



**HAL**  
open science

## Mesures rhéologiques sur un biopolymère

Clémence Nikitine, Martial Sauceau, Frédéric Léonardi, Élisabeth Rodier,  
Jacques Fages

► **To cite this version:**

Clémence Nikitine, Martial Sauceau, Frédéric Léonardi, Élisabeth Rodier, Jacques Fages. Mesures rhéologiques sur un biopolymère. GFR 42 -42ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Oct 2007, Clermont-Ferrand, France. 4 p. hal-01769861

**HAL Id: hal-01769861**

**<https://hal.science/hal-01769861v1>**

Submitted on 7 Nov 2018

**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.

# Mesures rhéologiques sur un biopolymère

C. Nikitine<sup>a</sup>, M. Sauceau<sup>a</sup>, F. Léonardi<sup>b</sup>, E. Rodier<sup>a</sup> et J. Fages<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centre RAPSODEE École des Mines d'Albi, UMR EMAC-CNRS 2392, 81013 ALBI

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique des Matériaux Industriels, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Av de l'Université, BP 1155, 64013 PAU CEDEX

**Résumé :** dans ce travail, nous présentons les mesures obtenues en rhéologie dynamique pour l'Eudragit E100 pour des températures de 65 à 120°C. Par application du principe de superposition temps-température, la courbe maîtresse a été obtenue à la température de 120°C. La forme de la courbe maîtresse nous permet de conclure que le polymère est à une faible densité d'enchevêtrements ( $M_w/M_e < 5$ ). L'énergie d'activation est de 108 kJ/mol. Le module de la viscosité complexe a été ensuite représenté par une loi de Carreau par application de l'équivalence Cox-Merz.

**Mots-clé :** extrusion supercritique, rhéologie, biopolymère, Eudragit E100, modèle de Carreau

## 1. Introduction

Un procédé d'extrusion assisté par du CO<sub>2</sub> supercritique a été développé au sein du laboratoire [i]. Le CO<sub>2</sub> joue le rôle d'agent d'expansion et sa présence dans l'extrudeuse modifie la viscosité du polymère (plastifiant) et donc permet de réduire les contraintes mécaniques et de travailler avec des conditions opératoires plus douces. Ceci est particulièrement intéressant pour la mise en oeuvre de molécules thermolabiles, comme les molécules pharmaceutiques.

Ce procédé a récemment été utilisé pour la mise en forme d'un polymère pharmaceutique, l'Eudragit E100, polymère dérivé d'esters acryliques. Des extrudats poreux ont été obtenus, avec une porosité qui peut être contrôlée par les conditions opératoires [ii]. Cependant, la connaissance des caractéristiques rhéologiques du polymère est fondamentale pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu dans le procédé, et en particulier pour la caractérisation de l'écoulement au sein de l'extrudeuse. Ces données n'étant pas disponibles dans la littérature, des mesures rhéologiques en régime dynamique ont été réalisées.

## 2. Partie expérimentale

Les Eudragits regroupent les polymères dérivés des esters acryliques et méthacryliques. Ce sont des polymères biocompatibles, c'est-à-dire des matériaux compatibles avec les tissus cellulaires et/ou le sang [iii]. L'Eudragit E100 (SPCI, France) a été choisi pour cette étude car des mesures

préliminaires ont montré que le CO<sub>2</sub> présente une forte solubilité dans ce polymère.

Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre rotatif disponible au laboratoire de physique des matériaux industriels de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (ARES, Rheometric scientific, UK). La géométrie choisie pour l'étude de l'Eudragit E100 est une géométrie plan/plan. Les mesures ont été effectuées en mode oscillatoire en faisant varier la fréquence à température fixée. Pour explorer la gamme de température la plus large possible, deux diamètres de plateaux ont été utilisés : 25 mm (80 à 120°C) et 10 mm (65 à 70°C). Pour chaque température, il a été vérifié que l'on se situe dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Courbe maîtresse

La figure 1 présente les modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence  $\omega$  pour les différentes températures. Les modules augmentent avec la fréquence et diminuent avec la température.

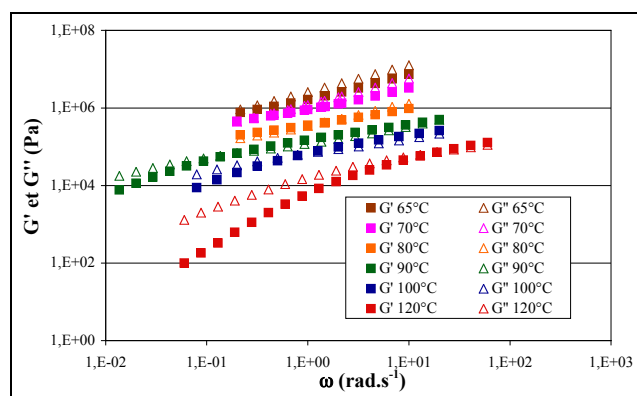


Figure 1: modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence

L'équivalence temps-température se traduit par la possibilité de superposer les courbes à différentes températures  $T$  sur une courbe choisie comme référence (température de référence  $T_0$ ) par une translation horizontale telle que pour un module  $G$  :

