

## La Structure des Colloïdes d'Association. I. Les Phases Liquide-Cristallines des Systèmes Amphiphile-Eau

PAR V. LUZZATI, H. MUSTACCHI, A. SKOULIOS ET F. HUSSON

Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, France

(Reçu le 10 juillet 1959)

The structures of the liquid-crystalline phases of amphiphile-water systems have been investigated by X-rays diffraction and polarizing microscope observations. Some new phases have been discovered. The structures of all the phases are described, and several geometric parameters are determined. It is shown that an essential feature common to all phases is the disordered liquid-like configuration of the paraffin chains.

### Introduction

Le terme amphiphile désigne une famille de substances dans lesquelles existent, à l'intérieur d'une même molécule, deux régions douées de solubilités très différentes, et suffisamment éloignées entr'elles pour se comporter de manière indépendante, pour autant que le permettent les liens qui les réunissent. En général, ces deux régions sont formées respectivement par un groupement hydrophile, et une ou plusieurs longues chaînes paraffiniques. On connaît un grand nombre de telles substances; on peut mentionner les savons, sels alcalins d'acides gras, les différents produits dits 'détergents', 'tensio-actifs', 'émulsionnants' ainsi que certaines molécules complexes qu'on rencontre dans les organismes vivants (glycérolipides, phospholipides, etc. . . .).

En présence d'eau, un amphiphile a un comportement singulier, car la grande solubilité de son extrémité hydrophile doit se concilier avec l'insolubilité du reste de la molécule. Pour analyser les propriétés d'un tel système, il convient de se référer à son diagramme de phases. A titre d'exemple, nous avons porté dans la Fig. 1 le diagramme relatif au système palmitate de potassium-eau, emprunté à un mémoire de McBain & Lee (1943). On y reconnaît différents domaines:

#### *Domaine de la solution isotrope*

C'est la solution embrassant toutes les proportions de savon et d'eau, pour des températures suffisamment élevées. Les propriétés physiques de la solution isotrope changent brusquement à une concentration particulière, et ces changements indiquent qu'il se forme des agrégats de molécules ou d'ions, appelés micelles. Cette concentration, qui a reçu le nom de concentration micellaire critique, dépend de la nature de l'amphiphile, mais sa valeur est toujours très faible (inférieure à 0,5% en amphiphile). Toutes les propriétés qui sont liées au nombre de particules en solution sont affectées par ce phénomène d'association (pression osmotique, conductivité, tension superficielle, volume spécifique, viscosité, indice de réfraction). De

même, la dissolution, dans les solutions aqueuses d'amphiphile, de substances organiques insolubles dans l'eau, commence à cette concentration, pour ensuite croître régulièrement.

Ce domaine micellaire est optiquement isotrope au repos.

#### *Domaine du coagel et du gel*

C'est apparemment un domaine à deux phases, qui se trouve situé dans la partie inférieure du diagramme, et qui représente peut-être une succession d'équilibres entre le savon cristallin et la solution très étendue de savon. Lorsqu'on refroidit une solution de savon, avec précaution, à l'abri de tout germe, on obtient parfois un gel clair, transparent, conservant toutes les propriétés de la solution, sauf évidemment la fluidité. Ce gel est un état métastable et se transforme plus ou moins rapidement en coagel.

#### *Domaine des phases liquide cristallines*

Il se place entre les deux courbes  $T_c$  et  $T_i$  du diagramme. La courbe  $T_c$  représente les températures de disparition des cristallites du coagel par chauffage; la partie horizontale de cette courbe représente ce que l'on appelle la 'température de Krafft'; c'est la température à laquelle un savon passe rapidement en solution dans l'eau, par élévation de température; pour un savon donné, cette température est très voisine du point de fusion de l'acide gras correspondant. La courbe  $T_i$  est la courbe à laquelle apparaît par refroidissement, à partir de la solution isotrope, une phase anisotrope.

On distingue en général deux phases bien définies.

(a) *Phase médiane*. — Ainsi dénommée parce qu'elle se rencontre aux concentrations moyennes. Elle se présente comme très visqueuse, presque plastique, conservant cet état jusqu'à la température à laquelle elle se transforme en solution isotrope.

(b) *Phase lisse*. — Elle est plus concentrée en savon que la précédente, mais elle se présente toutefois sous un aspect beaucoup plus fluide, pratiquement liquide.

La région comprise entre les phases médiane et lisse est considérée comme étant formée du mélange des deux phases qui l'encadrent; en réalité, cette région est plus complexe; nous aurons l'occasion de revenir par la suite sur ce point.

Les diagrammes de phases de tous les amphiphiles sont semblables à celui du palmitate de potassium, bien que des uns aux autres l'importance relative des différents domaines, ainsi que les températures des transitions entre phases, puissent varier considérablement. Dans certains des systèmes décrits dans le deuxième mémoire de cette série, nous avons rencontré toutes les phases qui apparaissent dans la Fig. 1; dans d'autres au contraire, nous avons trouvé une seule phase liquide cristalline. Toutefois il est probable que, même dans ces cas, l'étude complète du diagramme de phases en fonction de la concentration et de la température aboutisse à une représentation semblable à celle de la Fig. 1, l'échelle des températures étant décalée.

Le but de notre travail a été d'établir la structure des différentes phases liquide-cristallines des systèmes binaires amphiphile-eau. Nous avons déjà décrit dans deux notes récentes, (Luzzati *et al.*, 1957, 1958) les structures liquide-cristallines des systèmes eau-savons saturés de sodium et potassium.

Nous nous proposons ici de compléter ces résultats. Nous décrivons dans ce mémoire les propriétés communes aux phases liquide-cristallines des systèmes binaires amphiphile-eau, et en particulier leur structure. Dans une note ultérieure nous décrirons les caractéristiques propres de plusieurs systèmes, différent entr'eux par la nature de l'amphiphile.

### Historique

Nous nous intéresserons surtout dans ce qui suit à l'aspect structural des phases liquide-cristallines: il convient donc de passer en revue les différents travaux cristallographiques ainsi que les observations au microscope polarisant, qui portent sur ce sujet. Toutefois, nous serons amenés d'abord à considérer la structure de la phase micellaire car pour de nombreux chercheurs, cette structure est à la base de toutes les structures qu'adoptent les systèmes binaires amphiphile-eau.

