



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Polymorphisme Thermotrope du Polyglutamate de Lauryle

A. Thierry^a, A. Skoulios^a, G. Lang^{b a} & S. Forestier^{b a}

^a Centre de Recherches sur les Macromolécules 6, rue Boussingault, 67000, Strasbourg, France

^b Centre de Recherches de L'Oréal 1, avenue Saint Germain, 936000, Aulnay-sous-Bois

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: A. Thierry, A. Skoulios, G. Lang & S. Forestier (1978): Polymorphisme Thermotrope du Polyglutamate de Lauryle, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 41:5, 125-128

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947808070283>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

POLYMORPHISME THERMOTROPE DU POLYGLUTAMATE DE LAURYLE

A. THIERRY et A. SKOULIOS
Centre de Recherches sur les Macromolécules
6, rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France.

G. LANG et S. FORESTIER
Centre de Recherches de L'Oréal
1, avenue Saint Germain, 936000 Aulnay-sous-Bois.

(Submitted for Publication December 29, 1977)

The thermotropic polymorphism of poly(n-dodecyl L-glutamate) has been studied with low-angle x-ray diffraction. Two transitions have been observed. The low temperature phase has a lamellar structure with the aliphatic chains in the crystalline state; presumably the polypeptide chain is in the β -form. The high temperature phase corresponds to a hexagonal packing of α -helices surrounded by the liquid aliphatic chains. The structure of the intermediate phase is not yet determined.

Les polypeptides constituent des modèles moléculaires très fréquemment employés dans les études structurales des protéines. En tant que tels, ils ont été très largement étudiés en solution, mais également à l'état sec, orientés sous forme de fibres ou de films¹. Ils se présentent soit sous la forme d'hélices, soit alors sous la forme de feuillets β ; la stabilité de l'une ou l'autre structure dépend de nombreux facteurs, notamment de la nature du solvant et de la force des interactions inter- ou intra-moléculaires.

Ils peuvent cependant servir aussi bien de modèle dans l'étude du comportement des polymères à chaînes rigides. Or, ces derniers ont pris récemment une importance grandissante tant sur le plan théorique (mésophases nématiques) que sur le plan des applications (fibres à haut module). Des études menées à l'heure actuelle dans cette voie montrent que les polymères de type polyamide aromatique fournissent en solution concentrée des mésophases nématiques lyotropes²⁻³; d'autres polymères de type polyimine fournissent, eux, des mésophases nématiques thermotropes³.

C'est pour élargir la gamme des polymères qui fournissent des phases nématiques thermotropes que nous avons com-

mencé l'étude du poly-L-glutamate de n-dodécyle, dont nous rapportons ici quelques résultats préliminaires obtenus par diffraction des rayons X. Nous avons pensé que les chaînes aliphatiques relativement longues de ce produit devraient fondre à température suffisamment élevée et favoriser l'apparition d'une phase mésomorphe de type thermotrope. D'autre part, il nous a semblé intéressant de considérer un polymère dont la rigidité des chaînes est notoire.

Le polyglutamate dont nous nous sommes servis a été synthétisé par polymérisation de l'anhydride de Leuchs correspondant, en solution à 5% dans le chlorure de méthylène, l'initiateur étant la triéthylamine. Après concentration de la solution, le polymère a été récupéré par précipitation dans l'acétone. Sa viscosité intrinsèque à 25°C dans le chloroforme est de 1.76 dl/g.

L'étude par diffraction des rayons X a été faite à l'aide d'une chambre à focalisation de type Guinier, dotée d'un monochromateur à lame de quartz courbée, opérant sous vide avec le rayonnement K α 1 du cuivre. Un four électrique permettait de porter l'échantillon de -20°C à +200°C avec une stabilité de l'ordre de 0.1°C. Les clichés ont été enregistrés soit sur film photographique, soit avec un détecteur à localisation linéaire; dans ce dernier cas, seule la première raie de diffraction était mesurée.

Deux transitions ont pu être mises en évidence (voir figure). La première présente une forte hystérèse et correspond à la fusion des chaînes aliphatiques, fusion confirmée par ailleurs³ par dilatométrie, enthalpimétrie différentielle et résonance magnétique nucléaire.

La structure de la phase observée à basse température ($T < 25^\circ\text{C}$) est lamellaire. Les clichés enregistrés sont constitués par une bande large correspondant à un espacement de 4.65 Å et par deux raies relativement bien définies, plus intenses, situées aux petits angles de Bragg. L'espacement de ces dernières varie dans un rapport 1:2 et indique une périodicité lamellaire de 24 Å. Ce type de structure est compatible aussi bien avec l'état cristallin des chaînes aliphatiques qu'avec une structure en feuillet β pour les chaînes polypeptidiques.

