

Received: February 5, 1985; accepted: June 16, 1985

SYNTHESE DE NOUVEAUX TENSIO-ACTIFS F-ALKYLES BIFONCTIONNELS ET APPLICATION
A LA PREPARATION DE MOUSSES EXTINGTRICES POLYVALENTES

S.SZÖNYI^{*}, R.VANDAMME^{**} et A.CAMBON^{*}

^{*} Laboratoire de Chimie Organique du Fluor

^{**} Centre de Recherche Anti-Incendie de l'Université de Nice
Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)

SUMMARY

Fluorinated surface-active agents [1] usually improve the qualities of multipurpose extinguishing foams, but they correlatively accelerate the water draining rate which weakens the resistance of the foam (due to the strong hydrophobic properties of the perfluoroalkyl chain). To overcome these problems we have synthesized new fluorinated surfactants (anionic, cationic or amphoteric) with an hydroxyl on C α to the perfluoroalkyl chain.

These surfactants have been incorporated into standard solutions and the properties of the foams were compared to those of comparable solutions containing only a hydrocarbon-based surfactant or a classic fluorinated surface-active agent (without the hydroxyl group). Results are discussed.

RESUME

Les tensio-actifs fluorés [1] augmentent habituellement les qualités des mousses extinctrices polyvalentes, mais parallèlement, ils accélèrent la décantation de l'eau qui affaiblit la résistance de la mousse (ceci est dû aux fortes propriétés hydrophobes de la chaîne perfluoroalkylée). Afin de compenser cet effet, nous avons synthétisé de nouveaux tensio-actifs fluorés (anionique, cationique ou amphotère), portant un groupement hydroxyle sur le C α par rapport à la chaîne perfluorée.

Ces surfactants ont été incorporés dans des solutions standard et les propriétés de la mousse ont été comparées à celles d'une solution homologue contenant seulement des tensio-actifs hydrocarbonés ou un tensio-actif fluoré classique (sans groupe hydroxyle). Les résultats obtenus sont discutés.

INTRODUCTION

Les agents tensio-actifs à chaîne perfluorée ou hautement fluorée sont les plus efficaces que l'on connaisse. En solution à 0,1 %, ils permettent de réduire la tension superficielle des solutions aqueuses jusqu'à 15-20 dynes/cm, alors que leurs homologues à chaîne hydrocarbonée ne permettent guère de descendre en dessous de 25-30 dynes/cm.

Ils trouvent des applications dans des domaines de plus en plus variés [2] : - Industrie textile (blanchissement, teintures, apprêts, traitement anti-salissures des tissus ...).

- Bâtiment (agents de démoulage, vernis, peintures ...).

- Traitements généraux de surface (cires autolustrantes, décapage, dégraissage et protection des surfaces, inhibiteurs de corrosion, additifs pour produits de nettoyage, agents anti-buée, anti-statique, anti-moussant, anti-mottant ...).

- Industrie de la photographie (protection du papier contre les corps gras, l'eau, l'encre d'imprimerie ...).

- Industrie chimique (polymérisation de monomères, fabrication de fluoro-élastomères, dispersion de pigments, récupération assistée du pétrole ...).

Mais c'est le domaine des agents extincteurs (agents stabilisants incorporés dans différents types d'émulseurs, A3 F^{*}, A4 P^{**} et autres émulseurs polyvalents) qui leur ouvre le marché le plus large [6].

Dans ce travail nous présentons la synthèse de nouveaux tensio-actifs F-alkylés bifonctionnels, et leur utilisation dans des mousses extinctrices polyvalentes.

Les mousses extinctrices polyvalentes

Depuis que la mousse chimique existe [7], de nombreuses recherches ont été menées, afin de mettre au point une mousse extinctrice polyvalente, susceptible d'être efficace contre les feux de tous les liquides inflammables. Malheureusement ces essais se sont souvent soldés par des échecs principalement dûs à deux raisons :

* Agent Formant un Film Flottant

** Agent Produisant une Pellicule Protectrice Polyvalente

- Les additifs utilisés (sels d'acide gras) pour renforcer la résistance de la mousse contre les liquides polaires (alcools, éthers, cétones ...) diminuent son aptitude à la lutte contre les hydrocarbures.

- Les tensio-actifs fluorés dont l'utilisation s'est répandue ces dernières années offrent une bonne protection contre la contamination par les hydrocarbures, mais accélèrent la décantation de l'eau contenue dans la mousse, qui est ainsi déstabilisée par attaque déshydratante.

Pour résoudre ces difficultés, nous avons développé un agent tensio-actif qui présente les qualités des agents de surface fluorés et qui est susceptible de former une pellicule protectrice au niveau de la mousse en consolidant les parois des bulles de façon à assurer leur isolation et ralentir la décantation de l'eau. La stabilité de la mousse est ainsi protégée non seulement contre les hydrocarbures, mais aussi contre les liquides polaires déshydratants et très volatiles.

Alors que les agents émulsifiants du type A3F agissent par décantation d'eau, ce nouveau type d'émulseur agit par rétenion d'eau.

Les tensio-actifs à chaîne fluorée classique présentent deux parties bien distinctes : une "queue" hydrophobe et oléophobe, et une "tête" hydrophyle (qui peut être anionique, cationique ou amphotère).

Nous proposons de brancher entre ces deux parties, en α de la chaîne fluorée, un autre groupement fonctionnel hydrophile non ionique tel qu'un hydroxyle susceptible de retenir l'eau par liaison hydrogène (schéma 1).

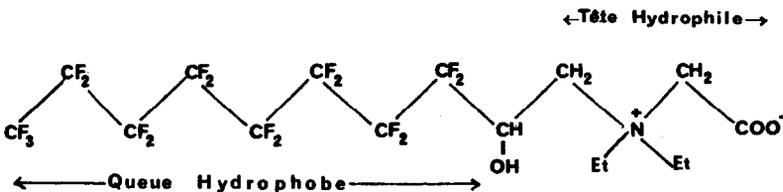


Schéma 1 . Tensio-actif fluoré amphotère comportant un groupement hydroxyle

Pour synthétiser ces composés, nous proposons l'ouverture des F-alkyl oxirannes [3] par des composés bifonctionnels présentant au moins un hydrogène mobile, suivie de la création de la "tête" hydrophile ionique ou amphotère [4].