Si l'existence des micelles a été d'emblée unanimement acceptée, la forme, les dimensions et la nature de la micelle, ont suscité de nombreuses controverses. Deux points de vue principaux sur la structure des micelles en phase aqueuse ont été émis: celui de Hess (1939) et McBain (1950) et celui de Hartley (1936).

Pour les premiers, l'organisation des molécules d'amphiphile dans une micelle est analogue à celle qu'on rencontre dans les savons cristallins. La micelle, dite 'lamellaire', est formée d'un ensemble de feuillets de molécules d'amphiphile, séparés les uns des autres par l'eau; les chaînes paraffiniques sont parallèles entre

elles, et les groupements polaires sont en contact avec l'eau.

Pour Hartley au contraire (1936), l'organisation des chaînes paraffiniques dans la micelle est proche de celle qui existe dans une paraffine liquide. La micelle adopte dans ces conditions une forme sphérique.

Dans l'étude des phases concentrées des amphiphiles (médiane et lisse), la plupart des chercheurs se sont inspirés du point de vue de Hess et McBain, sur l'organisation des molécules dans les micelles; à la base des structures qu'ils proposent, se trouve l'idée que les chaînes des amphiphiles sont 'cristallines'.

Stauff (1939) a été le premier à étudier au moyen des rayons X, des solutions de savon, en fonction de la concentration et à plusieurs températures. En tenant compte de la variation de l'espacement de Bragg relatif à une seule raie de diffraction, mesuré à quatre ou cinq concentrations différentes (par exemple pour le laurate de sodium, 13, 22, 35 et 70%), il conclut que la phase médiane et la phase lisse sont formées de micelles lamellaires élémentaires, d'épaisseur constante, séparées par des couches d'eau dont l'épaisseur varie avec la concentration. Sans oublier qu'il s'agit de la première étude systématique sur ce sujet, il faut néanmoins remarquer que ces conclusions, basées sur l'interprétation partielle de données expérimentales incomplètes et peu précises, sont incorrectes. Stauff n'a pas remarqué que les structures des phases médiane et lisse sont différentes et que plusieurs autres phases se placent entr'elles; ce travail ne présente donc qu'un intérêt historique.

Dervichian & Lachampt (1945) ont proposé un modèle semblable à celui de Stauff.

Doscher & Vold (1948) par une étude détaillée du système binaire stéarate de sodium-eau, arrivent aussi à des conclusions similaires. Pour ces auteurs, la phase lisse est formée d'un ensemble de feuillets de savon, liés entre eux par des molécules d'eau. Les molécules de savon, rigides, sont inclinées d'un certain angle par rapport aux plans de base des feuillets. La structure du savon lisse se déduirait de celle des savons anhydres, l'eau se dissolvant dans le savon pour former partie de l'édifice cristallin. La phase médiane, selon Doscher & Vold, n'est qu'une phase micellaire, du type lamellaire, dont l'organisation est plus étendue. On verra plus loin que nos résultats expérimentaux sont en contradiction avec ce modèle.

Il reste à mentionner une étude importante de Marsden & McBain (1948), qui ont examiné au moyen des rayons X, les systèmes acide dodécylsulfonique-eau, et laurate de triéthanolamine-eau; ces systèmes sont analogues aux systèmes savon-eau, mais présentent l'avantage de donner des phases liquide cristallines à la température ordinaire. Marsden & McBain proposent une même structure pour les phases médiane des deux systèmes: elles seraient formées par de longues fibres, arrangées suivant un réseau hexagonal, avec de l'eau ou une atmosphère ionique entre les fibres. Les phases lisses des deux systèmes seraient

légèrement différentes; celle du système acide dodécylsulfonique-eau serait formée par un ensemble de feuillets dont l'équidistance ne changerait pas lorsque la concentration varie. McBain appelle cette phase 'lamellar non expanding'; celle du système laurate de triéthanolamine-eau serait formée d'un ensemble de feuillets dont l'équidistance varie comme l'inverse de la concentration. La phase serait alors du type 'lamellar expanding' (voir McBain & Marsden, 1948).

Certains de ces modèles de structure sont, selon les auteurs mêmes, assez difficiles à expliquer. En effet, si l'on admet avec McBain, que les chaînes paraffiniques sont peu flexibles, il est malaisé de concevoir une structure fibreuse dans laquelle les chaînes paraffiniques offrent à l'eau leurs extrémités polaires. De plus, dans la structure du type 'lamellar non expanding', si la distance entre feuillets ne change pas lorsque la concentration varie, il faut, soit que l'eau aille dans une autre phase non identifiée, soit qu'elle pénètre à l'intérieur de la palissade de molécules paraffiniques.

Toutes ces difficultés viennent du fait que les auteurs considèrent que l'organisation des molécules dans les différentes particules colloïdales, est analogue à celle que l'on rencontre dans un cristal. Par contre, en admettant comme Hartley que la structure des chaînes paraffiniques est quasi-liquide, on explique et interprète beaucoup plus facilement tous les résultats expérimentaux. Notre travail confirmera pleinement les idées de Hartley.

L'observation au microscope polarisant a également joué un rôle important dans l'élaboration et la confirmation des modèles de structure que nous avons cités. En effet, c'est sur des mélanges savon-eau que Lehmann (1880) a réalisé les premières observations de textures liquide-cristallines; ces mêmes substances ont été étudiées également par Friedel (1922) dans son étude des propriétés optiques des stases mésomorphes.

De nombreux chercheurs, notamment McBain *et al.*, (1926), et Lawrence (1938), ont retrouvé dans la phase lisse certaines textures décrites par Friedel, caractéristiques d'une stase smectique; ceci a étayé l'hypothèse de la structure 'lamellaire'. On a tenté, d'autre part, d'interpréter les textures de la phase médiane comme celles d'un smectique à cause de l'analogie de structure que l'on supposait exister entre lisse et médian; toutefois, jusqu'à un travail récent de Roosevelt (1954), il n'y a pas eu d'étude comparative détaillée de ces deux phases. Roosevelt ayant trouvé des différences systématiques entre les deux phases, et ayant mis en évidence des textures caractéristiques du médian, a été amené à supposer que les structures sont différentes: en effet, les propriétés optiques de la phase médiane ne sont pas compatibles avec une structure smectique.