$$G(\omega, T) = b_{T/T_0} G(\omega a_{T/T_0}, T_0) \quad (1)$$

Le facteur  $a_{T/T_0}$  est appelé facteur de translation thermique. Il dépend seulement des températures  $T$  et  $T_0$ . Le facteur  $b_{T/T_0}$  est parfois nommé facteur de translation vertical. Il tient compte de la variation de volume et est voisin de 1.

La courbe maîtresse à une température de référence de  $120^\circ\text{C}$  et les coefficients  $a_{T/T_0}$  et  $b_{T/T_0}$  correspondants sont représentés respectivement sur les figures 2 et 3.

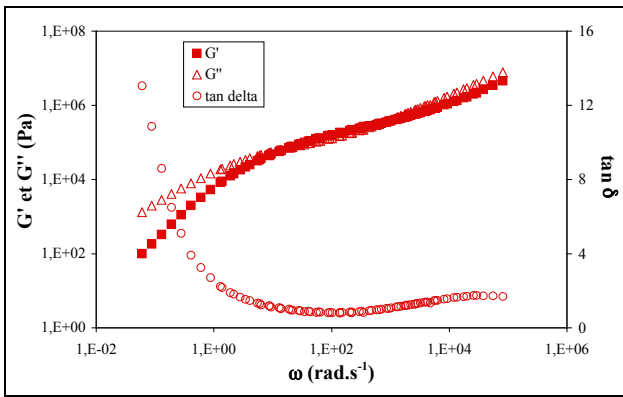


Figure 2: courbe maîtresse à  $T_0=120^\circ\text{C}$

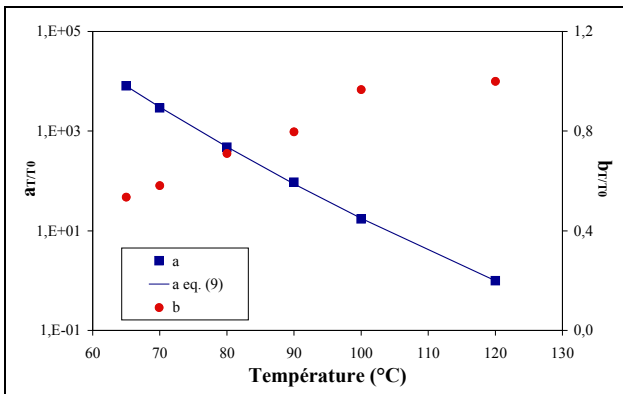


Figure 3: coefficients  $a_{T/T_0}$  et  $b_{T/T_0}$  à  $T_0=120^\circ\text{C}$

### 3.2. Paramètres viscoélastiques

À partir de la courbe maîtresse, il est possible de déterminer plusieurs paramètres viscoélastiques caractéristiques [iv]. La viscosité limite  $\eta_0$  est obtenue à basse fréquence dans la zone d'écoulement :

$$\eta_0(T) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega, T)}{\omega} \quad (2)$$

La complaisance élastique d'équilibre  $J_e^0$  reflète l'élasticité aux temps longs dans des conditions données de température :

$$J_e^0(T) = \frac{1}{\eta_0^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega, T)}{\omega^2} \quad (3)$$

Le module du plateau caoutchoutique  $G_N^0$  correspond à une discontinuité entre les mouvements moléculaires typiques de la transition vitreuse concernant des segments de chaînes de plus en plus longs et ceux de la chaîne complète limitée par la présence de contraintes topologiques et physiques interchaînes, nommées enchevêtrements.

$$G_N^0(T) = G'(\omega, T) \Big|_{\min[\tan \delta]} \quad (4)$$

Par analogie avec le cas des matériaux réticulés, le module du plateau caoutchoutique  $G_N^0$  peut s'exprimer [iv] :

$$G_N^0(T) = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (5)$$

$\rho$  est la masse volumique du polymère à la température  $T$ ,  $R$  la constante molaire des gaz et  $M_e$  la masse entre points d'enchevêtrements.

