être vérifiée facilement par l'emploi du test de la phosphatase.

D'autre part, la vérification du fonctionnement des appareils de chauffage et l'inspection des diagrammes de température par des services de contrôle compétents apportent une garantie supplémentaire.

(A suivre.)

SUPPLEMENT TECHNIQUE

L'INSOLUBILISATION ET LE DURCISSEMENT DES CRINS DE CASÉINE

par G. GÉNIN

Ingénieur E.P.C.I.

Il y a une dizaine d'années, McMEEKIN de l'Eastern Utilization Research Branch de l'Agricultural Research Service du Ministère de l'Agriculture, avait, avec plusieurs collaborateurs [1], mis au point un procédé de fabrication de crins de caséine. Ce procédé était particulièrement simple, puisqu'il comportait uniquement l'addition d'eau à de la caséine acide, puis le filage de la pâte ainsi obtenue dans une filière chauffée à 100° C., le traitement des fibres par une solution de formaldéhyde et le séchage. Ce procédé a d'ailleurs été utilisé industriellement pour la fabrication de crins de caséine et l'équipement nécessaire à sa mise en œuvre a été décrit par C. W. BENDIGO [2]. Les crins de caséine, ainsi fabriqués, sont d'ailleurs encore utilisés industriellement pour la fabrication de pinceaux et de brosses de peintres, ainsi que pour le garnissage de coussins, de matelas et de filtres à air, les crins étant dans ce dernier cas utilisés sous la forme de boucles.

Les crins de caséine présentent une résistance convenable aux solvants et aux huiles utilisés dans la fabrication des peintures grasses, mais on sait que depuis quelques années déjà, l'emploi des peintures émulsions, dont le liant est constitué par une dispersion ou une émulsion de latex de caoutchouc artificiel dans l'eau, a pris une grande importance. A signaler d'ailleurs en passant que, dans la préparation de ces peintures, la caséine joue un rôle important et est employée comme agent stabilisant. Or, les crins de caséine ont l'inconvénient de gonfler dans ces liants aqueux et il n'est donc plus possible de les utiliser pour des travaux comportant l'emploi de ces peintures.

L'Agricultural Research Service a donc été conduit à entreprendre des travaux ayant pour objet, par un traitement chimique des crins de caséine, d'insolubiliser ces crins et de permettre leur emploi pour l'application des peintures à l'eau. Les travaux entre-

pris dans ce laboratoire par R. F. PETERSON, R. L. McDOWELL et B. J. HARRINGTON, ont été récemment publiés [3] et nous avons pensé qu'il serait intéressant pour nos lecteurs, de reproduire une analyse assez complète de ces travaux.

La littérature des brevets contient de nombreuses indications sur les procédés qui ont été proposés pour améliorer la laine et d'une façon plus générale les fibres artificielles à base de protéines, par une imprégnation au moyen de résines synthétiques hydrophobes. Depuis que les travaux de PETERSON et de ses collaborateurs ont été présentés au public, avant leur reproduction dans la revue *Textile Research Journal*, au cours d'un Congrès de l'American Chemical Society [4], de nouveaux travaux ont été publiés sur le traitement de ces fibres par les résines.

Par exemple, JOHNSON [5] a décrit l'emploi des produits de la réaction de phénols et de la formaldéhyde sur la laine, WINDUS [6] a décrit l'emploi des produits de la réaction, effectuée en présence d'un catalyseur acide, du résorcinol et de la formaldéhyde. Enfin, le procédé sur lequel PETERSON a fait porter ses principales recherches avait lui-même été décrit par FRAENKEL-CONRAT et OLCOTT en 1948 [7], et avait pour objet d'étudier la formation de liaisons transversales entre les protéines au moyen de formaldéhyde. PETERSON a poursuivi ces travaux en cherchant à déterminer si la formaldéhyde qui a réagi jusqu'au stade méthylol, sans entraîner la formation de liaisons transversales, peut provoquer de telles liaisons, si on ajoute au mélange une petite quantité d'un composé intermédiaire. Les travaux ont donc porté en fait sur le traitement des crins et des fibres de caséine, permettant la fixation sur la fibre de protéine de quantités substantielles de phénol et de formaldéhyde, avec en même temps apparition de liaisons transversales.

