

La Structure des Colloïdes d'Association. II. Description des Phases Liquide-Cristallines de Plusieurs Systèmes Amphiphile-Eau: Amphiphiles Anioniques, Cationiques, Non-Ioniques

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

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

(Reçu le 10 juillet 1959)

The structures of the liquide-crystalline phases of several amphiphile-water systems are described: the symmetry of the lattices, the size of the unit cells and the dimensions of the structural elements are determined. The results obtained with different amphiphiles are compared, and the role of the chemical structure of the amphiphiles is discussed.

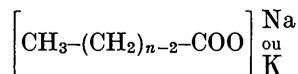
Dans le premier mémoire de cette série (Luzzati *et al.*, 1960), que nous désignerons ici par I, nous avons décrit les structures des phases liquide-cristallines qu'on rencontre dans les systèmes amphiphile-eau: de ces structures nous avons pris en considération seulement les aspects communs aux différents amphiphiles, sans nous référer à aucun cas particulier.

Dans cette note, au contraire, nous traiterons des caractéristiques propres à chaque système: nous analyserons les diagrammes de phase, les interpréterons à l'aide des structures décrites dans I, et nous calculerons les paramètres des différentes structures. La comparaison des résultats relatifs à chaque système nous permettra de dégager certaines conclusions générales.

Parmi le grand nombre d'amphiphiles existants, nous avons choisi quelques exemples représentatifs des principales familles, distincts à la fois par la nature du groupement polaire (composés anioniques, cationiques, non ioniques), et par la structure et le nombre des chaînes hydrocarbonées.

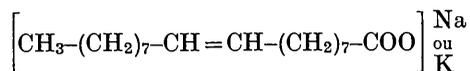
(1) Composés anioniques

(a) Savons saturés de sodium et potassium (abréviation $C_{12}Na$, etc.)



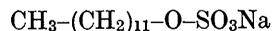
$n = 12$: laurate
 $n = 14$: myristate
 $n = 16$: palmitate
 $n = 18$: stéarate

(b) Oléates de sodium et potassium (abréviation $ONa-OK$)



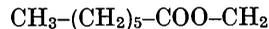
qui diffèrent des stéarates par la présence d'une double liaison au milieu de la chaîne paraffinique.

(c) Laurylsulfate de sodium (abréviation SLS)



la chaîne paraffinique est celle des laurates, mais le groupement hydrophile est plus encombrant que celui des composés précédents.

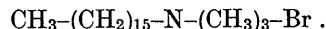
(d) Sel de sodium du diester hexylique de l'acide sulfosuccinique (nom commercial: Aérosol MA).



Dans ce composé, deux chaînes paraffiniques sont liées à chaque groupement hydrophile.

(2) Composé cationique

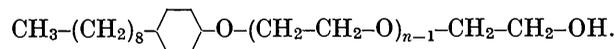
(e) Bromure de cetyl-triméthyl-ammonium (abréviation CTAB)



Le groupement hydrophile est un ammonium quaternaire; la chaîne paraffinique est celle des palmitates.

(3) Composés non ioniques

(f) Produits de condensation du paranonylphénol avec des polyoxyéthylèneglycols de faible masse (nom commercial allemand: Arkopal_n).



Dans cette famille la chaîne de polyoxyéthylèneglycol constitue le groupement hydrophile: nous avons étudié plusieurs composés de longueurs de chaîne de polyoxyéthylèneglycol différentes. En fait il s'agit dans chaque cas de fractions industrielles, dans lesquelles on connaît seulement la valeur moyenne du degré de polymérisation du polyoxyéthylèneglycol.

Tableau 1. *Volume spécifique partiel des amphiphiles*

	OK	ONa	SLS	Aérosol MA	CTAB	Arkopal 9	Arkopal 13	
t (°C.)	20	60	70	20	70	20	20	
\bar{v}_a (cm. ³ g. ⁻¹)	0,96	1,01	0,92	0,83	1,12	0,91	0,91	
	C ₁₂ K	C ₁₄ K	C ₁₆ K	C ₁₈ K	C ₁₂ Na	C ₁₄ Na	C ₁₆ Na	C ₁₈ Na
t (°C.)	100	100	100	100	100	100	100	100
\bar{v}_a (cm. ³ g. ⁻¹)	0,99	1,01	1,03	1,05	1,01	1,03	1,06	1,09

Partie expérimentale

Origine des échantillons

Les savons saturés ont été préparés à partir des acides gras correspondants (ceux-ci, fournis par la Sté Eastman Kodak, ont été utilisés sans purification préalable, après vérification du point de fusion). Nous avons procédé par neutralisation à chaud des solutions alcooliques des acides gras, précipitation du savon à froid, et séchage par évaporation sous vide à 105 °C.

L'ONa a été préparé de la même manière, en partant d'un acide oléique purifié (Prolabo).

Deux composés ont été achetés: l'aérosol MA (American Cyanamid Corp.), et le SLS (Deutsche Hydrier Werke).

Les échantillons d'Arkopal nous ont été fournis gracieusement par la Cie Höchst; celui de CTAB par le Dr Heckmann (Max Planck Institut für physikalische Chemie, Göttingen); celui d'OK par M. Lachamp (Cie Loréal, Monsavon, Paris). Nous leur adressons tous nos remerciements.

Volume spécifique partiel des amphiphiles

Dans ce qui suit nous serons amenés à déterminer les dimensions des régions occupées par l'amphiphile et par l'eau; la définition de la surface de séparation est évidemment quelque peu arbitraire. Dans un travail antérieur, relatif aux savons (Luzzati *et al.*, 1957, 1958) cette surface avait été choisie à mi-chemin entre l'atome de carbone et ceux d'oxygène du groupe carboxylique, en rejetant ainsi dans l'eau les groupements -OONa et -OOK. Les densités des deux régions étaient alors respectivement celles d'une paraffine liquide et d'une solution de NaOH ou KOH.

Si dans le cas des savons ce choix peut se justifier, il n'en est plus de même lorsque les groupements hydrophiles sont plus complexes (SLS ou CTAB par exemple). Ainsi il nous a paru préférable d'envisager ce problème d'un point de vue plus empirique, nous référant au volume occupé par l'ensemble de l'amphiphile. Dans ce cas on peut calculer le rapport entre le volume occupé par l'eau et celui occupé par l'amphiphile, en utilisant l'équation:

$$\frac{v_a}{v_e} = \frac{\bar{v}_a}{\bar{v}_e} \frac{c}{1-c} \quad (1)$$

où v_a et v_e , \bar{v}_a et \bar{v}_e , représentent respectivement les volumes des régions occupées par l'amphiphile et par

l'eau, et leurs volumes spécifiques partiels; c est la concentration pondérale en amphiphile (poids d'amphiphile dans un gramme de mélange).