RESULTATS

Nous avons montré dans un précédent travail [5a] que les F-alkyl oxiranes du type $R_F-\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}_2$, où R_F est une chaîne aliphatique perfluorée de 4 à 18 atomes de carbone, inertes en milieu acide, sont susceptibles de s'ouvrir en milieu basique de façon régiospécifique [5b]. Cette réactivité nous a amenés à utiliser comme agent d'ouverture, des composés bifonctionnels présentant au moins un hydrogène mobile en ω et un précurseur de fonction hydrophile en ω' :

- Amines du type $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$
avec X : $-\text{OH}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$...
- Thiols du type $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$
avec X : $-\text{CO}_2\text{Me}$, $-\text{OH}$, $-\text{NMe}_2$...
- Alcools du type $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$
avec X : $-\text{NMe}_2$, $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{NET}_2$...
- Phénols ...

L'essentiel du travail que nous présentons a consisté à :

- Synthétiser les précurseurs des agents tensio-actifs susceptibles de promouvoir la "tête" hydrophile.
- Créer cette "tête" hydrophile.
- Incorporer certains de ces tensio-actifs dans des formulations de mousses extinctrices de façon à évaluer leurs propriétés par rapport à celles existant dans le commerce.

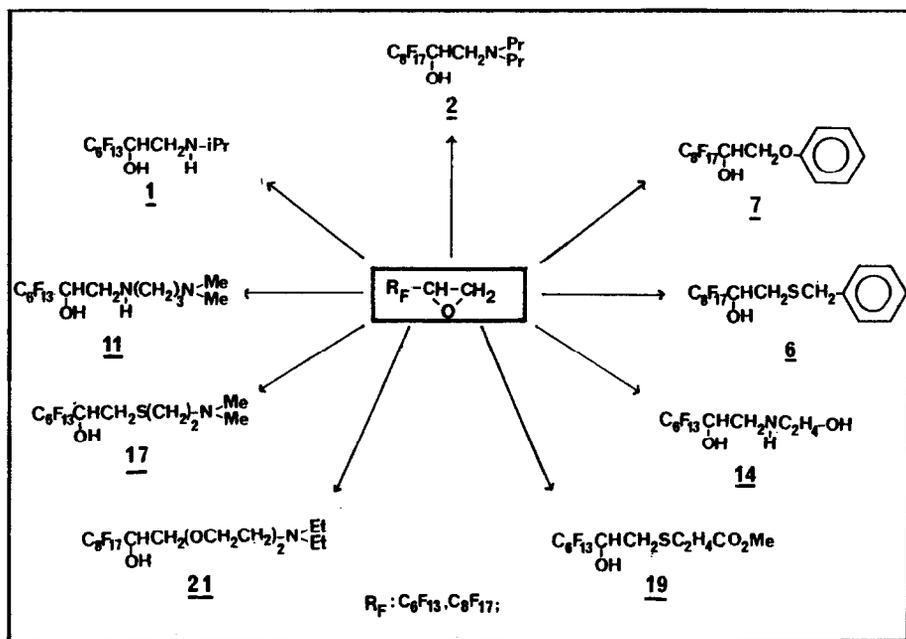
Synthèse des promoteurs de tensio-actifs

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau I.

Les intermédiaires hydroxylés sont obtenus avec des rendements toujours supérieurs à 70 % (très souvent quantitatifs). L'addition d'amines aromatiques comme l'aniline ou la toluidine ayant échoué (trop forte basicité du cycle azoté) nous avons tenté l'addition d'autres amines substituées par un groupement aromatique non conjugué avec le doublet de l'azote, telles que la benzylamine ou la phényl-2 éthylamine. Les amino-alcools attendus ont été obtenus avec des rendements satisfaisants.

Le Tableau II rassemble les résultats quantitatifs (rendements et caractéristiques physiques) des composés synthétisés. Leurs caractéristiques spectrales (IR, RMN du ^1H et RMN du ^{19}F) sont rapportées en partie expérimentale.

TABLEAU I



Création de la "tête" hydrophile

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.

Chaque intermédiaire préparé possède un groupement "hydrophilisable" à une extrémité. Ce groupement est soit une fonction amine secondaire ou tertiaire, soit un groupement phényle, soit encore une fonction alcool ou ester. Les réactions mises en jeu sont simples et classiques : sulfatation, sulfonation, oxydation, hydrolyse ou quaternisation.

Le Tableau IV rassemble les résultats quantitatifs (rendements et caractéristiques physiques) des composés synthétisés.

a) Tensio-actifs anioniques

- Les carboxylates : obtenus par action du monochloroacétate de sodium sur les précurseurs disposant d'un groupement amino (Schéma 2).

La réaction s'effectue avec un rendement satisfaisant (70 à 90 %) à condition que le groupement R ne soit pas trop volumineux (si R=tBu, la réaction n'a pas lieu).

TABLEAU II

N°	Composés Synthétisés	Rt (s)	F (°C)	Eb (°C)	11	80	42	—
1	$C_8F_{13}CHCH_2N< \begin{matrix} iPr \\ H \end{matrix} >$	93	95	—	12	65	—	75/40 mm
2	$C_8F_{17}CHCH_2N< \begin{matrix} Pr \\ OH \end{matrix} >$	76	—	73/20 mm	13	62	80	—
3	$C_8F_{17}CHCH_2N< \begin{matrix} iPr \\ OH \end{matrix} >$	82	—	72/20 mm	14	79	70	—
4	$C_8F_{13}CHCH_2NCH_2- \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ OH \end{matrix}$	70	112,5	—	15	75	95	—
5	$C_8F_{17}CHCH_2NC_2H_5- \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ OH \end{matrix}$	82	88	—	16	88	140,5	—
6	$C_8F_{17}CHCH_2SCH_2- \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ OH \end{matrix}$	79	41	—	17	80	45	—
7	$C_8F_{17}CHCH_2O- \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ OH \end{matrix}$	86	92	—	18	89	91	—
8	$C_8F_{17}CHCH_2N(CH_2)_2N< \begin{matrix} Me \\ H \end{matrix} >$	74	70	—	19	79	—	60/40 mm
9	$C_8F_{17}CHCH_2N(CH_2)_2N< \begin{matrix} Et \\ OH \end{matrix} >$	71	71	—	20	71	42	—
10	$C_8F_{17}CHCH_2N(CH_2)_2N< \begin{matrix} iPr \\ OH \end{matrix} >$	60	70	—	21	60	—	75/40 mm

