

- [31] L. J. MEANWELL. *J. Hyg. Camb.*, 1927, **26**, 392.
 [32] MINNET et PULLINGER. *British Med. J.*, 1933, **2**, 1080.
 [33] National Inst. for Res. in Dairying. Report, 1950, P. 60.
 [34] C. E. NORTH et W. H. PARK. *Amer. J. of Hyg.*, 1927, **7**, 147.
 [35] W. H. PARK. *Amer. Rev. Tub.*, 1927, **15**, 399.
 [36] J. V. PASCOE. *J. Soc. Dairy Tech.*, 1948, **1**, 260.
 [37] J. PLOMMET. Communication personnelle, 1955.
 [38] R. M. PRICE. *Canad. Publ. Hlth. J.*, 1934, **25**, 13.
 [39] R. M. PRICE. *Canad. Publ. Hlth. J.*, 1938, **29**, 251.
 [40] L. V. REILLY. *J. Hyg. Camb.*, 1950, **48**, 464.
 [41] A. ROWLANDS. *J. Soc. Dairy Ttech.*, 1950, **3**, 213.
 [42] M. SEELEMANN. *Kieler Milchwirtschaft. Forsch Berichte*, 1950, **2**, 285 et **3**, 11.
 [43] M. SEELEMANN. *Grosstadt. Milchversorg.*, 1951, **10**, 67.
 [44] K. E. THOME et T. OLSSON. *Mejeri. Medd.*, 1947, **4**, August.
 [45] J. VERGE. *Compte rendu Soc. Biol. Paris*, 1945, **139**, 458.
 [46] K. WAGENER et H. EBERHARDT. *Milchwissenschaft*, 1951, **6**, 355.

SUPPLÉMENT TECHNIQUE

LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES DE CASÉINE PRÉPARÉES EN PARTANT D' α - ET DE β -CASÉINES

par

G. GÉNIN

Ingénieur E.P.C.

Nous avons étudié, dans notre rubrique précédente, l'amélioration des qualités des crins de caséine par un traitement au moyen d'une solution de résorcinol et de formaldéhyde, provoquant la formation de résine sur les fibres de protéine, et favorisant l'apparition de liaisons transversales.

Depuis que la fabrication des fibres de caséine a atteint un important développement dans différents pays [1], on s'est efforcé de tous côtés d'améliorer les qualités de cette fibre, dont la faible résistance à la traction et la fragilité ont souvent limité les applications possibles.

Ces qualités mécaniques médiocres peuvent être attribuées à différentes causes, comme par exemple, l'hétérogénéité du produit, la présence d'impuretés étrangères et non protéiniques et un manque d'orientation des micelles.

On sait que la caséine est un mélange d'au moins trois protéines [2] et la mise au point d'une méthode pratique permettant la séparation des deux principaux constituants, la caséine α et la caséine β [3], a permis d'envisager l'emploi de ces protéines pures

pour la production de fibres. Etant donné en effet que les caséines α et β diffèrent sensiblement par la composition de leurs amino-acides [4], par leur solubilité [5] et par leur capacité de se combiner aux acides et aux bases, leur viscosité et leur densité [6], il était normal de penser que des fibres préparées avec ces différents produits présenteraient des qualités diverses.

Cette étude a été entreprise par N. J. HIPP, M. L. GROVES et T. L. McMEEKIN [7], de l'Eastern Regional Research Laboratory, du Ministère de l'Agriculture des Etats-Unis. Nous rappelons d'ailleurs que McMEEKIN avait été un des auteurs ayant déjà décrit antérieurement la fabrication des crins de caséine pour pinceaux [8].

L'étude a porté à nouveau sur la propriété de fibres et de crins de caséine préparés en partant d' α ou de β caséine. La caséine employée a été obtenue par acidification du lait écrémé, comme le décrit HIPP et ses collaborateurs [9] et la séparation de la caséine α et de la caséine β s'est faite par la méthode à l'urée.

Les fibres et les crins étaient obtenus au moyen d'une presse à sodium dont la tête et le piston pouvaient être chauffés électriquement. La tête, portant un orifice de 0,40 mm. de diamètre, était précédée de trois rondelles constituées par une toile métallique en acier stainless, dont la présence permettait d'obtenir des crins pratiquement exempts de bulles d'air.

Pour la préparation de la pâte destinée à être filée, la caséine était mélangée à de l'eau, dans laquelle elle gonflait pendant deux heures à la température ordinaire. L'expérience a montré que des teneurs en eau de respectivement 40 et 42 %, doivent être utilisées pour la préparation de pâtes à base de caséine non fractionnée ou de caséine α , tandis que dans le cas de la caséine β , qui renferme moins de groupes polaires [10], on ne doit employer que 31 % d'eau.

