

## 2. Les propriétés des polymères en solution X. Ultrafiltrations de solutions de caoutchouc

par Kurt H. Meyer et Jean Jeannerat.

(18. XI. 38.)

On sait que l'ultrafiltration est une des méthodes les plus précieuses pour l'étude et le traitement de suspensions colloïdales formées de particules compactes et sphériques; non seulement il est possible de séparer les particules en question du solvant à l'aide d'ultrafiltres appropriés, mais on peut encore, par l'emploi d'ultrafiltres calibrés, déterminer la grandeur des particules<sup>1)</sup>.

Par contre on n'a que peu utilisé jusqu'ici l'ultrafiltration pour l'étude de *molécules caténiiformes* et l'on ne possède pas de données précises sur le comportement des solutions de colloïdes à molécules en chaînes lors de l'ultrafiltration. Nous donnons ci-dessous les résultats de quelques expériences sur l'ultrafiltration de solutions de caoutchouc.

Les solutions diluées de caoutchouc dans le toluène se laissent séparer complètement en solvant et caoutchouc par l'ultrafiltration sous pression à travers des ultrafiltres fins jusqu'à une grandeur de pores d'environ 50 m $\mu$  (Cellafiltres et Membranfiltres « fins »). On obtient les mêmes résultats pour des solutions de crêpe comme pour des solutions de caoutchouc mastiqué.

Si l'on opère une filtration à travers un ultrafiltre d'une grandeur moyenne de pores d'au moins 50 m $\mu$  (Membranfilter « mittel », « grob » 10 sec. et 3 sec.), il passe au début un peu de caoutchouc dont la quantité, comme on peut s'y attendre, croît avec la grandeur des pores (voir tableau). Mais c'est seulement pour des pores d'une grandeur d'environ 0,5 à 3  $\mu$  qu'il passe, au début, des quantités notables de caoutchouc. Bientôt après les filtres deviennent pratiquement imperméables et il ne passe pour ainsi dire que du solvant pur.

D'autre part les solutions passent sans laisser de résidu à travers un filtre en verre fritté d'une grandeur de pores de 5 à 30  $\mu$ .

Evidemment les longues chaînes de caoutchouc ne peuvent passer librement qu'à travers des pores très larges: dans l'amas des micelles de cellulose qui forment l'ultrafiltre qu'on peut se représenter comme un tas désordonné de poutres et de rameaux, les fils de caoutchouc s'accrochent solidement à ces derniers pour boucher finalement les pores. Même par un traitement avec le solvant le caoutchouc ne se laisse pas facilement extraire de l'ultrafiltre.

Il est intéressant de comparer la *longueur des chaînes* de caoutchouc avec la *grandeur des pores* qui laissent passer au début le moins possible de solution de caoutchouc. Cette grandeur est d'environ

<sup>1)</sup> Voir par exemple *Elford*, Faraday **33**, 1094 (1937).

0,5  $\mu$ . Si l'on admet pour le crêpe un poids moléculaire de base de 200000, correspondant à quelques 3000 restes d'isoprène de 4 Å de longueur, la molécule possède à l'état étiré une longueur de  $4 \times 3000 \text{ \AA} = 12000 \text{ \AA} = 1,2 \mu$ .

Il est difficile d'admettre que des bâtonnets droits de cette longueur puissent se glisser à travers les canaux tortueux du filtre. Mais il est probable que la molécule ne possède pas une forme étirée; la longueur à l'état dissous et amorphe ne serait alors qu'une fraction de la longueur maximale. Le caoutchouc étiré, cristallisé se contracte lors de la « fusion » (= retour à l'état amorphe) jusqu'au  $\frac{1}{3}$  de sa longueur primitive. Les chaînes isopréniques, droites et parallèles dans l'objet étiré, ne montrent plus aucune régularité après le retour à l'état amorphe, leur comportement doit être une image à l'échelle moléculaire du comportement de l'objet qu'elles constituent. Le diamètre de la pelote que forme une chaîne dont la longueur à l'état étiré est de 12000 Å devient donc, à l'état amorphe, environ  $\frac{1}{3} \times 12000 = 4000 \text{ \AA} =$  environ 0,4  $\mu$ . On arrive alors au fait que pour une extension moyenne de la longueur de la molécule d'environ 0,2  $\mu$ , une suspension desdites molécules peut probablement traverser des pores de 0,5 à 1  $\mu$ , mais aussi *boucher* peu à peu le filtre.