Nous avons mesuré le volume spécifique partiel de chaque amphiphile au picnomètre, en utilisant des solutions micellaires: nous avons admis que les volumes partiels ne dépendent pas de la concentration. Les valeurs numériques sont portées dans le Tableau 1; les valeurs correspondant à 100 °C. ont été extrapolées à partir de mesures effectuées à des températures inférieures.

Toutes les dimensions des éléments de structure que nous allons donner se réfèrent à ces régions fictives, occupées par les chaînes paraffiniques, les groupements hydrophiles, et même les ions, lorsque les amphiphiles sont ionisés.

Néanmoins dans certains cas (voir les chapitres sur les Arkopals et les vérifications cristallographiques) il convient de déterminer le volume occupé par la partie paraffinique des molécules. On peut le faire à l'aide de l'équation suivante:

$$\frac{v'_a}{v'_e} = \frac{\bar{v}'_a \alpha c}{\bar{v}_e (1-c) + c(\bar{v}_a - \alpha \bar{v}'_a)} \quad (2)$$

où α est le rapport entre la masse de la partie paraffinique et la masse totale d'une molécule d'amphiphile, v'_a et v'_e représentent respectivement les volumes des parties paraffiniques et de l'eau avec les groupements hydrophiles.

Etude des différents systèmes

(a) SAVONS SATURÉS

Nous avons décrit dans deux notes récentes (Luzzati *et al.*, 1957, 1958) les phases liquide-cristallines des savons de sodium et potassium des acides laurique, myristique, palmitique et stéarique. Nous résumons ici ces résultats, que nous comparons ensuite à ceux relatifs aux autres amphiphiles. Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, le choix de la surface de séparation entre les régions occupées par l'amphiphile et par l'eau n'est pas la même ici et dans ces deux notes: nous avons alors calculé les dimensions des régions formées de chaînes paraffiniques tandis que nous nous référons ici au volume qu'occupent les molécules entières. Il en résulte une différence entre les dimensions données ici et dans les notes précédentes.

Nous avons exploré le diagramme de phases des huit savons au moyen du microscope polarisant et nous

avons pris plusieurs diagrammes de rayons X à l'intérieur de chaque phase. Avec trois savons ($C_{12}K$, $C_{16}K$, $C_{18}Na$) nous avons étudié systématiquement la variation des diagrammes de rayons X en fonction de la concentration (Fig. 1); avec les cinq autres nous avons effectué quelques mesures, dont les résultats sont portés dans les tableaux numériques.

Pour tous les savons nous avons exploré systématiquement au moyen des rayons X la région intermédiaire entre les phases médiane et lisse.

Phase médiane (Fig. I,3)

Ayant mesuré le paramètre d , nous avons calculé le diamètre d_a des cylindres, l'épaisseur d_e de la couche d'eau qui les sépare, et la surface disponible en moyenne à l'interface pour chaque groupement hydrophile (éq. (I,3) et (I,4)): ces valeurs sont portées dans la Fig. 1 et dans le Tableau 2.

On remarque que dans chaque système, lorsque la concentration en savon croît, le paramètre d diminue, ainsi que l'épaisseur de la couche d'eau d_e . Cependant le diamètre des cylindres reste sensiblement constant; la surface moyenne disponible à chaque groupement hydrophile, qui dépend du diamètre, reste également constante (Fig. 1).

Si on compare les différents savons on constate que le diamètre du cylindre augmente avec la longueur de la chaîne paraffinique, mais ne dépend pas de la nature du cation (Tableau 2); par ailleurs le rayon du cylindre n'atteint dans aucun cas la longueur de la molécule complètement étirée. En outre la surface moyenne par groupement est la même pour tous les savons (Tableau 2) si l'on néglige une petite différence systématique entre les savons de sodium et de potassium, qui peut s'expliquer par le choix particulier de la surface de séparation.

Tableau 2. Diamètre des cylindres de la phase médiane et surface moyenne occupée par chaque groupement hydrophile dans les différents amphiphiles

Amphiphile	t (°C.)	d_a (Å)	S (Å ²)	d_a (Å)		S (Å ²)	
				100 °C.	100 °C.	100 °C.	100 °C.
$C_{12}Na$	100			29,0	51		
$C_{14}Na$	100			33,5	52		
$C_{16}Na$	100			37,8	52		
$C_{18}Na$	100			42,6	52		
$C_{12}K$	100			29,9	52		
$C_{14}K$	100			32,7	54		
$C_{16}K$	100			37,1	54		
$C_{18}K$	100			41,6	54		
ONa	65	39,2	52	37,4	55		
OK	20	39,4	52	35,7	58		
SLS	75	34,3	57	33,2	59		
CTAB	70	43,0	63	41,3	65		
Arkopal 13	20	14,0	55	—	—		
MA (lisse)	20	17,1	62	15,3	69		
Arkopal 9 (lisse)	20	13,5	58	—	—		

Les dimensions à 100 °C. ont été calculées à partir des dimensions obtenues à la température t de l'expérience en admettant que le coefficient de dilatation thermique linéaire est $-1,3 \cdot 10^{-3}$ (voir I)

$$100^\circ d_a = t d_a [1 - 1,3 \cdot 10^{-3} (100 - t)].$$

Nous avons porté en Appendice une vérification cristallographique de la structure de la phase médiane.

Phase lisse (Fig. I,3)

Nous avons porté dans la Fig. 1 le paramètre fourni directement par l'expérience, ainsi que les épaisseurs de la couche d'eau d_e et du feuillet de savon d_a , et la surface moyenne par groupement hydrophile; les calculs ont été effectués au moyen des équations (I,5), (I,6) et (I,7).

Lorsque la concentration en savon croît on remarque que d'une part l'épaisseur de la couche d'eau diminue régulièrement, et que d'autre part l'épaisseur du feuillet de savon augmente. De ces deux variations opposées résulte l'évolution apparemment capricieuse du paramètre d : pour des concentrations croissantes d croît dans $C_{12}K$, décroît dans $C_{18}Na$, passe par un minimum dans $C_{16}K$ (Fig. 1).

La surface moyenne par groupement hydrophile décroît régulièrement lorsque la concentration augmente (Fig. 1).