Après filage dans l'air, les crins étaient enroulés sur un tambour tournant dans l'eau, puis les fibres non étirées étaient ensuite plongées dans une solution à 4 % de formaldéhyde ou à 1 % de quinone, à la température ordinaire, les fibres étant très légèrement tendues afin d'éviter leur frisage ; l'opération étant poursuivie pendant vingt heures.

Par contre, l'expérience a montré que, dans le cas des fibres étirées, le traitement devait être un peu différent, par exemple, avec les fibres préparées avec l' α caséine, il faut faire subir aux fibres avant étirage, un trempage préalable de deux heures dans une solution à 0,2 % de formaldéhyde, avec les fibres préparées en partant de caséine non fractionnée, il faut opérer pendant trois heures, enfin avec les fibres à base de β caséine, il faut opérer pendant deux heures dans une solution à 0,8 % de formaldéhyde.

Dans le cas du traitement de durcissement par la solution de quinone, un traitement d'une durée de une heure est nécessaire pour les fibres à base de caséine α et à base de caséine non fractionnée, la solution renfermant 1% de quinone, tandis qu'avec les fibres à base de caséine β , l'opération doit être un peu plus longue. Après allongement, les fibres ont alors subi le traitement de durcissement définitif, dans les mêmes conditions que les fibres non étirées.

Détermination des qualités de résistance à la traction des crins de caséine

Pour la détermination des qualités mécaniques des fibres de caséine, on a fait appel à deux appareils distincts, le sérigraphie Scott, dans lequel on fait varier à une vitesse constante la charge exercée par la machine, et l'appareil Sookne-Harris qui permet d'enregistrer automatiquement la courbe de déformation en fonction des efforts. Le denier des fibres était déterminé en pesant une longueur connue de fibre sèche et la détermination de la résistance à la traction à l'état sec des fibres était faite après avoir maintenu ces fibres dans une atmosphère à la température d'environ 25° et dans une humidité relative de 50% pendant 24 heures, tandis que la détermination des qualités mécaniques à l'état humide était faite après immersion des échantillons pendant quatre heures dans de l'eau distillée. L'expérience a montré que cette durée d'immersion était suffisante pour atteindre un état d'équilibre.

Dans la détermination des résistances à la traction par l'appareil Scott, les valeurs indiquées dans le tableau qui suit sont les moyennes de dix essais, et on a pris soin d'éliminer les résultats des essais s'écartant de plus de 10% de la valeur moyenne, afin de ne pas faire intervenir les échantillons que l'on peut considérer, *a priori*, comme défectueux.

Pour les mesures de la flexibilité, on a fait appel au mode opératoire décrit dans la norme D-258-48T, de l'American Society for Testing Materials.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I ci-dessous, dans lequel on peut voir l'influence de la composition de la fibre et de la nature de l'agent de durcissement, sur les qualités mécaniques de cette fibre. On a également noté dans ce tableau, le rapport d'allongement, c'est-à-dire le rapport entre la longueur finale de la fibre après allongement et sa longueur initiale.

L'examen de ce tableau montre que les résistances à la traction à l'état sec ou à l'état humide, des fibres non étirées, c'est-à-dire des fibres pour lesquelles le rapport d'allongement est égal à 1, sont pratiquement du même ordre que celles signalées par PETERSON

et ses collaborateurs [11] et par DIAMOND [12] au cours de travaux antérieurs sur les fibres de caséine. L'augmentation de cette résistance à la traction résultant d'un allongement de la fibre confirme les travaux antérieurs, en particulier ceux de DIAMOND qui avaient porté sur des fibres de caséine du type Fibrolane B et qui avaient montré que l'allongement de ces fibres améliore leurs qualités mécaniques.

Il y a lieu cependant de signaler que l'amélioration de la ténacité des fibres est plus importante après allongement lorsque l'essai est effectué sur des fibres humides, que lorsqu'il est effectué sur des fibres sèches. Les résultats obtenus sont également du même ordre que ceux signalés précédemment par DIAMOND.

Le tableau montre également que l'amélioration de la résistance à la traction après allongement est plus grande, à allongement égal, pour la caséine β que pour la caséine α ou la caséine non fractionnée. Ce sont les fibres à base de caséine β pure ou qui renferment 85 % de caséine β dont les qualités de résistance à la traction à l'état sec ou à l'état humide sont les plus sensiblement améliorées par un allongement. On obtient alors des valeurs de résistance qui sont sensiblement supérieures à celles que l'on trouve dans la littérature pour les fibres de caséine, et il faut signaler enfin que le durcissement par la quinone donne en général de meilleurs résultats que le durcissement par la formaldéhyde.

