

in Fig. 2. The dihedral angle between these two best planes was found to be 138°25'. The folded shape of the molecule is also due to the presence of a sulphur atom as has already been shown (Hosoya, 1963). The distances of atoms from the best planes are listed in Table 4. Coplanarity of carbon atoms making a benzene ring is fairly good, while both sulphur and oxygen atoms lie slightly outside the dihedral angle made by two benzene rings.

Two-dimensional work was done at University College, Cardiff, Great Britain. The author is indebted to Prof. A. J. C. Wilson for the use of equipment purchased

with a Royal Society Grant. A set of Weissenberg photographs of the (100) projection used at a very early stage of this work was kindly supplied by Mr Thomas, to whom the author expresses his thanks. He is also indebted to British Nylon Spinners Ltd for financial assistance with the cost of computations on Elliott 402, and he also thanks the British Council for the award of a scholarship in 1956-8 when the two-dimensional work was done. The three-dimensional work was done in Tokyo. The author is indebted to Japan IBM Co. Ltd, which offered IBM 7090 machine time under the University Contribution System.

Table 4. Distances to the best planes  
for the two benzene rings

C(1)	0.024 Å	C(6)	-0.014 Å
C(2)	-0.042	C(7)	-0.016
C(3)	0.029	C(8)	0.029
C(4)	-0.006	C(9)	-0.016
C(11)	0.000	C(13)	0.027
C(12)	-0.010	C(14)	-0.014
O(5)	0.128	O(5)	0.185
S(10)	0.134	S(10)	0.096

## References

- ABRAHAMS, S. C. (1956). *Quart. Rev. Chem. Soc., Lond.* **10**, 407.  
 HOSOYA, S. (1958). Dissertation, Univ. of Wales.  
 HOSOYA, S. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 310.  
 THOMAS, D. V. (1956). M. Sc. Thesis, Univ. of Wales.  
 VAN DEN HENDE, J. H. (1961). ERBR1: ESSO Res. & Eng. Co.  
 WOOD, R. G., McCALLE, C. H. & WILLIAMS, G. (1941). *Phil. Mag.* **31**, 71.

*Acta Cryst.* (1966). **20**, 432

## 'Gel' et 'Coagel'. I. Identification.

### Localisation dans un Diagramme de Phases et Détermination de la Structure du 'Gel' dans le Cas du Stéarate de Potassium

PAR J. M. VINCENT ET A. SKOULIOS

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

(Reçu le 6 mai 1965)

The potassium stearate-water system has been studied by means of X-ray diffraction and polarized light microscopy. The 'gel' and 'coagel' phases have been clearly identified and their stability domain localized in a phase diagram. The structure of the 'gel' has been determined and its parameters discussed.

Il est actuellement bien établi que les propriétés singulières des savons, et des amphiphiles en général, trouvent leur explication dans la constitution chimique très particulière de ces substances. On distingue, en effet, dans une molécule de savon, deux parties, un groupe polaire et une chaîne hydrocarbonée, suffisamment éloignées l'une de l'autre pour se comporter de manière quasiment indépendante. De plus, ces deux parties sont douées de solubilités notamment différentes: le groupe polaire manifeste une affinité marquée à l'égard des solvants polaires, alors que la chaîne hydrocarbonée, elle, est soluble presqu'uniquement dans les solvants non polaires. Le comportement remarquable des

savons, en présence d'eau notamment, résulte de la nécessité pour ces deux tendances contraires à se concilier.

Pour analyser les principales propriétés d'un tel système, on convient généralement de se reporter à son diagramme de phases. Dans celui-ci, on définit essentiellement trois domaines. Dans le premier, qui couvre à température suffisamment élevée toutes les proportions de savon et d'eau, on rencontre la solution micellaire, phase peu visqueuse et optiquement isotrope. Dans le deuxième, qui se situe à des températures moyennes, on trouve les phases mésomorphes, médiane et lisse en particulier, présentant une biréfringence optique spontanée. Aux températures inférieures à celles définies par la courbe  $T_c$ , s'étend le domaine d'existence du 'gel' et du 'coagel'; il est d'usage de différencier

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

ces formes par leur aspect macroscopique: le 'gel' est translucide, le 'coagel' opaque.

Depuis quelques années, l'étude des structures des phases colloïdales rencontrées dans les savons et autres amphiphiles a suscité de nombreux travaux systématiques; plusieurs systèmes ont été considérés, mais seules jusqu'ici ont été examinées les phases stables à haute température. C'est à la suite de ces travaux qu'a été déterminée la structure des solutions micellaires (Reiss-Husson, 1964) et des phases mésomorphes tant de savons purs (Skoulios & Luzzati, 1961; Gallot & Skoulios, 1962; Spegt & Skoulios 1963, 1964) que de systèmes binaires savon-eau (Luzzati, Mustacchi, Skoulios & Husson, 1960; Husson, Mustacchi & Luzzati, 1960) ou ternaires savon-eau-hydrocarbure (Spegt, Skoulios & Luzzati, 1961). L'intérêt du 'gel' et du 'coagel' n'est pourtant pas négligeable; c'est en effet sous cette forme que l'on rencontre le plus souvent les produits de la savonnerie industrielle, et la vitesse de dissolution et les propriétés détersives de ces produits doivent, sans nul doute, être en étroite liaison avec leur structure moléculaire dans cet état; ils constituent de plus un exemple typique de colloïde d'association, encore mal connu, dont l'examen soulève de nombreux problèmes d'ordre structural: comment concilier par exemple dans le 'gel' la haute cristallinité et la forte compacité des molécules de savon avec l'ionisation marquée de leur groupe polaire?

En entreprenant le présent travail, notre but était d'étudier systématiquement le 'gel' et le 'coagel' afin de mieux connaître les lois qui régissent et les facteurs qui conditionnent la formation de tels édifices.

Dans ce premier mémoire, après une brève mise au point de l'état de nos connaissances sur ce sujet, nous indiquerons le moyen que nous avons utilisé pour identifier et caractériser le 'gel' et le 'coagel'; nous préciserons ensuite les conditions de stabilité de ces systèmes dans le cas particulier du stéarate de potassium et nous en délimiterons dans un diagramme de phases leurs domaines respectifs d'existence; nous décrirons enfin leur structure et l'évolution de celle-ci en fonction de la température et de la concentration.

### Rappel bibliographique

Le 'gel' et le 'coagel' ont fait l'objet depuis le début du siècle d'un grand nombre de travaux; leurs propriétés, tant physicochimiques que technologiques, ont été assidûment examinées. Il ne nous a paru utile de citer, parmi toutes ces études, que celles qui, directement liées à l'aspect structural du problème, offrent un intérêt immédiat dans le cadre de notre travail.