Phases intermédiaires

A l'exception du $C_{12}Na$ où les phases médiane et lisse coexistent à l'équilibre dans une zone de démixtion, dans tous les savons on trouve une ou plusieurs des phases intermédiaires, décrites dans I, dans la région comprise entre les phases médiane et lisse. Nous avons représenté schématiquement dans le Tableau 3 les domaines d'existence des différentes phases. On remarque que seules les phases médiane et lisse existent dans tous les savons: la nature des phases qu'on rencontre dans la zone intermédiaire, ainsi que l'étendue de leurs domaines d'existence, dépendent du savon et de la température.

Nous allons décrire la structure de ces phases dans l'ordre de leur apparition, pour des concentrations en savon croissantes.

(a) *Phase médiane déformée.* — Nous avons indiqué dans I que cette phase est caractérisée par deux raies de diffraction, qui apparaissent de part et d'autre de la première raie de la phase médiane. Toutefois le domaine d'existence de cette phase est très étroit: il est difficile d'isoler les raies et d'en mesurer les espacements.

(b) *Phase rectangulaire* (Fig. I,3). — En connaissant le paramètre de la maille, la concentration en savon, et le volume spécifique partiel du savon, on peut calculer la fraction du volume de chaque maille qu'occupe le savon. Nous avons porté dans le Tableau 4 les dimensions des éléments de structure de la phase rectangulaire; a et b sont directement mesurés sur les diagrammes, les autres paramètres sont calculés selon le procédé indiqué dans I (éq. (I,8), (I,9), (I,10)). L'accord entre les intensités observées et calculées est satisfaisant, ce que nous avons montré dans l'Appendice.

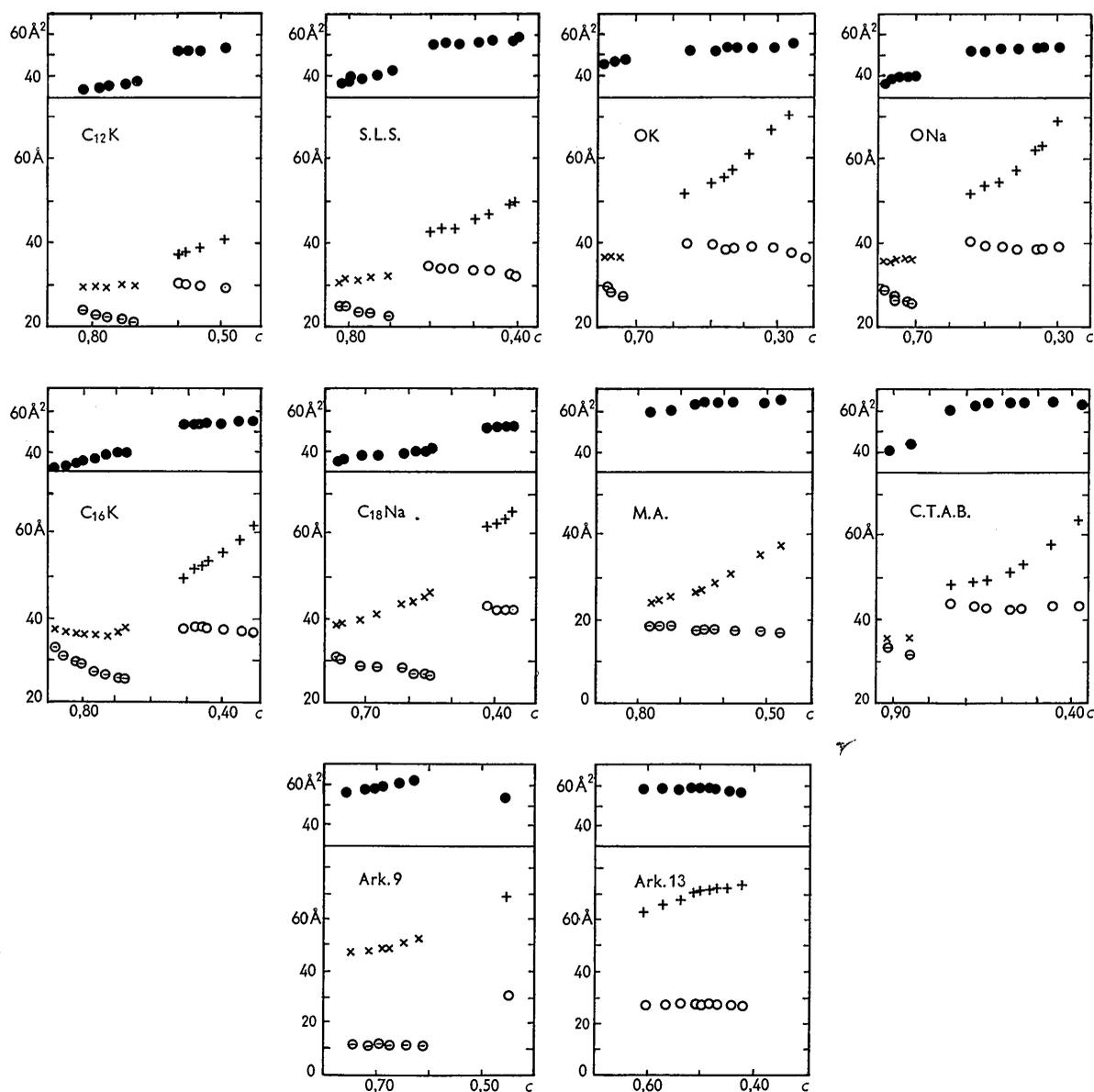


Fig. 1. Variation des dimensions des éléments de structure des phases médiane et lisse, en fonction de la concentration (cf. Fig. I,3).

Phase médiane: + : distance entre cylindres, d . ○ : diamètre des cylindres, d_a .
 Phase lisse: x : équidistance des feuillets, d . ⊖ : épaisseur des feuillets d'amphiphile, d_a .
 ● : S , surface disponible en moyenne par groupement hydrophile, à l'interface amphiphile-eau.

(c) *Phase hexagonale complexe*. — Le choix du modèle représenté dans la Fig. I,3, ainsi que la détermination des rayons intérieur et extérieur du cylindre creux dépendent d'un calcul cristallographique décrit dans l'Appendice. Les résultats relatifs aux différents savons sont portés dans le Tableau 5.

