Physical gels and biopolymers

M. Rinaudo

► To cite this version:

M. Rinaudo. Physical gels and biopolymers. Physics of Finely Divided Matter, Springer Verlag, pp.16-20, 1985. hal-00309370

HAL Id: hal-00309370

<https://hal.science/hal-00309370>

Submitted on 10 May 2010

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.

M. Rinaudo

CERMAV, CNRS - BP 68

F-38042 Saint Martin d'Heres, France

We review some recent experimental results on physical gels made of biopolymers which are either vegetal (pectin, agarose) or animal (gelatin). These are either neutral (agarose) or electrically charged (pectin, gelatin). Two types of gels are considered :

- Thermoreversible gels, stabilized by secondary links and/or pseudo crystallization of multiple helices. There is usually hysteresis when cooling the system down or heating it up. For both gelatin and K-carraghenan, it is shown that gelation occurs in two successive stages corresponding to two helicoidal distributions whose relative importance depends on time.

- Ionic gels that are formed by selective fixing of bivalent ions such as calcium with the "egg-box" mechanism (pectin). The importance of the microstructure (a random sequential distribution of carboxylic groups) is analyzed. With light scattering and viscosity measurements we show the influence of charge density on gel formation.

Introduction

Nous souhaitons présenter un certain nombre de résultats expérimentaux récents sur des gels physiques formés par quelques biopolymères.

Les biopolymères sont certainement les premiers polymères connus pour former des gels physiques, c'est à dire des réseaux tridimensionnels non covalents avec, par exemple :

- les pectines ou l'agarose qui sont des polysaccharides gélifiants d'origine végétale
- ou la gélatine, protéine d'origine animale

Ces gélifiants sont neutres du point de vue ionique (l'agarose) ou de nature polyélectrolyte (pectine, gélatine).

Ces polymères naturels sont d'abord stéréoréguliers ce qui va permettre d'obtenir la stabilisation d'une structure tridimensionnelle par un système coopératif de liaisons secondaires (liaisons hydrogène ou de Van der Waals) ou de liaisons ioniques.

Très généralement la transition de phase sol + gel des solutions aqueuses sera associée à la transition pelote + hélice du biopolymère.

Nous nous proposons d'examiner deux types de gels :

- les gels thermoréversibles stabilisés par liaisons secondaires et/ou une pseudo-cristallisation d'hélices multiples ou de segments d'hélices associée au changement de phase. Le rôle de la qualité thermodynamique du solvant doit être primordial.

- les gels ioniques pour lesquels la réticulation procède par fixation sélective d'ions divalents tels que le calcium.

1 - Les gels thermoréversibles

Nous prendrons comme exemple les gels de gélatine (collagène dénaturé) et de K-carraghénane (polysaccharides d'algues marines) en essayant de mettre en évidence un certain nombre d'analogies dans le mécanisme de la transition sol → gel à partir des travaux récents de M. DJABOUROV et coll [1-3], J.Y. CHATELLIER [4-5], D. DURAND et coll [6-7] et de C. ROCHAS, M. RINAUDO [8-11] respectivement.

Les conditions opératoires sont cependant très différentes : 5 à 20 % en poids pour les travaux sur la gélatine en solution dans 0,1 M NaCl ou dans l'eau ; 0,1 à 1 % en poids pour le K-carraghénane à concentration variable en électrolyte.

a) La gélatine

Le collagène est une protéine constituée par trois chaînes hélicoïdales associées en triple hélice ; dans les solutions aqueuses chauffées au dessus de 40° C, il se produit un changement conformationnel de type hélice-pelote bien mis en évidence par la variation du pouvoir rotatoire $[\alpha](T)$. La position de la courbe dépend des vitesses de variation en température et les courbes obtenues en montée et descente de température présentent toujours une hystérésis.

Lorsque cette solution est ramenée à une température inférieure à la température de fusion conformationnelle du polymère T_M (de l'ordre de 35° C), on observe une cinétique de renaturation à partir de la fonction $[\alpha]$ (temps) qui a été étudiée par DJABOUROV et coll [3], CHATELLIER [4] et GODARD et coll [12]. Les résultats expérimentaux sont analysés en proposant deux régimes cinétiques au moins :

- une cinétique d'évolution rapide de $[\alpha]$ donc du taux d'hélicité qui correspond à la nucléation avec croissance fibrillaire (l'application de la théorie d'Avrami conduit à un indice $n = 1$).