### Partie expérimentale

#### *Diffraction des rayons X*

L'étude par diffraction des rayons X des systèmes

amphiphile-eau pose un certain nombre de problèmes expérimentaux.

Puisque la plupart des raies de diffraction correspondent à des espacements assez grands (60 à 20 Å), et ont une intensité faible, il faut opérer avec une chambre permettant de descendre à des angles de diffraction petits ( $2\theta \simeq 1^\circ$ ), sans trop sacrifier l'intensité des raies. En outre, il est fréquent que plusieurs raies fines se trouvent concentrées dans la région centrale du diagramme: pour les séparer il est nécessaire que l'élargissement dû à la collimation soit négligeable. Par ailleurs nous avons été amenés à étudier des échantillons contenant de l'eau à des températures qui atteignent parfois 100 °C., et cela dans le vide: les cuves porte-échantillons doivent être parfaitement étanches.

Nous avons résolu ces problèmes de manière satisfaisante en utilisant une chambre à focalisation, du type Guinier, opérant sous vide, munie d'un monochromateur à lame de quartz courbée; le foyer du tube à rayons X est assez fin pour qu'il soit facile d'isoler la raie  $K\alpha_1$  du cuivre par les réglages mécaniques du monochromateur. Nous nous sommes servis également d'un diffractomètre Philips à compteur de Geiger, auquel nous avons adapté un monochromateur à lame de quartz courbée, les échantillons étant examinés par transmission.

Les échantillons sont placés dans des cuves métalliques, entre deux feuilles de mica transparentes aux rayons X. Les cuves sont portées par des fours électriques, où la température est maintenue constante à  $\pm 2$  °C. par un dispositif automatique.

Nous ne décrirons pas ici les détails de ces montages; cela a été fait ailleurs (Mustacchi, 1958).

Dans ce qui suit, toutes les concentrations sont mesurées par le poids d'amphiphile dans un gramme de mélange.

#### *Microscope polarisant*

Nous nous sommes servis d'un microscope polarisant Leitz équipé d'une platine chauffante. Les échantillons ont été examinés entre lame et lamelle, à température ordinaire; à chaud, nous nous sommes servis de cuves semblables à celles utilisées dans les expériences de rayons X, les fenêtres étant alors formées de feuilles de mica phlogopite, qui sont uniaxes.

### Considerations générales communes à toutes les phases

#### *Aspect des diagrammes de diffraction*

Considérons le diagramme de phases d'un système binaire savon-eau: par exemple celui du système palmitate de potassium-eau, représenté dans la Fig. 1. Examinons au moyen des rayons X, à une température fixée supérieure à la courbe  $T_c$ , différents mélanges de savon et d'eau de concentrations croissantes en savon.

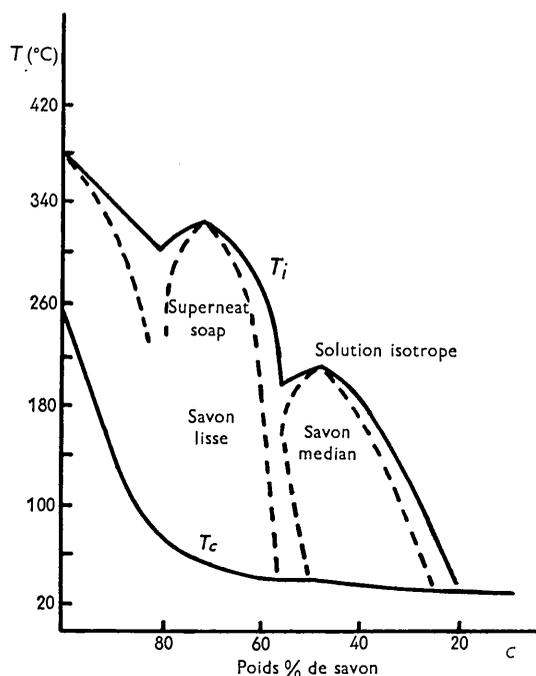


Fig. 1. Diagramme de phase du système eau-palmitate de potassium.

Jusqu'à une concentration de l'ordre de 30%, c'est-à-dire tant qu'on se maintient dans la solution isotrope, les diagrammes de diffraction sont exclusivement formés de bandes floues. Si la concentration en savon augmente, lorsqu'on dépasse la courbe  $T_i$ , on pénètre dans la région des phases anisotropes; les diagrammes de diffraction présentent certaines différences suivant que l'on se trouve dans la zone de la phase médiane, de la phase lisse, ou encore dans celle comprise entre les phases médiane et lisse. Cependant, quelle que soit cette zone, les diagrammes sont constitués par une série de raies fines et nettes, situées aux petits angles: il y a lieu de souligner que ces raies sont aussi fines que la trace du faisceau direct. On distingue en général de 2 à 7 raies, dans une région du diagramme qui correspond à des angles de diffraction inférieurs à  $10^\circ$ . En plus de ces raies, on observe une bande de faible intensité qui se situe dans tous les cas aux environs de  $s = 1/4,5 \text{ \AA}^{-1}$  ( $s = 2 \sin \theta / \lambda$ ,  $\theta$ : angle de Bragg et  $\lambda$ : longueur d'onde), et une bande caractéristique de l'eau située aux environs de  $s = 1/3,2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Pour une région définie du diagramme de phases, c'est-à-dire à l'intérieur des frontières d'existence d'une phase, les diagrammes de diffraction présentent les mêmes caractères et évoluent de manière continue avec la concentration.

#### Structure chaotique des chaînes paraffiniques

C'est l'effet de la température sur les diagrammes de diffraction qui nous a permis de mettre en évidence la structure des chaînes paraffiniques.

Pour tout mélange d'amphiphile et d'eau dont la concentration et la température correspondent au domaine liquide-cristallin, un changement de température est accompagné par le déplacement des raies de diffraction qu'on observe aux petits angles: toutefois, si le système reste à l'intérieur d'une phase, les rapports entre les espacements des différentes raies restent constants. Plus exactement on constate que *les espacements de Bragg des différentes raies décroissent lorsque la température augmente*.

