



HAL
open science

Application des techniques ultrasonores à l'étude de la transition pelote-hélice dans les solutions aqueuses de gélatine

J.R. Emery, J.Y. Chatellier, Denys Durand

► **To cite this version:**

J.R. Emery, J.Y. Chatellier, Denys Durand. Application des techniques ultrasonores à l'étude de la transition pelote-hélice dans les solutions aqueuses de gélatine. *Journal de Physique*, 1986, 47 (6), pp.921-925. 10.1051/jphys:01986004706092100 . jpa-00210286

HAL Id: jpa-00210286

<https://hal.science/jpa-00210286>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

J. Physique 47 (1986) 921-925

JUIN 1986, PAGE 921

Classification
Physics Abstracts
62.60 - 62.80 - 64.70D

APPLICATION DES TECHNIQUES ULTRASONORES A L'ETUDE DE LA TRANSITION PELOTE-HELICE DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES DE GELATINE

J.R. EMERY, J.Y. CHATELLIER et D. DURAND*

Laboratoire de Physique de l'Etat Condensée (UA 807)

**Laboratoire de Chimie et Physico-Chimie Macromoléculaire
(UA 509), Faculté des Sciences, Université du Maine,
72017 Le Mans Cedex, France*

(Reçu le 18 décembre 1984, accepté le 7 mars 1986)

RESUME

La transition pelote-hélice des solutions aqueuses de gélatine est suivie par mesure de l'évolution de l'absorption ultrasonore à différentes fréquences en fonction du temps pour plusieurs concentrations et plusieurs températures entre 10 et 40°C. Les résultats expérimentaux sont corrélés à ceux obtenus par mesure du pouvoir rotatoire et permettent ainsi de déterminer le taux d'hélicité des molécules de gélatine.

ABSTRACT

The coil-helix transition of gelatin aqueous solutions is followed by measuring the evolution of ultrasonic absorption at different frequencies as a function of time for several concentrations and several temperatures between 10 and 40°C. Experimental results are correlated with those obtained by optical rotation and allow so to determine the helix content of gelatin molecules.

INTRODUCTION

Un gel est en général formé de longues chaînes flexibles liées entre elles en des points ou des zones de jonction. Selon la nature des liaisons intervenant dans les jonctions, on peut distinguer les gels chimiques (liaisons covalentes) et les gels physiques (liaisons non covalentes). Un tel réseau peut piéger un liquide. Ainsi les solutions aqueuses de gélatine donnent lieu à formation de gels physiques thermoréversibles par refroidissement ; au dessus de 40°C, les macromolécules polypeptidiques qui composent la gélatine sont réparties sous forme de pelotes statistiques. Lors du refroidissement à la température d'étude, les chaînes s'agglomèrent en formant des fragments de triple hélice stabilisée par des liaisons hydrogène ; l'association de fragments de triple hélice et le fait qu'une même chaîne puisse se trouver engagée dans plusieurs zones de triple hélice permettent la formation d'un réseau tridimensionnel (1, 2, 3, 4).

Les méthodes expérimentales d'investigation sont souvent perturbatrices pour le milieu étudié : c'est ainsi par exemple que la mesure de la

viscosité est susceptible d'endommager un gel en formation (5) ; par contre, les ondes ultrasonores utilisées à faible puissance peuvent fournir un moyen d'étude non destructif et une corrélation entre l'évolution de l'absorption ultrasonore et le degré d'avancement de la réaction conduisant à la formation d'un gel peut être établie à condition de maîtriser soigneusement les différents paramètres : temps, température, concentration, fréquence ultrasonore.