TABLEAU III

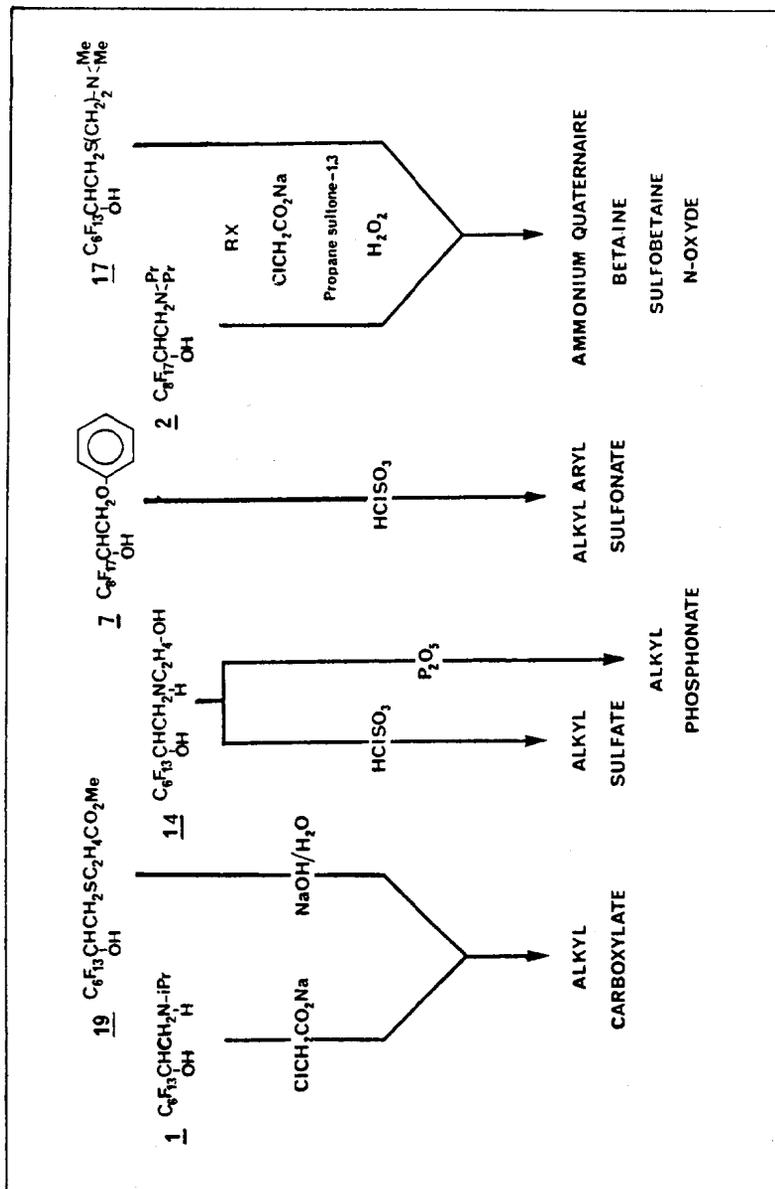


TABLEAU IV

N°	Composés synthétisés	Rt(%)	F(°C)	η (Dynes/cm) 0,1% dans H ₂ O
22	$C_6F_{13}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2CO_2Na$ OH Et	69	101	16,3
23	$C_6F_{13}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2COONa$ OH IPy	72	103	17,5
24	$C_6F_{13}CHCH_2SCH_2CH_2CO_2Na$ OH	90	126,5	18,9
25	$C_6F_{13}CHCH_2NC_2H_4OSO_3Na$ OH H	71	> 260	19,0
26	$C_6F_{17}CHCH_2O-C_6H_4-SO_3Na$ OH	87	260	31,9
27	$C_6F_{13}CHCH_2S-C_6H_4-SO_3Na$ OH	82	260	21,3
28	$C_6F_{17}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH Et Et	71	125,5	17,6
29	$C_6F_{13}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH Et Et	84	169	21,8
30	$C_6F_{13}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH H H	59	280	19,6
31	$C_6F_{13}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH H Me	75	163	22,5
32	$C_6F_{13}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH H Me	82	115,5	19,3
33	$C_6F_{17}CHCH_2S(CH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH	58	190	17,4
34	$C_6F_{13}CHCH_2S(CH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH	76	183	20,9
35	$C_6F_{17}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH Et CH ₂ CO ₂	76	50	16,7
36	$C_6F_{13}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH H CH ₂ CO ₂	85	138,5	18,5
37	$C_6F_{13}CHCH_2S(CH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH Me CH ₂ CO ₂	69	118,5	16,7
38	$C_6F_{13}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH H (CH ₂) ₂ CO ₂	71	166	19,5
39	$C_6F_{13}CHCH_2S(CH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH Me (CH ₂) ₂ CO ₂	69	118,5	15,4
40	$C_6F_{17}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH Et (CH ₂) ₂ SO ₃	65	50	19,4
41	$C_6F_{13}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH H Me (CH ₂) ₂ SO ₃	75	260	23,1
42	$C_6F_{13}CHCH_2S(CH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH Me (CH ₂) ₂ SO ₃	81	260	20,4
43	$C_6F_{13}CHCH_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH Et O	69	115	17,0
44	$C_6F_{13}CHCH_2S(CH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2Me$ OH Me (CH ₂) ₂ SO ₃	68	—	16,8



Schéma 2

Les tensions superficielles des composés obtenus, mesurées à 0,1 % dans l'eau varient de 16,3 à 19 dynes/cm.

- Les sulfates : obtenus à partir des intermédiaires comportant une fonction alcool terminale par action de l'acide chlorosulfonique (Schéma 3).

