

Effet de particules de laponite sur la température de gélification d'une solution de copolymère triblock : analyse thermique et rhéologique

Laurent ROYON^{1,2}, Imane BOUCENNA¹, Pierre COLINART¹

¹ Laboratoire M.S.C Université Paris Denis Diderot, 75013 Paris

² Université Paris Est, IUT Marne la Vallée, 77420 Champs sur Marne

Résumé - Une solution de copolymère triblock (POE-POP-POE) à 16% formulée avec des particules de laponite est étudiée dans le cadre de développement d'hydrogel thermo-sensible pour des applications médicales. En vue de déplacer la température de gélification, des particules d'argiles sont introduites dans la solution de copolymère. Des expérimentations calorimétrique et rhéologique font apparaître que l'ajout de 2 et 3% de laponite dans la solution de copolymère suffit pour augmenter notablement la température de transition sol-gel, sans que la température micellaire critique soit affectée.

1. Introduction

Les molécules de polyéthers POE-POP-POE ont la particularité de former dans l'eau à partir d'une certaine concentration des hydrogels physiques qui sont généralement stimulables c'est-à-dire qu'ils sont sensibles à la variation de paramètres externes tels que la variation de la température, du pH etc. Cette particularité leur confère des propriétés valorisables dans de nombreux domaines pharmaceutiques[1-2]. D'un état liquide à température ambiante, la solution peut passer à l'état de gel une fois injectée dans le corps humain (~ 37°C) [3]. Une modification de l'hydrophobicité des chaînes de PEO est à l'origine du développement du réseau connecté de micelles qui se traduit par une gélification complète du système.

Notre objectif est ici de modifier et de contrôler les propriétés rhéologiques de ces hydrogels par ajout d'argile (laponite) qui sont largement utilisées dans l'industrie comme additif rhéologique. L'effet d'une sollicitation thermique sur l'échantillon est étudié à travers des mesures rhéologique et calorimétrique.

2. Matériels et méthodes

Le système étudié est un copolymère tribloc (PPO-PEO-PPO) le Pluronic F127, commercialisé par BASF. Un schéma de la molécule est présenté Fig.1(a). La dispersion de ce copolymère s'effectue dans de l'eau distillée ajustée à pH = 10, sous agitation magnétique pendant 36 heures et à température constante (0°C). La concentration massique de la solution mère est de 16%. L'argile étudiée est la laponite RDS de la société Laporte, qui se présente sous forme de discoïdes de diamètre ~30 nm et d'une épaisseur ~ 1nm (Fig.1(b)). La laponite est ensuite ajoutée dans la solution de copolymère pure, les concentrations finales des mélanges pluronic-laponite sont 16% pluronic F127, 0, 2 et 3% laponite RDS.

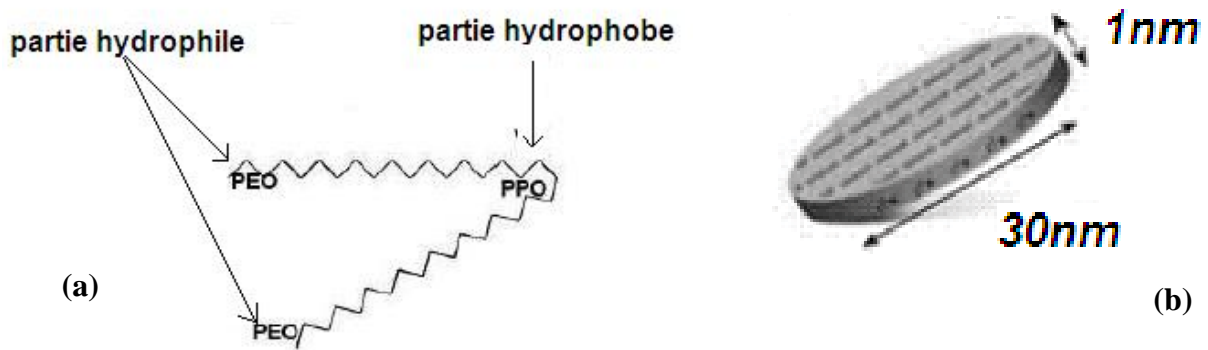


Figure 1 : schéma des molécules de PEO-PPO-PEO (a) et d'une particule de laponite (b).

