

# RHÉOLOGIE, CALORIMÉTRIE ET MICROSTRUCTURE SYSTÈMES NANOCOMPOSITES « POLYMÈRE THERMOSENSIBLE- NANOPARTICULES D'ARGILE »

Imane BOUCENNA, Laurent ROYON et Ahmed MOURCHID

Matière et Systèmes Complexes, UMR 7057 CNRS and Université Paris Diderot, cc 7057, 75205 Paris Cedex  
13, France

## RÉSUMÉ

Nous étudions la microstructure de solutions aqueuses de copolymère thermosensible en présence de nanoparticules d'argile. Nous avons pu montrer que l'ajout de nanoparticules d'argile modifie les propriétés structurales du copolymère, ces propriétés ont été explorées par diffusion de neutrons aux petits angles, microcalorimétrie et rhéologie. Grâce à la combinaison de ces techniques, nous avons montré que l'adsorption du copolymère sur les nanoparticules est très favorable et conduit à une diminution du nombre de micelles dans la phase aqueuse. Ce phénomène affecte la structure du copolymère, au-dessus de sa température de transition cristalline, en favorisant la transition de phase inverse cristal-liquide dans les mélanges copolymère-nanoparticules d'argile.

**Mots Clés:** SANS, Rhéologie,  $\mu$ DSC, nanoparticule, polymère, nanocomposite.

---

## NOMENCLATURE

### Symboles :

$G'$  module élastique, Pa

$G''$  module visqueux, Pa

$T$  température, °C

$q$  vecteur donne,  $\text{Å}^{-1}$

$I$  intensité diffusée,  $\text{cm}^{-1}$

---

## 1. INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, une attention particulière a été accordée aux matériaux nanocomposites grâce au grand potentiel qu'ils représentent pour l'application dans les nanosciences et les nanotechnologies. Une grande partie des nanocomposites étudiés est à base de polymères solubles dans l'eau et sensibles à des stimuli externes, tels que pH, température, force ionique,... Ce qui leur confère des propriétés optiques, magnétiques, thermiques et mécaniques appropriées et utiles. Parmi les polymères étudiés, nous avons les copolymères triblocs, connus sous le nom commercial de pluronics. Sous l'effet de l'augmentation de la concentration et/ou de la température les pluronics forment des micelles qui s'organisent en structure cubique à faces centrées. Ceci leur confère des propriétés mécaniques ajustables en plus de leur biocompatibilité, ce qui en fait des matériaux appropriés pour des applications biomédicales [1-7]. L'ajout d'un deuxième composant dans la matrice de copolymère modifie généralement les propriétés de la matrice. La plupart des additifs sont constitués de nanoparticules inorganiques, les plus couramment utilisées sont les nanoparticules sphériques de latex et de silice [8-12]. Leur utilisation dans une solution de copolymère a ouvert l'accès à des systèmes ayant des propriétés structurelles et mécaniques adaptables [8-22]. Plus récemment, l'interaction entre les propriétés mécaniques des nanocomposite copolymère-nanoparticules et la structure à l'échelle micrométrique a été étudiée à l'aide de techniques de diffusion aux petits angles, rhéologie et microscopie optique [23-25]. La quête concernant de nouvelles propriétés et applications a

poussé plusieurs équipes à étudier l'effet de l'ajout de nanoparticules anisotropes sur les propriétés structurelles et mécaniques des solutions de copolymère. Cette classe de nanoparticules principalement représentés par des minéraux argileux [15-21], devrait permettre de moduler le comportement du nanocomposite en utilisant des concentrations de nanoparticules plus faibles que celles utilisées pour les nanoparticules sphériques. Des travaux portant sur l'adsorption des copolymères triblocs sur des nanoparticules d'argile ont montré que les chaînes de copolymère s'adsorbent sur les faces latérales de ces nanoparticules discoïdes [19]. Dans notre groupe, nous avons étudié l'adsorption spécifique d'un copolymère tribloc sur des nanoparticules d'argile en fonction de la température et de la concentration. Nous nous sommes intéressés à l'étude la structure et des propriétés mécaniques du système, nous avons utilisé les techniques de calorimétrie différentielle à balayage, rhéologie, diffusion de neutrons aux petits angles et microscopie optique [20-21]. Dans le régime concentré, où le copolymère existe sous forme de micelles sphériques, nous avons remarqué que l'adsorption du copolymère sur les nanoparticules est très favorable et conduit à une réduction du nombre de micelles libres en solution. Nous avons montré que l'ajout des nanoparticules d'argile affecte la structure cristalline du copolymère en favorisant la transition de phase inverse cristal-fluide dans les mélanges.

