

'Gel' et 'Coagel'. II. Étude Comparative de Quelques Amphiphiles

PAR J. M. VINCENT* ET A. SKOULIOS

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

(Reçu le 6 mai 1965)

The structure of the 'gel' has been determined for several soaps and for one cationic amphiphile. From the discussion of the structural parameters, some general characteristics as to the formation and the stability of the 'gel' have been deduced.

Introduction

Dans le premier mémoire de cette série (Vincent & Skoulios, 1966) que nous désignerons dans la suite par I, nous avons présenté les critères dont nous avons fait usage pour identifier le 'gel' et le 'coagel', et nous avons, en décrivant le diagramme de phases du système binaire stéarate de potassium-eau, précisé les conditions de stabilité de ces deux formes. Nous avons également exposé le résultat d'une étude de la diffraction des rayons X, qui a abouti à la détermination de la structure du 'gel' et de l'évolution de ses paramètres en fonction de la température et de la teneur en eau.

Dans le présent mémoire, nous rapportons l'ensemble des résultats que nous avons obtenus dans une étude comparative du 'gel' et du 'coagel' de quelques savons de métal alcalin, ainsi que d'un amphiphile cationique, le bromure de cetyltriméthylammonium.

Les savons de sodium et de potassium que nous avons considérés ont été préparés par neutralisation exacte des acides gras correspondants (provenant des Établissements Eastman Kodak), en solution méthanolique, avec de la soude et de la potasse. Les savons de lithium, de rubidium et de césium ont été préparés par neutralisation en milieu alcoolique anhydre avec une solution dans du méthanol absolu de méthanolate alcalin. Après précipitation, les savons étaient lavés plusieurs fois à l'éther anhydre et séchés par chauffage à 100°C sous vide et en présence de chlorure de calcium. Quant au bromure de cetyltriméthylammonium, il nous a été fourni par les Établissements Delta. Nous avons

groupé dans le Tableau 1 la formule chimique, le nom et le symbole de tous les amphiphiles étudiés.

Par souci de brièveté, nous éviterons dans la suite de cet exposé de revenir sur des points qui ont déjà été discutés dans le mémoire I; nous éviterons notamment de rappeler la signification des courbes T_c , T_g et T_g' et d'expliquer comment on calcule, à partir des diagrammes de diffraction des rayons X, les paramètres d_a ; δ_a ; d_e ; S et Σ .

Diagrammes de phases

Le diagramme de phases du stéarate de potassium a été décrit dans le précédent mémoire (*cf.* I). Le comportement des autres savons de potassium, et notamment du myristate, du palmitate et du béhénate, est en tout point analogue à celui du stéarate; seule la position des courbes T_c , T_g et T_g' varie d'un savon à l'autre. La position en particulier de la courbe T_c se déplace vers les températures basses à mesure que la longueur du savon diminue.

Dans notre examen des savons de lithium et de sodium, nous n'avons pas réussi à observer du 'gel'; les courbes T_c , T_g et T_g' sont confondues. La transition des phases mésomorphes au 'coagel' s'effectue directement, sans apparition de phase nouvelle. Notons toutefois qu'elle a lieu dans une zone très étroite de températures, où coexistent le savon cristallin et une phase mésomorphe.

Quant aux savons de rubidium et de césium et au bromure de cetyltriméthylammonium, ils présentent une phase 'gel', uniquement sous la forme stable, dans un domaine étendu de températures et de concentrations (Fig. 1). Il est assez difficile de rechercher dans ces systèmes une température au-dessous de laquelle apparaît le 'coagel', car l'eau contenue dans le mélange cristallise et fige le système dans un état 'gel'.

Structure du 'gel'

Dans le précédent mémoire (*cf.* I), nous avons examiné la structure du 'gel' dans le cas simple du stéarate de potassium. Tous les amphiphiles que nous avons considérés dans le présent travail adoptent, à l'état de 'gel', cette même structure: leurs diagrammes de dif-

* Adresse présente: United States Rubber Company, Research Center, Wayne, New Jersey 07470, U.S.A.

Tableau 1. Amphiphiles étudiés

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOLi}$	myristate de lithium	C_{14}Li
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COONa}$	palmitate de sodium	C_{16}Na
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOK}$	béhénate de potassium	C_{22}K
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOK}$	stéarate de potassium	C_{18}K
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOK}$	palmitate de potassium	C_{16}K
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOK}$	myristate de potassium	C_{14}K
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COORb}$	stéarate de rubidium	C_{18}Rb
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COORb}$	palmitate de rubidium	C_{16}Rb
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCs}$	stéarate de césium	C_{18}Cs
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	bromure de cetyltriméthylammonium	CTAB

fraction sont en effet identiques à ceux du stéarate de potassium, et leur évolution en fonction de la température et de la teneur en eau similaire. Les molécules d'amphiphile sont donc engagées dans des feuilletts, dirigées perpendiculairement au plan de ceux-ci et arrangées latéralement suivant un réseau bidimensionnel hexagonal. Néanmoins, dans le cas des savons de rubidium à température suffisamment basse, la structure présente une différence que nous nous attacherons maintenant à préciser.