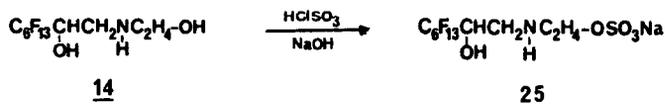


Schéma 3

En opérant avec des quantités stoechiométriques de ClSO_3H , la fonction hydroxyle en α de la chaîne F-alkylée n'est pas attaquée. Tension superficielle à 0,1 % dans l'eau : 19 dynes/cm.

- Les phosphates : obtenus à partir du même type d'intermédiaire que précédemment, par action du pentoxyde de phosphore (Schéma 4).

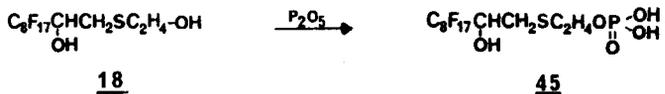


Schéma 4

La fonction alcool en α de la chaîne F-alkylée n'est pas attaquée dans les conditions stoechiométriques.

- Les sulfonates : obtenus par action de l'acide chlorosulfonique sur des intermédiaires de synthèse comportant un groupement phényle terminal (Schéma 5).

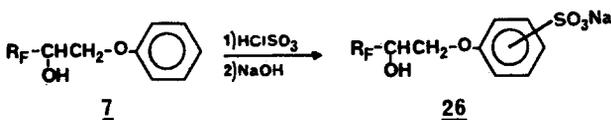


Schéma 5

Le dérivé aryle sulfonate de sodium correspondant à Z=O a été également obtenu directement par ouverture d'un F-alkyl oxirane au moyen du parahydroxy benzène sulfonate de sodium (Schéma 6).

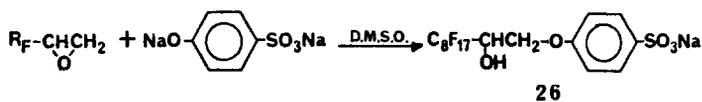


Schéma 6

Les ouvertures homologues à partir de la taurine, de la N-méthyl taurine ou de l'hydroxy-2 éthyl sulfonate de sodium se sont révélées infructueuses. Les tensions superficielles des composés obtenus, mesurées à 0,1 % dans l'eau, varient de 21 à 32 dynes/cm.

b) Tensio-actifs cationiques

Ils sont obtenus à partir des promoteurs portant une fonction amine tertiaire terminale. Nous avons réalisé la quaternisation de cet atome d'azote à l'aide de l'acide acétique, de l'iodure de méthyle ou du bromure de benzyle (Schéma 7).

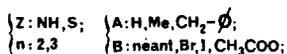
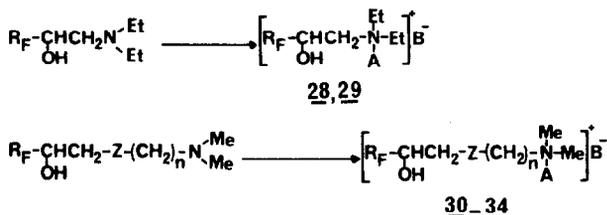


Schéma 7

c) Tensio-actifs amphotères

L'action du monochloroacétate de sodium (ou de la β-propiolactone), de la propane sultone-1,3 et de l'eau oxygénée sur les mêmes intermédiaires utilisés précédemment, conduisent respectivement, avec de bons rendements (supérieurs à 70 %) aux bétaïnes, sultaïnes et N-oxydes correspondants (Schéma 8).

Les tensions superficielles mesurées à 0,1 % dans l'eau, varient de 15,4 à 20,4 dynes/cm, les valeurs les plus basses étant obtenues pour les bétaïnes et pour les N-oxydes.

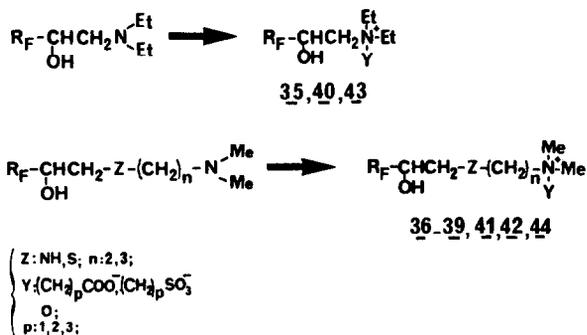
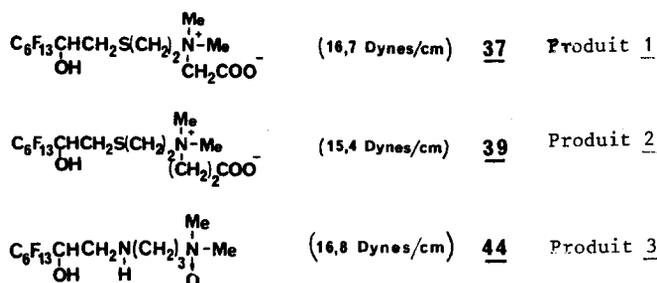


Schéma 8

Utilisations des tensio-actifs fluorocarbonés (T.A.F.) dans les mousses extinctrices [8]

Afin de vérifier notre hypothèse de départ (augmentation de la stabilité de la mousse par renforcement des parois des bulles grâce au groupement hydroxyle qui retient l'eau en s'opposant à l'effet hydrophobe de la chaîne F-alkylée), nous avons incorporé ces nouveaux tensio-actifs à trois solutions standard et comparé les propriétés de la mousse à des solutions homologues contenant des tensio-actifs fluorés classiques.

Trois composés ont été choisis :



Deux solutions synthétiques (a) et (b) et une solution protéinique (c) contenant comme T.A.F. les produits 1,2,3 et un tensio-actif commercial voisin non hydroxylé, ont été préparées.

Voici la composition des solutions (a), (b) et (c) :

Solution synthétique (a)

Lauryl bétaine	0,45 g
T.A.F.	0,10 g
Eau	99,45 g
	100,00 g

Solution synthétique (b)

Lauryl sulfate d'ammonium	0,60 g
Polysaccharide	0,24 g
T.A.F.	0,10 g
Eau	99,06 g
	100,00 g

Solution protéinique (c)

Liquide émulseur protéinique du type 3 % (comprenant une protéine hydrolysée et des additifs tels que des sels de fer)	3,00 g
T.A.F.	0,10 g
Eau	96,90 g
	100,00 g

Nous avons opéré à bas foisonnement (de l'ordre de 8). Les temps de décantation, la résistance aux flammes et le temps de destruction de la mousse au contact d'hydrocarbures (cyclohexane) et de liquides polaires (éthanol) sont rapportés dans les Tableaux V, VI et VII.