Stauff (1939), dans une étude systématique du 'coagel' par diffraction des rayons X, a montré que ce dernier ne constitue pas une phase simple, mais correspond à la démixtion entre le savon cristallin, quasi-anhydre, et la solution aqueuse diluée. McBain (1943), Ferguson (1943), Nordsieck (1948), Buerger (1945) et leurs collaborateurs, se sont également intéressés à ce

problème. Toutefois, ces auteurs, travaillant de manière indépendante, ne sont pas toujours d'accord entre eux sur l'interprétation de leurs observations, et parfois sur les faits expérimentaux eux-mêmes. Si le problème se présente de façon tellement confuse, c'est que la structure du savon cristallin n'est pas simple à analyser; suivant son histoire thermique et mécanique, ce dernier se trouve engagé dans tel ou tel hydrate, et adopte des structures manifestant à des degrés divers des phénomènes de désordre et de polymorphisme.

Le 'gel', par contre, n'a pas fait à notre connaissance l'objet d'études structurales; quelques hypothèses ont néanmoins été avancées pour décrire sa structure. Parmi ces hypothèses, relevons celle très séduisante de Dervichian (1943). Pour cet auteur, la seule particule ayant une existence définie dans les systèmes aqueux de savon est la 'micelle élémentaire', résultant de l'accrolement, par opposition de leur groupement méthyle terminal, des molécules de savon disposées en double couche. Dans une telle micelle, présentant la forme d'un disque plat, les chaînes paraffiniques seraient cristallisées et les groupes polaires rejetés à l'extérieur, dans l'eau. Une solution micellaire que l'on refroidit se transforme d'abord en 'gel', puis en 'coagel', selon le processus suivant. Les micelles élémentaires s'accroissent latéralement, le long de leurs chaînes paraffiniques et suivant une direction privilégiée, pour constituer un double feuillet ayant la forme d'un long ruban; le 'gel' consisterait en l'enchevêtrement de tels rubans, reliés entre eux par des points d'attache. Le passage du 'gel' au 'coagel' correspondrait à l'empilement des rubans, les uns sur les autres, avec formation d'une structure plus régulière et triplement périodique. Bien que cette hypothèse rende compte de certaines propriétés du 'gel', elle ne résiste pas à une analyse détaillée des faits expérimentaux dans leur ensemble, et en particulier elle est incompatible avec les résultats fournis par la diffraction des rayons X, ainsi que nous le verrons plus loin.

Avant de passer à la suite de notre exposé, il nous a paru utile de rappeler brièvement, si non le détail, du moins les caractéristiques principales des structures observées dans le cas des phases mésomorphes et de la solution micellaire (Reiss-Husson, 1964; Luzzati *et al.*, 1960), car c'est sur ces caractéristiques que nous baserons l'interprétation de nos résultats relatifs au 'gel'. Le trait commun de toutes ces phases réside dans le fait qu'elles résultent de l'assemblage d'éléments structuraux, de formes variées, contenant les parties hydrophobes des molécules de savon à l'état désordonné et chaotique, et entièrement tapissés de groupes polaires. La densité de distribution des groupes polaires au niveau des interfaces est relativement faible: chacun d'eux dispose en moyenne d'une surface de 30 à 80 Å<sup>2</sup>, alors que dans le cristal (Lomer, 1952), il ne dispose que d'une surface de l'ordre de 23 Å<sup>2</sup>. De plus, cette surface n'est pas constante, mais dépend aussi bien du type de structure adopté par le système, que de la teneur en eau et de la température.

### Techniques expérimentales

Nous avons préparé le stéarate de potassium en neutralisant l'acide stéarique (provenant des Établissements Eastman Kodak) en solution méthanolique par une quantité stoechiométrique de potasse. Le savon était alors précipité, puis soigneusement lavé à l'éther anhydre; il était enfin séché par chauffage à 110°C, sous vide et en présence de chlorure de calcium.

Les échantillons étaient préparés par pesée directe de quantités connues d'amphiphile et d'eau; les concentrations exactes étaient déterminées, après l'expérience de diffraction des rayons X, par extrait sec. Afin d'être homogénéisés, les échantillons étaient portés à température élevée (100°C) pendant une dizaine d'heures; ils étaient ensuite trempés à la température à laquelle devait être effectuée l'expérience de diffraction.

Nous avons constaté que la durée du refroidissement n'était pas critique, dans la mesure toutefois où elle n'excédait pas plusieurs heures. L'examen aux rayons X a été effectué selon une technique déjà décrite par ailleurs. La chambre de diffraction que nous avons utilisée, du type Guinier avec monochromateur à lame de quartz courbée, était dotée d'un dispositif permettant de porter les échantillons soit à température élevée par chauffage électrique, soit à température basse par circulation d'alcool éthylique froid; il nous a ainsi été possible d'enregistrer les diagrammes de diffraction pour toute température comprise dans l'intervalle de 0 à 100°C.

Au cours de notre travail, nous avons été amenés à effectuer quelques observations au microscope polarisant; nous avons utilisé pour cela un microscope Leitz, muni d'une platine chauffante et réfrigérante.

### Caractérisation du 'gel' et du 'coagel'

On sait qu'un échantillon de mélange savon-eau porté à température élevée, puis refroidi jusqu'à une température inférieure à celle définie par la courbe  $T_c$  dans le diagramme de phases, peut se présenter, selon le cas, sous deux aspects différents: soit sous l'aspect d'un gel translucide, soit alors sous celui d'une masse opaque. Lorsque l'on examine par exemple le mélange stéarate de potassium-eau à température ordinaire, après trempe à partir de 100°C, on obtient pour les teneurs en savon inférieures à environ 70% des préparations homogènes et translucides, qui conservent cet aspect pendant quelques jours, et pour des teneurs en savon supérieures à 70% des préparations macroscopiquement hétérogènes et opaques. D'après la terminologie généralement admise jusqu'à présent, on est dans le premier cas en présence de 'gel', dans le second de 'coagel'.

Néanmoins, cette façon de différencier 'gel' et 'coagel' n'est pas dépourvue d'un certain risque d'erreur: comment distinguer en effet, par son seul aspect macroscopique, le 'gel' des phases mésomorphes stables à température élevée, elles aussi translucides? L'obser-

vation au microscope polarisant constitue à cet égard une méthode de différenciation plus aisée. Le 'gel' exhibe en effet des textures qui, pour être analogues à celles observées avec les phases mésomorphes, en sont cependant nettement distinctes: on y reconnaît notamment de petites plages fortement biréfringentes, facilement caractérisables, ayant la forme de bâtonnets et entourées de plages diffuses. Mais c'est à la diffraction des rayons X qu'il faut s'adresser pour obtenir un moyen sûr d'identifier toutes ces formes.