## 2. MODELE MATHEMATIQUE/METHODE EXPERIMENTALE

### 2.1. Matériels.

Le copolymère étudié est le Pluronic F127 fourni par Sigma-Aldrich de formule chimique  $(EO)_{100}-(PO)_{65}-(EO)_{100}$  et de masse molaire 12600 g/mol. La préparation des solutions pour les mesures rhéologiques et la micro DSC a été faite dans de l'eau dés-ionisée (Millipore) alors que les échantillons utilisés pour les mesures de diffusion de neutrons ont été préparés dans du  $D_2O$  (99,97 % deutéré, Eurisotop France). La fraction massique de copolymère en solution est définie par :  $W_P = m_{F127}/(m_{F127} + m_{eau})$ , où  $m_{F127}$  et  $m_{eau}$  représentent les masses de copolymère et d'eau. L'argile synthétique étudiée est la laponite RDS (Industries Laporte). Les particules de laponite se présentent sous forme discoïde de taille moyenne de 25 nm de diamètre et 0,91 nm d'épaisseur. La laponite étant très sensibles au pH, nous avons préparé toutes nos solutions à pH = 10 par ajout de soude. Les mélanges copolymère-laponite ont été préparés en ajoutant lentement la laponite à la solution de copolymère. La fraction massique de laponite dans les mélanges est définie par  $W_L = m_{RDS}/(m_{RDS} + m_{F127} + m_{eau})$ . Les mélanges copolymère-laponite ont été agités jusqu'à dissolution complète et conservés au réfrigérateur. Les fractions massiques étudiées varient entre 15 et 25% pour le copolymère et 0 et 4% pour la laponite, seuls les résultats correspondant à  $W_P = 16\%$  et  $W_L = 0, 1, 2$  et 3% seront présentés dans cet article.

### 2.2. Mesures Calorimétriques

Les mesures de calorimétrie différentielle ont été réalisées à l'aide d'une micro-DSC (Multi-Cell 4100) commercialisée par TA Instruments. Initialement un échantillon de solution (qq mg) est placé dans la cellule de mesure et maintenu à la température initiale fixée à 10°C, jusqu'à l'obtention de l'équilibre. L'échantillon est ensuite soumis à une rampe linéaire en température dans la gamme de température de 10°C à 50°C avec une vitesse de montée de 0,2°C/min. Plusieurs mesures ont été effectuées et ont permis de voir l'excellente répétabilité des mesures.

### 2.3. Mesures rhéologiques

La caractérisation du comportement viscoélastique en fonction de la température a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée, Carrimed CSL<sup>2</sup> 100 équipé d'une cellule à effet Peltier permettant de contrôler la température de l'échantillon. Les mesures ont été effectuées en utilisant une géométrie cône-plan (40 mm de diamètre du cône avec un angle de cône de 1°). Pour minimiser les effets d'évaporation un système anti-évaporation a été placé sur le rhéomètre. Le domaine linéaire a été déterminé en effectuant un balayage en contrainte et a permis de fixer la contrainte à 0,1Pa, la fréquence des oscillations a été fixée à 1Hz et la vitesse de balayage de température a été fixée à 1°C/min.

## 2.4. Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

Deux configurations expérimentales ont été choisies pour couvrir un domaine de vecteur d'onde,  $q$ , entre 0,003 et 0,3  $\text{\AA}^{-1}$ . La longueur d'onde du faisceau incident a été fixée à 5 et 10  $\text{\AA}$  et la distance échantillon-détecteur = 2 et 5 m dans la première et la seconde configuration. Les échantillons ont été placés dans des cellules de quartz et préalablement équilibrés thermiquement dans une étuve à la température de mesure. Pour chaque échantillon, Nous souhaitons obtenir une description exhaustive des structures formées par le mélange copolymère-laponite et voir l'effet de la température sur les spectres de diffusion des neutrons. L'intensité diffusée est corrigée de la diffusion incohérente et exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3. RESULTATS

### 3.1. Analyse calorimétrique

Les résultats de la calorimétrie différentielle sont reportés sur la figure 1. Pour les différents mélanges nous pouvons observer un large pic endothermique situé entre 13 et 25°C. Ce pic est relié à la formation des micelles. La largeur du pic est liée à l'interdépendance entre la température et la quantité d'unimères en équilibre avec les micelles, le processus de micéllisation est aussi caractérisé par la position du pic. La figure 1 permet de constater que la température correspondant au pic n'est pas affectée par l'ajout de particules de laponite. Une analyse plus poussée du pic endothermique confirme l'adsorption de grandes quantités de copolymère sur la Laponite. Les changements d'enthalpie de micéllisation endothermiques ont été calculés en intégrant le flux de chaleur correspondant au pic et en le normalisant par rapport à l'unité de masse de la solution (voir tableau 1). Nous pouvons observer une diminution de l'enthalpie en fonction de la concentration de laponite cohérente avec la diminution du nombre d'unimères impliqués dans la micéllisation et donc une augmentation du nombre d'unimères adsorbés.