Le comportement des colloïdes en chaînes est par conséquent différent de celui des colloïdes compacts; l'ultrafiltration peut donc s'avérer comme un moyen de décider dans des cas douteux s'il s'agit de particules colloïdales en chaînes ou de particules compactes.

Tableau I.

Type de filtre	Solution de	cm <sup>3</sup> de solution	Teneur en %	$\eta$ rel.	Pression	Durée	Filtrat quantité	Teneur du filtrat en % de caoutchouc
Ultrafeinfiltre:								
«feinst» 150' <sup>1)</sup> . .	crêpe	50	0,68	15	50 at. CO <sub>2</sub>	6 h.	46 cm <sup>3</sup>	0%
«feinst» 150' <sup>1)</sup> . .	latex	50	0,55	7,2	50 at. CO <sub>2</sub>	5 h.	48 cm <sup>3</sup>	0
«feinst» 150' <sup>1)</sup> . .	crêpe	50	0,116	1,7	50 at. CO <sub>2</sub>	5 h.	48 cm <sup>3</sup>	0
Ultrafeinfiltre:								
«fein» 100' . . . .	crêpe	35	0,29	3,7	18 at. CO <sub>2</sub>	80 h.	35 cm <sup>3</sup>	0
Ultrafeinfiltre:								
«fein» 55' . . . .	crêpe	35	0,29	3,7	18 at. CO <sub>2</sub>	40 h.	35 cm <sup>3</sup>	0
ultraff. «schnell» 6'	crêpe	35	0,29	3,7	18 at. CO <sub>2</sub>	30 h.	35 cm <sup>3</sup>	0
ultraff. «schnell» 3'	crêpe	35	0,29	3,7	10 at. CO <sub>2</sub>	45 h.	35 cm <sup>3</sup>	0
ultraff. «schnell» 2'	crêpe	35	0,28	3,7	10 at. CO <sub>2</sub>	60 h.	35 cm <sup>3</sup>	0
ultraff. «schnell» 1'	crêpe	35	0,29	3,7	5 at. CO <sub>2</sub>	60 h.	35 cm <sup>3</sup>	0
ultraff. «schnell» 6'	crêpe	75	0,028	1,11	10 at. CO <sub>2</sub>	45 h.	75 cm <sup>3</sup>	0

<sup>1)</sup> Les ultrafiltres «schnell» retiennent les fines particules d'or, les ultrafiltres «mittel» la benzopurpurine, les ultrafiltres «fein» pour dialyse et osmose, les albumines à P. M. élevé, les ultrafiltres «feinst» le rouge congo, l'albumine. Voir Zsigmondy, Z. physikal. Ch. **111**, 211 (1924).

**Tableau II.**

Type de filtre	Solution de	cm <sup>3</sup> de solution	Teneur %	Pression	Durée	Filtrat, quantité fractions	mgr. de caoutchouc	Teneur des fractions qui ont passé	Total
Membr. f. 220'' . . . . . (20—100 m $\mu$ )	crêpe	50	0,35	25 at.	3 h.	50 cm <sup>3</sup>	0	0	
Membr. f. « mittel » 30'' . . . . . (0,1 à 1 $\mu$ )	crêpe	50	0,35	7 at.	2 h.	Fr. 1: 25 cm <sup>3</sup> Fr. 2: 24 cm <sup>3</sup>	1,2 mgr. 0 mgr.	1,6 % 0 %	0,8 %
Membr. f. « grob » 10'' . . . . . (0,5 à 3 $\mu$ )	crêpe	50	0,35	5—12 at.	2 h.	Fr. 1: 22 cm <sup>3</sup> Fr. 2: 28 cm <sup>3</sup>	2,7 mgr. 0,3 mgr.	4 % 0,35%	2 %
Le filtre est digéré avec 50 cm <sup>3</sup> de toluène . . . . .				12 at.	2 h.	Fr. 1: 22 cm <sup>3</sup> Fr. 2: 28 cm <sup>3</sup>	0,2 mgr. 0,2 mgr.	0,3 % 0,23%	0,26%
Membr. f. « grob » 3'' . . . . . (0,5 à 3 $\mu$ )	crêpe	50	0,35	5—10 at.	2 h.	Fr. 1: 26 cm <sup>3</sup> Fr. 2: 24 cm <sup>3</sup>	11,5 mgr. 0,5 mgr.	14,5 % 0,7 %	7,9 %
Le filtre est digéré avec 50 cm <sup>3</sup> de toluène . . . . .				15 at.	2 h.	Fr. 1: 25 cm <sup>3</sup> Fr. 2: 25 cm <sup>3</sup>	0,6 mgr. 0,5 mgr.	0,79% 0,66%	0,72%
Membr. f. « grob » 1'' . . . . . (0,5—3 $\mu$ )	crêpe	35	0,35	5—15 at.	1 h.	Fr. 1: 8 cm <sup>3</sup> Fr. 2: 7 cm <sup>3</sup> Fr. 3: 8 cm <sup>3</sup> Fr. 4: 10 cm <sup>3</sup>	21 mgr. 10,7 mgr. 0,9 mgr. 0,2 mgr.	82 % 50 % 3,6 % 0,2 %	31,8 %
Le filtre est digéré avec 35 cm <sup>3</sup> de toluène . . . . .				15 at.	1 ½ h.	Fr. 1: 18 cm <sup>3</sup> Fr. 2: 16 cm <sup>3</sup>	0,3 mgr. 0,2 mgr.	0,55% 0,42%	0,48%
Membr. f. « fein » 35'' . . . . . (1 $\mu$ à 50 m $\mu$ )	crêpe	50	0,59	5—10 at.	2 h.	Fr. 1: 18 cm <sup>3</sup> Fr. 2: 32 cm <sup>3</sup>	1,3 mgr. 0,7 mgr.	2 % 0,6 %	1,1 %
Le filtre est digéré avec 50 cm <sup>3</sup> de toluène . . . . .				10 at.	3 h.		0 mgr.	0 %	0 %