Ce phénomène est tout à fait général: nous l'avons mis en évidence dans tous les amphiphiles étudiés et dans toutes les phases du domaine liquide cristallin. Le coefficient de dilatation linéaire ( $d$  est l'espacement de Bragg d'une raie quelconque)

$$\alpha = \Delta d / (d \Delta T) \quad (1)$$

est constant dans le domaine de température étudié, pour un amphiphile et une concentration donnés; sa valeur est comprise dans tous les cas entre  $-8 \times 10^{-4}$  et  $-2,5 \times 10^{-3}$  (voir Mustacchi, 1958).

Déjà le signe du coefficient est surprenant; sa valeur absolue, en outre, est anormalement élevée pour un corps à l'état solide (elle correspond plutôt à un gaz).

Or on trouve dans certains polymères un phénomène à bien des égards analogue à celui qu'on vient de décrire. Par exemple (voir Treloar, 1949), si on suspend une éprouvette de caoutchouc et si on l'étire par l'application d'un poids, on constate que sa longueur diminue lorsque la température augmente: le coefficient de dilatation linéaire  $\Delta l / l \Delta T$  est voisin de celui trouvé dans les savons, en signe et valeur absolue. On explique ce phénomène par la configuration chaotique des macromolécules en chaîne. A tout instant, la longueur de l'éprouvette est déterminée par l'équilibre entre la force extérieure qui tend à orienter les macromolécules, et l'agitation thermique qui tend à les désorienter; une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens du désordre, ce qui se traduit par une contraction macroscopique de l'éprouvette. Cette contraction n'est évidemment pas accompagnée d'une contraction volumétrique: au contraire, le coefficient de dilatation volumétrique d'une telle éprouvette est positif.

Le modèle d'une chaîne statistique, partiellement étirée par l'application de deux forces égales et de signe contraire à ses extrémités, permet de rendre compte de ce phénomène. En effet le calcul montre (voir par exemple Treloar, 1949), que pour une élévation de la température de  $\Delta T$  degrés la distance entre extrémités de la chaîne passe de  $l$  à  $l[1 - \Delta T/T]$ : on a donc

$$\alpha = \Delta l / (l \Delta T) = -1/T. \quad (2)$$

Pour  $T \simeq 350$ ,  $\alpha \simeq -2,9 \times 10^{-3}$ .

L'analogie entre ce phénomène et celui décrit pour les amphiphiles, ainsi que l'accord entre la valeur théorique de  $\alpha$  (2) et celle qu'on observe expérimentalement, est frappante: cela nous a suggéré un modèle

de structure qui s'inspire de l'exemple des chaînes statistiques.

Nous admettrons, comme on le fait d'habitude, que dans les mélanges binaires la partie paraffinique de l'amphiphile et l'eau occupent deux régions distinctes, de dimensions grandes par rapport aux dimensions atomiques, la surface de séparation étant tapissée par les groupements hydrophiles des molécules d'amphiphile. Nous supposons en outre que les chaînes hydrocarbonées adoptent une configuration chaotique, analogue à celle du caoutchouc: toutefois, puisque une des extrémités de chaque chaîne est constamment accrochée à l'interface, il est évident que la direction d'allongement de la chaîne est en moyenne perpendiculaire à la surface de séparation. On peut alors localiser dans l'interface une force qui tend à étirer chaque chaîne. En effet, les groupements hydrophiles sont assez éloignés les uns des autres pour qu'une force d'attraction s'exerce entr'eux\*. Or le rapprochement des groupements polaires ne peut se produire que par une diminution du rapport entre la surface extérieure et le volume des régions paraffiniques, car chaque groupement hydrophile est accompagné d'un volume constant d'hydrocarbure. Puisque la forme des régions paraffiniques est caractéristique de chaque phase, le rapport surface-volume peut diminuer seulement si la plus petite dimension de ces régions (diamètre du cylindre dans la phase médiane, épaisseur de la double couche d'amphiphile dans la phase lisse, voir Luzzati *et al.*, 1958) augmente, ce qui tend à étirer les chaînes hydrocarbonées.

A cette force s'oppose l'agitation thermique qui tend à désorienter les chaînes. Le traitement thermodynamique de ce modèle est donc analogue à celui d'une éprouvette de caoutchouc, du moins en première approximation, et conduit au coefficient (2) ci-dessus.

Que la structure des chaînes paraffiniques soit désordonnée dans les différentes phases liquide-cristallines se trouve en outre confirmé par une observation expérimentale: la bande floue que l'on observe dans la région du diagramme de diffraction correspondant à 4,5 Å environ, est identique à celle que donne un hydrocarbure liquide, dont la chaîne a une longueur comparable à celle de l'amphiphile. C'est ce que met en évidence la Fig. 2.

Dans les modèles de structure que nous proposons dans la suite nous admettons que la structure des chaînes paraffiniques est chaotique. Nous la décrirons souvent comme 'liquide', en entendant, par là, que l'organisation des molécules est plus proche de la

\* Si les groupements polaires s'écartent, les régions paraffiniques viennent en contact avec l'eau, ce à quoi s'oppose le peu d'affinité réciproque de ces deux régions: d'où la force d'attraction entre groupements polaires. Si la distance entre groupements polaires était très courte, il se manifesterait, au contraire, des forces de répulsion électrique. Les distances sont toutefois assez grandes dans ces phases liquide-cristallines pour que l'attraction prédomine.

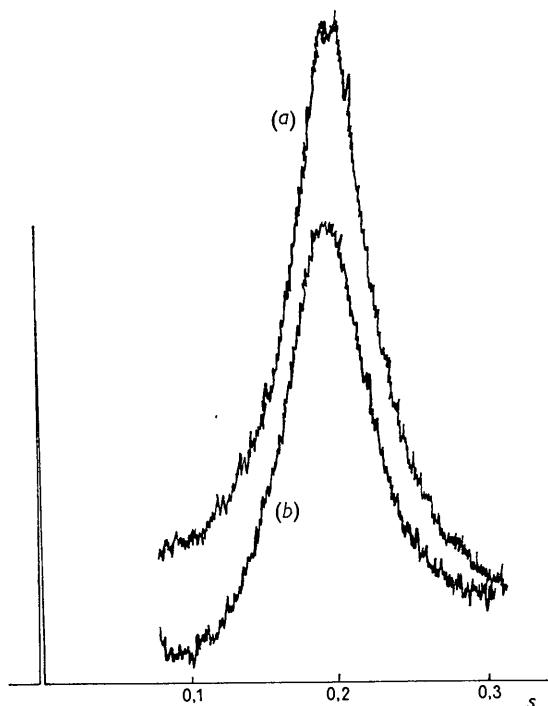


Fig. 2. Trace au microdensitomètre de la bande floue caractéristique de l'état liquide des chaînes paraffiniques. (a) Tétradécane à 100 °C. (b) Myristate de sodium:  $c=0,68$ ,  $t=100$  °C.