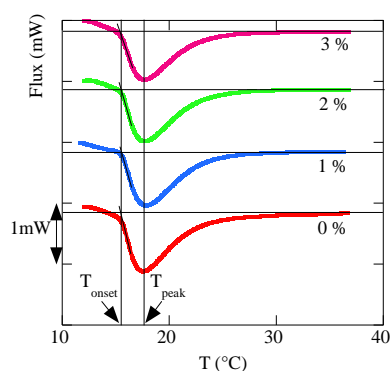


FIGURE 1. thermogramme des mélanges à 16 % de copolymère et 0, 1, 2 et 3% de laponite.

$W_L$ (%)	Enthalpie (J/g de F127)
0	27.9
1	26.3
2	22.6
3	21.3

TABLEAU 1. Enthalpie de micéllisation en fonction de la concentration en laponite pour les mélanges à 16%.

### 3.2. Analyse rhéologique

Les mesures rhéologiques montrent clairement que l'augmentation de la température induit une transition d'un comportement fluide vers un comportement solide viscoélastique. A très faibles températures les micelles ne sont pas encore formées et nous pouvons constater le peu d'influence de l'ajout de laponite sur les propriétés mécaniques des mélanges. Au-delà de la température micellaire critique (cmt), définie comme la température correspondant au minimum de  $G''$ , les modules visqueux et élastique augmentent en fonction de la température. Cette augmentation est dans un premier temps lente et ensuite abrupte et dépend de la concentration en laponite. Ce second régime identifie la température de transition fluide-crystal qui correspond à la transition entre un régime

de liquide viscoélastique ( $G' < G''$ ) et un régime de solide viscoélastique ( $G' > G''$ ). L'addition de nanoparticules de laponite induit une translation dans ce processus vers des températures plus élevées.

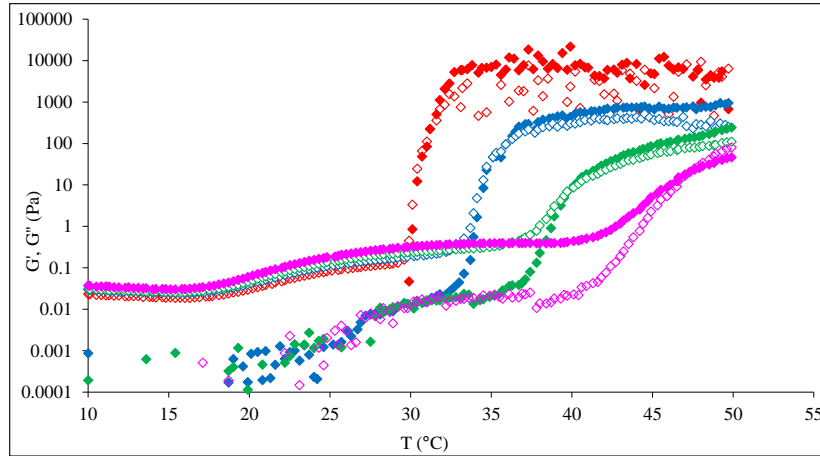


FIGURE 2. modules élastique ( $G'$ , symbole plein) et visqueux ( $G''$ , symbole vide) en fonction de la température pour les mélanges à 16 % de copolymère et 0 (rouge), 1 (bleu), 2 (vert), à 3% (rose) de laponite.