- une cinétique plus lente associée à un accroissement de viscosité précédant le point de gel (4).

Figure 1 : Schéma de la gélification de la gélatine.

D. DURAND et coll [6] montrent que le taux d'hélicité (h) au point de gel ne dépend que de la concentration en polymère soit : 14 % (h) et 7 % (h) pour les concentrations en polymère de 6 % et de 11 % respectivement ; ils montrent de plus que la concentration en hélice au point de gel est pratiquement constante. M. DJABOUROV [1] montre par ailleurs que ces gels sont hors d'équilibre ; un polymère placé pendant 100 heures aux températures 22° C et 26,5° C, présente à la fusion deux populations de domaines en hélices caractérisées par des températures de fusion de 29° C, 36° C et 32° C, 36° C respectivement. Le pic haute température a la même caractéristique que le collagène natif et plus la température de vieillissement du gel est proche de T_M plus la stabilité des domaines ordonnés augmente. Tous ces résultats semblent suggérer une réticulation par au moins des segments de triples hélices agrégées.

La formation du gel est contrôlée par la cinétique de renaturation des protéines ; elle dépend de la concentration en gélatine et de la température adoptée. Le rôle du solvant n'est cependant jamais examiné.

b) K-carraghénanes

Avec ce polysaccharide, la cinétique de formation du gel n'est jamais dissociée de celle de la transition hélice-pelote beaucoup plus rapide que celle de la gélatine.

A faible concentration ionique en présence du cation K^+ ($C < C_T$ 7.10^{-3} équiv/l), on observe une transition thermique réversible hélice-pelote en phase sol ; à partir de mesures thermodynamiques, on démontre que la conformation ordonnée est un dimère d'hélices [8]. Au dessus de cette concentration C_T , c'est à dire en réduisant la qualité thermodynamique du solvant, on obtient la formation d'un gel et une hystérésis entre montée et descente en température. Au voisinage de C_T , nous démontrons un processus de gélification en deux étapes correspondant à deux distributions de domaines hélicoïdaux dont les proportions relatives varient avec le temps de vieillissement (Fig. 2) [11]. Ce comportement est très analogue à celui de la gélatine.

Figure 2 : Influence de la température et du vieillissement sur le pouvoir rotatoire et le taux d'hélicité (h %) d'une solution de K-carraghénane. Courbes A et B : cycle thermique avec hystérésis (18° C/heure). Courbe C : vieillissement 15 h à 21° C.

Pour les carraghénanes nous excluons la nécessité de défauts de structure pour former un gel ainsi qu'un mécanisme impliquant un pont potassium tel que le suggèrent MORRIS [13] et SMIDSRÖD [14].

Nous proposons un mécanisme de réticulation par agrégation d'hélices (Fig. 3a) plutôt que par pontages par des segments de double hélice (Fig. 3b).

Parmi les gels thermoréversibles il faudrait enfin citer les gels mixtes obtenus en mélangeant des polysaccharides dont les structures moléculaires sont compatibles. C'est le cas du xanthane sous forme hélicoïdale et des zones lisses des galactomannanes. Il apparaît que l'ensemble de ces systèmes implique des macromolécules de grandes anisotropies ayant un comportement de polymères

Figure 3 : Schéma de la gélification du K-carraghénane.
a) par agrégats de doubles hélices,
b) par zones hélicoïdales.

rigides. Leur comportement est cependant difficile à étudier en raison de la relation étroite entre les propriétés thermodynamiques et la transition conformationnelle qui se superpose au changement de phase. Cependant les comportements sont très proches de ceux obtenus sur le polyglutamate de benzyle, modèle de batonnet rigide dont le comportement est bien rendu par le traitement de Flory sur les cristaux liquides polymères [15]. Pour ce système, il vient d'être proposé un modèle de réticulation donné à la figure 4.

Figure 4 : Schéma de gélification d'un polymère rigide.