Les échantillons ainsi préparés sont ensuite conservés à 5°C et restent stables sur plusieurs semaines.

2.2. Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Carrimed CSL² 100 (rhéomètre à contrainte imposée). La géométrie de mesure utilisée est un cône-plan (diamètre 4cm, angle 1 degré). Le rhéomètre est équipé d'une cellule à effet Peltier sur la face inférieure de la géométrie de mesure permettant de contrôler la température de l'échantillon. Pour minimiser les effets d'évaporation un système anti évaporation a été placé sur le rhéomètre. Les mesures rhéologiques sont effectuées en mode oscillation : balayage en température (1°C/min) à contrainte et fréquence fixes (0,1Pa et 1Hz). La valeur de la contrainte imposée appartient au domaine linéaire des différentes solutions étudiées.

2.2. Mesures Calorimétriques

La technique de calorimétrie différentielle (DSC) a été utilisée pour déterminer la température critique de micéllisation (TCM) des solutions étudiées et par la même occasion conforter les résultats obtenus en rhéologie. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une micro-DSC (Multi-Cell 4100). Initialement, un échantillon de solution (qq mg) est placé dans la cellule de mesure et maintenu à la température initiale jusqu'à l'obtention de l'équilibre. L'échantillon est ensuite soumis à une rampe linéaire en température à la vitesse de montée de 0.2°C/min en faisant varier la température de 10 à 50°C. Plusieurs mesures ont été effectuées et ont permis de voir l'excellente répétitivité des mesures.

3. Résultats

Pour mettre en évidence l'effet de l'ajout de particules de laponite, nous avons dans un premier temps représenté la variation du module visqueux G'' (figure 2). Pour la solution de copolymère pur, ce module augmente progressivement à partir de 20°C puis présente une brusque augmentation autour de 30°C pour ensuite se stabiliser. Le saut du module à cette température particulière correspond à la gélification de la solution et sera discuté au 3.4. Pour les solutions de copolymère formulées avec de l'argile, ce module présente également une augmentation progressive à partir de 20°C puis un saut moins prononcée que celui de la solution de copolymère pur et plus étalé autour de 40°C.

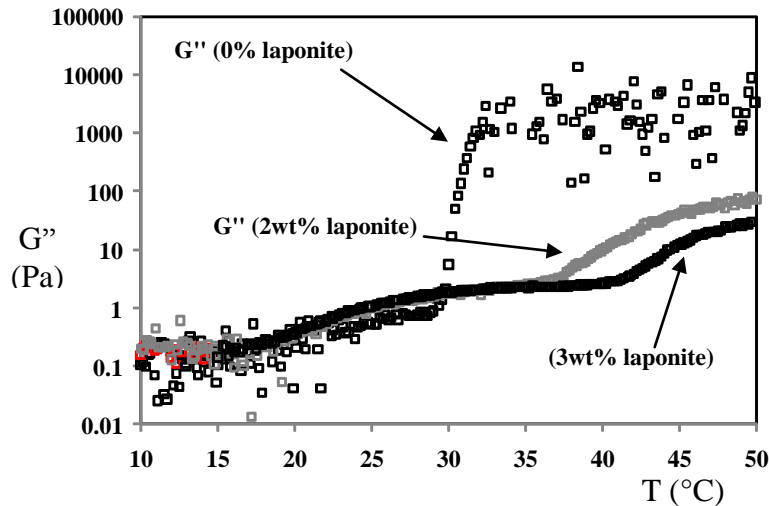


Figure 2: Module visqueux (G'') en fonction de la température pour les différentes solutions à 0%, 2% et 3% en laponite et 16% en Pluronic.

3.2. Détermination rhéologique de la température critique de micéllisation

A partir de 10°C, les micelles ne se sont pas encore formées et on observe une diminution exponentielle (linéairement en représentation semi log) du module G'' avec la température. La valeur minimale de G'' est atteinte pour une température appelée la température micellaire critique (TMC) [4]. Pour les différentes concentrations en Laponite, la valeur de la TMC est sensiblement la même et évaluée autour de 17°C. Au delà de cette température les micelles vont commencer à se former ce qui se traduit par une augmentation du module visqueux.