Les diagrammes de diffraction du 'coagel' contiennent, dans leur région centrale, une série de cinq à six raies fines dont les espacements sont des ordres entiers d'une période fondamentale; les intensités de raies d'ordre pair sont plus faibles que celles des raies d'ordre impair. Dans la région des grands angles de Bragg, les diagrammes se composent d'un ensemble de raies plus ou moins fines. La position et l'intensité de toutes ces raies sont les mêmes à toute concentration; elles sont de plus identiques à celles relatives au savon cristallin, quasi-anhydre.

Les diagrammes de diffraction du 'gel' sont nettement différents. Ils contiennent bien dans leur région centrale une série de raies fines équidistantes comme dans les cas du 'coagel', mais les espacements de celles-ci dépendent de la teneur du système en eau, et la distribution de leur intensité est tout autre. Les diagrammes contiennent, en plus de ces raies, une bande fine et unique, située dans la région des grands angles.

Quant aux diagrammes des phases mésomorphes, ils contiennent aux petits angles une série de raies fines dont les espacements se succèdent, pour chaque phase, dans un rapport caractéristique du type de structure adopté par le système; aux grands angles par contre, ils ne contiennent qu'une bande large, de faible intensité, indice de la configuration chaotique des chaînes paraffiniques.

L'identification de toutes ces phases peut donc se faire sans aucune ambiguïté à partir du seul examen des diagrammes de diffraction, et plus particulièrement par l'observation de la région des grands angles de Bragg. Selon que cette région contient plusieurs, une seule, ou aucune raie fine, on se trouve en présence respectivement de 'coagel', de 'gel' ou d'une phase mésomorphe.

### Mise en évidence et localisation du 'gel'

Après avoir décrit comment on peut caractériser le 'gel' et le 'coagel' et distinguer ces deux formes des phases mésomorphes, nous exposerons les résultats d'un examen que nous avons effectué du système stéarate de potassium-eau. Précisons tout de suite que nous n'avons pas cherché à définir avec exactitude les conditions de stabilité des différentes phases et les transitions de l'une à l'autre, mais que nous nous sommes contentés de délimiter approximativement leur domaine d'existence afin d'acquérir simplement une idée du comportement de ce système.

La procédure expérimentale que nous avons appliquée était la suivante. Nous observions d'abord soigneusement au microscope polarisant plusieurs échantillons contenant des quantités variées d'eau et portés à toute une série de températures comprises dans l'intervalle de 0 à 100°C; nous confirmions ensuite le résultat de nos observations par quelques expériences systématiques de diffraction des rayons X.

Afin d'apprecier la stabilité des phases que nous avons ainsi mises en évidence, nous portions les échantillons à la température désirée de deux manières différentes; d'abord par refroidissement, puis par échauffement. C'est ainsi par exemple, que, pour un échantillon contenant 40% de savon, nous avons obtenu, après trempe directe à la température  $t$  et à partir de 100°C, la succession de phases suivante:

- $52 < t < 100^\circ\text{C}$ : phase mésomorphe médiane
- $46 < t < 52^\circ\text{C}$  : démixtion médian + 'gel'
- $18 < t < 46^\circ\text{C}$  : 'gel'
- $10 < t < 18^\circ\text{C}$  : démixtion 'gel' + savon cristallin
- $t < 10^\circ\text{C}$  : 'coagel'

Par contre, si l'on atteint la température d'expérience par échauffement, après un séjour de 24 heures à 0°C, autrement dit en partant d'un échantillon sous forme de 'coagel', la succession des phases est différente:

- $t < 30^\circ\text{C}$ : 'coagel'
- $30 < t < 46^\circ\text{C}$ : 'gel'
- $46 < t < 52^\circ\text{C}$ : démixtion 'gel' + médian
- $52 < t$  : médian.

La forme sous laquelle se présente donc un échantillon de composition donnée dépend, non seulement de la température, mais aussi de son histoire thermique:

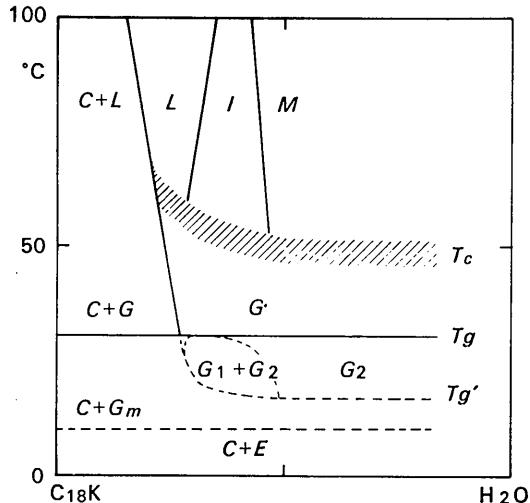


Fig. 1. Diagramme de phases du système stéarate de potassium-eau.  $M$  phase médiane;  $L$  phase lisse;  $G$  'gel';  $E$  eau;  $I$  phases intermédiaires (Husson *et al.*, 1960);  $C$  savon cristallin;  $G_m$  'gel' métastable;  $G_1 + G_2$  zone de démixtion entre le 'gel 1' et le 'gel 2'. Les hachures (courbe  $T_c$ ) correspondent aux zones de démixtion entre le 'gel' et les phases mésomorphes.

un échantillon contenant moins de 70% de stéarate de potassium par exemple se présentera à 25°C soit sous forme de 'gel', soit sous forme de 'coagel', selon qu'il aura été trempé à partir de 100°C ou réchauffé à partir de 0°C. Par contre, ce même échantillon à 40°C se présentera toujours sous forme de 'gel' quel qu'aura été son traitement thermique antérieur. Ce phénomène s'explique aisément si l'on admet que le 'gel' peut exister sous deux formes, séparées sur le diagramme de phases (Fig. 1) par la courbe  $T_g$ : une forme stable et une forme métastable. La forme stable est une véritable phase, au même titre que la phase médiane ou la phase lisse; la transformation 'gel' – phase mésomorphe est d'ailleurs réversible et s'effectue à travers une zone de démixtion. La forme métastable correspond à du 'gel' en surfusion; sur le diagramme de phases, son domaine d'existence se situe au-dessous de la corbe  $T_g$ . Un échantillon de 'gel' métastable se transforme à plus ou moins longue échéance en 'coagel'; bien que nous n'ayons pas effectué une étude systématique de la cinétique de cette transformation, nous pouvons néanmoins dire que celle-ci est d'autant plus lente que la température est élevée et le système plus riche en eau. Puisque la durée de nos observations, qu'elles soient au microscope polarisant ou par diffraction des rayons X, ne dépassaient guère une dizaine d'heures, et afin d'élargir le champ des études que nous nous sommes proposés d'effectuer sur le 'gel' en fonction de la concentration et de la température, il nous a paru intéressant de définir dans le diagramme de phase la courbe  $T_{g'}$ . Au-dessus de celle-ci, le 'gel', bien que métastable, ne subit pas de transformation appréciable en 'coagel' dans les premières 24 heures qui suivent sa formation par trempe rapide; on peut donc considérer que, vis-à-vis de nos techniques d'investigation, le 'gel' y est une phase stable.