(d) *Phase cubique*. — Le Tableau 6 donne le paramètre des mailles cubiques des trois savons de potassium, ainsi que les dimensions des éléments de structure (éq. (I,11)). En fait le rayon de la sphère dépasse légè-

ment dans tous les cas la longueur de la molécule d'amphiphile, complètement étirée, et les sphères voisines empiètent l'une sur l'autre. On évite cette situation paradoxale si l'on admet que les surfaces s'aplatissent dans les régions de contact, les sphères devenant des dodécaèdres. Etant donné l'incertitude quant à l'importance de cette déformation nous n'avons pas vérifié dans ce cas l'accord entre les intensités calculées et observées.

Tableau 3. *Représentation schématique du diagramme de phases des différents amphiphiles: concentration des points de transition entre phases*

Les phases existant dans chaque système sont indiquées par un trait plein.
Les concentrations n'ont pas été déterminées avec une grande précision.

t (°C.)	Lisse	Cubique	Hexagonal complexe	Rectangulaire	Médian déformé	Isotrope	Médian
C ₁₂ Na	100	0,59					0,59
C ₁₄ Na	100	0,59	0,59	0,55	0,55	0,54	0,54
C ₁₆ Na	100	0,56	0,56	0,52	0,52	0,51	0,51
C ₁₈ Na	100	0,54	0,54	0,51	0,51	0,50	0,50
C ₁₂ K	100	0,69	0,61				0,61
C ₁₄ K	100	0,66	0,59				0,59
C ₁₆ K	100	0,65	0,59	0,55	0,55	0,54	0,54
C ₁₈ K	100	0,65	0,65	0,59	0,59	0,58	0,58
ONa	65	0,69	0,69	0,59	0,52		0,52
OK	20	0,72	0,72	0,68	0,60		0,60
SLS	75	0,69	0,69	0,62			0,62
MA	20						
CTAB	70	0,84	0,78				0,78
Ark. 9	20	0,61				0,61	0,48
Ark. 13	20						0,63

Tableau 4. *Dimensions des éléments de structure de la phase rectangulaire*

(Cf. Fig. I,3)

Amphiphile	t (°C.)	c	a (Å)	b (Å)	l_a (Å)	l_b (Å)	S (Å ²)
C ₁₂ K	20	0,61	47,5	33,5	39,1	24,0	49
C ₁₆ K	70	0,60	51,7	40,9	38,5	30,5	58
OK	20	0,64	53,9	41,9	43,1	33,3	55
ONa	65	0,56	45,6	38,2	34,1	28,6	65

Tableau 5. *Phase hexagonale complexe. Dimensions des éléments de structure*

(Cf. Fig. I,3)

Amphiphile	c	t (°C.)	d (Å)	R_1 (Å)	R_2 (Å)	S (Å ²)
C ₁₄ Na	0,56	100	93	20,2	42,2	39
C ₁₆ Na	0,53	100	108	22,5	46,9	40
C ₁₈ Na	0,52	100	124	26,0	53,6	39
C ₁₆ K	0,57	100	105	21,2	46,2	40
C ₁₈ K	0,62	100	114	21,4	51,8	37
ONa	0,60	65	107	20,5	48,1	37
OK	0,68	20	109	19,3	50,7	33
SLS	0,68	75	92	19,4	42,6	42

(b) OLEATES

Nos avons exploré les diagrammes de phases au microscope polarisant et nous les avons étudiés systématiquement au moyen des rayons X: l'ONa à 65 °C. afin d'éviter le coagel (voir dans McBain & Sierichs, 1948, le diagramme de phases des systèmes oléates-eau), l'OK à température ordinaire.

Nous avons rencontré dans les deux systèmes les phases médiane, rectangulaire, hexagonale complexe, lisse (voir Tableau 3).

Pour chacune des phases nous avons mesuré les paramètres et nous avons calculé les dimensions des éléments de structure selon les procédés indiqués ci-dessus à propos des savons saturés.

En fonction de la concentration, les dimensions des éléments de structure des oléates varient de manière

très semblable à celle des savons saturés. En particulier, le diamètre des cylindres de la phase médiane reste approximativement constant, alors que l'épaisseur des feuillettes paraffiniques de la phase lisse augmente lorsque la concentration en savon croît (Fig. 1, Tableau 2). En outre dans la phase médiane le diamètre des cylindres et la surface moyenne par groupement polaire sont approximativement les mêmes dans les deux oléates.

Les dimensions relatives aux phases rectangulaire et hexagonale complexe sont portées dans les Tableaux 4 et 5.

Si on compare les dimensions des éléments de structure des oléates avec celles des savons saturés on trouve des différences systématiques importantes. En général dans les oléates la surface moyenne dont dispose chaque groupement carboxylique est nettement plus grande que dans les savons saturés, et la chaîne paraffinique est bien plus contractée: par exemple dans la phase médiane la surface moyenne par groupement hydrophile est de 56 Å² dans les oléates, 53 Å² dans les savons saturés, et le diamètre des cylindres d'oléate et de stéarate est respectivement 36,5 Å et 42,1 Å, bien que la chaîne hydrocarbonée ait le même nombre d'atomes de carbone dans les deux cas.

Cette différence est due au fait que la liaison double est légèrement polaire, et tend vraisemblablement à s'écarter de la région paraffinique vers l'interface, ce qui se traduit par une contraction des régions paraffiniques, et une augmentation de la surface occupée par chaque groupement polaire. Ce phénomène d'ailleurs peut se rapprocher de la différence des points de fusion des acides gras (14° pour l'acide oléique, 69° pour l'acide stéarique). Il faut en outre remarquer que les oléates que nous avons étudiés contiennent des impuretés parmi lesquelles il y a vraisemblablement des savons à chaîne courte, et qu'une fraction des doubles liaisons est probablement oxydée, ce qui augmente la polarité du milieu de la chaîne.

(c) LAURYSULFATE DE SODIUM

Après un examen au microscope polarisant nous avons étudié ce composé aux rayons X à 75 °C. A cette température nous avons rencontré les phases médiane, hexagonale complexe et lisse (Tableau 3).

Nous avons porté dans la Fig. 1 les dimensions relatives aux éléments de structure des phases médiane et lisse: les dimensions de la phase hexagonale complexe sont portées dans le Tableau 5.

La variation des dimensions des éléments de structure des phases médiane et lisse est analogue à celle des cas précédents. Toutefois la surface moyenne disponible par groupement polaire est plus grande que dans les savons saturés (voir Tableau 2), ce qui s'explique par la différence d'encombrement stérique entre les groupements sulfate et carboxyle.

(d) AEROSOL MA

Nous avons étudié ce composé à température ordinaire. L'observation au microscope polarisant, et l'étude aux rayons X, ont mis en évidence une seule phase liquide-cristalline, la phase lisse, comprise entre la solution isotrope et le coagel (voir Tableau 3).