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous utilisons le matériel suivant : 1) caoutchouc crêpe, 2) films obtenus par coulage et séchage de latex conservé (revertex), 3) crêpe mastiqué. Un à deux gr. sont traités 3 heures dans 150 cm<sup>3</sup> de toluène dans un flacon opaque, ce dernier tournant lentement autour d'un axe parallèle au fond du flacon. Les solutions sont ensuite versées à travers un tamis à mailles fines, qui retient les particules non dissoutes mais gonflées, puis centrifugées. Ces solutions sont claires et se laissent filtrer sans changement de leur composition à travers un filtre en verre fritté. On ajoute de l'hydroquinone comme stabilisateur. Les solutions sont gardées dans l'obscurité et la viscosité de ces dernières reste constante pendant la durée des essais d'où l'on peut conclure qu'il n'y a aucune dégradation.

La teneur des solutions employées ainsi que celle des ultrafiltrats est déterminée par évaporation dans le vide et par pesée. Les filtres d'un diamètre effectif de 6 cm. ont été fournis par les « *Physikalischen Werkstätten A. G. Göttingen* ». Les chiffres donnent le nombre de secondes (minutes pour les Ultrafeinfilter) qu'utilisent 100 cm<sup>3</sup> d'eau distillée pour passer à travers un filtre sous le vide de la trompe à eau, le filtre ayant une surface de 80 cm<sup>2</sup>. On utilise pour la filtration un appareil de la même maison pourvu d'un dispositif magnétique qui permet de brasser le liquide pendant la filtration. Nous donnons plus haut une série d'essais (tableau I).

Chaque fois après la filtration on a versé 50 cm<sup>3</sup> de toluène sur le filtre, dans l'appareil à filtrer et agité cinq à six heures, ensuite le toluène a été filtré sous pression. Dans ces premiers essais il n'a passé que du toluène pur.

On a ensuite opéré une série d'essais avec des filtres de nitrocellulose (Membranfilter). On doit tout d'abord laisser reposer les filtres humides dans l'alcool propylique pour chasser l'eau (l'alcool éthylique détruit les filtres en question), puis dans le toluène. Au cours de ces essais nous avons séparé les filtrats en fractions dont la teneur en caoutchouc est indiquée dans le deuxième tableau. Il résulte de ces chiffres que le filtre se bouche au cours de la filtration.

Genève, Laboratoire de Chimie inorganique et organique  
de l'Université.

### 3. Les propriétés des polymères en solution XI.

#### Sur la formation du fil de soie à partir du contenu liquide de la glande

par Kurt H. Meyer et J. Jeannerat.

(18. XI. 38.)

L'étude de la formation du fil de soie à partir du contenu liquide de la glande peut être envisagé comme une contribution à l'étude de la *coagulation* et de la *dénaturation* des matières protéiques.

En effet la coagulation de la soie est particulièrement intéressante parce que la composition de la fibroïne de la soie et la structure du fil de soie sont relativement simples et aussi parce que l'arrangement des chaînes peptidiques dans le fil est bien étudié<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Voir p. ex. Meyer und Mark, Aufbau der Hochpolymeren, Leipzig 1930, p. 221.