Dans le cas de la solution (a), on observe un temps de décantation supérieur ou égal à celui obtenu en l'absence de tensio-actif fluoré ; contrairement à ce qui se passe avec les tensio-actifs non hydroxylés commerciaux, la présence de l'hydroxyle compense l'effet hydrophobe de la "queue" perfluorée (Tableau V).

Dans le cas de la solution (b), le phénomène va dans le même sens et se trouve amplifié (mousse plus stable qu'en l'absence de T.A.F.). On observe surtout un résultat spectaculaire au niveau de la résistance de la mousse à la pollution par les hydrocarbures (Tableau VI) et par les liquides polaires (Tableau VII).

Les mêmes effets sont observés avec une solution protéinique (c) (Tableau VI et VII).

En conclusion nous pouvons dire que grâce à la chaîne F-alkyle, nous pouvons garder une forte hydrophobie et une oléophobie convenable (caractère polyvalent de la mousse). Mais la décantation d'eau, provoquant une déstabili-

sation de la mousse, due à l'hydrophobie de la chaîne perfluorée, est largement compensée par la rétention d'eau provoquée par le groupement hydroxyle en α de la chaîne perfluorée.

TABLEAU V

Solution standard SYNTHETIQUE (a)	Tension Superficielle (Dynes/cm)	Foisonnement	Temps de Décantation 25% (sec)	Le Film résiste aux flammes
Sans T.A.F.	28	8,0	360	NON
Avec T.A.F. (1)	16,7	8,5	360	OUI
Avec T.A.F. (2)	15,4	9,0	420	OUI
Avec T.A.F. (3)	16,8	7,5	300	OUI
Fluorosynthétiques commerciaux	17	8,0	180	OUI

TABLEAU VI

Solution standard SYNTHETIQUE (b)	Foisonnement	Temps de Décantation (sec)	Temps de destruction de la mousse par un feu de cyclohexane (sec)
Sans T.A.F.	8,0	1500	30
Avec T.A.F. (1)	9,0	1860	170
Avec T.A.F. (2)	9,0	1920	190
Synthétiques polyvalents commerciaux	9,0	600	120
PROTEINIQUE (c)			
Sans T.A.F.	9,0	1800	120
Avec T.A.F. (1)	9,0	1500	180
Avec T.A.F. (2)	9,0	1200	200
Fluoroprotéiniques commerciaux	9,0	600	150

TABLEAU VII

Solution standard SYNTHETIQUE (b)	Foisonnement	Temps de Decantation (sec)	Temps de destruction de 50% du volume de la mousse par l'éthanol(sec)
Sans T.A.F.	8,0	1500	5
Avec T.A.F. (1)	9,0	1860	55
Avec T.A.F. (2)	9,0	1920	45
Synthétiques polyvalents commerciaux	9,0	600	35
PROTEINIQUE (c)			
Sans T.A.F.	9,0	1800	2
Avec T.A.F. (1)	9,0	1500	20
Avec T.A.F. (2)	9,0	1200	10

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse des composés

Nous donnerons à titre d'exemple la synthèse d'un précurseur et d'un tensio-actif appartenant à chaque groupe.

1) Ouverture des époxydes par des amines de formule $H_2N-CH_2-CH_2-X$ avec $X = -CH_2NMe_2, -OH$

N,N-diméthyl hydroxy-6 F-hexyl-6 aza-4 hexylamine (11)

Dans un ballon rodé de 50 ml, équipé d'un réfrigérant, sont placés 10 mmole d'époxyde auxquelles on ajoute un excès de diméthylamino-3 propylamine à température ambiante. L'agitation est maintenue toute une nuit. Le mélange est ensuite versé dans un ballon rond contenant de l'eau glacée. La phase aqueuse est décantée puis extraite à l'éther ; les phases étherées sont réunies, lavées et séchées sur sulfate de sodium ; après avoir chassé l'éther, le résidu jaunâtre obtenu est recristallisé dans l'hexane. On recueille alors le composé 11 sous forme de cristaux blancs avec un rendement de 80 %, $F=42^{\circ}C$. IR(CCl_4) : $\nu(OH)$ 3100-3300 cm^{-1} ; $\nu(CF)$ 1100-1250 cm^{-1} . RMN $^1H(CDCl_3/TMS)$: δ 1,7 ppm, 1H, $\underline{C}HOH$; δ 3,5 ppm, 2H, $\underline{N}H$ et $\underline{O}H$; δ 2,9 ppm, 4H, $\underline{C}H_2\underline{N}H\underline{C}H_2$ (multiplet complexe) ;

δ 2,5 ppm, 2H, $C_2H_4CH_2$; δ 2,3 ppm, 6H, $N(CH_3)_2$; δ 1,7 ppm, 2H, $CH_2CH_2CH_2$.
 RMN ^{19}F (acétone $d_6/CFCl_3$): δ -80,9 ppm, 3F, CF_3 ; δ -126,0 ppm, 2F, $CF_{2\omega}$; δ -122,6 ppm, 6F, $(CF_2)_{3\beta}$; δ -121,8 / -124,7 ppm, 2F, $CF_{2\alpha}$.
 Microanalyse. $C_{13}H_{17}F_{13}N_2O$. Calc. C, 33,62%; H, 3,66%; N, 6,04%.
 Tr. C, 33,43%; H, 3,82%; N, 5,87%.