configuration désordonnée qu'on trouve dans une paraffine liquide, que de l'agencement régulier caractéristique des structures cristallines. Par ailleurs, le passage rapide d'une phase à l'autre, par changement de la température, indique qu'il s'agit bien d'une structure liquide, à l'équilibre, douée d'une assez grande mobilité, plutôt que d'un verre, figé en une configuration qui n'est pas celle à l'équilibre.

### Structure et texture des phases liquide-cristallines

Dans chaque système amphiphile-eau, il est possible de reconnaître plusieurs types de diagrammes de diffraction des rayons X, qu'il est facile d'attribuer à chacune des phases; par ailleurs on trouve les mêmes types de diagramme dans des systèmes différents.

Dans tous les systèmes étudiés nous avons reconnu seulement un petit nombre de diagrammes de diffraction: chaque diagramme est caractéristique d'un des types de structures que nous décrirons ici. Dans une note ultérieure nous analyserons les diagrammes des phases de plusieurs amphiphiles, en nous référant aux structures décrites ci-dessous.

Nous décrivons également ici les textures observées au moyen du microscope polarisant, qui sont elles aussi communes à tous les amphiphiles.

#### Phase médiane

Les diagrammes de diffraction caractéristiques de

cette phase contiennent une série de raies fines dont les espacements de Bragg sont dans les rapports:

$$1 : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{7}.$$

En dehors de ces raies on ne distingue que les deux bandes floues caractéristiques des chaînes paraffiniques liquides et de l'eau.

Ces diagrammes de diffraction correspondent à un assemblage hexagonal de cylindres indéfinis, l'axe de chaque cylindre étant un axe de symétrie sénnaire.

En tenant compte de ces conditions géométriques et de la structure liquide des chaînes paraffiniques, nous avons proposé pour cette phase un modèle de structure (Fig. 3) constitué par un ensemble de cylindres indéfinis d'amphiphiles, disposés aux nœuds d'un réseau hexagonal bidimensionnel et séparés les uns des autres par de l'eau. Chaque cylindre est rempli uniformément par les chaînes paraffiniques; les extrémités hydrophiles se trouvent à la surface des cylindres, en contact avec l'eau.

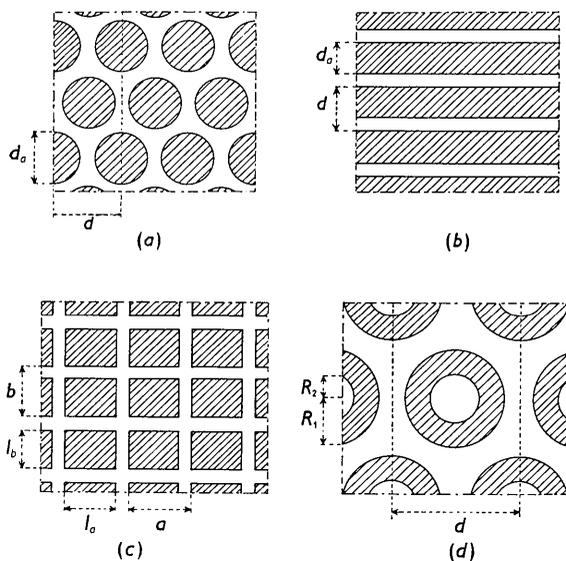


Fig. 3. Représentation schématique des structures. (a) Phase médiane. (b) Phase lisse. (c) Phase rectangulaire. (d) Phase hexagonale complexe. La région hachurée représente les zones occupées par l'amphiphile.

On détermine la dimension  $d$  (Fig. 3) de la maille hexagonale en mesurant les espacements des raies de diffraction. La concentration  $c$  et le volume spécifique partiel de l'amphiphile  $\bar{v}_a$  sont connus; on peut alors calculer le diamètre  $d_a$  des cylindres, (Fig. 3) et la surface  $S$  disponible en moyenne à chaque groupement hydrophile, à l'interface eau-amphiphile.

$$d_a = d \left[ \frac{2\sqrt{3}}{\pi} \frac{1}{1 + \bar{v}_e/\bar{v}_a \cdot (1-c)/c} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$$S = \frac{4M_a\bar{v}_a}{d_a N} 10^{24}. \quad (4)$$

Dans ces équations,  $M_a$  est la masse moléculaire de l'amphiphile,  $N$  le nombre d'Avogadro,  $\bar{v}_e$  le volume spécifique de l'eau.

#### Phase lisse

Une séries de raies fines dont les espacements de Bragg sont dans les rapports:

$$1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4}$$

est caractéristique du diagramme de diffraction de cette phase. En dehors de ces raies on distingue les deux bandes floues des paraffines 'liquides' et de l'eau.

Ce diagramme de diffraction correspond à un empilement de feuillets plans indéfinis, parallèles et équidistants.

Comme pour la phase médiane nous séparons dans cette structure les régions occupées par l'eau et l'amphiphile: nous proposons le modèle de structure représenté schématiquement dans la Fig. 3.