I - MONTAGES EXPERIMENTAUX

Les mesures d'absorption ultrasonore ont été effectuées au moyen de techniques expérimentales décrites par ailleurs : à basse fréquence (2-100 MHz) nous avons utilisé un ensemble de deux interféromètres à deux transducteurs excités au moyen de train d'ondes de fréquence variable, de fréquence de récurrence comprise entre 10 et 1000 Hz (6). Pour la gamme 100-1000 MHz les transducteurs sont des cristaux de niobate de lithium taillés perpendiculairement à l'axe z (7). La mesure de l'évolution de l'absorption ultrasonore en fonction du temps est réalisée au moyen d'une cuve différentielle formées de deux

cellules présentant deux trajets ultrasonores identiques. Les quatre transducteurs sont taillés dans le même quartz et les trains d'ondes ultrasonores transitent dans des cylindres de silice pure avant de traverser le milieu étudié ; le trajet utile peut varier de quelques millimètres à plusieurs centimètres.

Les vitesses de propagation ont été mesurées dans la phase liquide au moyen d'un interféromètre optique (8) susceptible de déterminer la célérité des ondes ultrasonores en valeur absolue avec une précision inférieure à $0,1 \text{ ms}^{-1}$. Par ailleurs, l'évolution de la vitesse en fonction du temps a été suivie par mesure du temps de vol du signal ultrasonore.

II - INFLUENCE DES DIVERS PARAMETRES

II.1 - INFLUENCE DE LA FREQUENCE

L'état d'un tel système dépend de la concentration en gélatine, de la température et du temps de vieillissement de la solution : d'autre part, la fréquence f des ondes ultrasonores utilisées doit être déterminée avec précision ; en effet l'atténuation dans le milieu est due aux effets combinés de la viscosité dynamique de cisaillement η_s et de la viscosité de volume η_v selon la relation :

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho v^3} \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_s \right)$$

où v est la vitesse de propagation et la masse volumique ρ (la contribution du terme du à la conduction thermique est négligeable). Cette quantité dépend de la fréquence à cause des phénomènes de relaxation qui traduisent les interactions inter et intramoléculaires au sein du milieu ; celles-ci déterminent l'amplitude et la fréquence du processus de relaxation (9). C'est pourquoi nous avons déterminé les spectres ultrasonores de systèmes non évolutifs, c'est à dire à 40°C ; la concentration et la température suffisent alors à déterminer le système dont l'état liquide stable permet la mesure en valeur absolue de l'absorption ultrasonore en fonction de la fréquence.

La figure 1 représente la variation du coefficient d'absorption ultrasonore α/f^2 en fonction de la fréquence pour des concentrations de 6, 11 et 20% en poids de gélatine à 40°C . Il est clair que toutes ces solutions sont le siège d'importants phénomènes de relaxation. Toutefois les profils des courbes de la figure 1 montrent qu'il n'y a pas de processus notable de relaxation de volume au delà d'une fréquence voisine de 60 MHz pour toutes les concentrations étudiées dans la phase sol à 40°C . Le choix de la fréquence d'étude du système gélatine eau en fonction du temps a été déterminé d'après ces résultats et les mesures exposées par la suite ont été effectuées à 71,4 MHz pour des raisons de commodité expérimentale ; les mesures faites dans les mêmes conditions à 450 et 700 MHz sur un nombre restreint d'échantillons ont fait apparaître une évolution identique de l'absorption en fonction du temps.

II.2 - INFLUENCE DU TEMPS

Les molécules de gélatine, sous forme de pelotes statistiques à une température supérieure à 40°C , subissent une transition conformationnelle progressive pelote-hélice pour des températures inférieures ; il a été montré d'autre part (10) que pour éliminer l'histoire thermique de telles