Si l'aspect des textures observées au microscope en lumière polarisée ne manifeste pas, dans ce dernier cas, de différences sensibles par rapport à celui correspondant aux autres savons, les diagrammes de diffraction présentent, en revanche, certaines caractéristiques propres. Ils contiennent bien, en effet, une série de raies équidistantes, localisées dans leur région centrale, in-

diquant, comme dans le cas général, une structure lamellaire, mais, dans la région des grands angles de Bragg, ils ne contiennent plus une seule, mais deux raies relativement fines.

Les espacements de ces raies, mesurées à 0°C, sont de 4,17 et 3,83 Å; ils sont donc égaux à ceux des premières raies de diffraction observées pour les paraffines dans la forme orthorhombique (Muller, 1932). En suivant le même raisonnement qui nous a permis, dans le mémoire précédent (*cf.* I), de proposer pour l'arrangement latéral des molécules de savon au sein des feuilletts un réseau hexagonal, nous pouvons, ici, faire appel à un réseau bidimensionnel rectangulaire centré. Nous pouvons vérifier cette hypothèse, en calculant l'encombrement latéral d'une chaîne paraffinique, $\Sigma = 19,0 \text{ \AA}^2$, et en constatant qu'il est égal à la moitié de celui d'un groupe polaire au niveau de la surface des feuilletts, $S = 38,6 \text{ \AA}^2$. En assignant, en effet, aux deux

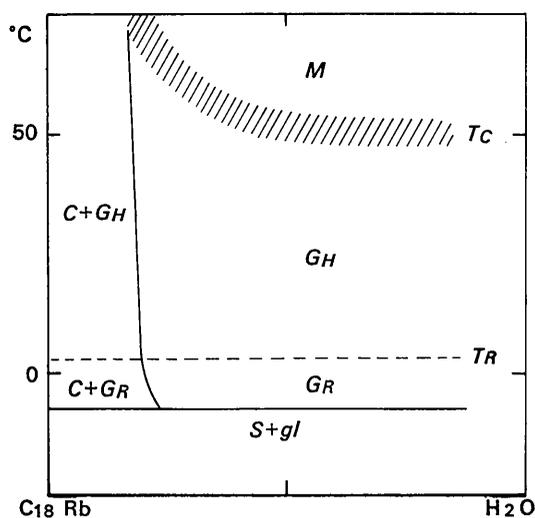


Fig. 1. Diagramme de phases du stéarate de rubidium-eau. *M* phases mésomorphes; *G_R* et *G_H* 'gel' (les indices *R* et *H* correspondent à un arrangement latéral des molécules selon un réseau rectangulaire centré ou hexagonal); *C* savon cristallin; *S+gl* savon ('gel' ou savon cristallin)+glace. Les hachures (courbe *T_C*) correspondent aux zones de démixtion entre le 'gel' et les phases mésomorphes.

* Cette valeur de 38,6 est calculée à partir de celle $S = 39,9 \text{ \AA}^2$ (Tableau 2) déterminée par 25°C, en admettant pour le stéarate de rubidium un coefficient d'expansion thermique de *S* égal à celui valable pour le stéarate de potassium (*cf.* I).

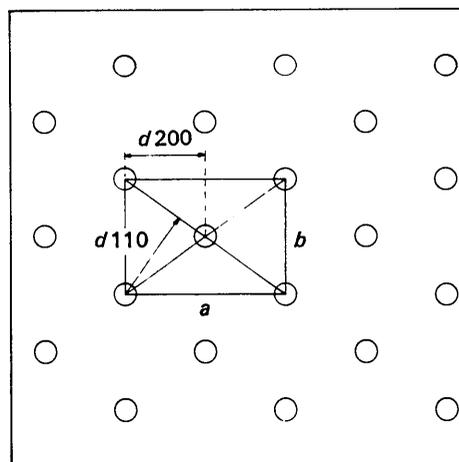


Fig. 2. Représentation schématique de l'assemblage latéral des molécules de savon dans les feuilletts suivant un réseau rectangulaire centré.

Tableau 2. Paramètres du 'gel' de quelques savons

La longueur d'une molécule de savon de métal alcalin est approximativement de 18,5, de 21,0, de 23,5 et de 28,5 Å pour le myristate, le palmitate, le stéarate et le béhénate respectivement.