Dans la Fig. 1 nous avons porté l'épaisseur des feuillet d'amphiphile et d'eau en fonction de la concentration. On constate que l'épaisseur du feuillet d'amphiphile est constante aux faibles concentrations, et augmente légèrement aux concentrations élevées: la variation est toutefois bien moins prononcée que dans les phases lisses décrites jusqu'ici.

La surface moyenne occupée par groupement polaire est élevée, en comparaison des autres amphiphiles (voir Tableau 2); cela résulte de la structure complexe du groupement hydrophile.

(e) BROMURE DE CETYLTRIMETHYLAMMONIUM

Dans le diagramme de phases de ce composé, que nous avons étudié à 70 °C., nous avons rencontré les phases médiane, cubique et lisse (voir Tableau 3).

Nous avons représenté dans la Fig. 1 et dans les Tableaux 2 et 6 différents paramètres caractéristiques de ce système. Les dimensions des différents éléments de structure évoluent, en fonction de la concentration, de manière très semblable aux savons saturés. Il faut remarquer, toutefois, que le domaine d'existence de la phase médiane est bien plus étendu dans ce cas que dans tous les cas précédents.

Tableau 6. Phase cubique

Dimensions des éléments de structure.

Amphiphile	<i>c</i>	<i>t</i> (°C.)	<i>a</i> (Å)	<i>R</i> (Å)	<i>S</i> (Å ²)
C ₁₂ K	0,65	100	55,6	18,7	61
C ₁₄ K	0,63	100	64,1	21,4	62
C ₁₆ K	0,62	100	70,4	23,4	64
CTAB	0,80	70	69,8	25,5	79
	0,82	70	66,6	24,5	83

La surface moyenne disponible par groupement polaire est ici plus grande que dans les savons saturés

(voir Tableaux 2 et 6), ce qui est dû à l'encombrement des trois groupements méthyl qui entourent l'ammonium quaternaire.

(f) ARKOPALS

Nous avons étudié une série de ces composés, chaque terme étant caractérisé par le degré de polymérisation *n* de la chaîne de polyoxyéthylèneglycol: rappelons toutefois qu'il s'agit de fractions assez impures, où *n* n'est qu'une valeur moyenne.

Par l'observation au microscope polarisant, nous avons reconnu (à température ordinaire) les phases liquide-cristallines suivantes (voir Tableau 3):

$n=6$ }
 $n=8$ } phase lisse seule.

$n=9$ } phases médiane et lisse, séparées par une région optiquement isotrope, non liquide cristalline.

$n=10$ }
 $n=11$ }
 $n=13$ } phase médiane seule.
 $n=15$ }

Nous avons ensuite étudié au moyen des rayons X les termes où $n=9$ et $n=13$. Dans ces composés nous avons préféré calculer les dimensions des régions occupées seulement par les chaînes hydrocarbonées, car la partie hydrophile est très encombrante, et pénètre profondément au sein de la région aqueuse; la surface de séparation a été placée à mi-chemin entre le noyau de benzène et le premier atome d'oxygène de la chaîne de polyoxyéthylèneglycol. Nous avons calculé les dimensions à l'aide de l'équation (2), après avoir déterminé le volume spécifique partiel des Arkopals (Tableau 1), et en adoptant pour la région hydrocarbonée $\bar{v}'_a = 1,17$, par analogie avec les alkyl benzènes.

Arkopal 13. Les dimensions relatives à la phase médiane (la seule qui existe dans ce système) sont portées dans la Fig. 1. L'évolution en fonction de la concentration est analogue à celle des autres amphiphiles: l'épaisseur de la couche d'eau est ici supérieure aux cas précédents, ce qu'explique le choix particulier de la surface de séparation.

Arkopal 9. La phase médiane n'existe que dans un petit intervalle de concentration, et se trouve séparée de la phase lisse par une région optiquement isotrope, dont les diagrammes de rayons X sont formés de bandes floues; le domaine d'existence de la phase lisse est au contraire très étendu. Les dimensions des éléments de structure sont portées dans la Fig. 1. On remarque que dans ce système l'épaisseur du feuillet de nonyl-benzène varie peu avec la concentration.

Discussion et conclusions

Les six phases liquide-cristallines que nous avons rencontrées dans les systèmes amphiphile-eau étudiés ici

sont apparemment communes à tous les systèmes de ce type; il n'est évidemment pas exclu que d'autres phases encore puissent exister, surtout dans la région intermédiaire, soit dans d'autres systèmes que ceux étudiés ici, soit à des températures différentes de celles de nos expériences.

Parmi ces phases, seules les phases médiane et lisse étaient connues jusqu'ici; toutefois aucune description satisfaisante de la structure de la phase médiane ne semble avoir été proposée, et d'autre part les analyses de structure de la phase lisse, basées sur l'hypothèse que les molécules d'amphiphile sont rigides, n'ont pas pu expliquer de manière convaincante l'ensemble des observations expérimentales (voir l'introduction bibliographique, dans I). C'est à notre avis l'emploi d'une technique expérimentale bien adaptée au problème, et le choix d'une configuration chaotique pour les chaînes paraffiniques, qui nous ont permis de développer notre analyse au delà des interprétations de nos prédécesseurs.

Si l'existence de chaque phase est certaine, car chacune est caractérisée par un type de diagramme de diffraction, donc par une structure et souvent par les textures microscopiques, le domaine d'existence de chaque phase au contraire n'a pas été déterminé avec précision. Ainsi les concentrations de transition, portées dans le Tableau 3, le sont seulement à titre indicatif; il faut remarquer, en outre, que deux phases contiguës sont séparées par une zone de démixtion.