### Structure du 'gel'

Nous allons, dans ce chapitre, considérer le cas simple du système stéarate de potassium-eau à 45°C.

Pour des teneurs en stéarate de potassium supérieures à 75%, les diagrammes de diffraction indiquent la présence simultanée de savon cristallin et de 'gel'. Les cristaux de savon anhydre que l'on identifie dans ces conditions correspondent à la forme B décrite par Lomer (1952); ils sont constitués par un ensemble de feuillets plans, parallèles et équidistants, contenant une double rangée de chaînes paraffiniques inclinées de 52° par rapport au plan des feuillets; la surface qu'occupe un groupe polaire dans ce plan est de 23 Å<sup>2</sup>.

Pour les teneurs en savon inférieures à 75%, les diagrammes de diffraction indiquent uniquement la présence de 'gel'; nous allons maintenant les analyser en détail.

Les espacements des raies fines situées dans la partie centrale des diagrammes de diffraction se succèdent dans le rapport simple 1:2:3:4:5; ils indiquent une structure lamellaire, formée par l'empilement de feuillets plans, parallèles et équidistants. La finesse extrême

de ces raies indique, en outre, que l'étendue des feuillets est très grande par rapport à leur épaisseur, et que leur empilement périodique et régulier s'étend à un grand nombre de ceux-ci.

Si l'on examine maintenant la position des raies de diffraction, on constate qu'elle dépend fortement de la composition du 'gel'; l'eau contenue dans le système doit donc faire partie intégrante de la structure. Par analogie avec ce que l'on sait de la structure des phases mésomorphes rencontrées dans les mélanges savon-eau à haute température, on peut décrire le feuillet élémentaire de la manière suivante. Celui-ci résulte de la superposition de deux couches distinctes; la première comprend l'eau du système, la deuxième les molécules de savon disposées de telle sorte que leurs groupes polaires soient au contact avec l'eau et tapissent les deux faces de la couche de savon. Une telle localisation des parties hydrophobes et hydrophiles du système, dans des régions distinctes et juxtaposées de l'espace, est imposée par le caractère amphiphathique du savon que nous avons défini dans l'introduction de ce mémoire.

Le paramètre fondamental de la structure lamellaire est l'épaisseur totale  $d$  du feuillet élémentaire; il est déterminé directement à partir de la position des raies fines centrales. Afin d'étudier son évolution avec la teneur du système en eau, nous avons porté sur un graphique (Fig. 2) les valeurs expérimentales de ce paramètre en fonction de la quantité  $(1-c)/c$  qui représente la quantité d'eau contenue dans le système rapportée à l'unité de masse de savon. Si nous avons choisi cette représentation, c'est qu'elle fait apparaître la dépendance linéaire de  $d$  en fonction de  $(1-c)/c$ , qui signifie que l'épaisseur  $d_a$  de la couche de savon dans le feuillet élémentaire ne dépend pas de la composition du système. En effet, si l'on désigne par  $d_e$  et  $\delta_e$  l'épaisseur de la couche d'eau et sa masse spécifique, et par  $\delta_a$  la masse spécifique du savon, on peut immédiatement écrire:

$$(1-c)/c = d_e \delta_e / d_a \delta_a$$

et, en tenant par ailleurs compte de la relation évidente:

$$d = d_a + d_e$$

calculer finalement:

$$d = d_a + (d_a \delta_a / \delta_e) (1-c)/c .$$

L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue de cette manière fournit la valeur de l'épaisseur  $d_a$ ; sa pente permet d'évaluer la densité relative du savon par rapport à l'eau.

Si l'on porte maintenant son attention sur la valeur de  $d_a$  ainsi calculée ( $d_a = 25,2 \text{ \AA}$ ), on constate qu'elle est du même ordre de grandeur que celle ( $23,5 \text{ \AA}$ ) de la longueur d'une molécule de savon complètement étirée.

Un paramètre intéressant à connaître est la surface  $S$  qu'occupe un groupe polaire à l'interface entre une couche de savon et une couche d'eau. Pour le calculer, il suffit de connaître la valeur de  $d_a$ , de  $\delta_a$ , de la masse

moléculaire  $M_a$  du savon et du nombre  $N$  d'Avogadro. En effet,  $S$  est donnée par la relation

$$S = 2M_a/d_a \delta_a N .$$

Nous avons effectué ce calcul en utilisant pour  $d_a$  et  $\delta_a$  les valeurs déterminées à partir du graphique représenté sur la Fig. 2:

$$d_a = 25,2 \text{ \AA} \text{ et } \delta_a = 1,06 \text{ g.cm}^{-3} ;$$

nous avons trouvé  $S = 39,8 \text{ \AA}^2$ .

Outre les raies fines centrales, les diagrammes de diffraction contiennent, dans leur région des grands angles de Bragg, un halo diffus situé à  $3 \text{ \AA}$ , indice de l'état liquide de l'eau contenue dans le système, et une raie assez fine située à  $4,15 \text{ \AA}$  qui reflète l'état d'organisation des molécules de savon. La présence de cette raie unique reflète une symétrie plus élevée pour l'organisation des molécules de savon dans le 'gel', comparativement à celle dans le 'coagel' où, rappelons-le, les diagrammes de diffraction contiennent, dans cette même région des grands angles, toute une série de raies plus ou moins fines. L'espacement de  $4,15 \text{ \AA}$  est égal d'autre part à celui mesuré pour la forme hexagonale des paraffines (Muller, 1932).