Hydroxy-5 F-hexyl-5 aza-3 pentanol (14):

Dans un ballon rodé de 50 ml, équipé d'un réfrigérant, sont introduits 10 mmole d'époxyde; on ajoute ensuite à température ambiante 250 mmole d'amino-2 éthanol (en excès). Le mélange, après avoir été maintenu sous agitation toute une nuit, est versé dans un ballon rond contenant de l'eau glacée. Un solide précipite. Il est essoré et lavé abondamment à l'eau, puis séché et recristallisé dans l'éther de pétrole. On recueille le composé 14 sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 79 %, $F=70^\circ C$. IR(KBr): $\nu(OH)$ 3400-3540 cm^{-1} ; $\nu(CF)$ 1100-1250 cm^{-1} . RMN 1H (acétone d_6/TMS): δ 4,5 ppm, 1H, CH ; δ 3,0 ppm, 3H, OH et NH (massif complexe); δ 2,9 ppm, 4H, CH_2NCH_2 ; δ 2,7 ppm, 2H, CH_2OH . RMN ^{19}F (acétone $d_6/CFCl_3$): δ -81,3 ppm, 3F, CF_3 ; δ -126,6 ppm, 2F, $CF_{2\omega}$; δ -122,8 ppm, 6F, $(CF_2)_{3\beta}$; δ -121,5/-125,3 ppm, 2F, $CF_{2\alpha}$.
 Microanalyse. $C_{10}H_{10}F_{13}NO_2$. Calc. C, 28,37%; H, 2,36%; N, 3,30%.
 Tr. C, 28,25%; H, 2,40%; N, 3,26%.

2) Ouverture des époxydes par des thiols de formule $HS-CH_2-CH_2-X$ avec $X = -CO_2Me, -NMe_2$

Hydroxy-6 F-hexyl-6 thia-4 hexanoate de méthyle (19):

11 mmole de mercapto-3 propionate de méthyle et 2 à 3 gouttes d'hydroxyde de N-benzyl triméthyl ammonium sont ajoutés lentement à température ambiante, à 10 mmole d'époxyde placés dans un ballon rodé de 50 ml surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. Après avoir été laissé sous agitation pendant une nuit, le mélange est versé dans un ballon rond contenant de l'eau glacée, puis est extrait à l'éther. Après décantation, les phases étherées sont réunies, séchées sur sulfate de sodium puis évaporées. On obtient le composé 19 avec un rendement de 79 %, $E_b=60^\circ C/40$ mm. IR(CCl_4): $\nu(OH)$ 3380 cm^{-1} ; $\nu(C=O)$ 1700 cm^{-1} ; $\nu(CF)$ 1100-1250 cm^{-1} . RMN 1H ($CDCl_3/TMS$): δ 4,4 ppm, 1H, $CHOH$; δ 3,9 ppm, 3H, CH_3 ; δ 2,8 ppm, 7H, OH et $CH_2SC_2H_4$. RMN ^{19}F (acétone $d_6/CFCl_3$): δ -80,9 ppm, 3F, CF_3 ; δ -126,0 ppm, 2F, $CF_{2\omega}$; δ -121,1, -121,9, -122,5 ppm, 6F, $(CF_2)_{3\beta}$; δ -119,9/-125,0 ppm, 2F, $CF_{2\alpha}$.
 Microanalyse. $C_{12}H_{11}F_{13}O_3S$. Calc. C, 29,88%; H, 2,28%; S, 6,64%.
 Tr. C, 29,56%; H, 2,12%; S, 7,33%.

N,N-diméthyl hydroxy-5 F-octyl-5 thia-3 pentylamine (17):

Dans un ballon rodé de 50 ml, surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, sont placés 10 mmole de chlorhydrate de N,N-diméthyl amino-2 éthane thiol; on ajoute alors 0,4g de soude caustique dissout dans 10 ml d'éthanol absolu; 10 mmole d'époxyde sont ensuite additionnés avec 2 à 3 gouttes d'hydroxyde de N-benzyl triméthyl ammonium. Le mélange est maintenu sous agitation et à température ambiante pendant 30 heures. Il est ensuite plongé dans l'eau glacée et extrait à l'éther. Après décantation les phases étherées sont réunies et séchées sur sulfate de sodium. Après avoir chassé l'éther, on obtient le composé 17 avec un rendement de 80 %, F=45°C. IR(CCl₄) : ν(OH) 3200 cm⁻¹; ν(CF) 1100-1250 cm⁻¹. RMN ¹H (CCl₄/TMS) : δ 4,3 ppm, 2H, CHOH; δ 2,8 ppm, 6H, CH₂SC₂H₄ (multiplet complexe); δ 2,3 ppm, 6H, N(CH₃)₂. RMN ¹⁹F (acétone d₆/CFCl₃) : δ -80,8 ppm, 3F, CF₃; δ -125,9 ppm, 2F, CF_{2ω}; δ -122 ppm, 10F, (CF₂)_{5β}; δ -120,5/-125,9 ppm, 2F, CF_{2α}.

Microanalyse. C₁₄H₁₄F₁₇NOS. Calc. C, 29,63%; H, 2,47%; N, 2,47%; S, 5,64%.

Tr. C, 29,58%; H, 2,56%; N, 2,39%; S, 5,79%.

3) Ouverture des époxydes par les alcoolates de sodium de formule

NaO-CH₂-CH₂-X avec X = -OCH₂CH₂NEt₂ et par le phénate de sodium

N,N-diéthyl hydroxy-8 F-octyl-8 dioxo-3,6 octylamine (21):

Dans un ballon rodé de 50 ml, surmonté d'un réfrigérant, on place 100 mmole de (N,N-diéthylamino-2 éthoxy)-2 ethanol; 2,3 g de sodium sont ensuite ajoutés par portion. Lorsque tout le sodium est dissout, on introduit 10 mmole d'époxyde. Le mélange est agité et chauffé à 80-100°C pendant toute une nuit. L'excès d'alcool est ensuite distillé. On obtient alors une huile visqueuse qui est abondamment lavée à l'eau. La phase aqueuse est extraite à l'éther. Les phases étherées sont lavées à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium. On recueille, après rectification sous vide, le composé 21 avec un rendement de 60 %, Eb=75°C/40 mm. IR(CCl₄) : ν(OH) 3030-3300 cm⁻¹; ν(CF) 1100-1250 cm⁻¹. RMN ¹H (acétone d₆/TMS) : δ 4,3 ppm, 1H, CHOH; δ 3,7 ppm, 8H, 2(CH₂OCH₂) (multiplet complexe); δ 2,7 ppm, 6H, CH₂N CH₂ (multiplet complexe); δ 1,1 ppm, 6H, 2(CH₂CH₃); δ 1,0 ppm, 1H, OH. RMN ¹⁹F (acétone d₆/CFCl₃) : δ -81,0 ppm, 3F, CF₃; δ -126,0 ppm, 2F, CF_{2ω}; δ -122 ppm, 10F, (CF₂)_{5β}; δ -120,4/-123,9 ppm, 2F, CF_{2α}.