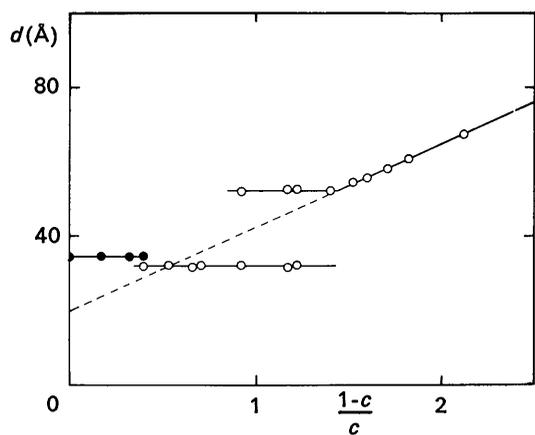
d_a épaisseur de la couche de savon

δ_a masse spécifique du savon

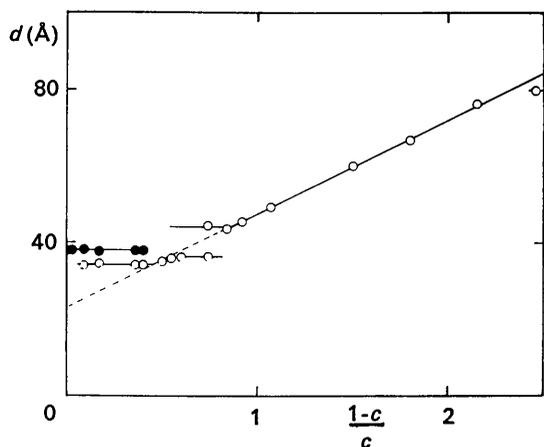
S et 2Σ surface spécifique des groupes polaires calculée respectivement à partir des raies centrales et de la raie située aux grands angles

d_e épaisseur minimale de la couche d'eau.

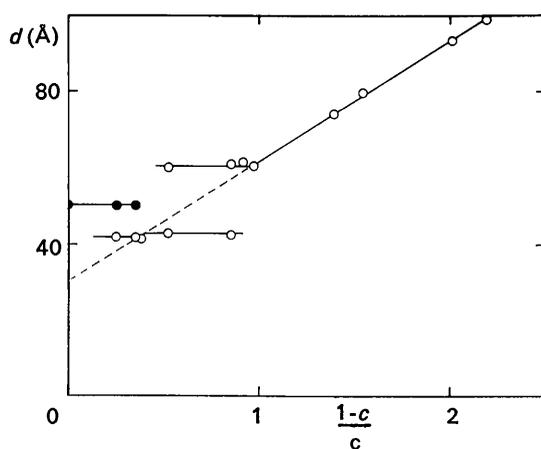
	<i>t</i>	d_a	δ_a	<i>S</i>	2Σ	d_e
C ₁₄ K	0°C	20,0 Å	1,11 g.cm ⁻³	39,7 Å ²	39,0 Å ²	12,0 Å
C ₁₆ K	25	22,7	1,09	39,6	39,4	10,7
C ₁₈ K	25	25,2	1,09	38,8	38,8	10,8
C ₁₈ K	45	25,2	1,06	39,8	39,8	9,3
C ₂₂ K	25	30,2	1,06	39,9	39,6	10,8
C ₁₆ Rb	25	23,6	1,21	39,6	39,6	7,4
C ₁₈ Rb	25	26,2	1,17	39,9	39,2	8,0
C ₁₈ Cs	25	26,8	1,33	38,9	39,2	6,8
CTAB	15	27,6	1,13	38,8	39,2	10,4



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Evolution de l'épaisseur des feuillettes élémentaires en fonction de la teneur en eau: (a) $C_{14}K$ à $0^\circ C$, (b) $C_{16}K$ à $25^\circ C$, (c) $C_{22}K$ à $25^\circ C$. Les points blancs correspondent au 'gel' et les points noirs au savon cristallin.

raies situées aux grands angles les mêmes indices de Miller, 110 et 200, que dans les paraffines (Fig. 2), on peut très aisément calculer à partir de leurs espacements D_1 et D_2 la surface Σ :

$$\Sigma = 2D_1 D_2^2 / (4D_2^2 - D_1^2)^{1/2}.$$

Savons de potassium

Parmi les savons de potassium, nous avons déjà eu l'occasion d'examiner le stéarate (*cf.* I). Quelques essais nous ayant montré qu'à l'état de 'gel' le comportement du myristate, du palmitate et du béhénate est semblable à celui du stéarate, nous nous sommes contentés, dans l'étude de ces trois savons, d'examiner systématiquement en fonction de la concentration l'évolution des paramètres structuraux à une seule température: à $25^\circ C$ pour le palmitate et le béhénate, et à $0^\circ C$ pour le myristate (cette dernière température a été choisie, parce que les phases mésomorphes, et notamment la phase médiane, subsistent jusqu'à des températures relativement basses, inférieures à $25^\circ C$.)