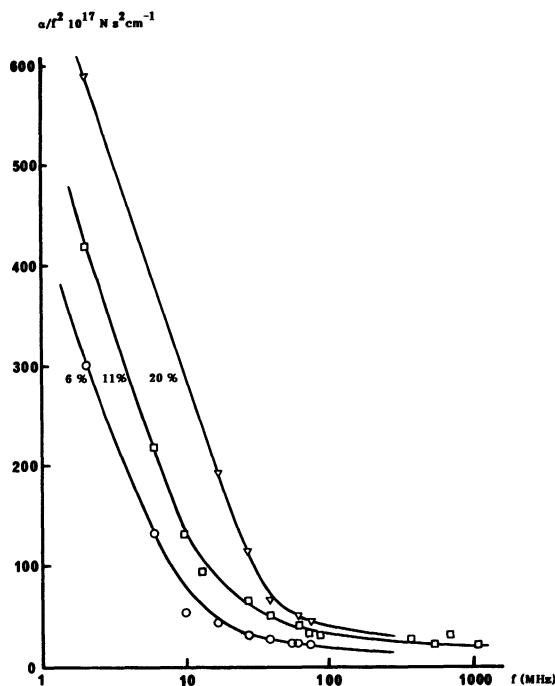


Figure 1 Spectre de relaxation ultrasonore des solutions de gélatine à 40°C .

solutions, il est nécessaire d'effectuer un recuit à 50°C pendant une demi heure. Les solutions étudiées sont des solutions fraîches préparées à 50°C et trempées rapidement à la température d'étude.

L'évolution de la différence d'absorption ultrasonore $\Delta\alpha$ entre la solution étudiée α_s et le solvant $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$

$$\frac{\Delta\alpha}{f^2} = \frac{\alpha_s - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{f^2}$$

est suivie par mesure différentielle des signaux transitant dans les deux voies identiques de la cuve différentielle.

La figure 2 montre l'évolution de cette quantité pour une solution de gélatine de concentration 20% et des températures comprises entre 10 et 40°C . L'absorption ultrasonore varie très rapidement au début du processus de renaturation et évolue plus lentement dans un deuxième temps, toutefois cette croissance ne tend pas vers une limite mais continue son évolution par des temps très longs (plusieurs dizaines d'heures).

II.3 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

La variation de $\Delta\alpha/f^2$ en fonction de la température ne peut être déterminée que pour un temps de vieillissement défini ; la figure 3 met en évidence deux domaines de température pour un temps de vieillissement de 10 mn : un premier domaine basse température de variation importante et un deuxième domaine de variation plus faible ; la température de séparation entre les deux domaines peu sensible à la concentration, est voisine de 30°C dans ce cas et est indépendante de l'état sol ou gel. Cette température ne peut donc pas être considérée comme une température critique.

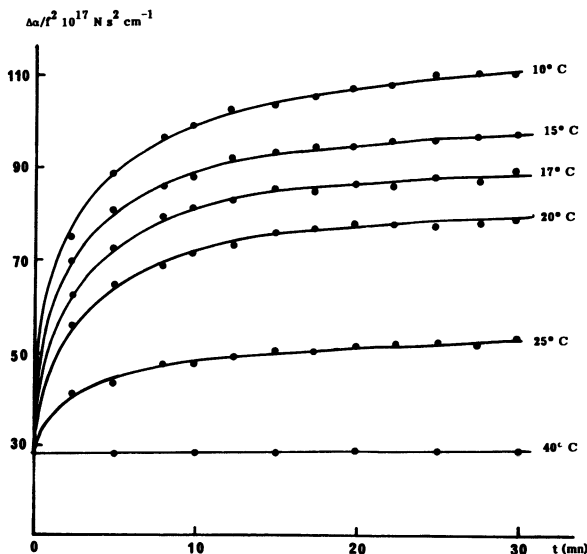


Figure 2 Evolution de la différence d'absorption ultrasonore entre les solutions de gélatine et d'eau $\Delta\alpha/f^2$ en fonction du temps pour une concentration en poids de gélatine de 20%