Microanalyse. C₁₈H₂₂F₁₇NO₃. Calc. C, 34,67%; H, 3,53%; N, 2,25%.

Tr. C, 34,96%; H, 3,41%; N, 2,40%.

(Hydroxy-2 F-octyl-2 éthoxy) benzene (7):

Dans un ballon rodé de 50 ml, surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place 20 mmole de phénate de sodium dissous dans 30 ml de dioxane. 10 mmole d'époxyde sont alors ajoutés peu à peu. Le mélange est agité pendant une demi-heure à température ambiante, puis chauffé à 150° C pendant 10 heures. Lorsque le mélange est de nouveau à température ambiante, le dioxane est chassé sous vide. On obtient alors un solide blanc qui est abondamment lavé à l'eau, puis essoré sur fritté. On recueille, après recristallisation dans l'éther de pétrole, le composé 7 avec un rendement de 86 %, F=92°C. IR(CCl₄) : $\nu(\text{OH})$ 3540 cm⁻¹ ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1580 cm⁻¹ ; $\nu(\text{CF})$ 1100-1250 cm⁻¹. RMN ¹H (acétone d₆/TMS) : δ 7,2 ppm, 5H, C₆H₅ (multiplet complexe) ; δ 4,5 ppm, 4H, CH(OH)CH₂ (massif complexe). RMN ¹⁹F (acétone d₆/CFCl₃) : δ -81,0 ppm, 3F, CF₃ ; δ -126,0 ppm, 2F, CF₂_w ; δ -122 ppm, 10F, (CF₂)₅_B ; δ -120,1/-123,6 ppm, 2F, CF₂_o.

Microanalyse. C₁₆H₉F₁₇O₂. Calc. C, 34,53% ; H, 1,62%.

Tr. C, 34,24% ; H, 1,72%.

4) Synthèse des carboxylates

Hydroxy-6 F-hexyl-6 thia-4 hexanoate de sodium (24):

Dans un ballon rodé de 50 ml, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on dispose 10 mmole du composé 19 que l'on dissout dans 10 ml d'éthanol absolu. On ajoute ensuite lentement 10 mmole de soude caustique (1,5 % en excès) dissout dans 10 ml d'éthanol absolu. Le mélange est agité, chauffé à 70°C pendant 3 heures, puis abandonné à température ambiante toute une nuit. On chasse l'éthanol absolu, le résidu est alors rincé abondamment à l'éther puis à l'acétone. La fraction acétoné est alors évaporée ; on obtient le composé 24 avec un rendement de 90 %, F=126,5°C, $\gamma_5=18,9$ dynes/cm (0,1% dans l'eau).

5) Synthèse des sulfates

Hydroxy-5 F-hexyl-5 aza-3 pentane sulfate de sodium (25):

Dans un ballon rodé de 50 ml, équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit 10 mmole du composé 14; on ajoute ensuite, goutte à goutte 0,65 ml d'acide chlorosulfonique. Un léger vide est appliqué au montage pour chasser le gaz chlorhydrique dégagé par la réaction. Le mélange est agité

et chauffé à 110-120°C toute une nuit, puis est hydrolysé à l'aide de la soude caustique 8N. L'eau est évaporée et le résidu est rincé au méthanol. La solution méthanolique est ensuite évaporée pour obtenir le composé 25 avec un rendement de 71 %, $F > 260^\circ\text{C}$, $\gamma_S = 19$ dynes/cm (0,1 % dans l'eau).

6) Synthèse des phosphonates

Acide hydroxy-5 F-octyl-5 thia-3 pentane phosphonique (45):

Dans un ballon rodé de 50 ml, équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place 5 mmole d'anhydride phosphorique que l'on recouvre d'éther anhydre ; on ajoute ensuite goutte à goutte 20 mmole du composé hydroxy-5 F-octyl-5 thia-3 pentanol dissout dans l'éther anhydre. Le mélange est chauffé à 60°C pendant une heure. Puis on ajoute une petite quantité d'eau et on réchauffe à 60°C pendant 15 minutes la solution. Quand le mélange est revenu à température ambiante, on chasse l'eau. Le résidu est alors rincé à l'éther, puis séché. On obtient le composé 45 avec un rendement de 45 %, $F > 260^\circ\text{C}$.

7) Synthèse des sulfonates

(Hydroxy-2 F-octyl-2 éthoxy) benzène sulfonate de sodium (26):

Dans un ballon rodé de 50 ml, équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place 10 mmole du composé 7, et 50 mmole de chlorure de sodium que l'on recouvre de dioxanne ; on ajoute ensuite goutte à goutte 25 mmole d'acide chlorosulfonique. Le mélange est maintenu sous agitation et chauffé à 70°C pendant une nuit. Puis il est neutralisé par la soude caustique. L'eau est alors évaporée. Le résidu est rincé à l'éther, puis à l'acétone. La fraction acétone est évaporée. On obtient le composé 26 avec un rendement de 87 %, $F > 260^\circ\text{C}$; $\gamma_S = 31,9$ dynes/cm (0,1 % dans l'eau).

8) Synthèse des ammonium quaternaires

Iodure de triméthyl hydroxy-5 F-octyl-5 thia-3 pentylammonium (33):

Dans un ballon rodé de 50 ml, surmonté d'un réfrigérant, à 10 mmole du composé 17 on ajoute 100 mmole d'iodure de méthyle (en excès). Le mélange est chauffé à 60°C pendant 5 heures, puis est agité à température ambiante pendant toute une nuit. On obtient un solide blanc que l'on rince abondamment à l'éther et que l'on sèche. On recueille le composé 33 avec un rendement de 58 %, $F = 190^\circ\text{C}$, $\gamma_S = 17,4$ dynes/cm (0,1 % dans l'eau).