En examinant les valeurs des paramètres structuraux (Tableau 2) que nous avons calculées, nous pouvons constater que, si, aux erreurs d'expérience près, la surface spécifique S conserve la même valeur (39 \AA^2), l'épaisseur d_a de la couche de savon, elle, croît régulièrement à mesure que la longueur de la chaîne augmente; l'incrément d'épaisseur relatif à une augmentation de deux unités du nombre d'atomes de carbone de la chaîne, égal à $2,5 \text{ \AA}$ environ, est en parfait accord avec celui que l'on peut prévoir, compte tenu de la disposition des molécules en simple couche et de ce que l'on sait de la conformation en zig-zag d'une paraffine normale cristallisée.

En portant notre attention maintenant sur l'évolution du paramètre d en fonction de la teneur en eau du système (Fig. 3) nous remarquons que l'épaisseur minimale de la couche d'eau séparant deux feuillettes de savon dans le 'gel' (*cf.* I) est, à température donnée, indépendante du savon considéré ($10,8 \text{ \AA}$ à $25^\circ C$; *cf.* Tableau 2); elle diminue légèrement quand la température augmente (*cf.* I).

Savons de rubidium

Nous n'avons pas cherché à déterminer pour ces savons les diagrammes de phases avec précision; nous nous sommes contentés de localiser approximativement le domaine d'existence du 'gel' (Fig. 1). Ce dernier se manifeste uniquement sous sa forme stable pour des concentrations en savon inférieures à 78–80% et pour des températures comprises entre -6 et $+50^\circ C$ dans le cas du stéarate, et entre -6 et $+40^\circ C$ dans le cas du palmitate. A des températures plus basses, l'eau contenue dans le système cristallise entre les feuillettes de savon, sans que la structure d'ensemble en soit perturbée. Pour des concentrations voisines de 80% en savon et pour des températures comprises dans un étroit intervalle aux alentours de $-5^\circ C$, le système se présente sous

forme de 'coagel'. La réversibilité de la transformation 'gel' - 'coagel' montre bien le caractère stable du 'gel'. Une preuve supplémentaire de cette stabilité peut être trouvée dans le fait que le 'gel' apparaît spontanément, par simple mélange du savon avec l'eau à la température ordinaire. À l'intérieur du domaine d'existence du 'gel', la transition de l'arrangement rectangulaire centré pour les molécules de savon à l'arrangement hexagonal s'effectue à $+3^{\circ}\text{C}$ pour le stéarate, et à -4°C pour le palmitate.

En examinant l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la concentration, nous avons constaté (Fig. 4) que ces deux savons ont à 25°C un comportement analogue à celui du stéarate de potassium à 45°C (cf. I). Pour des concentrations en savon inférieures à 79%, l'épaisseur d'eau entre feuillets de savon croît de façon continue avec la teneur en eau; sa valeur minimale est de $8,0 \text{ \AA}$ pour le stéarate et de $7,4 \text{ \AA}$ pour le palmitate, ce qui correspond à la présence

d'environ 5 molécules d'eau par molécule de savon (Tableau 2).

Pour des concentrations en savon inférieures à 79%, les diagrammes de diffraction indiquent l'existence d'une démixtion entre le 'gel' et le savon cristallin. Ce dernier n'est cependant pas du savon anhydre; l'espace-ment des raies situées aux petits angles est légèrement trop élevé (de $1,5 \text{ \AA}$), la position et l'intensité des raies situées aux grands angles sont également différentes; ces différences résultent vraisemblablement de la formation d'un hydrate.

Stéarate de césium

Les savons de césium ayant un coefficient d'absorption des rayons X très élevé, nous sommes limités à l'étude d'un seul savon: le stéarate à 25°C .

A cette température, le 'gel' existe sous sa forme stable dans un vaste intervalle de concentrations ($c < 0,85$).