A partir de ces résultats, on peut proposer, pour le feuillet élémentaire, le modèle de structure suivant. Les molécules de savon, complètement étirées, sont dirigées perpendiculairement au plan des feuillets et sont assemblées latéralement selon un réseau bidimensionnel hexagonal; les groupes polaires sont, eux, alternativement rejetés de part et d'autre de la palissade des chaînes paraffiniques (Figs. 3 et 4). Notons tout de suite qu'une telle description de la structure n'est pas rigoureusement conforme aux définitions courantes de la cristallographie. Les molécules de savon n'ont, en effet, pas la même orientation en tous les noeuds du réseau hexagonal, puisqu'elles sont alternativement orientées vers l'une ou vers l'autre face des feuillets; et de plus, la loi qui définit cette orientation ne peut

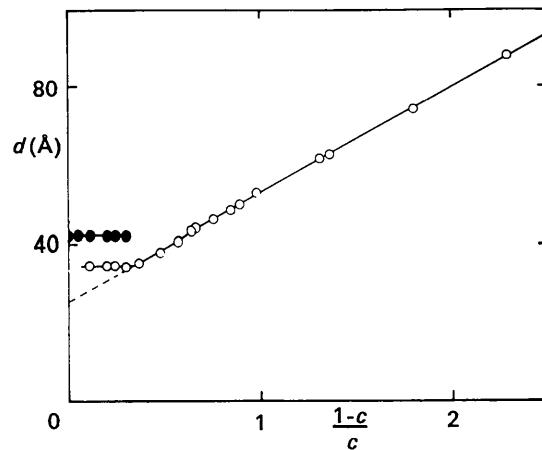


Fig. 2. Système stéarate de potassium-eau à  $45^\circ\text{C}$ : évolution de l'épaisseur des feuillets élémentaires en fonction de leur teneur en eau. Les points noirs concernent le savon cristallin et les points blancs le 'gel'.

être précisée. Nous l'avons néanmoins retenue, car elle offre l'avantage de la simplicité, sans entraîner la moindre confusion.

Ce modèle implique une conséquence qui peut être immédiatement vérifiée. Dans l'hypothèse d'une telle disposition des molécules, l'espace  $D$  de la raie située aux grands angles permet de calculer l'encombrement latéral d'une molécule dans le plan du feuillett:

$$\Sigma = 2D^2/\sqrt{3}.$$

Cette surface doit être égale à la moitié de la surface spécifique  $S$  des groupes polaires, puisque ceux-ci sont alternativement situés de part et d'autre de la palissade des chaînes paraffiniques. C'est effectivement ce qui ressort de la comparaison de  $S = 39,9 \text{ \AA}^2$  et de  $\Sigma = 19,9 \text{ \AA}^2$  calculée de cette manière.

Nous n'avons jusqu'ici utilisé que les espacements des raies de diffraction et nous n'avons fait usage, dans l'élaboration de notre modèle de structure, que de considérations d'ordre géométrique. Dans une deuxième étape, nous avons examiné la distribution de l'inten-

sité des raies et nous avons montré qu'elle est en bon accord avec celle que l'on peut calculer pour un tel modèle. Par souci de concision, nous exposerons cette partie cristallographique de notre travail, qui apporte une confirmation supplémentaire de nos conclusions, dans un chapitre annexe, en fin de mémoire (Appendice).

#### Évolution du 'gel' en fonction de la teneur en eau et de la température

Examinons tout d'abord l'évolution du 'gel' en fonction de la teneur en eau à la température de 45°C. (Fig. 2).

Aux faibles teneurs en eau,  $(1-c)/c < 0,34$ , le système résulte de la démixtion entre le savon cristallin et le 'gel'. Pour ce dernier, l'épaisseur de la couche d'eau qui sépare les feuillets de savon est de  $9,3 \text{ \AA}$ ; elle correspond à la présence d'environ 6 molécules d'eau par molécule de savon.

Pour des teneurs en eau moyennes,  $0,34 < (1-c)/c < 3,00$ , seul le 'gel' est présent dans le système. L'épaisseur de la couche d'eau entre feuillets de savon passe de façon continue de  $9,3$  à  $80 \text{ \AA}$  environ, alors que la surface spécifique  $S$  demeure constante et égale à  $39,8 \text{ \AA}^2$ , comme le montre l'invariance de l'espace de  $4,15 \text{ \AA}$  de la raie située aux grands angles de Bragg.

Pour des teneurs en eau élevées,  $(1-c)/c > 3,00$ , le système cesse d'être transparent et homogène; ses diagrammes de diffraction deviennent de moins en moins intenses, et, si la raie située aux grands angles ne subit aucune modification notable, ce qui signifie que la surface spécifique reste inchangée, les raies centrales, elles, perdent leur finesse. De plus, bien qu'il soit devenu assez difficile de mesurer avec précision les espacements, on peut constater que le paramètre  $d$  ne varie plus linéairement avec  $(1-c)/c$ , mais qu'il tend vers une valeur limite (Fig. 5). Toutes ces observations montrent qu'au-delà d'une certaine dilution, le système n'est plus une phase simple, mais qu'il se comporte comme un tactoïde. Un phénomène analogue a été relevé dans les gels aqueux du virus de la mosaïque du tabac (Bernal & Fankuchen, 1941) où l'on observe également la formation d'un tactoïde; le système résulte dans ce cas de la démixtion entre une phase colloïdale concentrée et une solution diluée, très finement dispersées l'une dans l'autre.

Lorsqu'en effet la teneur en eau dépasse une certaine valeur, les forces de cohésion entre les feuillets perdent leur intensité et l'équidistance de ces derniers n'est plus rigoureuse: les raies de diffraction deviennent floues. L'eau additionnelle ne se répartit plus de façon uniforme entre les feuillets, mais elle y forme des 'poches' dont le volume, si la teneur en eau continue à augmenter, croît pour conduire finalement à la dislocation complète de la structure lamellaire. On comprend ainsi pourquoi il n'y a pas véritable démixtion entre le 'gel' et la solution. Par suite des faibles dimensions des domaines de cohérence de la structure lamellaire, interrompus par des régions occupées par de

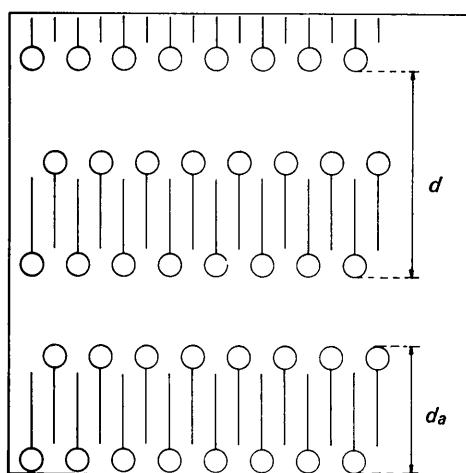


Fig. 3. Représentation schématique de la structure du 'gel'.