9) Synthèse des bétaïnes

N-carboxylato-éthyl N,N-diméthyl hydroxy-5 F-hexyl-5 thia-3 pentyl-amine (38):

Dans un ballon rodé de 50 ml, surmonté d'un réfrigérant, on place 10 mmole du composé 17, dissout dans le Forane 113 (CF₂Cl-CCl₂F) ; on ajoute 10 mmole de β-propiolactone (1 % d'excès). Le mélange est agité et chauffé à 30°C pendant 7 heures, puis abandonné à température ambiante toute une nuit. Le Forane 113 est ensuite évaporé. Le résidu est rincé à l'éther, puis séché. On recueille le composé 38 avec un rendement de 69 %, F=118,5°C, γ_S=15,4 dynes/cm (0,1 % dans l'eau).

10) Synthèse des sulfobétaïnes

N-sulfonato -propyl N,N-diméthyl hydroxy-6 F-hexyl-6 aza-4 hexyl-amine (41):

Dans un ballon rodé de 50 ml, équipé d'un réfrigérant, on place 10 mmole du composé 11, recouvert de tétrahydrofuranne ; on ajoute ensuite goutte à goutte 10 mmole de propane sultone -1,3 (1 % en excès). Le mélange est agité et chauffé à 60°C pendant 10 heures, puis est maintenu à température ambiante pendant toute une nuit. Le tétrahydrofuranne est chassé. Le résidu est lavé à l'éther, puis séché. On recueille le composé 41 avec un rendement de 75 %, F>260°C, γ_S=23,1 dynes/cm (0,1 % dans l'eau).

11) Synthèse des N-oxydes

Oxyde de N,N-diméthyl hydroxy-6 F-hexyl-6 aza-4 hexylamine (44):

Dans un ballon rodé de 50 mml, surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, à 10 mmole du composé 11 recouvert de tétrahydrofuranne, on ajoute de l'eau oxygénée à 30 % (en excès). Le mélange est agité et chauffé à 40°C pendant 3 heures, puis est maintenu à température ambiante pendant toute une nuit ; on ajoute ensuite une petite quantité d'eau et on chauffe à 40°C pendant 15 minutes pour détruire l'eau oxygénée en excès. Le tétrahydrofuranne est évaporé, et le résidu est séché et rincé au méthanol. Le filtrat est alors évaporé pour obtenir le composé 44 avec un rendement de 68 %, γ_S=16,8 dynes/cm (0,1 % dans l'eau).

Les produits synthétisés* ont été identifiés par analyse élémentaire C,H,N. Les résultats sont en accord avec la structure proposée. Chaque fois que la chose a été possible, les spectres IR, RMN ^1H et ^{19}F ont permis de vérifier cette structure.

Tests d'efficacité des mousses extinctrices

a) Méthodes de mesures

On charge 100 g de solution standard dans une éprouvette de 1 litre et on l'agite à l'aide d'un disque perforé, pendant une minute à cadence régulière. Le volume de mousse produit est lu en centimètres cubes sur la graduation de l'éprouvette. On note le volume de mousse produit et on le divise par 100. Le chiffre résultant représente la valeur du foisonnement (rapport entre le volume de mousse produit et le volume de la solution moussante utilisée initialement).

On mesure le temps nécessaire pour recueillir au bas de l'éprouvette 25 ml de solution moussante initiale. Ce temps correspond à la valeur du temps de décantation 25 %, c'est-à-dire le temps au bout duquel la mousse a perdu le quart de son liquide de constitution.

b) Mesure de la résistance de la mousse à la destruction par les hydrocarbures

On verse 50 ml de cyclohexane dans un récipient métallique (60 ml) à large ouverture (6 cm de diamètre). On recouvre la surface du liquide par 20 ml de mousse fraîchement préparée. Après une minute de repos, on écarte la mousse pour obtenir une ouverture d'environ 1 à 2 cm². A l'approche de la flamme d'une allumette à 1 cm de la surface découverte, le cyclohexane ne devrait pas s'enflammer.

c) Mesure de la résistance de la mousse à la destruction par les liquides polaires

On verse 50 ml d'éthanol dans un récipient (60 ml) à large ouverture (6 cm de diamètre). On place 10 ml de mousse fraîchement préparée sur le liquide polaire et on mesure le temps nécessaire pour détruire la moitié du volume de la mousse.

*A notre connaissance tous les produits mentionnés dans cet article sont inédits.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 a Information Chimie, 117 (1973) 79 ; 177 (1978) 117.
- b J.N. MEUSSDOERFFER et H. NIEDERPRUM, Chemiker Zeitung, 104 (1980) 45.
- c C.D. PRESCHER, G. ENGLER, V. GROSS et J. SCHULZE, Chemiker Zeitung, 40 (1980) 194.
- 2 H.C. FIELDING, Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications, R.E. Banks Ed., 1979, chap. 11, p.214.
- 3 a C. COUDURES, R. PASTOR et A. CAMBON, J. Fluorine Chem., 24 (1984) 93.
- b C. COUDURES, S. SZÖNYI et A. CAMBON, Fr. Demande 2 529 890 (1984).
- 4 a S. SZÖNYI, Thèse de 3ème Cycle, Nice (1983).
- b S. SZÖNYI et A. CAMBON, Fr. Demande 2 530 623 (1984).
- 5 a C. COUDURES, Thèse de 3ème Cycle, Nice (1980).
- b C. COUDURES, R. PASTOR, S. SZÖNYI et A. CAMBON, J. Fluorine Chem., 24 (1984) 105.
- 6 S. SZÖNYI, Revue Technique du Feu 185 (1979) 55, 195 (1980) 95.
- 7 S. SZÖNYI, Revue Technique du Feu 189 (1979) 110 ; Revue Générale de Sécurité 5 (1981) 35, 28 (1983) 44 ; International Civil Defence 327 (1982) 4 ; Revue Officielle de l'Aviation Civile Internationale (Bulletin de l'O.A.C.I.) (1982) 19 et Fire and Civil Defence 2 (1983) 11.
- 8 S. SZÖNYI, Revue Générale de Sécurité 10 (1982) 15, 21 (1983) 36.