Par un calcul analogue à celui de la phase médiane on peut déterminer l'épaisseur des feuillets d'amphiphile et d'eau, et la surface disponible en moyenne pour chaque groupement hydrophile (Fig. 3):

$$d_a = \frac{d}{[1 + \bar{v}_e/\bar{v}_a \cdot (1-c)/c]} \quad (5)$$

$$d_e = d - d_a \quad (6)$$

$$S = \frac{2M_a\bar{v}_a}{d_a N} 10^{24}. \quad (7)$$

#### Phases intermédiaires

Certains auteurs (Vold, 1939), ont considéré la région du diagramme intermédiaire entre les domaines des phases lisse et médiane comme une zone de démixtion où le système serait formé d'un mélange de ces deux phases. En général, cette hypothèse est en contradiction avec les diagrammes de diffraction. En effet, ceux-ci sont complexes et ne peuvent pas s'interpréter comme la superposition des diagrammes des phases lisse et médiane; ils contiennent plusieurs raies nouvelles qu'on ne peut identifier sans admettre l'existence de phases intermédiaires. Toutefois, comme dans le cas des phases lisse et médiane, les diagrammes contiennent dans leur partie centrale un ensemble de raies fines et une bande floue aux environs de  $s = 1/4,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette bande et le déplacement des raies en fonction de la température, indiquent une fois de plus que la structure des chaînes paraffiniques est 'liquide'.

L'étude expérimentale de la région intermédiaire est souvent délicate car le domaine d'existence (en concentration) de chaque phase est étroit et les équilibres sont lents à s'établir. Il a donc été rare de réussir à préparer des échantillons contenant une seule phase; le plus souvent nous avons obtenu deux phases co-existantes (il n'a pas été rare de trouver même trois phases dans un seul échantillon, à cause vraisemblable-

ment de défauts d'homogénéité). C'est en examinant un grand nombre d'échantillons de compositions voisines, et en comparant l'intensité des différentes raies, que nous avons pu identifier les diagrammes de diffraction de chaque phase.

Avec les amphiphiles étudiés, et dans les conditions de nos expériences, nous avons pu distinguer quatre phases dans la région intermédiaire. La position des frontières de chaque phase n'a pas pu être déterminée avec une grande précision: les défauts d'homogénéité en sont la principale cause. Ces quatre phases sont les seules que nous ayons rencontrées dans les conditions de nos expériences: il n'est pas du tout exclu que d'autres phases existent, surtout à des températures plus élevées.

#### Phase médiane déformée

Cette phase existe dans certains systèmes, entre les phases médiane et hexagonale complexe. Elle est caractérisée par deux raies placées de part et d'autre de la première raie de la phase médiane. Son domaine d'existence semble être très étroit, car nous l'avons toujours rencontrée accompagnée des phases qui l'encadrent.

Il se peut que la structure de cette phase se déduise de celle du médian par une déformation du réseau, qui d'hexagonal deviendrait orthorhombique; cela s'accompagnerait probablement d'une déformation des cylindres, dont la section deviendrait elliptique. Toutefois, les données expérimentales sont insuffisantes pour que cette structure soit confirmée sans ambiguïté.

#### Phase rectangulaire

Le diagramme de diffraction caractéristique de cette phase est formé par deux raies et leurs ordres supérieurs, en plus des bandes floues de l'eau et des paraffines liquides. Nous avons reconnu jusqu'à 6 raies dont les espacements de Bragg sont:

$$a, b, 2a, 2b, 3a, 3b.$$

Le rapport entre  $a$  et  $b$  dépend de la nature de l'amphiphile (cf. Tableau 1) ce qui indique que le réseau dépend au moins de deux paramètres indépendants.

Tableau 1. Phase rectangulaire

Rapport des espacements des deux premières raies

Amphiphile	$t$ (°C.)	$c$	$a/b$
Oléate de potassium	20	0,64	1,28
Oléate de sodium	65	0,56	1,19
Laurate de potassium	20	0,61	1,43
Palmitate de potassium	70	0,60	1,26

En outre, dans chaque système l'intensité relative des deux familles de raies est indépendante de la concentration, ce qui prouve qu'il s'agit bien d'une phase et non d'une démixture de deux phases lamellaires.

Un tel diagramme de diffraction est celui qu'on obtient lorsque la matière diffractante est concentrée

en deux séries de plans parallèles et équidistants, faisant entr'eux un angle quelconque. Le modèle de structure représenté dans la Fig. 3 satisfait à ces conditions: nous avons arbitrairement fait se couper les plans à angle droit. Dans ce modèle, les amphiphiles remplissent des parallélépipèdes de section rectangulaire, et de longueur indéfinie.

On peut calculer, à partir de  $a$ ,  $b$ , et de la concentration  $c$ , le volume occupé dans la maille élémentaire par l'amphiphile, et la surface  $S$  disponible en moyenne à un groupement hydrophile. Nous avons admis que la section rectangulaire des parallélépipèdes est homothétique de la maille élémentaire; dans ce cas, nous pouvons calculer les longueurs  $l_a$  et  $l_b$  de ses côtés (Fig. 3).

$$S = 2 \frac{l_a + l_b}{l_a \cdot l_b} \cdot \frac{M_a \bar{v}_a}{N} \cdot 10^{24}. \quad (8)$$

$$l_a = a \left[ \frac{1}{1 + \bar{v}_e / \bar{v}_a \cdot (1 - c)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (9)$$

$$l_b = l_a \times b/a. \quad (10)$$

#### Phase hexagonale complexe

Nous avons pu identifier jusqu'à 6 raies de diffraction caractéristiques de cette phase. Les rapports des espacements de Bragg sont:

$$1 : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{7} : 1/\sqrt{9} : 1/\sqrt{12}.$$

Comme dans le cas de la phase médiane, ces diagrammes sont ceux d'un réseau hexagonal à deux dimensions. Toutefois le paramètre de la maille est bien plus grand que celui de la phase médiane, (à peu près le double, cf. Tableau 2), ce qui indique que la structure est plus complexe que celles décrites précédemment.

Tableau 2. Comparaison entre les paramètres des mailles des phases médiane et hexagonale complexe

Amphiphile	$t$ (°C.)	Phase médiane		Phase hex. complexe	
		$c$	$d$ (Å)	$c$	$d$ (Å)
Palmitate de potassium	100	0,51	50	0,57	105
Stéarate de potassium	100	0,44	60	0,62	114
Myristate de potassium	100	0,49	46	0,56	93
Palmitate de sodium	100	0,48	52	0,53	108
Stéarate de sodium	100	0,42	63	0,52	124
Oléate de potassium	20	0,56	52	0,68	109
Oléate de sodium	65	0,52	54	0,60	107
Laurylsulfate de sodium	70	0,60	43	0,68	92

Connaissant la concentration et le paramètre  $d$ , on peut calculer la fraction du volume de la maille élémentaire qui est occupée par l'amphiphile. Nous avons envisagé plusieurs modèles de structure compatibles avec ces données: c'est l'accord entre les intensités calculées et observées qui a guidé notre choix.\*

\* Nous donnerons cette vérification cristallographique dans la note suivante de cette série.