La structure de la phase intermédiaire rencontrée entre 70°C et 120°C environ n'est pas encore élucidée. Les diagrammes de diffraction comportent, outre un halo à 4.65 Å, une raie large unique, correspondant à 20 Å.

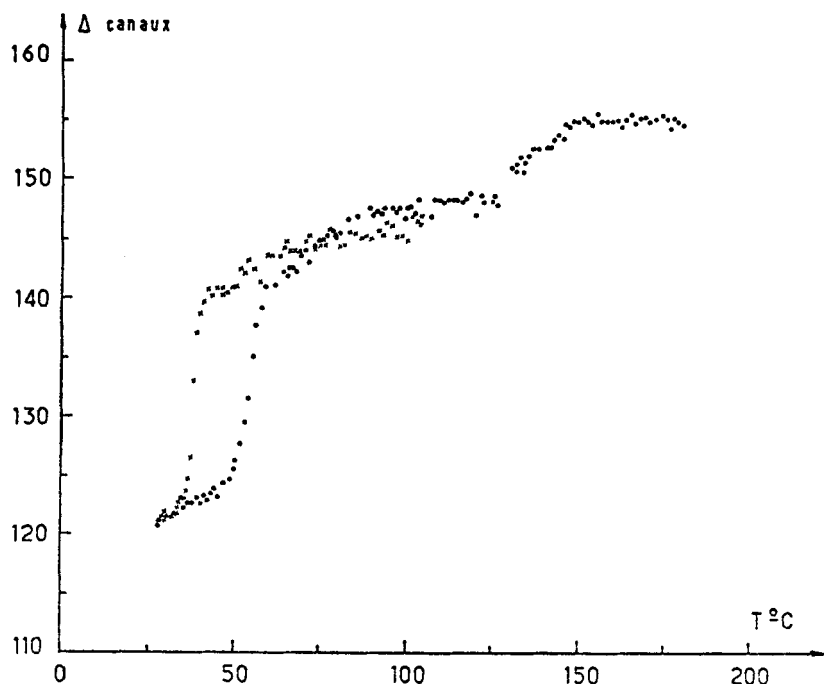


FIGURE. Variation en fonction de la température de l'espacement réciproque de la première raie de diffraction exprimé en unités arbitraires (● : échauffement; x : refroidissement).

Quant à la phase observée à haute température ($T > 125^{\circ}\text{C}$), sa structure correspond à l'assemblage suivant un réseau bidimensionnel hexagonal de molécules de polypeptide ayant la conformation d'une hélice α et entourées des chaînes aliphatiques à l'état désordonné. En effet, à côté d'un halo à 4.65 \AA , les clichés de rayons X comportent, dans leur région centrale, une série de raies fines dont l'espacement varie dans un rapport $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}$. D'autre part, la valeur de la longueur h de la projection d'une unité monomère le long de l'axe de l'hélice varie entre 1.48 et 1.56 \AA lorsque la température s'élève de 130°C à 190°C . Ce paramètre est obtenu à partir de la valeur mesurée³ du volume spécifique v du polymère, de la masse molaire M de son unité monomère, du nombre N d'Avogadro et de l'espacement d de la première raie observée ($\sim 17.5 \text{ \AA}$):

$$h = (\sqrt{3}/2) (vM/Nd^2)$$

Notons pour conclure les principaux résultats de ce travail préliminaire. A l'aide de la diffraction des rayons X, nous avons pu montrer les points suivants: Le poly-L-glutamate de n-dodécyle présente en fonction de la température trois phases distinctes dont une de type nématique (phase observée à haute température); les transitions entre elles sont réversibles. Les chaînes aliphatiques, substituants latéraux des unités peptidiques, sont capables de cristalliser à basse température, la transition ayant lieu à une température proche de celle où cristallisent habituellement les hydrocarbures linéaires de même longueur. La structure de la phase observée à température élevée correspond à l'assemblage hexagonal d'hélices α et celle de la phase rencontrée à température basse à l'empilement de feuillets vraisemblablement de type β ; cette dernière structure nécessite cependant plus ample confirmation.

REFERENCES

1. G.D. Fasman, Poly- α -aminoacids (Marcel Dekker, New-York, 1967)
C.H. Bamford, A. Elliott et W.E. Hanby, Synthetic Polypeptides (Academic Press, New-York, 1956)
2. M. Arpin, C. Strazielle et A. Skoulios, J. de Phys., **38**, 307 (1977)
3. expériences en cours.