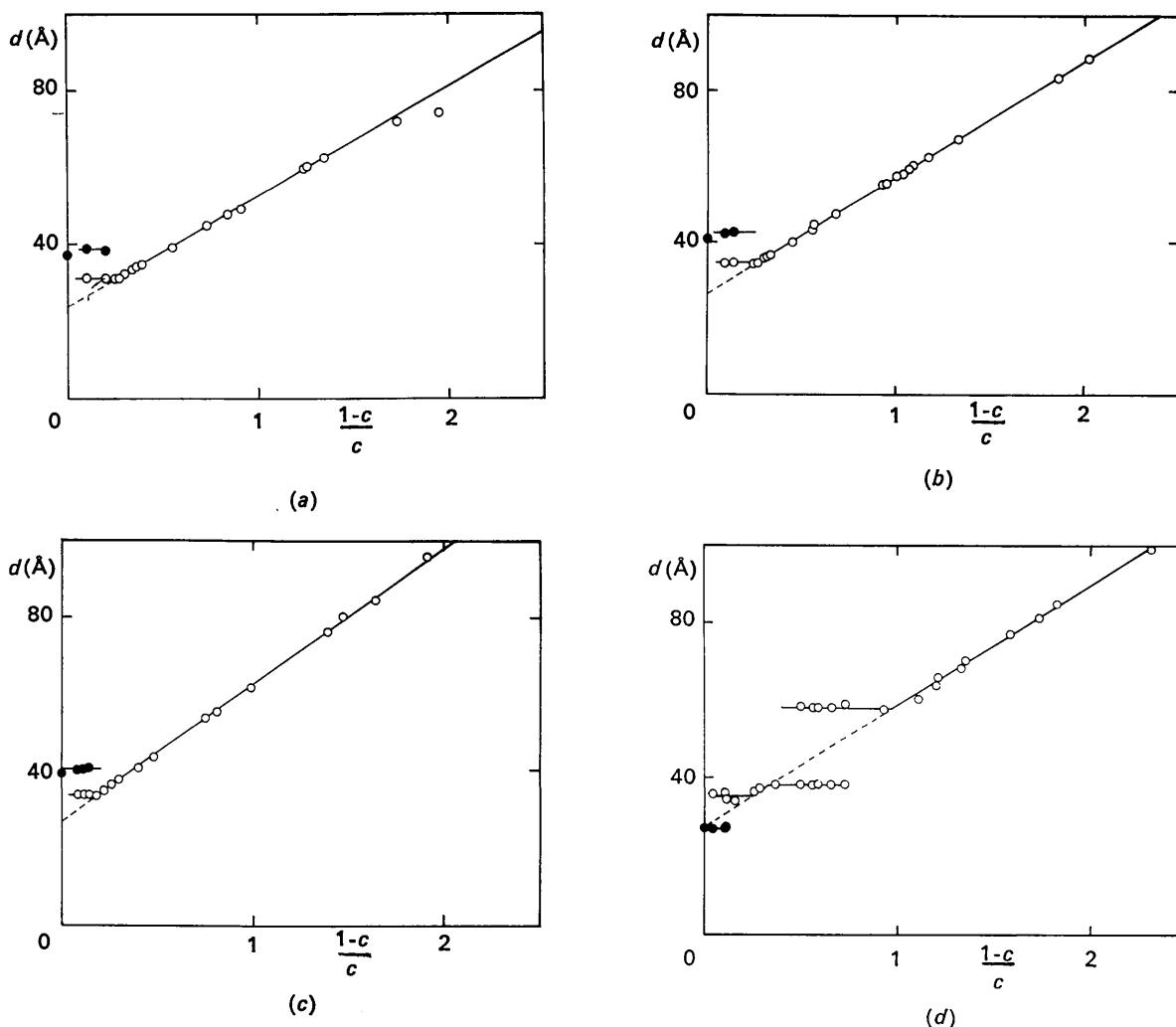


Fig. 4. Evolution de l'épaisseur des feuillets élémentaires en fonction de la teneur en eau: (a) C_{16}Rb à 25°C , (b) C_{18}Rb à 25°C , (c) C_{18}Cs à 25°C , (d) CTAB à 15°C . Les points blancs correspondent au 'gel' et les points noirs à l'amphiphile cristallin.

Nous avons porté l'ensemble de nos résultats sur la Fig. 4 et le Tableau 2.

Il apparaît immédiatement que les savons de césium ont le même comportement que les savons de rubidium. L'épaisseur d'eau minimale est ici de 6,8 Å, ce qui correspond à la présence de 4 molécules d'eau environ par molécule de savon. Pour des teneurs en savon élevées ($c > 0,85$), le système résulte de la démixtion entre le 'gel' et, comme c'était déjà le cas pour les savons de rubidium, le savon cristallin partiellement hydraté.

Bromure de cétyltriméthylammonium

Dans le but d'étendre les résultats obtenus sur les savons de métal alcalin, nous avons étudié le CTAB qui est un amphiphile cationique. Le diagramme de phases de ce système est analogue à celui du stéarate de rubidium (Fig. 1); le 'gel' existe, uniquement sous sa forme stable, pour des teneurs en eau supérieures à environ 20% et pour des températures comprises entre -5°C et $+20^{\circ}\text{C}$. Pour des températures plus basses, l'eau cristallise et fige le système dans son état 'gel'.

Nous avons effectué une étude systématique du comportement du CTAB à 15°C en fonction de la teneur en eau (Fig. 4). Ce comportement est identique à celui du stéarate de potassium à 25°C . L'épaisseur de la couche d'eau entre feuillets d'amphiphile ne varie de façon continue qu'au-delà d'un seuil situé à 30,8 Å, correspondant à une teneur en eau de $(1-c)/c=0,96$; en-deçà de ce seuil, elle ne peut prendre que la valeur de 8,5 Å pour une concentration de $(1-c)/c=0,30$. L'épaisseur des feuillets d'amphiphile est égale à $d_a=27,6$ Å et l'assemblage des molécules s'y effectue selon un réseau bidimensionnel hexagonal. Il est à noter que la surface spécifique des groupes polaires $S=38,8$ Å² est comparable à celle calculée pour les savons de métal alcalin (Tableau 2), malgré la différence qui caractérise l'encombrement de leurs groupes polaires.

