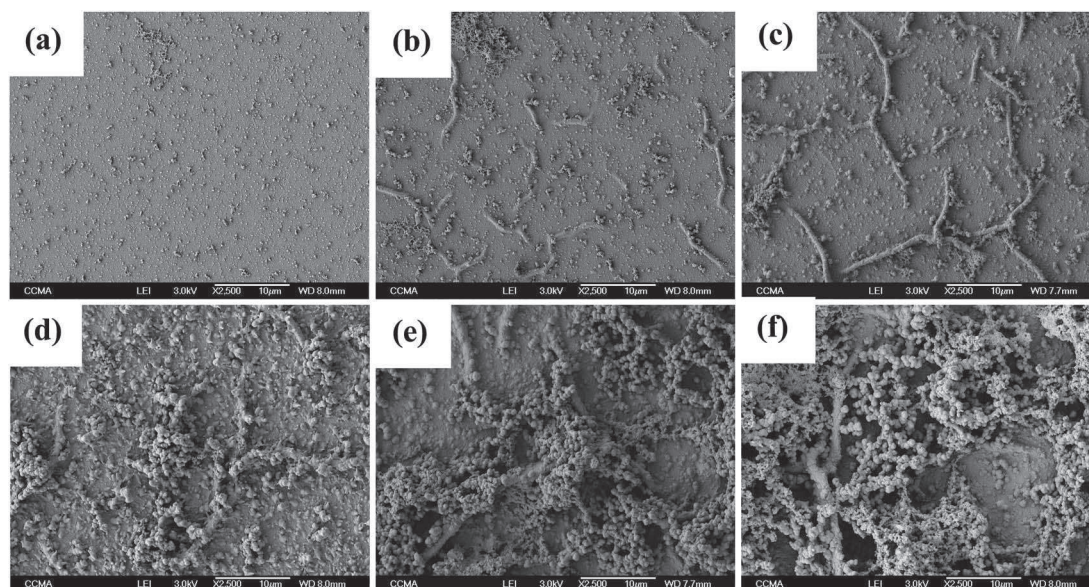


Fig. 4 SEM images of PEDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub> obtained by cyclic voltammetry as a function of the scan rate: (a) 200, (b) 100, (c) 50, (d) 20, (e) 10 and (f) 5 mV s<sup>-1</sup>. Magnifications = ×2500; number of scans = 3.

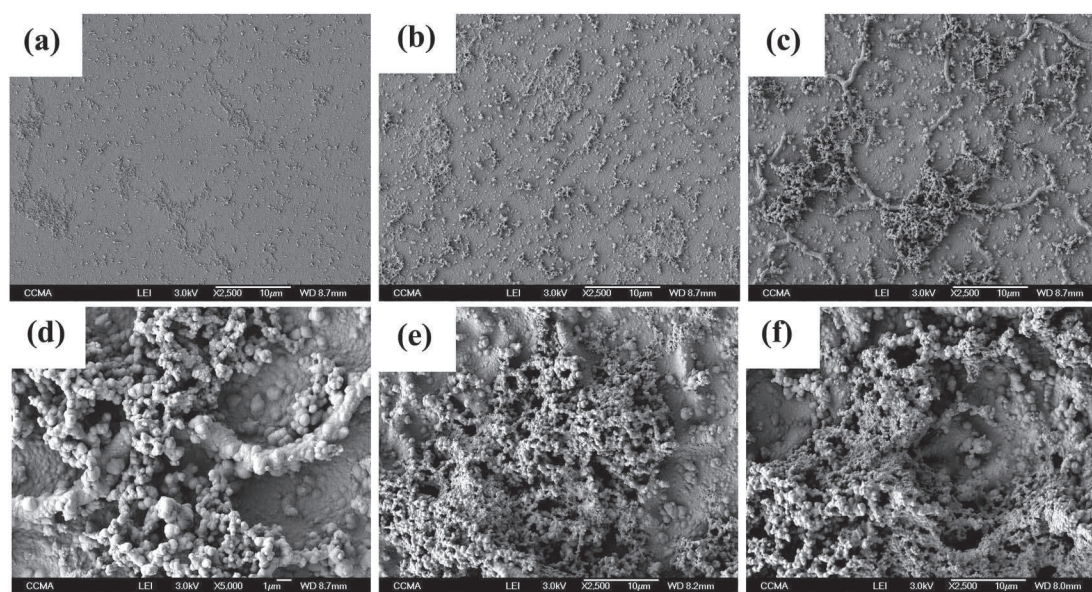


Fig. 5 SEM images of PEDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub> obtained by cyclic voltammetry as a function of the scan rate: (a) 200, (b) 100, (c) 50, (d) 20, (e) 10 and (f) 5 mV s<sup>-1</sup>. Magnifications = ×2500; number of scans = 3.