Partie expérimentale

Les crins de caséine utilisés dans cette étude ont été fabriqués sur une boudineuse à vis portant une tête percée de 10 trous de 0 mm. 25 de diamètre. On utilisait un mélange de 40% d'eau et de 60% de caséine acide de haute qualité, les fils sortaient de la tête de la boudineuse à la vitesse de 90 mètres à la minute, et étaient ensuite étirés sur un tambour de 3 mètres de circonférence. Cependant, avant d'être enroulés sur le tambour, les fils encore chauds, circulaient dans une suspension aqueuse à 3% de bentonite renfermant 5% de formaldéhyde. Le durcissement demandait 24 heures et les crins étaient ensuite séchés sur tambour. On obtenait ainsi une fibre renfermant environ 3% de formaldéhyde et possédant une résistance à la traction à l'état sec d'environ 0 gr. 7 par denier et une résistance à la traction à l'état humide de 0 gr. 2 par denier.

Influence d'un traitement par les phénols.

On a alors étudié le traitement des fibres de caséine ainsi durcies par la formaldéhyde en les immergeant dans un tube à essai contenant une solution aqueuse 0,01 M de différents phénols, pendant 16 heures, à la température de 23 à 25° C. Dans le cas où les phénols étaient insolubles dans l'eau, on facilitait leur dissolution par l'addition de 5 à 20% d'alcool éthylique. Après le traitement, les fibres étaient centrifugées, séchées à 110° et on déterminait leur résistance à l'état humide après immersion dans l'eau pendant une demi-heure, ainsi que la proportion de phénol absorbée par la fibre.

L'expérience ayant montré que les phénols absorbés devenaient insolubles dans l'eau et dans les solvants organiques après séchage, il était normal d'en déduire que ces phénols avaient réagi avec la formaldéhyde fixée par la fibre et avaient donné naissance à une résine synthétique dont on pouvait penser qu'elle devait augmenter les qualités de la fibre à l'état humide. On a indiqué dans le tableau I les résultats obtenus avec différents phénols et les indications numériques contenues dans ce tableau permettent d'étudier les

TABLEAU I
INFLUENCE DES PHÉNOLS ABSORBÉS SUR LA RÉSISTANCE
A LA TRACTION A L'ÉTAT HUMIDE DES CRINS DE CASÉINE

Phénol	Pourcentage phénol absorbé	Résistance à la traction à l'état humide en gramme/denier
Echantillon témoin	—	0,18
Phénol	6,6	0,17
Méta-crésol	16,8	0,21
Hydroquinone	7,2	0,17
Catéchol	9,0	0,23
Résorcinol	8,6	0,20
4-chlororésorcinol	16,1	0,40
4-carboxyrésorcinol	26,6	0,38
Pyrogallol	8,2	0,19
Phloroglucinol	9,3	0,26
4-sulforésorcinol	11,4	0,21
Sulfure de 2,2' 4-4' tétrahydroxydiphényle	7,3	0,33
4-4' dihydroxydiphénylsulfone (20 % d'alcool éthylique)	15,8	0,21
Sulfure de 4-4' dihydrodiphényle (15 % d'alcool éthylique)	20,4	0,61
α -naphtol (20 % d'alcool éthylique)	17,2	0,55
β -naphtol (20 % d'alcool éthylique)	16,9	0,26
2, 4, 2', 5' tétrahydroxydiphényle	12,6	0,21

relations qui peuvent exister entre la quantité de phénol retenue par la fibre et l'amélioration des qualités mécaniques de celle-ci.

Ce tableau fait apparaître des résultats assez irréguliers. Le métacrésol, qui est absorbé en proportion élevée comme le 4-chlororésorcinol et le 4-carboxyrésorcinol, n'améliore pas, comme ces deux derniers produits, la résistance des fibres de caséine à l'état humide. Le sulfure de 4-4' dihydroxydiphényle et l' α -naphthol augmentent sensiblement les qualités mécaniques de la fibre, mais il faut souligner qu'ils ont été utilisés en solution alcoolique. La sulfone correspondant au sulfure est absorbée également en grande proportion, sans augmenter sensiblement les qualités mécaniques de la fibre. Enfin, si le résorcinol lui-même n'augmente pas ces qualités, trois de ses dérivés possèdent une plus grande activité.