Le temps de croisement  $\tau_n$  est caractéristique de la population de molécule de plus grand nombre. Il est défini de la façon suivante :

$$\tau_n = \frac{1}{\omega_n} = \frac{\eta_0}{G_N^0} \quad (6)$$

Le temps de relaxation terminal  $\tau_w$  traduit la relaxation de la population de plus grande masse :

$$\tau_w = \eta_0 J_e^0 \quad (7)$$

Le rapport de ces deux temps caractéristiques  $I_p^\tau$  permet finalement d'obtenir une indication sur la largeur de distribution des masses moléculaires dans l'échantillon :

$$I_p^\tau = \frac{\tau_w}{\tau_n} \quad (8)$$

Le tableau 1 regroupe les valeurs de ces différents paramètres pour l'Eudragit E100. Les profils des modules  $G'$  et  $G''$  sur la figure 2 montrent (i) une zone de relaxation caoutchoutique relativement courte (deux décades) ce qui implique que l'Eudragit E100 étudié possède une faible densité

d'enchevêtrement (estimée à 3), (ii) la faible variation de  $\tan(\delta)$  sur les 4 décades ( $10\text{-}10^5 \text{ rad.s}^{-1}$ ) nous laisse à penser que cet échantillon de polymère est peu polydispersé (ceci est d'ailleurs confirmé par la faible valeur de l'indice  $I_p^r$  déterminé en zone terminale de relaxation). Par contre, la masse molaire estimée par le fournisseur étant de  $150 \text{ kg.mol}^{-1}$ , le nombre de points d'enchevêtrement calculé est d'environ 8. Cette valeur surestimée est probablement due à la méthode de détermination de la masse molaire.

$\eta_0$ (Pa.s)	$1,8.10^4$
$J_e^0$ ( $\text{MPa}^{-1}$ )	23
$G_N^0$ (MPa)	0,18
$M_e$ ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )	19,6
$\tau_n$ (s)	0,10
$\tau_w$ (s)	0,42
$I_p^r$ ( )	4,3

Tableau 1: paramètres caractéristiques de l'Eudragit E100

Comme le montre la figure 3, le coefficient  $b_{T/T_0}$  est proche de 1 jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  et s'en éloigne en dessous. L'Eudragit E100 étant un polymère amorphe, le coefficient  $a_{T/T_0}$  peut être représenté par une loi de William-Landel-Ferry (eq. ( 9 )) et par une loi de Vogel (eq. ( 10 )) [iv]:

$$\log(a_{T/T_0}) = - \left[ \frac{C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \right] \quad (9)$$

$$\ln(a_{T/T_0}) = - \frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T-T_\infty} - \frac{1}{T_0-T_\infty} \right] \quad (10)$$

$C_1$  et  $C_2$  sont des constantes,  $E_a$  l'énergie d'activation et  $T_\infty$  la température à laquelle la viscosité deviendrait infinie. Les valeurs obtenues sont listées dans le tableau 2 et l'équation ( 9 ) est représentée sur la figure 3.

$C_1$ ( )	18,2
$C_2$ (K)	311,1
$E_a$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	108
$T_\infty$ ( $^\circ\text{C}$ )	-191,0

Tableau 2: paramètres des lois de  $a_{T/T_0}$  à  $T_0=120^\circ\text{C}$

### 3.3. Viscosité complexe

La viscosité complexe  $\eta^*$  peut être calculée à partir du module complexe  $G^*$ :

$$\eta^*(\omega, T) = \frac{G^*(\omega, T)}{j\omega} \quad (11)$$

Avec :

$$G^*(\omega, T) = G'(\omega, T) + jG''(\omega, T) \quad (12)$$

La figure 4 représente le module de cette viscosité complexe  $|\eta^*(T)|$  à  $120^\circ\text{C}$ .

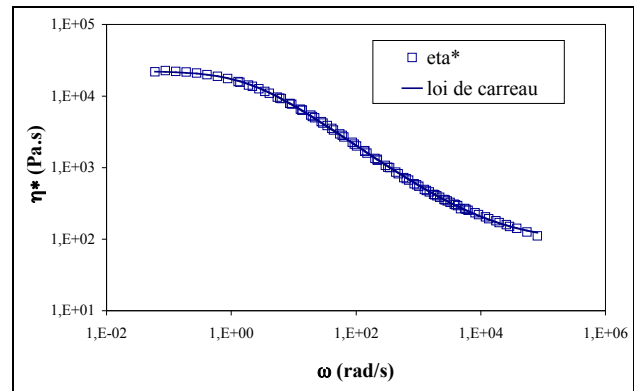


Figure 4 : viscosité  $|\eta^*(T)|$  à  $T_0=120^\circ\text{C}$

En appliquant le principe de Cox-Merz, la viscosité peut être représentée par une loi de Carreau :

$$\frac{|\eta^*(T)| - \eta_\infty^T}{\eta_0^T - \eta_\infty^T} = \left( 1 + \frac{\omega}{\omega_c^T} \right)^{n^T - 1} \quad (13)$$

À une température  $T$ ,  $\eta_0^T$  et  $\eta_\infty^T$  sont les viscosités limites respectivement à basses et hautes fréquences,  $\omega_c^T$  est la fréquence de transition entre le premier plateau newtonien et la zone de pseudo-plasticité et  $n^T$  est l'indice caractéristique de cette zone de pseudo-plasticité. Le tableau 3 présente les valeurs de ces coefficients à la température de référence  $T_0=120^\circ\text{C}$  et la loi obtenue est représentée sur la figure 4.