and this polymer was deposited by cyclic voltammetry using various scan rates (200, 100, 50, 20, 10 and 5 mV s<sup>-1</sup>) and number of scans (1, 3 and 5). The SEM images as a function of the scan rate and the number of scans are given in Fig. 5 and 6, respectively. First of all, the presence of wrinkles and nanoparticles, and as a consequence the surface roughness (Table 2), increased as the decrease in the scan rate and the increase in the number of scans.

The increase of the numbers of wrinkles and nanoparticles induced an increase in the surface hydrophobicity until to reach a maximum value for a number of scan of three and a scan rate

of 20 mV s<sup>-1</sup> and induced a decrease after, as shown in Fig. 7 and Table 3. Indeed, here, the contact angle of hexadecane was not significantly affected.

### 3.5. Discussion

In order to evaluate the intrinsic hydrophobicity and oleophobicity of the polymers, smooth polymers ( $R_a < 10$  nm) were produced to determine the contact angles of these surfaces (Young's angles). Smooth surfaces were produced with a very short deposition charge ( $Q_s = 1$  mC cm<sup>-2</sup>). The Young's angles

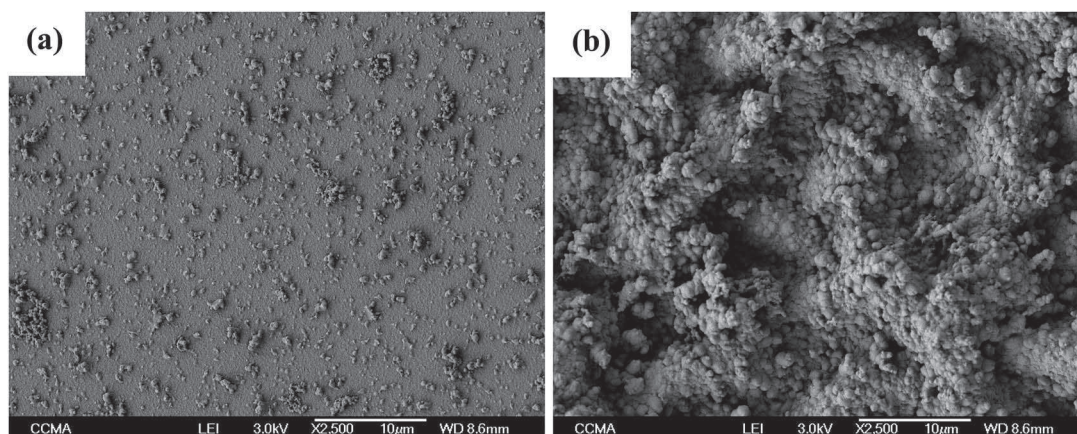


Fig. 6 SEM images of PEDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub> electrodeposited by cyclic voltammetry as a function of the number of scans: (a) 1 and (b) 5; magnifications =  $\times 2500$ ; scan rate =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Table 2 Roughness parameters of PEDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub> electrodeposited by cyclic voltammetry and as a function of the scan rate and the number of scans

Scan rate	Number of scans	$R_a$ [nm]	$R_q$ [nm]
200	3	12	20
100	3	31	75
50	3	140	260
20	1	35	63
	3	1300	1680
	5	4280	5300
10	3	2960	4200
	5	3800	4600

of these polymers are gathered in Table 4. Extremely high Young's angles were obtained, especially with hexadecane, which confirms the interest to have two fluorinated chains in order to increase the intrinsic hydrophobicity and oleophobicity. For example, in the case of the polymer with the per-fluorobutyl chain, the presence of a second perfluorobutyl chain increases the contact angle of the smooth polymer of  $2.0^\circ$  for water but  $13.8^\circ$  with hexadecane (unpublished data).