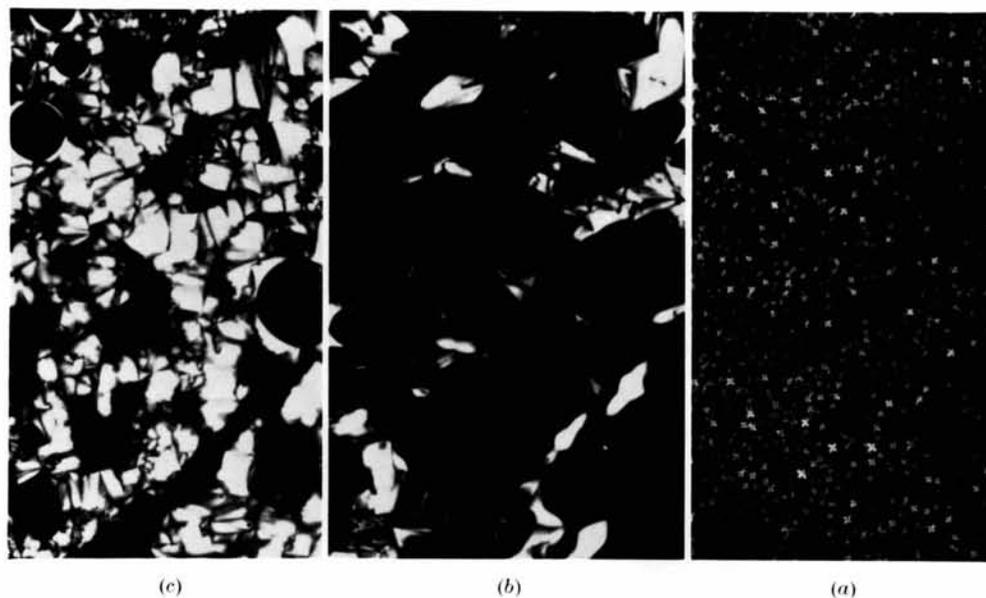


Fig. 4. Textures de la phase lisse (Arkopal 9,  $c = 0,65$ ,  $t = 22^\circ$  ( $\times 80$ )).  
 (a) Unités. (b) Bâtonnets. (c) Mosaïque.

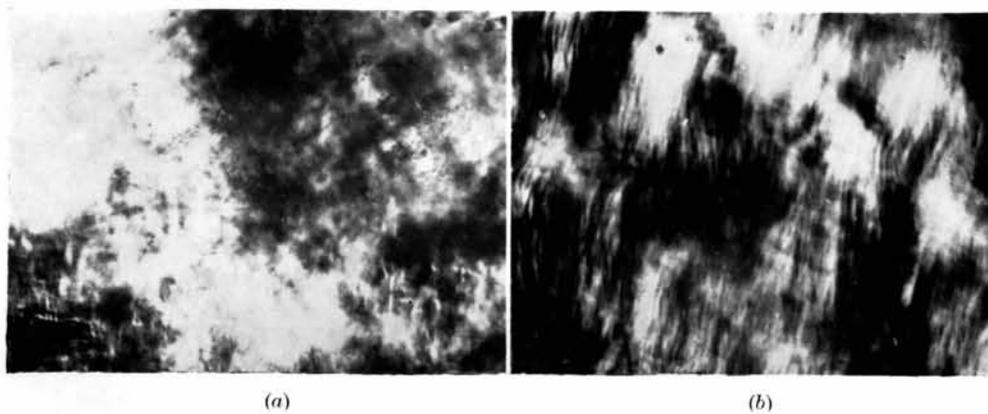
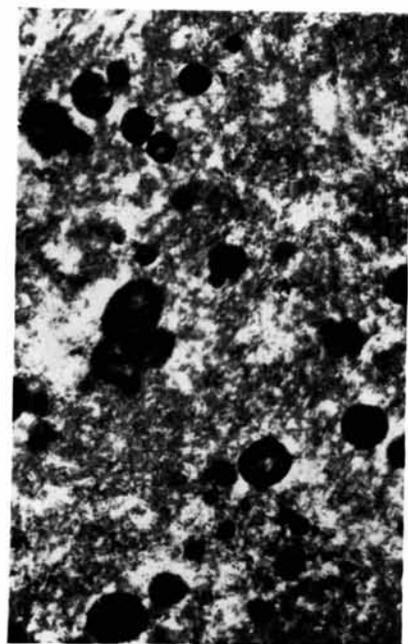
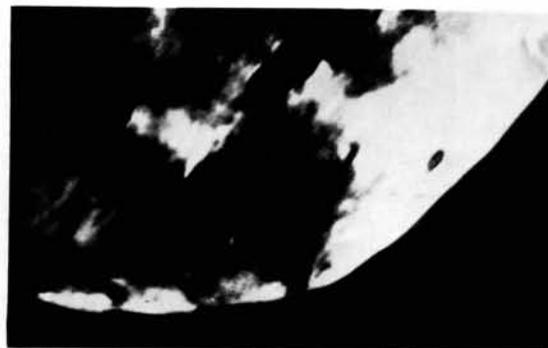


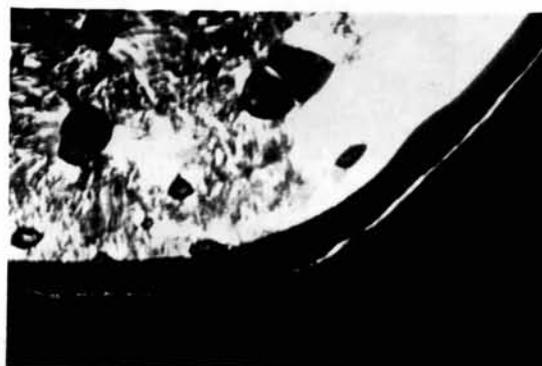
Fig. 5. Textures de la phase médiane.  
 (a) Oléate de potassium,  $c = 0,31$ ,  $t = 22^\circ$  ( $\times 80$ ). (b) Oléate de sodium,  $c = 0,35$ ,  $t = 22^\circ$  ( $\times 80$ ).