L'étude des courbes de déformation en fonction des efforts des fibres traitées par exemple par le résorcinol a d'ailleurs montré une modification sensible des caractéristiques mécaniques de la fibre. Si en effet, la résistance à la rupture n'est pas sensiblement augmentée, on observe par contre un allongement sensible à la rupture.

On a ensuite pensé que le résorcinol étant fixé à la caséine par des groupes méthylols, un traitement complémentaire devrait permettre de faire apparaître des liaisons transversales entre les molécules de protéine. Pour vérifier ce point, des fibres ont été traitées dans une solution à 2% de résorcinol, puis, sans séchage, dans des solutions de formaldéhyde, de concentration variable. Après séchage, à la température ordinaire, puis chauffage à 100° C., on a observé nettement une amélioration de la résistance à l'état humide. On a alors songé à simplifier ce double traitement, en bénéficiant du fait que la réaction d'un phénol et de la formaldéhyde est lente par rapport à la réaction de ces produits avec la protéine et qu'on peut conserver une solution de résorcinol et de formaldéhyde sans formation de polymère pendant deux heures.

*Influence d'un traitement par une solution de résorcinol
et de formaldéhyde.*

En conséquence, PETERSON a étudié l'action sur les propriétés mécaniques de crins de caséine, d'une solution de résorcinol et de formaldéhyde dont il modifiait en outre le pH par addition d'acide chlorhydrique ou de soude diluée (une solution à 1% de résorcinol et à 1,1% de formaldéhyde a un pH de 3,6).

Les résultats obtenus, reproduits dans le tableau II, montrent qu'on peut obtenir une amélioration sensible de la résistance à l'état humide de la fibre entre des limites très étendues de pH.

TABLEAU II
INFLUENCE DU pH DE SOLUTIONS DE RÉSORCINOL-FORMALDÉHYDE
SUR LA RÉSISTANCE, A L'ÉTAT HUMIDE, DE CRINS DE CASÉINE

pH	Résistance à la traction à l'état humide, en gramme/denier	Pourcentage d'absorption de résine	Vieillessement de la solution pendant 16 heures
1,6	0,22	9,7	précipité rose
2,0	0,20	12,3	précipité blanc
2,3	0,20	14,7	trouble
2,8	0,26	13,5	limpide
3,8	0,29	14,0	limpide
5,2	0,28	13,6	limpide
5,6	0,28	13,8	beige
6,6	0,11	11,2	brune
Témoin	0,18	—	—

On remarquera que ce tableau montre que la durée de conservation de la solution utilisée par le traitement est sensible au pH et, pour les pH alcalins, une coloration brune due à l'absorption d'oxygène apparaît. Etant donné que pour un pH de 3,6, on obtient de bonnes qualités de résistance à la traction à l'état humide de la fibre, cette valeur de pH a été conservée pour les essais ultérieurs.

Influence du rapport formaldéhyde/résorcinol.

On a étudié l'influence de ce rapport sur les propriétés mécaniques des crins après traitement et, en même temps, on en a profité pour étudier l'influence de la durée d'immersion des crins dans la solution de résine. Les crins ont été ensuite séchés à la température ordinaire, puis chauffés à 110° C. Le tableau III ci-dessous montre les résultats obtenus.

On voit que la résistance à la traction des crins à l'état humide

TABLEAU III
INFLUENCE DU RAPPORT FORMALDÉHYDE, RÉSORCINOL
SUR LA RÉSISTANCE A L'ÉTAT HUMIDE ET L'ABSORPTION DE RÉSINE
PAR LES CRINS DE CASÉINE

Rapport formaldéhyde/résorcinol	Résistance à la traction à l'état humide en gramme/denier			
	1 heure de traitement	22 heures de traitement	52 heures de traitement	160 heures de traitement
1/1	0,22	0,25	0,26	0,23
3/1	0,29	0,29	0,30	0,42
6/1	0,28	0,33	0,40	0,57
12/1	0,30	0,41	0,44	0,69
18/1	0,30	0,49		
24/1	0,30	0,53		

augmente avec la durée du traitement, ainsi que la quantité de résine absorbée par la fibre. Pour un rapport 1/1, l'augmentation de résistance à l'état humide est insensible, mais, plus la durée de traitement augmente, plus la quantité de résine absorbée par la fibre augmente, et plus ses qualités à l'état humide sont améliorées.