Now, it is possible to explain the results obtained using the Wenzel and Cassie–Baxter equations.<sup>12–14</sup> Indeed, these two equations can be used to explain the superhydrophobic and oleophobic properties. In the Wenzel state, the surface roughness increase the surface hydrophobicity of intrinsically hydrophobic materials (here, the three polymers are intrinsically hydrophobic: Young's angle for water  $>90^\circ$ ). In the Cassie–Baxter state, the surface hydrophobicity can be increased as the presence of air trapped between the droplet and the surface. The main difference between these states is the adhesion of water on the surface: high adhesion in the Wenzel state and low adhesion in the Cassie–Baxter state. Our results shows that the presence of well distributed small spherical particles and small wrinkles favoured the Cassie–Baxter state while the increase of the surface roughness favoured the Wenzel state. On the contrary, the influence on surface oleophobicity is more difficult to understand. Fortunately, it has been reported in the literature that one of the main parameters influencing the surface hydrophobicity in the presence of specific surface morphologies called “re-entrant” structures such as mushroom-like or T-like structures, which can highly pin the three-phase contact line and increase the air fraction below the droplet.<sup>16,22–24,31</sup> Hence, the highest oleophobic properties

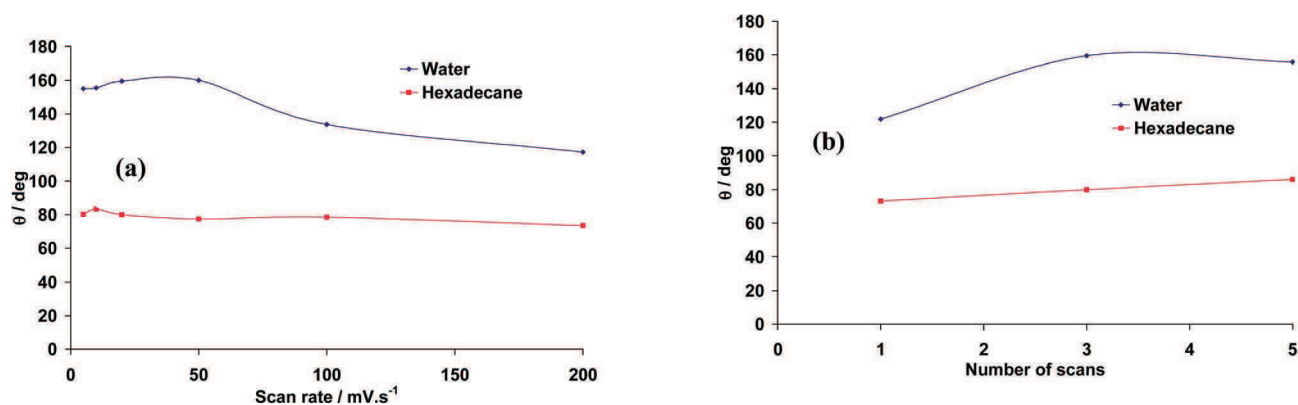


Fig. 7 Apparent contact angle of water and hexadecane as a function of (a) the scan rate and (b) the number of scans.

**Table 3** Dynamic contact angles of PEDOT(C<sub>4</sub>)<sub>2</sub> electrodeposited by cyclic voltammetry and as a function of the scan rate and the number of scans

Scan rate	Number of scans	H [deg]	α [deg.]
200	3	Sticking behavior	
100	3	Sticking behavior	
50	3	8.9	9.9
20	1	Sticking behavior	
	3	9.5	5.7
	5	11.7	8.8
10	3	8.0	8.5
5	3	11.7	6.1

**Table 4** Apparent contact angles of the "smooth" polymers; Q<sub>s</sub> = 1 mC cm<sup>-2</sup>

	Water	Hexadecane
PEDOT(C <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	102.4	61.0
PEDOT(C <sub>4</sub> )(C <sub>6</sub> )	112.5	65.2
PEDOT(C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	122.0	73.7

obtained at constant potential and for Q<sub>s</sub> = 100 mC cm<sup>-2</sup> are due to the formation of relatively important re-entrant structures.