2 - Les gels ioniques

Les pectines faiblement méthylées (acide polygalacturonique à taux d'estérification variable) et les acides alginiques (copolymères d'acides mannuronique et guluronique) présentent de grandes analogies de structure moléculaire et forment des gels en présence d'ions calcium [16-17].

Il a été montré que dès que le degré de polymérisation était supérieur à 10 ou 15, il se formait des dimères d'hélices 2_1 en présence de calcium dans le mécanisme dit de "boîte à oeufs" (Fig. 5).

La fixation de calcium est spécifique et conduit avec le polymère à la formation de gel stable assimilable à un gel covalent ; en revanche, l'ion magnésium ne forme ni dimères ni gels.

Nous avons également montré :

1) le rôle de la microstructure du polymère en comparant à même degré d'estérification un polymère partiellement hydrolysé par la soude (les groupes carboxyliques libres sont distribués au hasard sur la chaîne) et par voie enzymatique (les sites carboxyliques sont en séquence) [17-18].

2) L'influence de la densité de charge sur l'aptitude à former des gels. Les méthodes utilisées pour mettre en évidence l'agrégation sont des mesures de l'intensité de lumière diffusée et de viscosité.

Le comportement de ces gels ressemble à celui des gels covalents compte tenu de la durée de vie grande des noeuds du réseau.

Figure 5 : Schéma de la réticulation par pont calcium.
a) liaison spécifique avec Ca^{2+}
b) gélification par addition progressive de calcium.

CONCLUSION

Il existe actuellement quelques biopolymères bien caractérisés dont le comportement est bien maîtrisé et sur lesquels il serait intéressant de développer des études physiques.

De toutes façons, avec ces polymères il faudra être prudent dans le choix de l'échantillon et sa qualité ou son degré de pureté si on veut établir les lois de comportement. Il est en effet clair que des différences de microstructure des échantillons modifieront leur comportement physique. C'est ce que nous avons bien montré sur des pectines dont on avait contrôlé la distribution des sites ioniques.

Références

- 1 - M. DJABOUROV, P. PAPON : Polymer 24, 537-542 (1983).
- 2 - J. MAQUET, H. THEVENEAU, M. DJABOUROV, P. PAPON : Int. J. Biol. Macromol. 6 162-163 (1984).
- 3 - M. DJABOUROV, J. MAQUET, H. THEVENEAU, J. LEBLOND, P. PAPON : British Polymer J. (à paraître).
- 4 - J.Y. CHATELLIER : Thèse, Le Mans (France) (1983).
- 5 - J.Y. CHATELLIER, D. DURAND, J.R. EMERY : Int. J. Biol. Macromol. (sous presse).
- 6 - D. DURAND, J.R. EMERY, J.Y. CHATELLIER : Int. J. Biol. Macromol. (sous presse).
- 7 - J.R. EMERY, J.Y. CHATELLIER, D. DURAND : J. Physique (à paraître).
- 8 - C. ROCHAS : Thèse, Grenoble (France) (1982).
- 9 - C. ROCHAS, M. RINAUDO, Carbohydr. Res. 105 227-236 (1982).
- 10 - M. RINAUDO, C. ROCHAS, B. MICHELS : J. Chim. Phys. 80 305-308 (1983).
- 11 - C. ROCHAS, M. RINAUDO : Biopolymers 23 735-745 (1984).
- 12 - P. GODARD, J.J. BIEBUYCK, M. DAUMERIE, H. NAVEAU, J-P. MERCIER : J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 16 1817 (1978).
- 13 - E.R. MORRIS, D.A. REES, C. ROBINSON : J. Mol. Biol. 138 349 (1980).
- 14 - O. SMIDSRØD : I.U.P.A.C. 27th International Congress of Pure and Applied Chemistry on charged polysaccharides. Pergamon Press (1980).
- 15 - P.J. FLORY, I. UEMATSU, Y. UEMATSU : in Liquid Cristal Polymers I (1-73). Advances in Polymer Science. Volume 59, Springer Verlag (1984).
- 16 - G. RAVANAT : Thèse, Grenoble (France) (1979).
- 17 - J. F. THIBAUT, M. RINAUDO : British Polymer J. (sous presse).
- 18 - J.F. THIBAUT, M. RINAUDO : Biopolymers (sous presse).