Influence de la précondensation du résorcinol et de la formaldéhyde.

Il a été signalé que la précondensation du résorcinol et de la formaldéhyde présente un avantage au point de vue amélioration de la résistance de la laine et de la fibre de caséine, à l'eau et aux bains acides de teinture utilisés à chaud [8]. PETERSON a exploité cette idée en traitant les crins de caséine par une solution précondensée de résorcinol et de formaldéhyde, et il a constaté que le produit ainsi traité, devient beige et même brun par chauffage, c'est-à-dire prend la coloration de la résine. On peut donc admettre que l'absorption de la résine précondensée se fait plus rapidement que celle des produits non condensés, et les résistances à la traction obtenues sont du même ordre que lorsqu'on opère sur des produits non condensés.

On a également observé, au cours de cet essai, que l'absorption de la résine passe par un maximum pour décroître ensuite lorsque le rapport formaldéhyde/résorcinol augmente. Or ce phénomène n'a pas lieu lorsqu'on opère sur les produits non condensés et cela semble indiquer que la résine formée par condensation, du fait de son haut poids moléculaire, est gênée dans sa pénétration dans la fibre. On a donc abandonné cette technique, puisqu'il n'y avait pas amélioration des qualités mécaniques du crin traité, les solutions de résine précondensée se conservant en outre moins facilement.

Influence de la résine sur les qualités mécaniques à sec et la flexibilité des crins.

Ces propriétés doivent être étudiées lorsqu'on envisage l'emploi des crins dans la fabrication des pinceaux et des brosses de peinture. Avec un faible rapport formaldéhyde/résorcinol, on constate que les crins risquent de devenir cassants lorsque la teneur en résine absorbée dépasse 10%. Le même phénomène s'observe également lorsqu'on traite les crins avec des solutions à forte teneur en résine. Le tableau IV montre la diminution de la flexibilité, lorsque la concentration en résorcinol augmente, qu'on observe dans le cas de fibres traitées par des solutions contenant des proportions diverses de formaldéhyde et de résorcinol, les crins étant ensuite séchés, puis chauffés à 110° pendant une heure.

TABLEAU IV
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE RÉSORCINOL
SUR LA FLEXIBILITÉ DES FIBRES DE CASÉINE

Concentration en résorcinol de la solution %	Rapport formaldéhyde/ résorcinol	Résistance à sec gramme/denier	Flexibilité en %	Résistance à l'état humide gramme/denier
1,0	24/1	0,57	100	0,43
2,0	24/1	0,75	93	0,37
3,0	24/1	0,76	90	0,33
5,0	24/1	0,74	88	0,30
7,5	12/1	0,78	80	0,34

On voit que la meilleure résistance à l'état humide et la flexibilité la plus élevée sont obtenues avec une concentration en résorcinol de 1%.

Influence de la température de chauffage.

Un autre facteur qui peut avoir une influence sur la fragilité des crins est la température atteinte au cours du chauffage. A cet effet, un certain nombre de crins ont été traités dans une solution à 5% de résorcinol avec un rapport formaldéhyde/résorcinol égal à 6/1, pendant 16 heures à la température ordinaire. Les crins ont été ensuite séchés à la température ordinaire, puis portés à différentes températures. Les résultats de cet essai sont reproduits dans le tableau V.