## Conclusions

In conclusion, we showed the possibility to reach superhydrophobic and oleophobic properties by electrodeposition of PEDOT conducting polymers containing two short fluorinated chains. The interest to use two fluorinated chains to increase the intrinsic hydrophobicity and oleophobicity was confirmed by measuring the contact angles of the corresponding smooth surfaces. The best results were reached using two C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> chains, for which superhydrophobic properties ( $\theta_w \approx 158^\circ$ ) with low hysteresis ( $H = 4^\circ$ ) and sliding angle ( $\alpha = 3^\circ$ ) were obtained as well as oleophobic properties ( $\theta_H \approx 101^\circ$ ). The SEM analyzes showed the presence of small spherical particles and wrinkles on the surface. We demonstrated the influence of electrochemical parameters (the deposition charge for the depositions at constant potential and the scan rate and number of scans for the depositions by cyclic voltammetry) on the presence of nanoparticles and wrinkles and as a consequence on the liquid-repellent properties. This work allows advances in the elaboration of high-performance materials with low bioaccumulative potential.

## Notes and references

- F. Mumm, A. T. J. van Helvoort and P. Sikorski, *ACS Nano*, 2009, **3**, 2647.
- A. R. E. Carre and V. C. Lacarriere, *US Pat.* US 20100304086 A1 20101202, 2010.
- L. Zhang, Y. Zhong, D. Cha and P. Wang, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 2326.
- H. Zhao, K.-Y. Law and V. Sambhy, *Langmuir*, 2011, **27**, 5927.
- C.-Y. Loo, P. M. Young, W.-H. Lee, R. Cavaliere, C. B. Whitchurch and R. Rohanizadeh, *Acta Biomater.*, 2012, **8**, 1881.
- C.-H. Xue, J. Chen, W. Yin, S.-T. Jia and J.-Z. Ma, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**, 2468.
- A. M. Puga, A. C. Lima, J. F. Mano, A. Concheiro and C. Alvarez-Lorenzo, *Carbohydr. Polym.*, 2013, **98**, 331.
- (a) T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni and F. Guittard, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 1378; (b) E. Celia, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni and F. Guittard, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **402**, 1.
- (a) T. Darmanin and F. Guittard, *Prog. Polym. Sci.*, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.10.003; (b) M. Wolfs, T. Darmanin and F. Guittard, *Polym. Rev.*, 2013, **53**, 460.
- (a) F. Xia and L. Jiang, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 2842; (b) X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang and Z. Wang, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 621.
- (a) X.-M. Li, D. Reinhoudt and M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1350; (b) P. Roach, N. J. Shirtcliffe and M. I. Newton, *Soft Matter*, 2008, **4**, 224; (c) M. Ma and R. M. Hill, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2006, **11**, 193.
- R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**, 988.
- A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 546.
- S. Baxter and A. B. D. Cassie, *J. Text. Inst., Trans.*, 1945, **36**, T67.
- A. Marmur, *Langmuir*, 2003, **19**, 8343.
- J. Bico, U. Thiele and D. Quere, *Colloids Surf., A*, 2002, **206**, 41.
- L. Gao and T. J. McCarthy, *Langmuir*, 2007, **23**, 3762.
- E. Bormashenko, *Colloids Surf., A*, 2008, **324**, 47.
- J.-L. Liu, X.-Q. Feng, G. Wang and S.-W. Yu, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, **19**, 356002.
- F. Guittard and S. Geribaldi, *ACS Symp. Ser.*, 2001, **798**, 180.
- P. Kirsch, in *Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications*, ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- A. Marmur, *Soft Matter*, 2013, **9**, 7900.
- A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley and R. E. Cohen, *Science*, 2007, **318**, 1618.
- K. Kurogi, H. Yan and K. Tsujii, *Colloids Surf., A*, 2008, **317**, 592.
- T. K. Das and S. Prusty, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 2012, **51**, 1487.
- Y.-Z. Long, M.-M. Li, C. Gu, M. Wan, J.-L. Duvail, Z. Liu and Z. Fan, *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**, 1442.
- C. Li, H. Bai and G. Shi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 2397.
- L. Xu, Z. Chen, W. Chen, A. Mulchandani and Y. Yan, *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, **29**, 832.
- L. Xu, W. Chen, A. Mulchandani and Y. Yan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 6009.
- J. H. Chang and I. W. Hunter, *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, **32**, 718.
- (a) T. Darmanin and F. Guittard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7928; (b) H. Bellanger, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy and F. Guittard, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 2896.