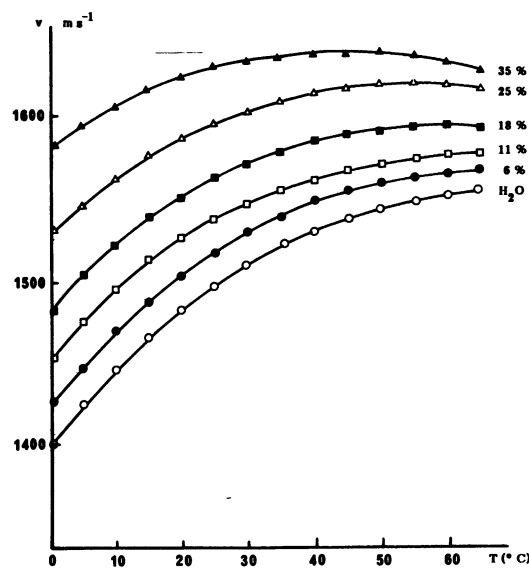


Figure 4 Vitesse de propagation ultrasonore en fonction de la température pour plusieurs concentrations en gélatine

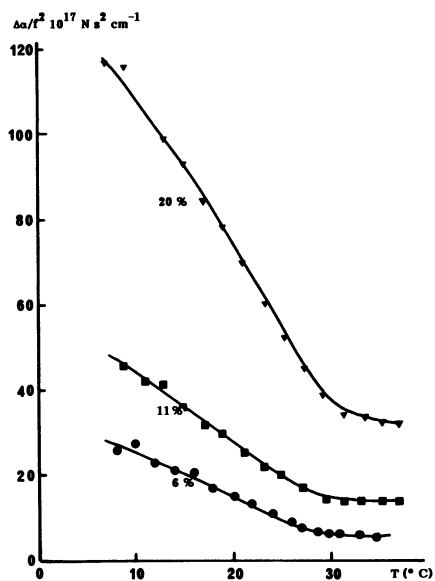


Figure 3 Evolution de $\Delta\alpha/f^2$ en fonction de la température pour un temps de renaturation de 10mm

III - DISCUSSION

III.1 - Comparaison avec les résultats obtenus en polarimétrie

L'évolution de la structure hélice a été suivie dans les mêmes systèmes par polarimétrie : la valeur du pouvoir rotatoire (α) évolue en fonction du temps pour une solution de gélatine portée à une température inférieure à 40°C (12) ; cette évolution est due au changement de conformation des molécules de gélatine d'une structure de pelotes statistiques vers une structure d'hélices (13). Le taux d'hélicité h, qui représente la fraction de gélatine sous forme hélicoïdale s'exprime suivant la relation :

$$h = \frac{(\alpha) - (\alpha)^P}{(\alpha)^H - (\alpha)^P}$$

où $(\alpha)^P$ désigne le pouvoir rotatoire spécifique des solutions où la gélatine se présente sous forme de pelotes statistiques, c'est à dire pour des températures supérieures à 40°C, et $(\alpha)^H$ le pouvoir rotatoire correspondant à des solutions où toutes les molécules se présenteraient sous forme d'hélices. Pour la gélatine

$$\begin{aligned} (\alpha)^P &= -141^\circ \text{dm}^{-1} \\ (\alpha)^H &= -350^\circ \text{dm}^{-1} \end{aligned}$$

II.4 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

L'absorption ultrasonore augmente avec la concentration en poids de gélatine. Ce résultat est compatible avec ceux obtenus dans des solutions de polymères (11). De la même façon, la vitesse de propagation ultrasonore augmente avec la concentration mais ne varie pas, à la précision des mesures, en fonction du degré d'avancement de la réaction. Le maximum de vitesse qui est situé à 75°C pour l'eau pure, se déplace vers les températures plus faibles aux concentrations en gélatine plus élevées (fig.4).

La figure 5 montre que l'évolution de l'absorption ultrasonore $\Delta\alpha/f^2$ et celle du pouvoir rotatoire spécifique (α) sont identiques ; on peut donc déterminer le taux d'hélicité d'une solution de gélatine par mesure de son absorption ultrasonore

$$h = \frac{\Delta\alpha - \Delta\alpha^P}{\Delta\alpha^H - \Delta\alpha}$$

où, pour une concentration donnée, $\Delta\alpha^P$ est l'absorption ultrasonore de la solution sous forme pelote (à 40°C) et $\Delta\alpha^H$ une constante.