$\eta_0^{T_0}$ (Pa.s)	22418
$\eta_\infty^{T_0}$ (Pa.s)	92
$\omega_c^{T_0}$ ( $\text{rad.s}^{-1}$ )	1,9
$n^{T_0}$ ( )	0,38

Tableau 3: paramètres de la loi de Carreau à  $T_0=120^\circ\text{C}$

En faisant l'hypothèse que le coefficient  $b_{T/T_0}$  est égal à 1 sur tout le domaine de température, les équations ( 1 ) et ( 11 ) donnent :

$$\begin{aligned} \eta_0^T &= a_{T/T_0} \eta_0^{T_0} \\ \eta_\infty^T &= a_{T/T_0} \eta_\infty^{T_0} \\ \omega_c^T &= \omega_c^{T_0} / a_{T/T_0} \\ n^T &= n^{T_0} \end{aligned} \quad (14)$$

Par conséquent, l'équation ( 13 ) devient :

$$|\eta^*(T)| = a_{T/T_0} \left[ \eta_\infty^{T_0} + (\eta_0^{T_0} - \eta_\infty^{T_0}) \left( 1 + a_{T/T_0} \frac{\omega}{\omega_c^{T_0}} \right)^{n^{T_0} - 1} \right] \quad (15)$$

Le coefficient  $a_{T/T_0}$  peut être calculé à l'aide des équations ( 9 ) ou ( 10 ). L'équation ( 15 ) permet donc de calculer la viscosité complexe à n'importe quelle température. La figure 5 représente la viscosité pour les différentes températures de mesure et les valeurs calculées avec l'équation ( 15 ). Comme on peut le constater, la viscosité est parfaitement représentée pour les températures de 90 à 120°C. En dessous de 90°C, la représentation se dégrade quand la température diminue car l'hypothèse que le coefficient  $b_{T/T_0}$  est égal à 1 est de moins en moins vérifiée (figure 3).

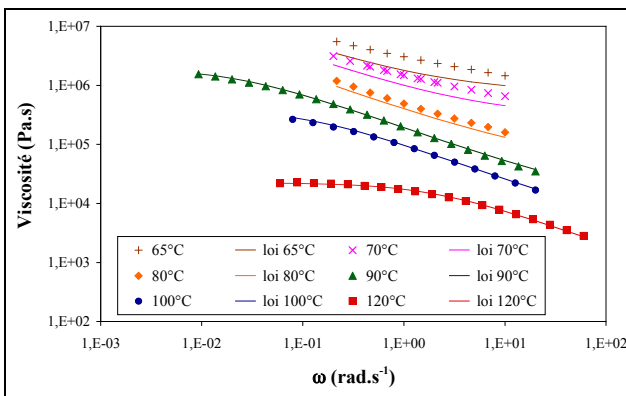


Figure 5 : viscosité  $|\eta^*(T)|$  à différentes températures

## 4. Conclusion

Des mesures ont été obtenues en rhéologie dynamique pour l'Eudragit E100 pour des températures de 65 à 120°C. Par application du principe de superposition temps-température, la courbe maîtresse a été obtenue à la température de 120°C. La forme de la courbe maîtresse nous permet de conclure que le polymère possède une faible densité d'enchevêtrements et que son énergie d'activation est de 108 kJ.mol<sup>-1</sup>. Le module de la viscosité complexe a été ensuite représenté par une loi de Carreau par application de l'équivalence Cox-Merz. Finalement, une loi généralisée a été obtenue et elle permet le calcul de la viscosité quelle que soit la température.

## 5. Références

- [i] Sauceau M., Ponomarev D., Nikitine C., Rodier E., Fages J., Improvement of extrusion processes using supercritical carbon dioxide. In: Supercritical Fluid and Materials pp 217-237 (INPL, Vandoeuvre, 2007)
- [ii] Nikitine C., Rodier E., Sauceau M., Fages J., Coupling Extrusion and Supercritical CO<sub>2</sub>: a new process for a new structure of polymer matrix. 5<sup>th</sup> International Symposium in Chemical Engineering and Pressure Processes, Segovia (Spain, 2007)
- [iii] Mark H., Bikales N., Overberger C., Wiley J., Encyclopedia of polymer science and engineering 2nd Ed. vol. 9 (Wiley, New York, 1990)
- [iv] Ferry, J. D., Viscoelastic Properties of Polymers 3rd Ed. (Wiley, New York, 1980)