TABLEAU V
INFLUENCE DU CHAUFFAGE
SUR LES PROPRIÉTÉS DES CRINS DE CASÉINE

Température degré C.	Résistance à la traction à sec gramme/denier	Flexibilité en %	Résistance à l'état humide en gramme/denier	Résine absorbée en %
25	0,61	68	0,22	24,4
35	0,69	56	0,21	23,2
45	0,75	—	0,21	23,3
55	0,67	42	0,23	27,9
65	0,60	39	0,25	26,6
75	0,83	—	0,73	26,0
95	0,85	—	0,68	25,5

On voit qu'on n'améliore pas sensiblement la résistance à l'état humide des crins, lorsque la température de chauffage dépasse 65°.

Par contre, par suite de la forte teneur en résine, la flexibilité est altérée, même lorsque les fibres sont séchées à la température ordinaire. Dans la fabrication de peintures à base de caséine, cette

absence de flexibilité peut être sans importance, si ces peintures sont déposées sur des supports rigides, mais il n'en est pas de même lorsque la caséine est destinée à être employée pour la fabrication de crins.

Influence du traitement par les résines sur l'absorption de l'eau.

Etant donné l'emploi qu'on envisage des brosses constituées de crins de caséine, pour l'application des peintures à l'eau, il peut être intéressant d'étudier l'absorption de l'eau par la caséine ayant subi un traitement par les résines. A cet effet, PETERSON et ses collaborateurs ont moulé des disques d'environ 50 millimètres de diamètre, en partant soit de caséine pulvérisée, soit de protéine de soya, soit de zéine. Ces disques ont subi un traitement par la formaldéhyde et renfermaient environ 10% d'eau [9]. Ils ont été ensuite immergés pendant 16 heures à la température ordinaire dans des solutions de résorcinol/formaldéhyde, séchés à la température ordinaire, puis portés à 100° C. pendant deux heures. Le tableau VI indique les quantités d'eau absorbée par ces disques.

TABLEAU VI
INFLUENCE DU TRAITEMENT PAR LES RÉSINES
SUR L'ABSORPTION DE L'EAU PAR DES DISQUES
TRAITÉS PAR LA FORMALDÉHYDE

Protéine	Solution de traitement		Résine absorbée %	Eau absorbée en 24 h. %	Eau absorbée à l'équili- bre %	Durée nécessaire pour atteindre l'équilibre jours
	Résorcinol %	CH ² O %				
Caséine ...	0	0	0	33	34	3
Caséine ...	5,0	6,4	11,0	2,5	22,6	11
Caséine ...	14,3	32,5	11,6	2,2	23,2	16
Caséine ...	25,0	29,0	13,3	1,4	21,9	23
Soya	0	0	0	19,0	19,8	2
Soya	25,0	29,0	11,4	1,25	19,4	20
Zéine	0	0	0	12,7	15,5	5
Zéine	5,0	5,5	14,5	4,7	15,8	8

On notera que ce traitement entraîne un changement de coloration des disques, mais l'addition de bisulfite de sodium diminue la coloration brune qui se produit au cours du chauffage.

Enfin, toujours pour déterminer la quantité d'eau absorbée à l'équilibre par des crins de caséine traités par des résines, un certain nombre d'échantillons ont été traités, pendant des temps variables, par une solution renfermant 5% de résorcinol et un rapport formaldéhyde/résorcinol égal à 6/1. L'essai a été prolongé pendant trois jours, afin que le gonflement maximum soit atteint et on a déterminé la quantité d'eau absorbée à l'équilibre, ainsi que

l'indice de gonflement, c'est-à-dire le rapport entre le volume de l'échantillon gonflé et son volume initial. Les résultats obtenus sont reproduits dans le tableau VII.

TABLEAU VII
GONFLEMENT A L'ÉQUILIBRE DE CRINS DE CASÉINE
TRAITÉS PAR LA RÉSINE

Teneur en résine %	Humidité absorbée à l'équilibre %	Indice de gonflement
0	33,2	1,64
5,2	30,4	1,58
8,7	27,5	1,51
16,2	23,5	1,41
23,4	20,0	1,33
25,1	18,0	1,29
28,5	20,4	1,34

Enfin, PETERSON et ses collaborateurs ont également étudié la fixation des résines obtenues avec d'autres phénols et par exemple ont obtenu d'excellents résultats avec le sulfure de 4-4' dihydroxydiphényle. Le phloroglucinol, par contre, réagit trop rapidement avec la formaldéhyde pour pouvoir être utilisé avec ce dernier constituant. Il faudrait dans ce cas effectuer un double traitement, d'abord par une solution de phloroglucinol, puis par une solution de formaldéhyde.