- 32 (a) T. Darmanin and F. Guittard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 15627; (b) T. Darmanin and F. Guittard, *Soft Matter*, 2013, **9**, 5982.
- 33 (a) J. Tarrade, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy and F. Guittard, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 10848; (b) O. Dunand, T. Darmanin and F. Guittard, *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 2497.
- 34 S.-C. Luo, J. Sekine, B. Zhu, H. Zhao, A. Nakao and H.-h. Yu, *ACS Nano*, 2012, **6**, 3018.
- 35 H. Yan, K. Kurogi, H. Mayama and K. Tsujii, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 3453.
- 36 T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni and F. Guittard, *Langmuir*, 2010, **26**, 17596.
- 37 M. Houde, J. W. Martin, R. J. Letcher, K. R. Solomon and D. C. G. Muir, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 3463.
- 38 J. M. Conder, R. A. Hoke, W. De Wolf, M. H. Russell and R. C. Buck, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 995.
- 39 J. P. Giesy and K. Kannan, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 1339.
- 40 N. Kudo and Y. Kawashima, *J. Toxicol. Sci.*, 2003, **28**, 49.
- 41 A. Drame, E. Taffin de Givenchy, S. Y. Dieng, S. Amigoni, M. Oumar, A. Diouf, T. Darmanin and F. Guittard, *Langmuir*, 2013, **29**, 14815.
- 42 (a) Y. Li, S. Dai, J. John and K. R. Carter, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 11066; (b) Z. Zhang, T. Zhang, Y. W. Zhang, K.-S. Kim and H. Gao, *Langmuir*, 2012, **28**, 2753.
- 43 E. Poverenov, M. Li, A. Bitler and M. Bendikov, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 4019.



## Résumé

A la lumière de la bioaccumulation potentielle relative à la longueur de la chaîne fluorocarbonée, la duplication en chaînes courtes constitue une technique intéressante dans la conception de nouveaux matériaux à très faible potentiel de biopersistance.

Ainsi, nous avons utilisé cette méthode pour préparer de nouveaux matériaux tensioactifs et polymères conçus avec des chaînes courtes fluorées et évaluer l'influence des paramètres structuraux sur les propriétés physico chimiques de ces composés.

L'évaluation des propriétés de surface des tensioactifs ont donné d'intéressantes valeurs aussi bien pour la tension de surface ( $\gamma_S$ ) que pour la concentration micellaire critique (CMC) et la densité moléculaire adsorbée ( $A_{\min}$ ).

La comparaison des propriétés de surface a permis de montrer, que les tensioactifs bicaténaires avec deux chaînes courtes fluorées  $C_4F_9$  ou  $C_6F_{13}$  peuvent égaler, voire dépasser les performances d'un monocaténaire à chaîne longue  $C_8F_{17}$  réputé bioaccumulant.

Deux populations d'agrégats ont été mises en évidence par la technique de la diffusion de la lumière en mode dynamique (DLS) et par microscopie électronique à transmission (TEM).

Des monomères contenant deux segments fluorés ont été synthétisés. Les polymères correspondants ont ensuite été déposés par électropolymérisation et les propriétés de surface des films ont été étudiées.

Des films superhydrophobes et oléophobes ont été obtenus avec le polymère PEDOT- $_2C_{4,4}$  à chaînes courtes du fait de nanoparticules uniformément réparties à la surface.

Les performances des matériaux conçus avec deux chaînes courtes fluorées ouvrent des perspectives dans la lutte contre la bioaccumulation avérée des longues chaînes perfluorées.

**Mots-clés :** bioaccumulation, tensioactifs, polymères, courtes chaînes fluorées.

## Abstract

In the light of the potential bioaccumulation relative to the length of the fluorocarbon chain, duplication short chains is an interesting technique in the design of new materials with very low biopersistance.

Thus, we used this method to prepare novel surfactants and polymeric materials designed with fluorinated short chains and assess the influence of structural parameters on the physicochemical properties of these compounds.