### 3.3. Spectres de diffusion de neutrons aux petits angles

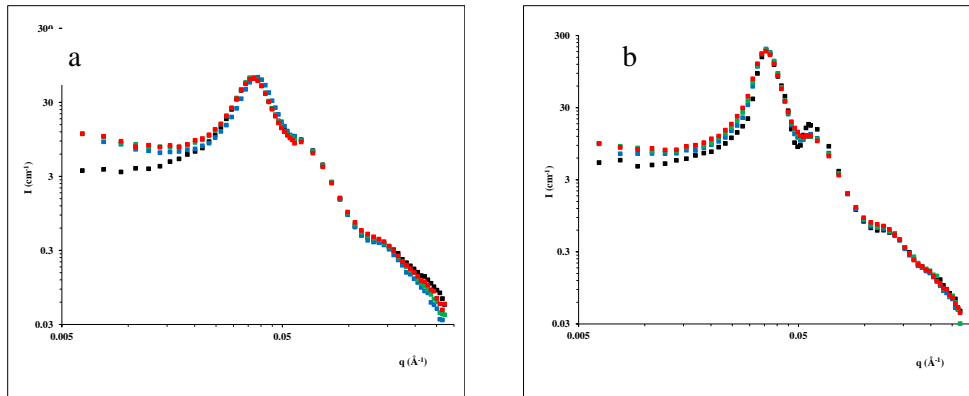


FIGURE 3. Spectre de diffusion pour les solutions à 16% de copolymère et 0 (noir), 1 (bleu), 2 (vert) et 3% (rouge) de laponite. (a):  $T = 20$  °C; (b)  $T = 50$  °C

Les figures 3 a-b représentent les profils de l'intensité diffusée pour la solution de copolymère pur à 16% et des 3 mélanges étudiés (1, 2 et 3% de laponite) dans du  $D_2O$ . Les mesures ont été effectuées pour 2 températures : 20 et 50°C, choisies pour correspondre aux phases fluide et crystal du copolymère pur. La figure 3 montre que l'addition de la laponite :

- i) n'affecte pas le pic de corrélation pour les 2 températures étudiées, il apparait évident que ce pic est dû aux corrélations intermicellaires du copolymère.
- ii) provoque une augmentation de l'intensité aux faibles q pouvant être interprétée comme une augmentation des structures à grandes dimensions ou l'existence d'interactions attractives.
- iii) induit la décroissance de l'amplitude des pics de Bragg visible pour  $T = 50$ °C (voir figure b). Cette décroissance montre que l'ajout de la laponite empêche ou affaiblit la cristallisation des micelles.

## 4. CONCLUSIONS

L'effet de l'ajout de nanoparticules de laponite sur les propriétés structurales et rhéologiques de solutions concentrées de copolymère tribloc a été caractérisé par calorimétrie différentielle, rhéologie et diffusion de neutrons aux petits angles. Les résultats montrent qu'une quantité importante d'unimères est adsorbée sur les nanoparticules de laponite. En effet, l'adsorption du copolymère sur l'argile est très favorable et conduit à une réduction du nombre de micelles libres en solution. Elle permet donc de donner plus de volume libre au système entier et augmenter la température de transition tout en abaissant considérablement les modules visqueux et élastiques (rhéologie) des solutions. De plus, l'analyse du pic endothermique (calorimétrie) confirme également cette hypothèse, l'aire sous le pic endothermique peut être décrite comme l'enthalpie des micelles qui est fortement corrélée avec la quantité de micelles formées, celle-ci diminue avec l'ajout de la laponite. La diffusion de neutrons aux petits angles conforte également ce résultat en montrant que l'ajout de laponite provoque un désordre structural.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions le laboratoire Léon Brillouin (CNRS/CEA) pour nous avoir permis l'accès aux spectromètres de neutrons utilisées dans ce travail. Nous remercions tout particulièrement le Dr A. Lapp pour l'aide et l'assistance fournies durant les mesures.

#### REFERENCES

- [1] P. Alexandridis and B. Lindman, *Amphiphilic block copolymers: self-assembly and applications*, Elsevier: Amsterdam, 2000.
- [2] E. V. Batrakova and A. V. Kabanov, Pluronic block copolymers: Evolution of drug delivery concept from inert nanocarriers to biological response modifiers, *J. Controlled Release* 130 (2008) 98–106.
- [3] L. Bromberg, Polymeric micelles in oral chemotherapy, *J. Controlled Release* 128 (2008) 99–112.
- [4] A.V. Kabanov, E.V. Batrakova and V.Y. Alakhov, Pluronic block copolymers as novel polymer therapeutics for drug and gene delivery, *J. Controlled Release* 82 (2002) 189–212.
- [5] I.R. Schmolka, Artificial Skin I. Preparation and Properties of Pluronic F-127 Gels for Treatment of Burns, *J. Biomed. Mater. Res.* 6 (1972) 571–582.
- [6] R.M. Nalbandian, R.L. Henry, K.W. Balko, D.V. Adams and N.R. Neuman, Pluronic F127 gel preparation as an artificial skin in the treatment of third-degree burns in pigs, *J. Biomed. Mater. Res.* 21 (1987) 1135–1148.
- [7] S. D. Singh-Joy and V. C. McLain, Safety Assessment of Poloxamers 101, 105, 108, 122, 123, 124, 181, 182, 183, 184, 185, 188, 212, 215, 217, 231, 234, 235, 237, 238, 282, 284, 288, 331, 333, 334, 335, 338, 401, 402, 403, and 407, Poloxamer 105 Benzoate, and Poloxamer 182 Dibenzoate as Used in Cosmetics, *Int. J. Toxicol.* 27 (2008) 93–128.
- [8] J.A. Shar, T.M. Obey and T. Cosgrove, Adsorption studies of polyethers Part 1. Adsorption onto hydrophobic surfaces, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 136 (1998) 21–33.
- [9] E. Tamborini, N. Ghofraniha, J. Oberdisse, L. Cipelletti and L. Ramos, Structure of nanoparticles embedded in micellar polycrystals, *Langmuir* 28 (2012) 8562–8570.
- [10] J.A. Shar, T.M. Obey and T. Cosgrove, Adsorption studies of polyethers: part II: adsorption onto hydrophilic surfaces, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 150 (1999) 15–23.
- [11] B. Sarkar, V. Venugopal, M. Tsianou and P. Alexandridis, Adsorption of Pluronic block copolymers on silica nanoparticles, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 422 (2013) 155–164.