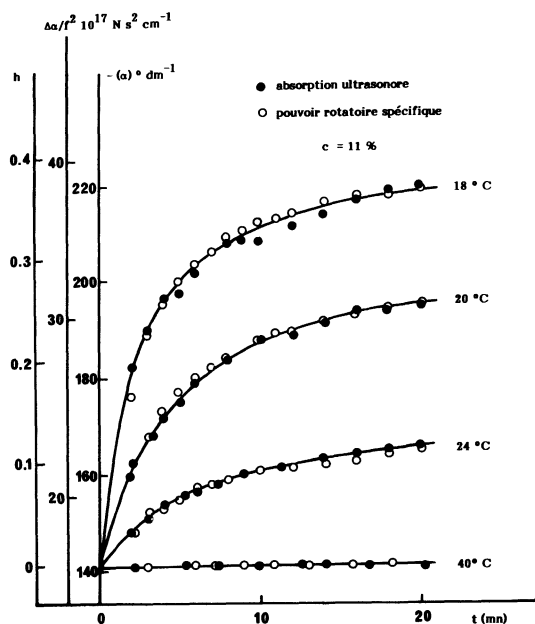


Figure 5 Variation de l'absorption ultrasonore et du pouvoir rotatoire spécifique avec le temps, ainsi que du taux d'hélicité qui en est déduit ($c = 11\%$).

III.2 - Interprétation microscopique

III.2.1 - Transition pelote-hélice

Les travaux relatifs à l'utilisation des techniques ultrasonores pour l'étude des systèmes susceptibles de former une structure gel ne sont pas nombreux et n'apparaissent pour la plupart qu'à partir de 1980 : c'est ainsi que E. WYN-JONES applique cette technique à l'étude des gels polysaccharides et aux carraghénanes en 1982 (15), (16) et (17). De même C. ROCHAS et M. RINAUDO mettent en évidence une absorption ultrasonore plus importante dans les solutions aqueuses de Kappa-carraghénanes qui présentent des structures hélicoïdales (en présence d'ions K^+) que dans celles qui présentent des structures pelotes (en présence d'ions Na^+) (18). Simultanément, J.C. BACRI et col. présentent entre 1979 et 1983 une série de travaux relatifs à l'étude des solutions aqueuses de gélatine et de gels polyacrylamide (19).

Ces derniers auteurs proposent une simplification de la théorie de la propagation du son dans un milieu poreux due à BIOT et appliquée par P.G. DE GENNES aux réseaux macromoléculaires (20). Le gel est alors considéré comme constitué d'un réseau supposé fixe emprisonnant un fluide. La prise en compte d'un coefficient de friction k entre le réseau et le fluide dans la résolution des équations de propagation d'ondes ultrasonores dans chacun des milieux conduit à un système d'équations couplées dont la solution fait apparaître un terme d'amortissement supplémentaire :

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho v^3} \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_s + \frac{c_o^2 S_\infty^2 \rho_r E_s}{\rho_s k} \right)$$

où c_o est la concentration en poids de gélatine S_∞ la fraction gel, ρ_s et ρ_r les densités du réseau

et du solvant respectivement et E_s la constante élastique longitudinale du solvant avec

$$\rho = \rho_s + c_o \rho_r$$

III.2.2 - Taux d'hélicité

L'évolution du pouvoir rotatoire est liée directement à l'évolution du taux d'hélicité ; l'évolution identique de l'absorption ultrasonore montre donc que cette grandeur est également liée directement au taux d'hélicité.

D'autre part, les études de RMN effectuées par J. MAQUET (21) ont mis en évidence la présence et l'évolution de différentes populations de molécules d'eau : dans la phase sol deux populations sont distinguées : les molécules d'eau libre et les molécules d'eau liée aux macromolécules sous forme pelote.