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. Textures des phases intermédiaires.

(a) Phase hexagonale complexe (laurylsulfate de sodium,  $c = 0,65$ ,  $t = 70^\circ$ ) ( $\times 80$ ).

(b)–(c)–(d) Progression d'une zone cubique par évaporation d'une phase médiane (bromure de cetyltriméthylammonium à  $70^\circ$ , entre lame et lamelle); bord de la préparation. (b) Phase médiane homogène. (c) Il apparaît une zone isotrope (phase cubique) comprise entre deux zones biréfringentes (resp. phases médiane et lisse). (d) Comme (c), mais la phase isotrope devient prédominante.

Le modèle le plus satisfaisant est représenté dans la Fig. 3: il est formé d'un ensemble de cylindres d'amphiphile, creux, l'eau remplissant la cavité intérieure et le volume extérieur.

#### Phase cubique

Nous avons observé jusqu'à quatre raies caractéristiques de cette phase; les rapports des espacements de Bragg sont:

$$1 : \sqrt{3}/4 : \sqrt{3}/8 : \sqrt{3}/11.$$

Les positions de ces raies sont celles d'un réseau cubique à faces centrées (111, 200, 220, 311).

La symétrie cubique est confirmée par des observations au microscope polarisant. En effet, seule parmi toutes les phases du domaine liquide-cristallin, la phase cubique est optiquement isotrope (voir plus loin).

Puisqu'un réseau cubique à faces centrées correspond à un des modes d'empilement compact de sphères identiques, il semble raisonnable d'admettre que dans cette phase les chaînes paraffiniques s'organisent en sphères, entourées par l'eau. En connaissant la composition du système et le paramètre de la maille on peut calculer le rayon  $R$  des sphères:

$$R = a \left[ \frac{3}{16\pi[1 + \bar{v}_e/\bar{v}_a \cdot (1-c)]} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (11)$$

#### Observations au microscope polarisant

Quelques observations parallèles de diffraction des rayons X et des textures microscopiques nous ont permis de mettre en rapport l'aspect des échantillons au microscope polarisant avec les structures décrites ci-dessus. Grâce à l'expérience ainsi acquise, il est devenu possible de reconnaître certaines phases au microscope. L'étude de chaque nouveau système a débuté ensuite par des observations systématiques au microscope polarisant, suivies de quelques expériences de diffraction de rayons X, effectuées seulement avec des échantillons particulièrement intéressants.

Résumons les principales observations relatives à chaque phase.

*Phase lisse.* — Les textures observées sont toutes typiques des stases smectiques (Fig. 4) (Friedel, 1922). Dans tous les cas, on observe des textures à coniques focales; on rencontre souvent des unités positives ou négatives, des textures en mosaïque, des stries huileuses (Roosevear, 1954). Dans certains systèmes, les îlots de lisse apparaissent au sein de la solution isotrope sous forme de 'bâtonnets'. Enfin les phases lisses présentent de larges plages uniaxes lorsqu'on les oriente par glissement entre lame et lamelle.

*Phase médiane.* — Bien que fortement biréfringente,

la phase médiane se présente en général sous un aspect diffus, sans texture géométrique particulière. On observe des formations nébuleuses, souvent combinées à de fines stries (Fig. 5): c'est sous cette forme que la phase médiane précipite au sein de la solution isotrope. Cependant nous avons parfois observé des textures géométriques, du type 'angulaire' et 'en éventail', (Roosevear, 1954), dans des échantillons qui montraient par ailleurs par diffraction des rayons X une texture en gros microcristaux.

*Phases intermédiaires.* — Les textures des phases hexagonale complexe, rectangulaire et médian déformé, sont très différentes de celles du lisse et se rapprochent en général des textures non géométriques du médian (Fig. 6). Nous n'avons pas trouvé de critère permettant de les différencier du médian, ou, a fortiori, de les distinguer les unes des autres.

La phase cubique, comme nous l'avons déjà indiqué, est la seule phase qui soit optiquement isotrope. Elle apparaît sous forme de plages noires, entre nicols croisés, occupant parfois toute la préparation. La Fig. 6 montre son apparition, au cours de l'évaporation à 70° d'une goutte de phase médiane de bromure de cétyltriméthyl ammonium.

#### Bibliographie

- DERVICHIAN, D., LACHAMPT, F. (1945). *Bull. Soc. Chim., Paris*, **12**, 189.
- DOSCHER, T. & VOLD, R. (1948). *J. Phys. Coll. Chem.* **52**, 97.
- FRIEDEL, G. (1922). *Ann. de Phys., Paris*, **18**, 300.
- HARTLEY, G. S. (1936). *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts*. Paris: Hermann.
- HESS, K., PHILIPPOFF, W. & KIESSIG, H. (1939). *Kolloidzshr.* **88**, 40.
- LAWRENCE, A. S. C. (1938). *J. Roy. Micr. Soc.* **58**, 40.
- LEHMANN, O. (1880). *Z. Phys. Chem.* **4**, 462.
- LUZZATI, V., MUSTACCHI, H. & SKOULIOS, A. (1957). *Nature, Lond.* **180**, 600.
- LUZZATI, V., MUSTACCHI, H. & SKOULIOS, A. (1958). *Disc. Faraday Soc.* **25**, 43.
- McBAIN, J. W. & ELFORD, W. J. (1926). *J. Chem. Soc.* **1**, 421.
- McBAIN, J. W. & LEE, W. W. (1943). *Oil & Soap*. **20**, 17.
- McBAIN, J. W. & MARSDEN, S. S. JR. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 270.
- McBAIN, J. W. (1950). *Colloid Science*. Boston: Heath.
- MARSDEN, S. S. JR. & McBAIN, J. W. (1948). *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1973.
- MUSTACCHI, H. (1958). Thèse. Université de Strasbourg.
- ROOSEVEAR, F. B. (1954). *J. Amer. Oil. Chem. Soc.* **12**, 628.
- STAUFF, J. (1939). *Kolloidzshr.* **89**, 224.
- TRELOAR, L. R. G. (1949). *The physics of rubber elasticity*. Oxford: University Press.
- VOLD, R. D. & VOLD, M. J. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 37.