The evaluation of surface properties of surfactants gave interesting values for both surface tension ( $\gamma_S$ ), critical micelle concentration (CMC) and the molecular density adsorbed ( $A_{\min}$ ). Comparison of surface properties have shown that double-tailed short chains surfactants with two fluorinated  $C_4F_9$  or  $C_6F_{13}$  can match or exceed the performance of a single-tailed long chain  $C_8F_{17}$  deemed bioaccumulant.

These surfactants gave two aggregate populations identified by the technique of dynamic light scattering (DLS) and TEM images (transmission electron microscopy).

Fluorinated monomers containing two segments were synthesized. The corresponding polymers were then deposited by electropolymerization and the films were studied.

Oleophobic and superhydrophobic films were obtained with the PEDOT- $_2C_{4,4}$  polymer short chains because nanoparticles uniformly distributed on its surface.

Performance materials designed with two short chain fluorinated open perspectives in the context of the fight against bioaccumulation proven long perfluorinated chains.

**Keywords:** bioaccumulation, surfactants, polymers, fluorinated short chains.

## Résumé

A la lumière de la bioaccumulation potentielle relative à la longueur de la chaîne fluorocarbonée, la duplication en chaînes courtes constitue une technique intéressante dans la conception de nouveaux matériaux à très faible potentiel de biopersistance.

Ainsi, nous avons utilisé cette méthode pour préparer de nouveaux matériaux tensioactifs et polymères conçus avec des chaînes courtes fluorées et évaluer l'influence des paramètres structuraux sur les propriétés physico-chimiques de ces composés.

L'évaluation des propriétés de surface des tensioactifs ont donné d'intéressantes valeurs aussi bien pour la tension de surface ( $\gamma_S$ ) que pour la concentration micellaire critique (CMC) et la densité moléculaire adsorbée ( $A_{\min}$ ).

La comparaison des propriétés de surface a permis de montrer, que les tensioactifs bicaténaires avec deux chaînes courtes fluorées  $C_4F_9$  ou  $C_6F_{13}$  peuvent égaler, voire dépasser les performances d'un monocaténaire à chaîne longue  $C_8F_{17}$  réputé bioaccumulant.

Deux populations d'agrégats ont été mises en évidence par la technique de la diffusion de la lumière en mode dynamique (DLS) et par microscopie électronique à transmission (TEM).

Des monomères contenant deux segments fluorés ont été synthétisés. Les polymères correspondants ont ensuite été déposés par électropolymérisation et les propriétés de surface des films ont été étudiées.

Des films superhydrophobes et oléophobes ont été obtenus avec le polymère PEDOT- $_2C_{4,4}$  à chaînes courtes du fait de nanoparticules uniformément réparties à la surface.

Les performances des matériaux conçus avec deux chaînes courtes fluorées ouvrent des perspectives dans la lutte contre la bioaccumulation avérée des longues chaînes perfluorées.

**Mots-clés** : bioaccumulation, tensioactifs, polymères, courtes chaînes fluorées.

## Abstract

In the light of the potential bioaccumulation relative to the length of the fluorocarbon chain, duplication short chains is an interesting technique in the design of new materials with very low biopersistance.

Thus, we used this method to prepare novel surfactants and polymeric materials designed with fluorinated short chains and assess the influence of structural parameters on the physicochemical properties of these compounds.

The evaluation of surface properties of surfactants gave interesting values for both surface tension ( $\gamma_S$ ), critical micelle concentration (CMC) and the molecular density adsorbed ( $A_{\min}$ ). Comparison of surface properties have shown that double-tailed short chains surfactants with two fluorinated  $C_4F_9$  or  $C_6F_{13}$  can match or exceed the performance of a single-tailed long chain  $C_8F_{17}$  deemed bioaccumulant.

These surfactants gave two aggregate populations identified by the technique of dynamic light scattering (DLS) and TEM images (transmission electron microscopy).

Fluorinated monomers containing two segments were synthesized. The corresponding polymers were then deposited by electropolymerization and the films were studied.

Oleophobic and superhydrophobic films were obtained with the PEDOT- $_2C_{4,4}$  polymer short chains because nanoparticles uniformly distributed on its surface.

Performance materials designed with two short chain fluorinated open perspectives in the context of the fight against bioaccumulation proven long perfluorinated chains.

**Keywords**: bioaccumulation, surfactants, polymers, fluorinated short chains.