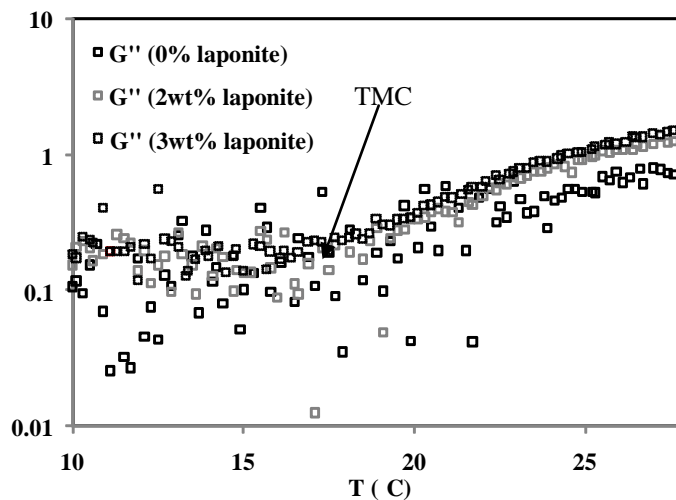


Fig.3 : Zoom sur le module visqueux (G'') pour les faibles températures.

3.3. Détermination calorimétrique de la température critique de micéllisation

Plusieurs auteurs [5-7] ont montré que la calorimétrie différentielle (DSC) est une méthode efficace pour mesurer la température critique de micéllisation des systèmes thermosensibles.

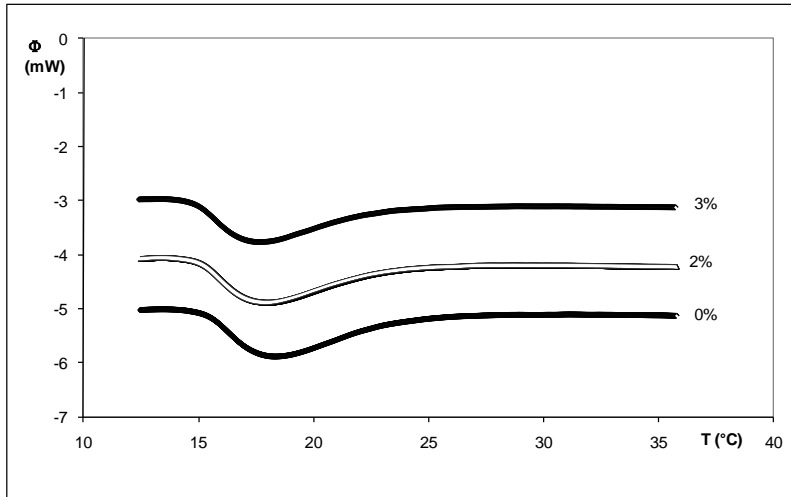


Figure 4: Thermogrammes pour les différentes solutions à 0%, 2% et 3% en laponite et 16% en Pluronic.

La figure 4 permet de déterminer la TCM pour chaque solution à partir du pic endothermique lié à la formation des micelles. Ces valeurs de même que celles évaluées par la rhéologie sont reportées dans la Table 1 suivante :

	0%	2%	3%
TCM _{Rhéol} (°C)	~17	~17	~17
TCM _{DSC} (°C)	17,2	16,7	16,5

Table 1 : valeur de la TCM en fonction de la concentration en laponite

Les valeurs déterminées par les deux méthodes sont tout à fait comparables, ceci démontre la cohérence entre les deux expériences. Les particules de laponite n'ont *a priori* pas d'effet sur le processus de formation des micelles.

3.4. Détermination de la température de gélification, T_g

La figure 5 montre les variations de G' et G'' en fonction de la température pour les différentes solutions étudiées.

