

164. Les propriétés des polymères en solution IX<sup>1</sup>).

Gélatinisation

par Kurt H. Meyer et A. van der Wyk.

(6. IX. 37.)

Nous considérons de nouveau le cas simple d'une paraffine normale (cristallisée), dissoute dans un solvant apolaire. La relation générale suivante

$$\frac{\partial \ln a_2}{\partial 1/T} = -\frac{\Delta H}{R} \dots \dots \dots (1)$$

peut alors se transformer<sup>2</sup>) en l'équation approximative:

$$\frac{\partial \ln N_2}{\partial 1/T} = -\frac{\Delta H}{R} = z \frac{q}{R} \dots \dots \dots (2)$$

où  $N_2$  = la fraction moléculaire du corps dissous,  
 $q$  = chaleur de fusion rapportée à un chaînon,  
 $z$  = nombre de chaînons dans la molécule.

Si le poids moléculaire  $M_2$  du corps dissous est grand par rapport à  $M_1$ , celui du solvant, on peut remplacer, dans des solutions pas trop concentrées,  $N_2$  par

$$\frac{M_1}{z m} \cdot w,$$

où  $w$  = concentration en poids et  $m$  = PM du chaînon.

Nous aurons donc

$$\frac{\partial \ln \frac{M_1}{z m} \cdot w}{\partial 1/T} = z \frac{q}{R} = \frac{\partial \ln w}{\partial 1/T} + \frac{\partial \ln M_1/z m}{\partial 1/T}$$

Le second terme du dernier membre étant identiquement 0, (car aucune des grandeurs dans le numérateur ne dépend de  $T$ ), nous obtenons:

$$\frac{\partial \ln w}{\partial 1/T} = \frac{z q}{R}$$

ou

$$\frac{\partial \ln w}{\partial T} = -z \frac{q}{R T^2} \dots \dots \dots (3)$$

Le coefficient de température de la solubilité est donc d'autant plus grand que  $z$  est plus grand. En général la valeur de  $q$  est assez élevée (610 cal. pour les paraffines normales); si la température d'observation est relativement basse, il résulte de l'équation précédente que la variation de la solubilité devient particulièrement grande si la valeur de  $z$  est quelque peu importante.

C'est ainsi que la solubilité dans la décàline de la paraffine  $C_{34}H_{70}$  est quintuplée dans un intervalle de 15°, tandis que celle de  $C_{60}H_{122}$  varie dans les mêmes proportions (1 : 5) dans un intervalle

<sup>1</sup>) VIII: Helv. 20, 1321 (1937).

<sup>2</sup>) cf. Helv. 20, 1314 (1937).

de 10°; chiffres qui sont en bonne concordance avec ceux qui résultent de l'équation (3) ci-dessus.

Inversément cette équation permet de prévoir quel est l'abaissement de température  $\Theta$  qui provoque la cristallisation de la moitié de la paraffine dissoute. On obtient,

$$\Theta = \frac{RT^2}{zq} \ln 2 \approx \frac{1,35}{zq} T^2$$

Pour la température de 300° K on trouve pour C<sub>34</sub>H<sub>70</sub> : 5,1° et pour C<sub>60</sub>H<sub>122</sub> : 3,3° seulement.

En réchauffant une suspension de cristaux on aura donc l'impression d'une fusion, puisque le processus de dissolution se passe en majeure partie dans un très petit intervalle de température. Si l'on refroidit une solution claire, le liquide semble se figer brusquement. Il s'est formé alors, dans l'intervalle de quelques degrés, un amas de cristaux très fins; si ceux-ci ont une densité et un indice de réfraction peu différents de ceux du solvant, le liquide reste clair pendant un certain temps. La solution de la paraffine C<sub>60</sub>H<sub>122</sub> montre ainsi toutes les propriétés caractéristiques de la formation reversible d'une gelée.

Il nous semble que la formation reversible de gelées par les substances polymérisées à molécules caténiformes doit très souvent être mis en rapport avec un processus du genre décrit ci-dessus: précipitation de la solution saturée d'un amas de cristallites ténus, par suite de la diminution excessivement rapide de la solubilité de ces corps avec la température. Le mot cristallite est à prendre ici dans un sens très large: il suffit que des parties des chaînes moléculaires s'associent en groupes avec un dégagement de chaleur relativement considérable. La formation de cristaux plus ou moins « parfaits » n'est pas essentielle: que les radicaux intéressés s'arrangent ou non en des groupes géométriquement définis, ne joue pas de rôle.

#### *Gelée de savon.*

Nous partageons donc le point de vue de *Thiessen*<sup>1)</sup> qui envisage la formation des gelées de savon comme une cristallisation. Il résulte de ses expériences röntgénographiques et d'ultrafiltration que les cristallites dans cette gelée sont excessivement petits.

*Hartley*<sup>2)</sup> a déjà montré que ces gelées de savon n'ont pas un point de fusion, mais que la transformation de la gelée en liquide mobile s'accomplit dans un intervalle de température très petit. Cet intervalle faible explique qu'on a cru avoir affaire à un point de transformation (point de *Krafft*). Les considérations précédentes rendent compte de la petitesse de l'intervalle qui résulte de la grande chaleur moléculaire de fusion  $Q$ . Nul n'est besoin de faire intervenir des propriétés « colloïdales » particulières.

<sup>1)</sup> *Thiessen* et *Spychalski*, Z. physikal. Ch. [A] **156**, 437 (1931).