Quant à l'amphiphile anhydre, nous n'avons pas cherché à déterminer sa structure avec précision. Les feuillets qui le constituent ont une épaisseur (27 Å) très voisine de celle calculée pour le 'gel'; leur structure néanmoins n'est pas la même. Bien que les molécules soient rangées en simple couche, les groupes polaires étant rejetés alternativement de part et d'autre de la palissade des chaînes paraffiniques, leur assemblage n'est pas selon un réseau hexagonal, mais selon un réseau plus complexe, comme en témoigne le grand nombre de raies de diffraction aux grands angles de Bragg. Le CTAB anhydre posséderait ainsi une structure analogue à celle de certains alkylammoniums de constitution voisine (Clark & Hudgens, 1950; Gordon, Stenhagen & Vand, 1953).

Mélanges équimoléculaires de savons de potassium

Nous avons successivement considéré les mélanges équimoléculaires du palmitate et du stéarate de potassium, puis ceux du stéarate et du béhénate, et enfin

les mélanges du palmitate et du béhénate; dans ces trois systèmes, les molécules de savon diffèrent respectivement de deux, de quatre et de six atomes de carbone.

D'une manière générale, pour des teneurs en eau inférieures à environ 45% ces systèmes résultent à 25°C de la démixtion entre plusieurs phases cristallines difficiles à analyser, que nous avons délibérément ignorées dans la suite de ce travail.

Pour des teneurs en eau élevées, les systèmes sont plus simples et sous la forme de 'gel'. À partir des diagrammes de diffraction, nous avons pu les classer en deux catégories; d'abord les systèmes dont les constituants diffèrent de deux ou quatre atomes de carbone, puis celui dont les constituants en diffèrent de six.

Dans la première catégorie, les diagrammes de diffraction indiquent la présence d'une phase 'gel' unique; la finesse extrême de leurs raies centrales indiquent en outre que le système ne résulte pas de la superposition de feuillets différents, chacun contenant un savon bien précis, mais de feuillets identiques, formés eux-mêmes du mélange des savons considérés dans les proportions équimoléculaires. Une preuve supplémentaire de ce dernier point peut être trouvée dans notre étude de l'évolution du 'gel' en fonction de la teneur en eau et dans notre calcul de ses paramètres structuraux (Fig. 5 et Tableau 3). Si, en effet, le système résultait de la superposition statistiquement alternée de feuillets de savon de deux épaisseurs différentes, on devrait obtenir par extrapolation de la droite représentative de la variation de d en fonction de $(1-c)/c$, une valeur pour l'épaisseur d_a des couches de savon égale à la moyenne des valeurs correspondantes aux deux savons présents dans le système. En fait, l'épaisseur d_a trouvée est très proche de celle du savon le plus long contenu dans le système (Tableau 3).

Tableau 3. Paramètres du 'gel' de deux mélanges équimoléculaires de savons de potassium à 25°C

	d_a	δ_a	S	2Σ
$\text{C}_{22}\text{K}:\text{C}_{18}\text{K}$	29,0 Å	1,01 g.cm ⁻³	39,9 Å ²	39,5 Å ²
$\text{C}_{18}\text{K}:\text{C}_{16}\text{K}$	25,1	1,03	39,7	39,2

Dans la deuxième catégorie, les diagrammes de diffraction indiquent la présence simultanée de deux 'gels'; dans l'ignorance de leur teneur en eau, il est difficile de savoir si chaque 'gel' contient exclusivement un seul savon ou si au contraire il contient les deux savons dans des proportions inégales. Il est toutefois clair que le palmitate et le béhénate ne peuvent se mélanger dans des proportions équimoléculaires au sein d'un même feuillet.

Dans les deux cas, l'arrangement latéral des molécules de savon, à l'intérieur des feuillets où elles se trouvent engagées, se fait suivant un réseau bidimensionnel hexagonal comme dans les savons contenant un seul savon. La surface spécifique des groupes polaires est la même ($S=39,5$ Å²) que pour les savons purs; dans la mesure où la syncristallisation de deux savons dans le même feuillet est possible, seul l'encom-

brement latéral des chaînes paraffiniques intervient donc dans la détermination de la surface spécifique.