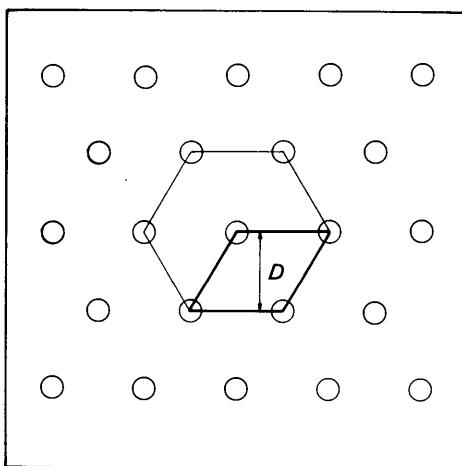


Fig. 4. Représentation schématique de l'assemblage latéral hexagonal des molécules de savon dans les feuillets.

l'eau, il est nécessaire de tenir compte, dans le calcul de la variance du système thermodynamique, d'un paramètre supplémentaire, qui peut par exemple être la tension superficielle au niveau des surfaces de séparation entre les microdomaines de 'gel' et d'eau; il s'en suit que les propriétés intensives du système, dont le paramètre  $d$ , ne peuvent demeurer constantes, comme le prévoit généralement la règle des phases pour des systèmes en démixtion.

Examinons maintenant l'évolution du 'gel' à 25°C (Fig. 6). Le comportement du système à cette température est plus complexe. Pour des teneurs en eau comprises dans l'intervalle  $0,44 < (1-c)/c < 0,92$ , le système n'est plus constitué par une phase simple comme à 45°C, mais résulte de la démixtion entre deux 'gels' que nous nommerons 'gel 1' et 'gel 2', et pour lesquels l'épaisseur d'eau entre feuillets de savon est respectivement égale à 12 et à 25 Å environ; dans le même temps, l'épaisseur des couches de savon est, comme précédemment, égale pour les deux 'gels' à la longueur

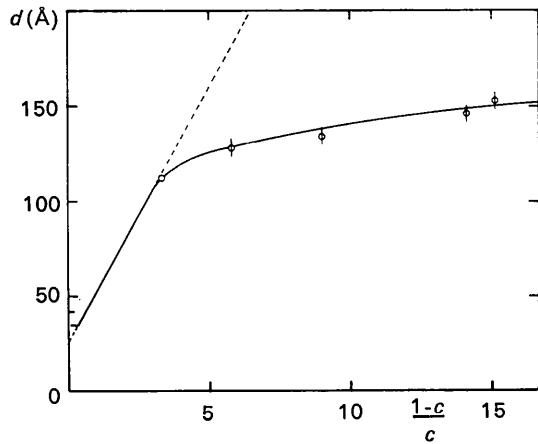


Fig. 5. Système stéarate de potassium-eau à 45°C: évolution de l'épaisseur des feuillets élémentaires pour les fortes teneurs en eau.

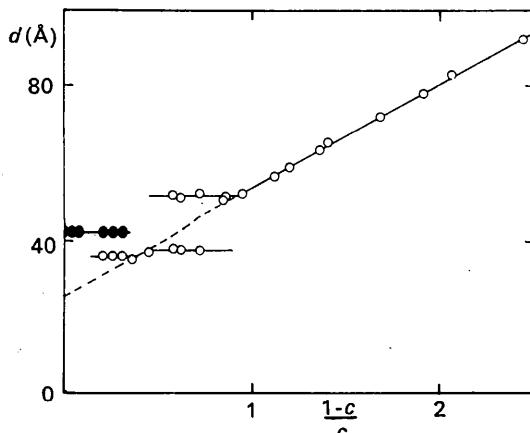


Fig. 6. Système stéarate de potassium-eau à 25°C: évolution de l'épaisseur des feuillets élémentaires en fonction de la teneur en eau. Les points noirs concernent le savon cristallin et les points blancs le 'gel'.

d'une molécule de savon complètement étirée. Pour les autres teneurs en eau, le comportement du système est identique à celui que nous venons de décrire pour 45°C.

Cette différence de comportement entre 25 et 45°C nous a incités à effectuer une étude plus détaillée du système en fonction de la température.

Nous avons en premier lieu évalué le coefficient d'expansion thermique de la surface spécifique  $S$  des groupes polaires. En effet, si l'épaisseur  $d_a$  ne dépend pas de température, la surface  $S$  y est, au contraire, relativement sensible. Pour cela, nous avons calculé  $S$  à partir de la raie située aux grands angles de Bragg, pour toute une série de températures; nous n'avons pas tenu compte dans ce calcul de la concentration du système, puisque  $S$ , comme nous venons de le voir, est indépendant de la teneur en eau. Nous avons ainsi

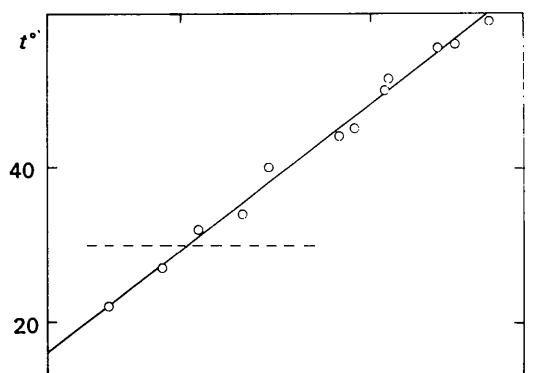
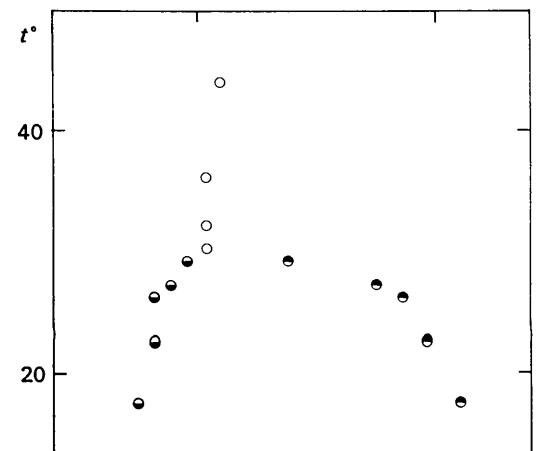


Fig. 7. Système stéarate de potassium-eau: évolution de la surface spécifique  $S=2\Sigma$  des groupes polaires avec la température (le trait discontinu indique  $T_g$ ).



constaté (Fig. 7) que dans l'intervalle de températures considéré,  $S$  varie linéairement avec la température  $t$  et que le coefficient de dilatation thermique  $\frac{1}{S} \cdot \frac{dS}{dt}$  est égal à  $1,3 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

Nous avons ensuite examiné la variation de l'étendue du domaine de démixtion entre 'gel 1' et 'gel 2' avec la température. Dans ce but, nous avons enregistré les diagrammes de diffraction d'un échantillon contenant 63,8% de savon pour toute une série de températures. Si nous avons procédé de la sorte, c'est que cet échantillon demeure en démixtion de  $18^{\circ}\text{C}$  jusqu'à environ  $30^{\circ}\text{C}$ , et qu'il est possible, à partir des espacements mesurés (Fig. 8), et compte tenu de la variation de la surface spécifique avec la température, d'évaluer à chaque température la composition des deux 'gels' en démixtion.