Lors de l'apparition d'hélices, il existe une population de molécules d'eau liée supplémentaire, les molécules d'eau de structure, qui assurent une partie des pontages intra et interchaines dans les zones de triple hélice. L'absorption ultrasonore peut être sensible à cette population d'eau de structure : en effet l'augmentation de la population d'eau liée à des molécules avides de liaison hydrogène comme les alcools crée une très importante augmentation d'absorption dans un grand domaine de fréquence (22).

CONCLUSION

Cette étude montre que les ultrasons, qui sont un moyen d'investigation non destructeur et instantané, suivent la transition pelote-hélice des solutions aqueuses de gélatine ; l'évolution de l'absorption en fonction du temps et de la température est identique pour chaque concentration à celle du pouvoir rotatoire lequel est proportionnel au taux d'hélicité des solutions.

Ces techniques ultrasonores sont actuellement appliquées à l'étude d'autres systèmes susceptibles de gélifier comme ceux engendrant des polyuréthanes.

Remerciements : Nous tenons à remercier J.L. DOUBLIER et J. LEFEBVRE de l'INRA de Nantes pour leur collaboration et G. RIPAUT pour son assistance technique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. VEIS "The macromolecular chemistry of gelatin" Academic press, New York and London, (1964)
- (2) G. BEIER and J. ENGEL. Biochemistry 5 (1966) 2744
- (3) D.D. MAXSUGA. Biopolymers 11 (1972) 2521
- (4) K. TE. NIJENHUIS. Colloid and Polymer Sci. 259 (1981) 5221
- (5) J.Y. CHATELLIER, D. DURAND et J.R. EMERY Int. J. Biol. Macromol. 7 (1985) 311

- (6) E.L.HEASELL and J.LAMB. Proc. Phys. Soc. B, 69, (1956) 869
- (7) T.WRIGHT and D.CAMPBELL J. Phys. E. Sci. Inst. 10, (1977) 1241
- (8) J.EMERY ET S.GASSE. Acustica 43. (1979) 205
- (9) R.A.PETHRICK dans "Aggregation processes in solution"
Edit : Elsevier Scientific Publishing Company
Chapitre 20 (1983)
- (10) D.DURAND, J.R. EMERY et J.Y. CHATELLIER.
Int. J. Biol. Macromol. 7 (1985) 315
- (11) R.T. BAILEY, A.M. NORTH ET R.A. PETHRICK
"Molecular motion in high polymers" Clarendon
Press. Oxford (1981)
- (12) P. GODARD, J.J. BIEBUYCK, P.A. BARRIAT,
H. NAVEAU et J.P. MERCIER
Makromol. Chem. 181 (1980) 2009
- (13) M. DJABOUROV, P. PAPON
Polymer 24, (1983) 537
- (14) COHEN C. J. Biophys. Biochem. Cyto. 1, (1955) 203
- (15) E. WYN-JONES, M.C. PEREIRA et E.R. MORRIS
Prog. Fd. Nutr. Sci, 6 (1982) 21
- (16) J. GORMALLY, M.C. PEREIRA et E. WYN-JONES
J. Chem. Soc. Faraday Trans 2 (1982) 1661
- (17) M.C. PEREIRA, E. WYN-JONES, E.R. MORRIS et
S.B. ROSS-MURPHY
Carbohydrate Polymers 2 (1982) 103
- (18) M. RINAUDO, C. ROCHAS et B. MICHELS
J. Chimie Physique 80 (1983) 305
- (19) J.C. BACRI, J.M. COURDILLE, J. DUMAS et
R. RAJAONARISON
J. Physique Lettres 41 (1980) L. 369
- (20) P.G. DE GENNES. Macromolecules 9 (1976) 587
et 594
- (21) J. MAQUET. Thèse 3ème cycle Paris VI (1983)
- (22) J. EMERY et S. GASSE. Acustica. 43 (1979) 205
-