- [12] D. C. Pozzo and L. M. Walker, Small-angle neutron scattering of silica nanoparticles templated in PEO–PPO–PEO cubic crystals, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 294 (2007) 117–129.
- [13] T. Azzam, L. Bronstein and A. Eisenberg, Water-Soluble Surface-Anchored Gold and Palladium Nanoparticles Stabilized by Exchange of Low Molecular Weight Ligands with Biamphiphilic Triblock Copolymers, *Langmuir* 24 (2008) 6521–6529.
- [14] L. A. Harris, J. D. Goff, A. Y. Carmichael, J. S. Riffle, J. J. Harburn, T. G. St. Pierre and M. Saunders, Magnetite nanoparticle dispersions stabilized with triblock copolymers, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1367–1377.
- [15] V. Castelletto, I. A. Ansari and I. W. Hamley, Influence of added clay particles on the structure and rheology of a hexagonal phase formed by an amphiphilic block copolymer in aqueous solution, *Macromolecules* 36 (2003) 1694–1700.
- [16] G. Lazzara, S. Milioto, M. Gradzielski and S. Prevost, Small angle neutron scattering, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and thermogravimetry studies to characterize the properties of clay nanocomposites, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12213–12219.
- [17] K. Sun and S. R. Raghavan, Thermogelling Aqueous Fluids Containing Low Concentrations of Pluronic F127 and laponite Nanoparticles, *Langmuir* 26 (2010) 8015–8020.
- [18] R. De Lisi, M. Gradzielski, G. Lazzara, S. Milioto, N. Muratore and S. Prevost, Aqueous laponite Clay Dispersions in the Presence of Poly (ethylene oxide) or Poly (propylene oxide) Oligomers and their Triblock Copolymers, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 9328–9336.
- [19] A. Nelson and T. Cosgrove, Small-angle neutron scattering study of adsorbed pluronic tri-block copolymers on laponite, *Langmuir* 21 (2005) 9176–9182.
- [20] I. Boucenna, L. Royon, P. Colinart, M. A. Guedeau-Boudeville and A. Mourchid, Structure and thermorheology of concentrated pluronic copolymer micelles in the presence of laponite particles, *Langmuir* 26 (2010) 14430–14436.
- [21] I. Boucenna, M. A. Guedeau-Boudeville, A. Lapp, P. Colinart, A. Proag, L. Royon and A. Mourchid, Temperature directed-assembly of coated-laponite nanoparticles in pluronic micellar solutions, *Soft Matter* 9 (2013) 170–176.
- [22] D. C. Pozzo, K. R. Hollabaugh and L. M. Walker, Rheology and phase behavior of copolymer-templated nanocomposite materials, *J. Rheol.* 49(3) (2005) 759–782.
- [23] N. Ghofraniha, E. Tamborini, J. Oberdisse, L. Cipelletti and L. Ramos, Grain refinement and partitioning of impurities in the grain boundaries of a colloidal polycrystal, *Soft Matter* 8 (2012) 6214–6219.
- [24] A. Louhichi, E. Tamborini, N. Ghofraniha, F. Caton, D. Roux, J. Oberdisse, L. Cipelletti and L. Ramos, Nucleation and growth of micellar polycrystals under time-dependent volume fraction conditions, *Physical Review E* 87, 032306 (2013) 1–8.
- [25] A. Louhichi, E. Tamborini, J. Oberdisse, L. Cipelletti and L. Ramos, Viscoelasticity of colloidal polycrystals doped with impurities, *Physical Review E* 92, 032307 (2015) 1–8.