Un dernier point mérite d'être soulevé, qui concerne le mode d'agencement de molécules de longueurs différentes dans un même feuillet. D'après ce que nous venons de voir, l'épaisseur des feuillets est déterminée par la longueur des molécules les plus longues. Les groupes polaires se situant tous au niveau des interfaces, les extrémités méthyliques des molécules courtes doivent donc se situer en retrait par rapport à celles des molécules longues, dégageant ainsi des espaces vides autour de la moitié des groupes polaires. Très vraisemblablement ces espaces ne restent pas entièrement vides, mais sont partiellement comblés par des molécules d'eau; il suffit pour s'en convaincre de considérer les valeurs nettement plus faibles que l'on obtient (Tableau 3) pour la densité relative du savon par rapport à l'eau comparativement à celles obtenues dans les 'gels' contenant un seul savon (Tableau 2). Par suite de l'encombrement stérique important d'un groupe méthyle, l'arrangement régulier des chaînes paraffiniques au sein des feuillets se trouve perturbé dans les mélanges de savons, et cela d'autant plus que la différence de longueur entre les molécules est plus prononcée; on conçoit donc l'existence d'un seuil, situé ici aux environs de quatre à six atomes de carbone, au-delà duquel la syncristallisation devient impossible.

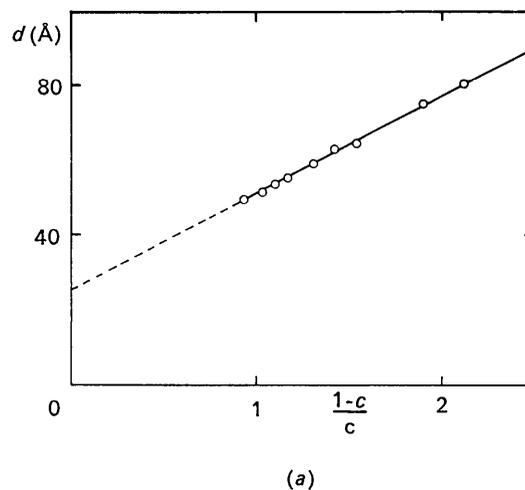
Discussion

Dans tous les cas que nous venons d'examiner, la structure du 'gel' correspond au même type d'organisation. Les molécules d'amphiphile sont localisées dans des feuillets parallèles et équidistants, séparés par des couches d'eau; dirigées perpendiculairement au plan des feuillets, elles sont orientées de manière que leurs groupes polaires soient alternativement rejetés de part et d'autre de la palissade des chaînes paraffiniques.

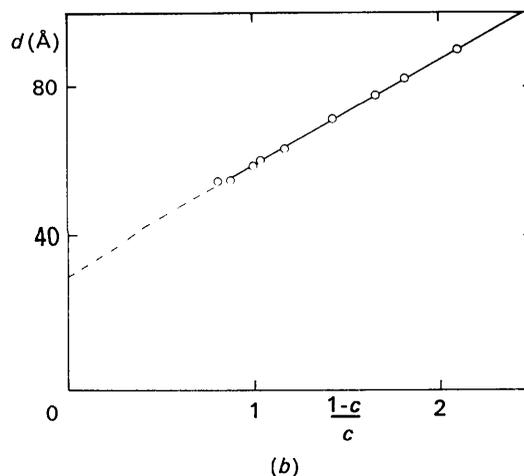
Pour faciliter la discussion de nos résultats, considérons tout d'abord celles des caractéristiques du 'gel' qui concernent les régions paraffiniques. Nous avons montré que les molécules de savon engagées dans les feuillets peuvent y être assemblées latéralement selon deux types de réseau: soit un réseau bidimensionnel hexagonal, soit un réseau rectangulaire centré. Ce phénomène, déjà observé dans le cas simple des paraffines normales (Muller, 1932), tient à l'encombrement extérieur d'une chaîne paraffinique; à température basse, le réseau qui offre les meilleures possibilités d'assemblage compact aux chaînes paraffiniques est un réseau rectangulaire centré; lorsque la température s'élève, les vibrations moléculaires s'amplifient et les chaînes accusent un degré de désordre de plus en plus important autour de leur axe; à température suffisamment élevée, elles adoptent même la symétrie de révolution et s'assemblent selon un réseau hexagonal.

Deux faits sont remarquables concernant cet assemblage. En premier lieu, la température à laquelle a

lieu la transition de l'assemblage rectangulaire centré à l'assemblage hexagonal est indépendante de la teneur du système en eau, et, pour des savons d'un cation donné, elle ne dépend que de la longueur de la chaîne paraffinique; de plus cette transition n'est accompagnée d'aucune variation significative de la surface spécifique des groupes polaires. Ensuite, la température T_c , qui correspond à la fusion des chaînes paraffiniques et à l'apparition de phases mésomorphes, est pratiquement indépendante de la teneur en eau, et croît avec la longueur des molécules de savon. Il semble donc que l'organisation au sein des régions paraffiniques soit conditionnée essentiellement par des facteurs propres à ces dernières. On comprend de cette manière pourquoi la surface spécifique des groupes polaires ne dépend ni de la quantité d'eau présente dans le 'gel', ni de la nature chimique des groupements hydrophiles, même si ces derniers sont aussi encombrants que ceux du bromure de cétyltriméthylammonium; on comprend également pourquoi ce paramètre ne dépend que



(a)



(b)

Fig. 5. Evolution de l'épaisseur des feuillets élémentaires en fonction de leur teneur en eau: (a) $1C_{18}K:1C_{16}K$, (b) $1C_{22}K:1C_{18}K$.

de la température qui définit l'état de désordre des chaînes paraffiniques.