D'autres aldéhydes ont également été essayés, par exemple le glyoxal, le malonaldéhyde et le succinaldéhyde. Aucun avantage n'a été retiré de ces essais.

Le tableau ci-dessous donne la rigidité relative de différents crins de caséine et de soie de porc, à l'état sec et à l'état humide.

TABLEAU VIII
RIGIDITÉ RELATIVE DE CRINS DE CASÉINE

	Module de rigidité inch. pounds	
	A l'état humide	A l'état sec
Caséine durcie par la formaldéhyde .	$1,04.10^4$	10.10^4
Caséine traitée par la résine	$3 \text{ à } 4.10^4$	14.10^4
Soie de porc	7.10^4	40.10^4

Conclusions

Il résulte de ce qui précède que les conditions optima de traitement des crins de caséine durcis par la formaldéhyde par une solution de résorcinol et de formaldéhyde sont les suivantes :

— Rapport formaldéhyde/résorcinol élevé, égal ou supérieur à 12/1 ;

- Traitement à la température ordinaire ;
- Réglage du pH à la valeur 3,6 ;
- Température de chauffage comprise entre 75 et 110° C.

Si ces conditions sont satisfaisantes, on augmente très sensiblement la résistance à l'état humide du crin obtenu.

RÉFÉRENCES

- [1] T. L. McMEEKIN, T. S. REID, R. C. WARNER et R. W. JACKSON. *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, p. 685 et *Br. am.* 2.521.738, de 1950.
- [2] C. W. BENDIGO. *Textile World*, 1949, **99**, p. 106.
- [3] R. F. PETERSON, R. L. McDOWELL et B. J. HARRINGTON. *Text. Res. Journal*, 1954, **24**, n° 8, pp. 747-753.
- [4] R. F. PETERSON. *Abstracts 122^e Congrès de l'American Chemical Society*. Atlantic City, septembre 1952, p. 10Q.
- [5] K. G. JOHNSON. *Text. Res. Journal*, 1953, **23**, pp. 443-457.
- [6] W. WINDUS, *Journal Am. Leather Chem. Assoc.*, 1952, **47**, pp. 87-97.
— W. WINDUS, *Br. am.* 2.552.129 et 2.552.130 de 1951. (John R. Evans and Co, Camden, N.-J.).
- [7] H. FRAENKEL-CONRAT et H. S. OLCOTT. *Journal Biol. Chem.*, 1948, **174**, pp. 827-843.
- [8] L. MAASKANT. *Br. am.* 2.519.842, 1950 et 2.539.958, 1951 (American Enka Corporation).
- [9] N. J. HIPPEL, M. L. GROVES, A. P. SWAIN et R. W. JACKSON. *Modern Plastics*, 1948, **26**, p. 205.

Bulletin analytique

1^o Revues

Textiles et pellicules

Zubov (P. I.), Zhurkina (Z. N.) et Kargin (V. A.). — **Préparation de pellicules en partant de caséine globulaire.** *Kolloid. Zhur.*, 1954, t. XVI, p. 179.

On dissout de la caséine ordinaire dans une solution 0,1 N de baryte en opérant à 50°, la solution est diluée à 0,2%, maintenue à 50° pendant 15 minutes, refroidie entre 0 et 5°, et précipitée par addition d'acide sulfurique 0,1 N. Le sulfate de baryte formé est éliminé par centrifugation et le liquide évaporé dans le vide.

La caséine ainsi obtenue est soluble dans l'eau froide. Les pellicules préparées en partant de cette caséine dans une solution d'eau et de glycérine ont une plus faible résistance à la traction et un allongement à la rupture beaucoup plus petit que ceux de pellicules préparées en partant de caséine ordinaire.

La viscosité des solutions aqueuses de caséine globulaire (jusqu'à 6 % de concentration) est comparable à celle de l'eau. La caséine ordinaire et la