Nous avons ainsi pu compléter le diagramme de phases du système stéarate de potassium (Fig. 1). Le domaine de démixtion entre le 'gel 1' et le 'gel 2' se place entre les courbes  $T_g$  et  $T_{g'}$ ; on pourrait en déduire qu'il en est toujours ainsi et que l'existence même de cette démixtion est liée à l'instabilité du 'gel'; nous verrons néanmoins par la suite (Vincent & Skoulios, à paraître) que cette conclusion ne correspond pas à la réalité.

### Discussion

La description de la structure et des conditions de stabilité du 'gel' que nous venons de donner appelle quelques remarques.

Le ralentissement de la cinétique de transformation du 'gel' métastable en 'coagel', par élévation de la température du système et surtout de sa teneur en eau, montre clairement l'importance du rôle que joue dans l'apparition du 'gel' l'état d'ionisation des groupes polaires. Une autre illustration en est offerte par la démixtion que l'on observe, aux basses températures et faibles concentrations en eau, entre deux 'gels' ne se différenciant que par l'épaisseur de leur couche d'eau; les feuillets de savon, ayant dans les deux cas, la même structure et les mêmes paramètres structuraux, ce phénomène ne peut avoir son origine que dans l'état des couches aqueuses, où se trouve localisé le nuage des cations potassium issus de la dissociation des molécules de savon.

À la lumière de ces résultats, il semble donc que l'existence de 'gel' constitue un compromis au conflit qui oppose, dans de tels systèmes, les groupes polaires aux chaînes paraffiniques: les uns ont tendance à s'ioniser en s'écartant entre eux, les autres à cristalliser en se resserrant. La disposition des molécules de savon en simple couche, les groupes polaires étant rejetés de part et d'autre de la palissade des chaînes paraffiniques, concilie ces deux tendances opposées.

Une dernière remarque concerne le 'gel' très dilué, pour lequel nous avons montré que l'eau n'est pas uniformément distribuée entre les feuillets de savon, mais qu'elle y forme des 'poches' pouvant conduire à la dis-

location de la structure lamellaire. Une telle dégénérescence de la structure lamellaire pourrait à la limite entraîner l'apparition d'une solution micellaire conforme aux idées avancées par McBain, suivant lesquelles les micelles seraient des feuillets de dimensions finies, formés par les molécules de savon à l'état cristallin et dispersés dans l'eau. Il serait souhaitable d'apporter une vérification expérimentale de cette hypothèse, et si cette expérience se révèle positive de rechercher les conditions de transition éventuelle entre ce type de solution micellaire et celui décrit par Reiss-Husson (1964).

### APPENDICE

#### Vérification cristallographique de la structure

Considérons le modèle de structure que nous avons décrit plus haut. Dans la mesure où les feuillets sont susceptibles de glisser librement dans leur plan, la fonction 'intensité du rayonnement X diffracté' peut s'écrire:

$$I(\mathbf{s}) = L^2 I_1(\mathbf{s})|_{\mathbf{c} \times \mathbf{s} \neq 0} + I(\mathbf{s}).$$

Dans cette expression,  $I_1(\mathbf{s})$  représente l'intensité du rayonnement diffracté par un feuillet élémentaire isolé;  $\mathbf{c} \times \mathbf{s} \neq 0$  signifie qu'il faut négliger les vecteurs réciproques  $\mathbf{s}$  parallèles à la translation élémentaire  $\mathbf{c}$ , définissant la période dans l'empilement des feuillets;  $L$ , très grand, est le nombre de feuillets dans un domaine cohérent;  $I(\mathbf{s})$  représente l'intensité du rayonnement diffracté par le modèle de structure considéré, dans lequel on aurait remplacé les feuillets élémentaires vrais par des feuillets fictifs, issus de ces derniers par homogénéisation dans leur plan.

Le feuillet élémentaire est constitué par l'assemblage, selon un réseau bidimensionnel hexagonal, d'objets que l'on peut pour simplifier supposer identiques entre eux. Afin d'évaluer la distribution de la densité électronique moyenne suivant la normale au feuillet, on assimile le feuillet élémentaire à un milieu à trois densités. À une première couche, ayant une épaisseur égale à  $g$  et correspondant à la palissade des chaînes paraffiniques (Fig. 3), on attribue la densité électronique d'une paraffine; cette couche est comprise entre deux couches, ayant une épaisseur de  $G/2$  et contenant les groupes polaires, les extrémités méthyliques des molécules de savon et l'eau située dans le nuage des atomes de potassium à l'état ionisé, auxquelles on confère une densité électronique facile à calculer; l'ensemble de ces deux couches est entouré par un milieu possédant la densité électronique de l'eau. Il est aisément de montrer que, pour un tel modèle, l'intensité du rayonnement X diffracté, exprimée en coordonnées cartésiennes  $h, k, l$  choisies de manière que l'axe  $l$  soit parallèle au vecteur  $\mathbf{c}$ , est de la forme:

$$\left[ \frac{\sin \pi l(g+G) - (1+|w|) \sin \pi lg}{l} \right]^2 \times (\Phi^2(h,k) T_{h,k} |_{\sqrt{h^2+k^2} \neq 0} + T_l).$$

Dans cette expression:

$w$  est égal au rapport entre les contrastes par rapport à l'eau des densités électroniques respectives de la couche paraffinique et des couches ioniques.

$\Phi^2(h, k)$  est une fonction qui tient compte de la distribution de la densité électronique autour de l'axe d'une molécule de savon.

$T_{h, k}$  est une fonction réseau correspondant à un faisceau de droites parallèles, disposées aux noeuds du réseau bidimensionnel hexagonal, réciproque de celui définissant l'assemblage latéral des molécules de savon dans les feuillets.

$T_l$  est une fonction réseau comportant une série de points équidistants, colinéaires.

La fonction  $\sin \pi l/(g+G) - (1+|w|) \sin \pi lg$  ayant des valeurs appréciables pour des valeurs de  $l$  petites par rapport à celles de  $h$  et  $k$  permises par le réseau  $T_{h, k}$ , les raies de diffraction dues à  $T_{h, k}$  sont relativement fines; le noeud  $T_{0,1}$  ou  $T_{1,0}$  correspond à la raie de diffraction observée expérimentalement et située à 4,15 Å.