Portons maintenant notre attention sur les régions aqueuses. Nous avons montré que l'épaisseur minimale de la couche aqueuse séparant les feuillets de savon, identique pour tous les savons de même cation, diminue lorsque l'on passe des savons de potassium à ceux de rubidium et de césium; il est intéressant de noter que cette diminution concorde assez bien avec ce que l'on sait des cations alcalins dont le degré de solvatation en solution aqueuse diminue quand le numéro atomique augmente. Ce phénomène, joint à l'abaissement de la température T_c d'apparition de phases mésomorphes avec la masse atomique du cation alcalin, montre clairement l'importance du rôle de l'ionisation des savons dans la stabilité des phases, mésomorphes ou 'gel', auxquelles ils conduisent. Il semble donc établi que l'existence du 'gel' constitue bien, comme cela avait déjà été annoncé dans le précédent mémoire (cf. I), une solution de compromis au conflit qui oppose les groupes polaires tendant à s'ioniser et à s'écarter entre eux, aux chaînes paraffiniques tendant à cristalliser en se resserrant. Pour illustrer ce schéma, considérons le cas des savons de potassium où la compétition entre ces deux tendances est la plus équilibrée. À température basse, la tendance à la cristallisation des chaînes l'emporte et le système se trouve sous forme de 'coagel'; à température élevée, les chaînes fondent et l'on obtient une phase mésomorphe; à température intermédiaire, les deux tendances ont la même intensité, les groupes polaires sont ionisés, les chaînes cristallisées, et le système adopte la structure de 'gel'. D'après ce schéma, on comprend

facilement pourquoi les savons de lithium et de sodium sont incapables de fournir du 'gel'; leur tendance à l'ionisation est insuffisante pour imposer aux groupes polaires un écartement compatible avec la formation d'une telle structure.

Deux points méritent encore d'être soulevés. L'un concerne l'apparition de tactoïdes dans les 'gels' très dilués. Ce phénomène, décrit dans le cas du stéarate de potassium (cf. I), est observé également pour tous les amphiphiles considérés dans le présent mémoire; seul le seuil de son apparition varie légèrement avec la température et la nature du groupe polaire.

L'autre a trait à l'existence de la démixtion entre deux 'gels'. Pour le CTAB, cette démixtion a lieu dans un domaine du diagramme de phases où le 'gel' est une phase stable; comme nous l'avions annoncé dans le mémoire I, cette démixtion n'est donc pas liée à des phénomènes cinétiques, mais bien à l'état énergétique de la couche aqueuse, dû à la distribution des cations et aux interactions électriques entre ions.

Ce travail a bénéficié d'une subvention de la Société Colgate-Palmolive, France, nous tenons à exprimer nos remerciements à ses directeurs, et notamment à Monsieur J. Bergeron qui a suivi cette étude avec le plus vif intérêt.

Références

- CLARK, G. L. & HUDGENS, C. R. (1950). *Science*, **112**, 300.
 GORDON, M., STENHAGEN, E. & VAND, V. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 739.
 MULLER, A. (1932). *Proc. Roy. Soc. A*, **138**, 514.
 VINCENT, J. M. & SKOULIOS, A. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 432.

Acta Cryst. (1966). **20**, 447

'Gel' et 'Coagel'.

III. Étude du 'Gel' dans le Mélange Équimoléculaire Stéarate de Potassium—n-Octadécanol

PAR J. M. VINCENT ET A. SKOULIOS

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

(Reçu le 6 mai 1965)

The structure of the 'gel' occurring in the mixture of the equimolecular compound potassium stearate-octadecanol with water has been determined. It corresponds to the localization of the soap and alcohol molecules in double layers. The surface occupied at the interface by one carboxylate group (39 Å²) is the same as in the one-layer 'gel' obtained with a pure soap. This result is discussed.

Introduction

Dans les deux premiers mémoires de cette série (Vincent & Skoulios, 1966a, b; en abrégé I et II) nous avons étudié la structure du 'gel' dans le cas de systèmes con-

tenant un seul ou un mélange de deux savons. Nous avons montré que les molécules de savon se localisent dans des feuillets parallèles et équidistants, séparés par de l'eau, et qu'elles se disposent en simple couche, dirigées perpendiculairement au plan des feuillets de manière que leurs groupes polaires soient alternativement orientés vers l'une ou l'autre face de la lamelle paraffinique. La surface qu'occupe un groupe polaire à l'in-

* Adresse présente: United States Rubber Company Research Center, Wayne, New Jersey 07470, U.S.A.