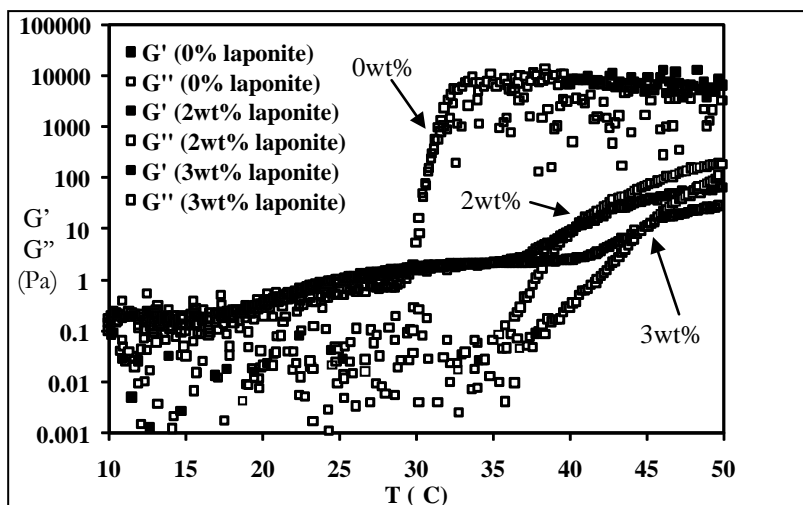


Figure 5. Modules élastique et visqueux (G', G'') en fonction de la température pour les solutions à 0%, 2%, et 3% en laponite et 16% en pluronic.

La température de gélification, T_g , correspond à l'intersection des modules G' et G'' ($G'=G''$) [8], c'est-à-dire à la transition entre un comportement rhéologique d'un liquide viscoélastique ($G'<G''$) vers un comportement rhéologique d'un solide viscoélastique ($G'>G''$).

La figure 5 montre que l'ajout de laponite, pour les concentrations étudiées, provoque un retard dans la gélification du pluronic. L'ajout de 2% de laponite provoque une translation de la température de gélification de 30°C à 42°C ($T_g = 45,5^\circ\text{C}$ pour la solution à 3% en laponite). Ce phénomène physique peut s'expliquer par l'adsorption de molécules de pluronic sur les particules d'argiles entraînant ainsi une diminution du nombre de micelles dans la phase continue. Or il a été montré que la température de gélification est une fonction décroissante avec la concentration en micelle [9], ce qui explique le résultat observé. L'ajout de laponite constitue par conséquent un additif permettant d'ajuster la température de gélification d'une solution de pluronic.

4. Conclusion

Des mesures rhéologiques et calorimétriques ont été réalisées sur des solutions composites « pluronic F127-laponiteRDS » et ont permis de mettre en évidence l'influence des particules de laponite sur les propriétés thermo-gélifiantes de ces hydrogels. De faibles concentrations en argile offre en effet la possibilité de modifier de façon notable la température de gélification. Ce résultat peut être exploité dans le cadre d'application biomédical où le produit injecté doit être maintenu liquide jusqu'à 37°C et se gélifié au-delà de cette température physiologique.

5. Références

- [1] R. Ivanova, B. Lindman, P. Alexandridis, Effect of Pharmaceutically Acceptable Glycols on the Stability of the Liquid Crystalline Gels Formed by Poloxamer 407 in Water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 252 (2002), 226-235
- [2] A.V. Kabanov, E.V. Batrakova, V.Y. Alakhov, Pluronic block copolymers as novel polymer therapeutics for drug and gene delivery, *J Control Release*, 82 (2-3): (2002); 189-212.
- [3] I. Boucenna, L. Royon, J. Paterson, Comportement thermo-rhéologique de solutions de surfactants non ioniques, *Rhéologie*, 7 (2005), 41-47
- [4] D. Pozzo, K. R. Hollabaugh, L. M. Walker, Rheology and Phase Behavior of Copolymer-Templated Nanocomposite Materials, *J. Rheol.* 49(3), 759-782 (2005)
- [5] Alexandridis, P., T. A. Hatton, Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions : thermodynamics of copolymer association *Colloids surf., A* 1-2, 1-46 (1995)
- [6] B.K. Lau, Q. Wang, W. Sun and L. Li, Micellization to gelation of a triblock copolymer in water: Thermoreversibility and scaling, *J. Polym Sci, Part B : Polym. Phys.* 42, 2014-2025 (2004)
- [7] Hecht, E., H. Hoffmann, Adsorption of $\text{EO}_x\text{PO}_y\text{EO}_x$ block copolymers onto saponite, *Tenside, Surfactants, Deterg.* 35 (1998), 185-199
- [8] M. Djabourov, J. Leblond, P. papon, Gelation of aqueous gelatine solutions. II rheology of the sol-gel transition, *J. Phys. France*, 49, (1988), 333-343
- [9] R.K. Prud'homme, G. Wu, D. K. Schneider, Structure and rheology studies of poly(oxyethylene-oxypropylene-oxyethylene) aqueous solution, *Langmuir*, 12 (1996), 4651-4659