Les modèles de structure que nous avons proposés pour chaque phase rendent compte de l'ensemble des données expérimentales, à savoir la position et l'intensité des raies de diffraction, et les observations au microscope polarisant. En outre, les conclusions auxquelles conduit l'analyse des dimensions des éléments de structure fournit souvent une confirmation supplémentaire de la validité du modèle. C'est le cas, par exemple, de la phase médiane; la constance du diamètre des cylindres en fonction de la concentration, et l'égalité des surfaces occupées par les groupements carboxyliques des huit savons saturés, ajoutées aux vérifications cristallographiques, ne laissent guère de doutes quant au bien fondé du modèle de structure.*

Nous avons insisté dans ce qui précède sur la structure 'liquide' des chaînes paraffiniques, qui est à notre avis une propriété fondamentale commune à toutes les phases liquide-cristallines des systèmes amphiphile-eau. Il est remarquable qu'un ordre à longue distance, qui est dans ces systèmes aussi parfait que dans un cristal, soit compatible avec un tel désordre à courte distance. C'est d'ailleurs cette structure en

domaines liquides organisés qui confère aux amphiphiles certaines de leurs propriétés singulières (Hartley, 1955). L'une de ces propriétés est le pouvoir dont jouissent, les solutions aqueuses d'amphiphile de dissoudre des substances insolubles dans l'eau; ces substances se dissolvent en fait dans les régions paraffiniques des assemblages de molécules d'amphiphile, et ceci n'est possible que parce que les paraffines sont liquides. Le caractère 'Liquide' des régions paraffiniques explique aussi le fait que des mélanges d'amphiphiles se comportent, du point de vue de la règle des phases comme un constituant unique (McBain *et al.*, 1941; Vold, 1941), car les chaînes paraffiniques de longueurs différentes sont miscibles entr'elles à l'état liquide; les composantes du système sont dans ces conditions l'eau et la paraffine 'liquide'. Lorsque les chaînes sont figées les propriétés du système sont tout-à-fait différentes: on se trouve alors au dessous de la courbe T_c dans les diagrammes de McBain (Fig. I,1). La courbe T_c est en effet une véritable courbe de fusion des chaînes paraffiniques, ce qu'indiquent clairement les diagrammes de diffraction des rayons X car la bande à 4,5 Å (voir I), caractéristique des paraffines liquides, se transforme en un ensemble de raies fines lorsque la température descend au dessous de T_c .

Les propriétés de la couche d'eau semblent dépendre de la concentration. Aux dilutions extrêmes (compatibles avec les phases liquide-cristallines), l'épaisseur de la couche d'eau dépasse dans certains cas 30 Å (voir Fig. 1). A ces épaisseurs, l'eau se comporte comme un milieu continu, car le départ d'eau ne perturbe pas le système. En effet on constate que dans tous les cas, qu'il s'agisse de phase médiane ou lisse, les dimensions des régions paraffiniques sont indépendantes de la concentration, ceci jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche d'eau descende à une dizaine d'Ångströms. A des concentrations supérieures le départ d'eau entraîne un bouleversement de la structure: on passe d'abord par les phases intermédiaires, et on entre ensuite dans la phase lisse, dans laquelle tout changement de l'épaisseur de la couche d'eau modifie la structure du feuillet d'amphiphile. Ces phénomènes dépendent certainement de plusieurs facteurs, parmi lesquels l'organisation à courte distance de l'eau liquide, et la structure de la couche de solvation des ions, jouent un rôle important. Il faut remarquer que la surface spécifique par groupement hydrophile, qui reste constante aux faibles concentrations, diminue régulièrement aux concentrations plus élevées et tend, dans la phase lisse, vers la valeur qu'on rencontre dans les cristaux anhydres.

Si les différentes phases sont communes à plusieurs amphiphiles, toutes les phases n'existent pas dans tous les systèmes (Tableau 3). Toutefois l'ordre dans lequel se suivent les phases, en fonction de la concentration, est dans tous les cas le même, et, s'il présente des lacunes, ne manifeste aucun exemple d'inversion. Certaines caractéristiques du diagramme des phases

* Dans le choix des structures nous avons parfois proposé des modèles plus simples que ceux qu'imposent les observations cristallographiques: par exemple, dans la phase médiane, la section des cylindres pourrait avoir n'importe quelle forme douée de symétrie sénaire, et n'est pas nécessairement circulaire. Le choix de cette forme est toutefois secondaire, et n'a pas de conséquences importantes sur la suite des raisonnements et des calculs.

ont une relation évidente avec la structure chimique de l'amphiphile: ainsi l'encombrement stérique du groupement polaire favorise la phase médiane, tandis que l'encombrement de la partie paraffinique favorise la phase lisse. On peut illustrer cette règle par le cas de la série des Arkopals: dans les termes dont la chaîne de polyoxyéthylène glycol est courte, la partie hydrophile est peu encombrante, et on ne rencontre que la phase lisse, tandis qu'on trouve seulement la phase médiane dans les termes à chaîne longue. On peut donner également l'exemple de l'Aérosol MA: la région paraffinique est encombrante, puisque deux chaînes sont liées au groupement hydrophile, la seule phase liquide cristalline est la phase lisse. D'autres facteurs interviennent également dans la détermination des domaines d'existence des phases, et des dimensions des éléments de structure; par exemple nous avons discuté plus haut le rôle de la double liaison dans les oléates.

Il est plus difficile d'analyser les causes qui déterminent l'apparition de certaines phases, et l'absence des autres, dans la région intermédiaire. Il est surprenant par exemple, que la phase cubique existe dans les savons saturés de potassium, et soit absente dans les savons de sodium. En fait, il est probable qu'entre les configurations des diverses phases intermédiaires les différences d'énergie libre soient petites: des facteurs secondaires peuvent alors favoriser certaines phases aux dépens des autres.

Toutes les phases décrites ici ont une structure mésomorphe (Friedel, 1922), à l'exception toutefois de la phase cubique, qui a une véritable structure cristalline. La phase lisse est smectique, en bon accord avec les textures qu'on observe au microscope polarisant. Les structures des phases médiane, médiane déformée, rectangulaire, hexagonale complexe, présentent toutes une caractéristique commune: elles sont formées d'éléments filiformes, parallèles entr'eux, organisés latéralement les uns par rapport aux autres, mais pouvant glisser librement. Or les textures de ces phases, observées au microscope polarisant, sont toutes très semblables. Ces structures rappellent la stase nématique, mais sont douées en fait d'un degré d'ordre supplémentaire, puisque dans la stase nématique les éléments filiformes sont seulement parallèles entr'eux. Ces structures présentent de grandes analogies avec les gels de virus de la mosaïque du tabac, décrits par Bernal & Fankuchen (1941).

APPENDICE

Quelques vérifications cristallographiques

Phase médiane

Nous avons montré que le diamètre des cylindres est indépendant de la concentration, dont dépend, au contraire, la distance qui les sépare. Dans ce cas, l'intensité de chaque tache de diffraction doit être proportionnelle à l'intensité diffusée par un cylindre

isolé, au même point de l'espace réciproque, et ceci quelle que soit la concentration.

En fait, à chaque concentration, on peut seulement comparer entr'elles les intensités d'un petit nombre de raies, mais il est difficile de le faire pour des raies correspondant à des clichés différents, faute d'une mesure absolue.