<sup>2)</sup> *Hartley*, loc. cit., p. 1324.

*Gelées d'amidon*<sup>1)</sup>.

Lorsqu'on traite pendant quelques minutes 1 partie d'amidon de maïs par 20 parties d'eau bouillante et que l'on refroidit rapidement à une température de 10° l'empois obtenu, la masse reste relativement fluide et transparente. Aucune cristallisation n'est révélée par les rayons X. Après quelques heures cependant le liquide se transforme en gelée et reste figé au fond du récipient. La masse devient blanche et opaque et les interférences cristallines apparaissent dans le röntgénogramme. Ici encore la gélatinisation, resp. la liquéfaction font leur apparition entre des limites de température peu éloignées, ce qui permet de conclure à une chaleur moléculaire de fusion considérable.

*Gelée de gélatine.*

Un grand nombre de faits nous conduisent à envisager la formation de ces gelées également comme une sorte de cristallisation.

Lorsqu'on traite par l'eau à 70° des fibres de tendons (fibres collagènes) elles se contractent à environ  $\frac{1}{3}$  de la longueur originale. Elles deviennent transparentes et montrent une élasticité comparable à celle du caoutchouc. Les interférences aux rayons X ont disparu. Cette masse transparente est souvent désignée par le nom de collagène B.

Si l'on prépare le collagène B d'une manière prudente, on peut le faire cristalliser de nouveau par simple refroidissement. La masse devient opaque et les fibres s'allongent jusqu'à une longueur d'environ  $\frac{2}{3}$  de celle de la fibre native. Le röntgénogramme a de nouveau l'aspect d'un diagramme de fibre.

L'élasticité du collagène B reste analogue à celle du caoutchouc. Il faut donc admettre qu'une grande partie de la substance est restée amorphe, car seules les substances amorphes peuvent avoir ce genre d'élasticité.

Du point de vue chimique la gélatine soluble ne se distingue du collagène B que par une dégradation hydrolytique. Il paraît donc plausible d'admettre que des phénomènes analogues peuvent se manifester avec des gelées de gélatine et que notamment la tendance à la cristallisation persiste.

Cette notion se trouve confirmée par l'influence de diverses substances sur la gélatinisation. En effet, toutes les substances qui dissolvent les peptides comme les sels de lithium, le sulfocyanure de calcium, la formamide, et qui devraient donc également augmenter la solubilité de la gélatine, entravent la gélatinisation de la solution aqueuse. Par contre, l'adjonction de sulfate de sodium, qui diminue la solubilité dans l'eau des peptides, favorise la gélatinisation: le liquide se fige déjà à une température plus élevée.

D'autre part on sait que la gélatinisation des solutions de gélatine est accompagnée d'un dégagement de chaleur. D'après ce qui précède,

<sup>1)</sup> D'après des expériences de W. Brentano.

nous allons considérer cette chaleur comme une sorte de chaleur de fusion.

Il semble qu'aucune mesure directe n'en a été faite. Pour se faire une idée de sa grandeur on peut appliquer l'équation (3). En supposant l'effet thermique indépendant de la température on obtient par intégration :

$$Q = -\Delta H = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{w_2}{w_1}$$

où  $w_1$  et  $w_2$  sont les concentrations en poids des solutions saturées aux températures  $T_1$  et  $T_2$ .

La température de saturation d'une solution peut être déterminée assez facilement soit à l'aide de la variation de direction de la courbe de refroidissement de la solution, soit à l'aide de l'opalescence. Des résultats ainsi obtenus par *Pleass* et *Mardles*<sup>1)</sup> nous conduisent à une valeur d'environ 21000 cal. Cette chaleur se compose de la somme de la chaleur moléculaire de fusion de la gélatine « cristallisée » et de la chaleur de dissolution de la gélatine « fondue » ; il est cependant fort probable que la dernière est négligeable par rapport à la première. La chaleur de fusion de la gélatine serait donc d'environ 20000 cal. c'est-à-dire comparable à celle d'une paraffine  $C_{30}H_{62}$ . La partie des chaînes qui se groupent ensemble ne semble donc pas être très longue, guère plus qu'une vingtaine de restes d'amino-acides. La longueur des chaînes moléculaires de la gélatine est cependant très probablement bien plus grande. Il faut donc supposer qu'une partie seulement de chaque chaîne prend part à la cristallisation. Les cristallites de la gélatine apparaissent ainsi, d'après l'image de *Gerngross*, *Herrmann* et *Abitz* comme effilochés aux extrémités.

La gelée peut être considérée comme une éponge dont le squelette est formé par des cristallites reliés entre eux par les parties libres des chaînes. C'est cette structure qui peut rendre compte de la grande déformabilité élastique des gelées de gélatine qui se distinguent par cette propriété des gelées de savon.

#### RÉSUMÉ.

La solubilité de substances polymérisées varie d'autant plus rapidement avec la température que le degré de polymérisation est plus élevé. Cela permet d'expliquer l'apparition de « points » de transformation dans les expériences avec des solutions de polymères supérieures. La formation thermo-réversible de gelées est le plus souvent une sorte de cristallisation.

Laboratoires de Chimie inorg. et organique de l'Université.  
Genève, juillet 1937.

<sup>1)</sup> *Mardles*, *Far.* **26**, 750 (1930); *Koll. Z.* **57**, 183 (1931); *Pleass*, *Proc.* **126**, 406 (1930); v. aussi: *Lottermoser* et *Matthaes*, *Z. physikal. Ch.* **141**, 129 (1929).