L'allongement, s'il s'accompagne d'une augmentation de la résistance à la traction, provoque, par contre, une diminution sensible de la flexibilité. Ce point avait d'ailleurs été signalé par différents opérateurs dans des travaux antérieurs.

La diminution de l'extensibilité à l'état humide et l'amélioration de la résistance à la traction et de la résistance à l'eau qu'on observe dans le cas des fibres de caséine ayant subi un allongement, sont des phénomènes qu'on retrouve dans le cas de la rayonne. Sisson [13] a émis l'hypothèse que ce résultat peut être attribué en partie à ce que les régions amorphes de la fibre, qui sont facilement gonflées et déformables, tendent à prendre par allongement un état cristallin plus rigide. Cependant, dans le cas de la caséine, on constate que l'allongement, contrairement à ce qui se passe pour la rayonne, provoque une augmentation de l'extensibilité lorsqu'on détermine celle-ci sur des échantillons secs. Ce point avait d'ailleurs déjà été signalé par différents auteurs qui avaient opéré sur des fibres Fibrolane et qui avaient constaté que l'augmentation de l'extensibilité à l'état sec passe par un maximum pour décroître ensuite. Des hypothèses ont été émises pour expliquer ce phénomène, elles font intervenir la structure mécanique des fibres de caséine qui sont en général liées par des liaisons transver-

TABLEAU I
INFLUENCE DE L'ORIENTATION SUR LES PROPRIÉTÉS DE RÉSISTANCE A LA TRACTION DES FIBRES DE CASÉINE

Agent de durcissement	Rapport d'allongement	Diamètre des fibres en millièmes de millimètre	Résistance à la traction		Flexibilité en %	Allongement à la rupture		Rapport des résistances à la traction à l'état humide et à l'état sec
			A l'état sec	A l'état humide		A l'état sec	A l'état humide	
			En grammes denier			en %	en %	
α-Caséine (100%)								
Formaldéhyde ...	1,00	250	0,77	0,19	87	7	32	0,25
Formaldéhyde ...	2,08	197,5	0,93	0,23	77	27	21	0,25
Formaldéhyde ...	3,0	167,5	1,06	0,41	42	25	22	0,39
Quinone	1,00	265	0,78	0,26	88	5	57	0,33
Quinone	2,15	212,5	0,94	0,37	75	14	34	0,39
Quinone	2,98	172,5	1,17	0,58	26	20	23	0,50
Caséine non fractionnée (75% α et 25% β)								
Formaldéhyde ...	1,00	295	0,81	0,24	89	7	53	0,30
Formaldéhyde ...	2,1	217,5	0,94	0,32	48	17	31	0,34
Formaldéhyde ...	2,7	215	0,96	0,31	36	18	21	0,32
Quinone	1,00	307	0,75	0,27	86	5	71	0,36
Quinone	2,0	210	0,99	0,39	50	15	34	0,39
Quinone	3,2	177,5	1,21	0,56	22	19	23	0,46
85% β et 15% α-caséine								
Formaldéhyde....	1,00	287,5	0,81	0,24	89	7	53	0,30
Formaldéhyde....	2,04	235	0,95	0,33	63	24	25	0,35
Formaldéhyde ...	3,7	110	1,01	0,64	42	15	20	0,63
Quinone	1,00	270	0,82	0,29	78	5	50	0,35
Quinone	2,1	222,5	1,01	0,48	58	17	28	0,48
Quinone	3,1	145	1,48	0,75	23	16	17	0,51
β Caséine (100%)								
Formaldéhyde ...	1,00	265	0,81	0,25	88	9	55	0,31
Formaldéhyde ...	2,0	172,5	1,04	0,40	50	21	30	0,38
Formaldéhyde ...	3,27	147,5	1,24	0,78	26	16	25	0,63
Quinone	1,00	252,5	0,81	0,29	82	6	57	0,36
Quinone	2,0	170	1,03	0,52	76	21	38	0,50
Quinone	3,13	157,5	1,26	0,78	23	19	27	0,62

sales et qui sont souvent en outre, repliées sur elles-mêmes, ces structures particulières étant alors détruites en partie par l'allongement, ce qui explique la plus grande extensibilité des fibres.

Au moyen de l'appareil Sookne-Harris, il a également été possible d'étudier les courbes représentant la déformation des fibres de caséine en fonction des contraintes exercées sur ces fibres. On a pu aussi déterminer les phénomènes d'hystérésis qui se produisent lorsque ces fibres sont soumises successivement à des efforts d'allongement pour être ensuite relâchées.