Lorsque la concentration en savon augmente, on constate qualitativement les faits suivants:

- (a) Les raies se déplacent vers les grands angles.
- (b) L'intensité de la première raie, $10\bar{1}0$, est toujours très grande.
- (c) L'intensité de la deuxième raie, $11\bar{2}0$, qui est considérable aux concentrations faibles, diminue et devient nulle aux concentrations élevées.
- (d) L'intensité de la troisième raie, $20\bar{2}0$, est d'abord appréciable, diminue ensuite, et augmente finalement aux concentrations fortes.

La Fig. 2 indique l'allure de la variation des intensités relatives de la deuxième et de la troisième raie, et leur déplacement, en fonction de la concentration, dans le cas du palmitate de potassium à 100 °C. Avec les autres amphiphiles on obtient des résultats analogues.

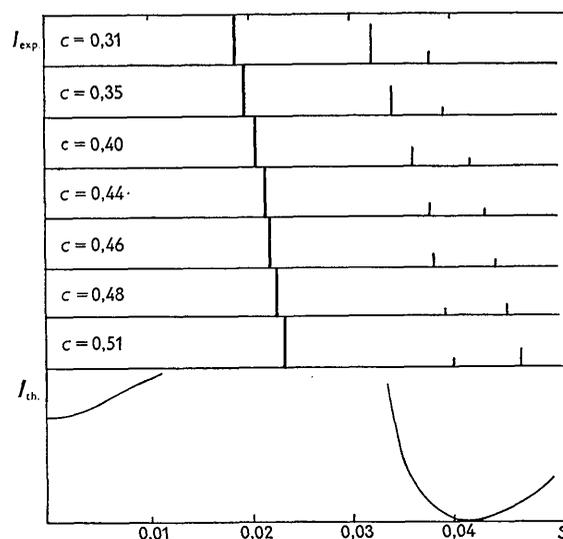


Fig. 2. Comparaison des intensités relatives des trois premières raies de diffraction de la phase médiane du palmitate de potassium, à plusieurs concentrations, et de l'intensité théorique relative au modèle.

La distribution radiale de la densité électronique du modèle peut être schématisée comme suit:

— à l'intérieur du cylindre, les chaînes paraffiniques du savon constituent une zone de rayon R_1 , de faible densité ρ'_a ;

— à la surface du cylindre, les groupements hydrophiles forment une couche de forte densité, qu'on peut concentrer dans une couche annulaire de rayon R_2 ;

— à l'extérieur du cylindre, la densité électronique ρ'_e est uniforme.

L'intensité diffusée par un tel modèle est donnée en valeur relative par (Oster & Riley, 1952):

$$I(s) = F^2(s) = \left[\frac{2\pi R_1 J_1(2\pi R_1 s)}{2\pi s} + 2\pi R_2 K J_0(2\pi R_2 s) \right]^2 \quad (4)$$

Les rayons des cylindres qui contiennent respectivement l'ensemble des molécules d'amphiphile ($d_a/2$) et les chaînes paraffiniques (R_1) sont donnés par les équations (1,3), (2) et (5):

$$\pi R_1^2 = d^2 \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{1 + (v'_e/v'_a)} \quad (5)$$

En admettant que la densité $1/\bar{v}'_a$ est égale à celle des paraffines liquides, à la même température, on trouve:

$$\frac{1}{2}d_a = 18,7 \text{ \AA}; \quad R_1 = 17,7 \text{ \AA}.$$

Nous avons adopté pour R_2 la valeur moyenne entre ces deux rayons.

Si l'on admet que la densité électronique est proportionnelle à la densité, le choix de K ne dépend que des volumes spécifiques \bar{v}_e , \bar{v}_a et \bar{v}'_a , et de la proportion d'ions potassium fixés aux groupements carboxyliques. Dans le cas extrême où la couche de forte densité contient ces groupements avec tous leurs ions potassium, ce facteur est calculable par l'équation (6):

$$K = \frac{1}{2\pi R_2} \cdot \left[\frac{1}{\bar{v}'_a} - \frac{1}{\bar{v}_e} \right] \left[\pi \left(\frac{d_a}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{\bar{v}_a} - \pi R_1^2 \cdot \frac{1}{\bar{v}'_a} \right] \quad (6)$$

On trouve ainsi $K=9,5$. En fait, ce cas ne conduit pas à une fonction $I(s)$ (4) satisfaisante. On obtient au contraire un excellent accord en choisissant K inférieur à cette valeur maximum (Fig. 2: $K=5,8$).

Ceci implique qu'une fraction des groupements carboxyliques de la couche de forte densité soit ionisée: il est toutefois difficile de mesurer cette fraction, car le volume spécifique des ions K est inconnu.

Phase lisse

Dans cette phase, on n'observe d'habitude que deux raies, parfois trois; les intensités décroissent très rapidement en s'éloignant de l'origine de l'espace réciproque, ce qui est compatible avec l'existence de feuillets épais. Une vérification quantitative analogue à celle de la phase médiane ne se justifie pas dans ce cas, car l'épaisseur du feuillet varie avec la concentration.

Phase rectangulaire

La structure de cette phase (Fig. 1,3) consiste en un ensemble de parallélépipèdes à section rectangulaire, disposés dans un réseau rectangulaire bidimensionnel.

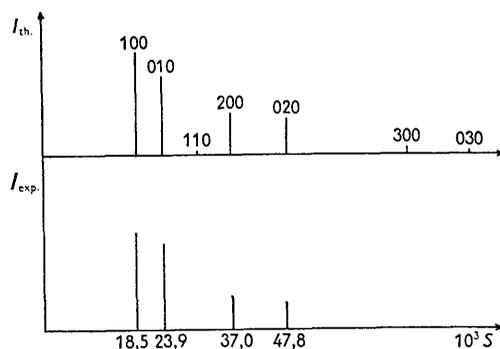


Fig. 3. Comparaison des intensités relatives des raies de diffraction de la phase rectangulaire de l'oléate de potassium, et des intensités correspondant au modèle.