Le terme relatif à  $T_l$  correspond à la série de raies fines, équidistantes, que nous avons observées expérimentalement dans la région centrale des diagrammes de diffraction. Nous avons représenté sur la Fig. 9 la distribution de l'intensité des raies centrales de diffraction, telle qu'on peut la calculer théoriquement; nous y avons porté également les intensités évaluées expérimentalement pour cinq échantillons de stéarate de potassium à 43°C contenant des quantités croissantes d'eau. L'accord obtenu est satisfaisant.

Dans le calcul théorique de la distribution de l'intensité, nous avons utilisé les valeurs suivantes:  $g = 20,32$  Å,  $G = 15$  ou 20 Å et  $w = 0,0148G$ . Nous avons, en effet, défini la couche paraffinique de manière à contenir toute la molécule de savon à l'exclusion du groupe polaire et du groupe méthyle terminal ( $16 \times 2,54 = 20,32$  Å); si nous avons considéré deux valeurs de  $G$ , c'est que l'on ignore la distribution précise des ions potassium dans la couche aqueuse (15–20 Å est une valeur raisonnable, compte tenu de ce que l'on sait de la distribution des ions dans les systèmes colloïdaux):  $w = 0,0148G$  est immédiatement calculé à partir des données suivantes:  $\Sigma = 19,8$  Å<sup>2</sup>,  $\delta_e = 0,990$  g.cm<sup>-3</sup> à 43°C.

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

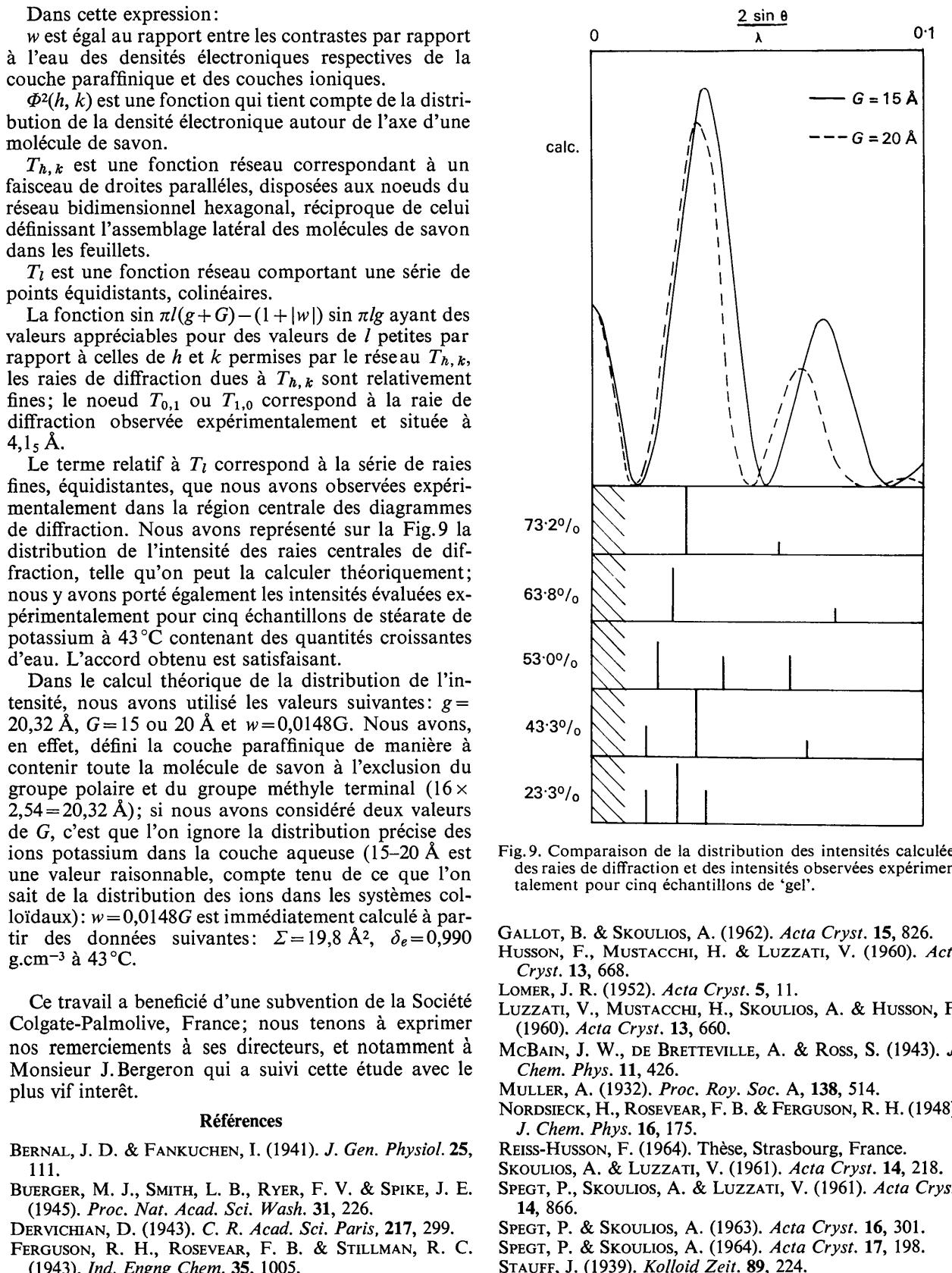


Fig. 9. Comparaison de la distribution des intensités calculées des raies de diffraction et des intensités observées expérimentalement pour cinq échantillons de 'gel'.

- GALLOT, B. & SKOULIOS, A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 826.  
 HUSSON, F., MUSTACCHI, H. & LUZZATI, V. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 668.  
 LOMER, J. R. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 11.  
 LUZZATI, V., MUSTACCHI, H., SKOULIOS, A. & HUSSON, F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 660.  
 MCBAIN, J. W., DE BRETEVILLE, A. & ROSS, S. (1943). *J. Chem. Phys.* **11**, 426.  
 MULLER, A. (1932). *Proc. Roy. Soc. A*, **138**, 514.  
 NORDSIECK, H., ROSEVEAR, F. B. & FERGUSON, R. H. (1948). *J. Chem. Phys.* **16**, 175.  
 REISS-HUSSON, F. (1964). Thèse, Strasbourg, France.  
 SKOULIOS, A. & LUZZATI, V. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 218.  
 SPEGT, P., SKOULIOS, A. & LUZZATI, V. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 866.  
 SPEGT, P. & SKOULIOS, A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 301.  
 SPEGT, P. & SKOULIOS, A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 198.  
 STAUFF, J. (1939). *Kolloid Zeit.* **89**, 224.