De l'ensemble des résultats obtenus au cours de ces recherches, il résulte que l'orientation par allongement des fibres de caséine α ou de caséine β qui ont subi un traitement de prédurcissement par la formaldéhyde ou par une quinone agit sur les propriétés des fibres à l'état humide, de la façon suivante : la ténacité, le module, la rigidité, la charge nécessaire pour provoquer un allongement de 30% augmentent ; par contre, l'allongement à la rupture diminue. L'effort entraînant une déformation permanente de la fibre reste à peu près constant dans le cas des fibres d' α -caséine, mais diminue dans le cas de la caséine β . L'élasticité diminue, sauf dans le cas de la caséine β , durcie par la formaldéhyde, où elle augmente. D'une façon générale, on peut dire qu'il y a, par orientation due à l'allongement, amélioration des propriétés des fibres de caséine α et de caséine β .

Les fibres de caséine α et de caséine β étirées ou non et ayant subi un traitement de durcissement par une solution de quinone, présentent des propriétés mécaniques supérieures à celles des fibres traitées par la formaldéhyde et l'allongement à la rupture plus élevé qu'on obtient dans le cas des fibres durcies par la formaldéhyde et allongées est compensé par une plus grande ténacité des fibres durcies par la quinone.

Les fibres traitées par la quinone ont un module très nettement supérieur à celui des fibres durcies à la formaldéhyde. Ce résultat peut être dû, soit à la structure particulière de la caséine, soit à une augmentation des liaisons transversales existant entre les molécules de protéine. Cependant, la quinone n'est généralement pas considérée comme un agent favorisant la formation des liaisons transversales au même titre que la formaldéhyde, et il est possible qu'elle agisse par le dépôt de produits polymérisés sur la fibre et non pas par la création de liaisons transversales.

L'étude de la déformation des fibres en fonction des efforts fait apparaître très nettement la supériorité des fibres préparées en partant de caséine β par rapport à celles préparées en partant de caséine α lorsqu'on opère sur des fibres à l'état humide. Une conclusion analogue peut être retiré également du tableau I, et il

était possible de prévoir que la caséine β donnerait des fibres aux qualités supérieures à la suite des recherches de HIPP et ses collaborateurs [14] portant sur la mesure de la viscosité intrinsèque de ce produit.

Enfin, une dernière explication de la supériorité de la caséine β peut également découler des déterminations des poids moléculaires des deux types α et β de caséine. L'étude des constantes de sédimentation des principaux constituants de ces deux produits permet d'attribuer en effet à la caséine α un poids moléculaire de l'ordre de 75.000 à 100.000 et à la caséine β un poids moléculaire de 350.000. Il y a tout lieu de penser que la supériorité des fibres et des crins de caséine β puisse être attribuée au poids moléculaire plus élevé de ce produit.

RÉFÉRENCES

- [1] D. G. CARMICHAEL. *Am. Dyestuff Repr.*, 1945, **34**, 171-6.
C. DIAMOND et R. L. WORMELL. *J. Textile Inst.*, 1939, **30**, 224.
G. HEIM. *J. Textile Inst.*, 1939, **30**, 213.
R. F. PETERSON, R. L. MCDOWELL et S. R. HOOVER. *Text. Res. J.*, 1948, **18**, 744.
- [2] O. MELLANDER. *Biochem. Z.*, 1939, **300**, 240-245.
- [3] N. J. HIPP, M. L. GROVES, J. H. CUSTER et T. L. McMEEKIN. *J. Dairy Sc.*, 1952, **35**, 272.
- [4] W. G. GORDON, W. F. SEMMETT, R. S. CABLE et M. MORRIS. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3293.
- [5] N. J. HIPP, M. L. GROVES, J. H. CUSTER et T. L. McMEEKIN. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4928.
- [6] N. J. HIPP, M. L. GROVES et T. L. McMEEKIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4822.
- [7] N. J. HIPP, M. L. GROVES et T. L. McMEEKIN. *Text. Res. J.*, 1954, **24**, n° 7, 618.
- [8] T. L. McMEEKIN, T. S. REID, R. C. WARNER et R. W. JACKSON. *Ind. Eng., Chem.*, 1945, **37**, 685.
- [9] N. J. HIPP, M. L. GROVES, J. H. CUSTER et T. L. McMEEKIN. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4928.
- [10] W. G. GORDON, W. F. SEMMETT, R. S. CABLE et M. J. MORRIS. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3293.
- [11] R. F. PETERSON, T. P. CALDWELL, N. J. HIPP, R. HELLBACH et R. W. JACKSON. *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 492.
- [12] C. DIAMOND. *Elastomers and Plastics*, par R. MOUWINK. Editeur : Elsevier Publishing Co, New York, 1949.
- [13] H. R. MAUERSBERGER. *Matthew's textile fibers*. New York. Wiley and Sons, 1947, 765.
- [14] N. J. HIPP, M. L. GROVES et T. L. McMEEKIN. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4822.