Pour vérifier ce modèle de structure, nous avons admis que la densité électronique est uniforme, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur des parallélépipèdes; nous avons choisi les surfaces de séparation à mi-chemin entre le dernier carbone de la chaîne hydrocarbonée et le carbone du groupe carboxylique. Les intensités des différentes raies sont alors données, en valeur relative, par l'équation:

$$I(hk0) = \left[\frac{\sin \pi h l_a}{\pi h l_a} \cdot \frac{\sin \pi k l_b}{\pi k l_b} \right]^2 \quad (8)$$

Les cotés de l'élément paraffinique, l'_a et l'_b sont calculables (voir I, (9)-(10)) par les équations (9), (10) et (2)

$$l'_a = b \left(\frac{1}{1 + (v'_e/v'_a)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$l'_b = l'_a \cdot (b/a) \quad (10)$$

Nous avons représenté dans la Fig. 3 les intensités observées dans le cas d'OK, et les intensités des taches de diffraction calculées avec l'équation (8) où:

$$l'_a = 38,2 \text{ \AA} \\ l'_b = 29,7 \text{ \AA}.$$

L'accord entre les intensités observées et calculées est satisfaisant: en particulier on retrouve la décroissance rapide des raies observées, et surtout l'absence de raies autres que $(h00)$ et $(k00)$.

Phase hexagonale complexe

Les faits expérimentaux dont nous avons à tenir compte ici sont les suivants:

(a) Pour des concentrations en savon légèrement supérieures à celles de la phase médiane, le paramètre de la maille hexagonale complexe est de l'ordre du double de celui de la phase médiane (Tableau 5).

(b) La première raie, $(10\bar{1}0)$, est très faible par rapport aux deux suivantes, $(11\bar{2}0)$ et $(20\bar{2}0)$; son intensité est comparable à celle des raies (2130) et (3030) (Fig. 4).

Connaissant le paramètre de la maille et la concentration on peut calculer la surface occupée dans la maille par les chaînes paraffiniques, σ'_a :

$$\sigma'_a = d^2 \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{1 + (v'_e/v'_a)} \quad (11)$$

où v'_e/v'_a est donné par l'équation (2).

Nous avons essayé de répartir σ'_a suivant plusieurs modèles, mais l'accord entre les intensités observées et calculées nous a obligés à les rejeter tous, sauf celui représenté dans la Fig. I,3. Pour le vérifier, nous avons considéré comme uniformes les densités électroniques à l'intérieur et l'extérieur de la double couche paraffinique; nous avons placé les surfaces de séparation entre le dernier carbone de la chaîne hydrocarbonique et le carbone du groupement carboxylique. L'intensité diffusée par un tel modèle est, en valeur relative (Oster & Riley, 1952):

$$I(s) = F^2(s) = \left[(\varrho'_e - \varrho'_a) \times \frac{2\pi R_1 s J_1(2\pi R_1 s) - 2\pi(R_2 - R_1)s J_1(2\pi(R_2 - R_1)s)}{[2\pi R_1 s]^2 - [2\pi(R_2 - R_1)s]^2} \right]^2 \quad (12)$$

où R_2 est le rayon du cylindre central, contenant l'eau et les groupements carboxyliques, et $R_2 - R_1$ l'épaisseur de la double couche paraffinique (voir Fig. I,3). R_2 et R_1 sont liés par l'équation:

$$\pi[R_2^2 - R_1^2] = \sigma'_a \quad (13)$$

En se donnant la valeur de R_1 , on peut déterminer avec les équations (11) et (13) la valeur correspondante de R_2 , et calculer ensuite les intensités des raies.

La Fig. 4 montre les résultats relatifs à $C_{16}K$ à 100 °C. Pour une épaisseur de la double couche paraffinique de 22 Å, compatible avec la longueur des chaînes, les intensités calculées pour les différentes raies sont en excellent accord avec les intensités expérimentales.

Nous avons adopté cette valeur de 22 Å, et connaissant les volumes spécifiques partiels du savon, et des chaînes paraffiniques, nous avons calculé l'épaisseur de la double couche contenant, outre les chaînes, les groupements -COOK ainsi que les dimensions des régions occupées par l'eau pure. Ce sont ces dernières valeurs que nous avons données précédemment dans le Tableau 5.

Pour déterminer les dimensions relatives aux autres amphiphiles, nous avons admis que le cylindre creux est dans chaque cas homothétique avec la maille qui

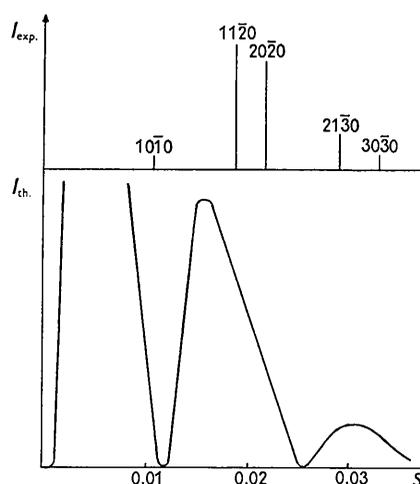


Fig. 4. Comparaison des intensités relatives des raies de diffraction de la phase hexagonale complexe du palmitate de potassium, et de l'intensité théorique relative au modèle.

le contient: cette hypothèse est justifiée par la remarque que la concentration à laquelle existe la phase hexagonale complexe, ainsi que le rapport des intensités des raies sont sensiblement les mêmes dans tous les systèmes. On peut alors calculer R_2 et R_1 en combinant les équations (13) et (14)

$$\frac{R_1 + R_2}{d} = \left[\frac{R_1 + R_2}{d} \right]_{C_{16}K} \quad (14)$$

C'est par cette méthode qu'ont été obtenues les dimensions données dans le Tableau 5; elles n'ont donc qu'une valeur approximative.

Bibliographie

- BERNAL, J. D. & FANKUCHEN, I. (1941). *J. Gen. Physiol.* **25**, 111.
 FRIEDEL, G. (1922). *Ann. de Phys., Paris*, **18**, 273.
 HARTLEY, G. S. (1955). *Progress in Chemistry of Fats and other Lipids*, p. 30-32. London: Pergamon Press.
 LUZZATI, V., MUSTACCHI, H. & SKOULIOS, A. (1957). *Nature, Lond.* **180**, 600.
 LUZZATI, V., MUSTACCHI, H. & SKOULIOS, A. (1958). *Disc. Faraday Soc.* **25**, 43.
 LUZZATI, V., MUSTACCHI, H., SKOULIOS, A. & HUSSON, F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 660.
 MCBAIN, J. W., VOLD, M. J. & PORTER, J. L. (1941). *Industr. Engng. Chem.* **33**, 1049.
 MCBAIN, J. W. & STERICHS, W. C. (1948). *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **25**, 221.
 OSTER, G. & RILEY, D. P. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 272.
 VOLD, M. J. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 161.