

Etude énergétique de la gélification du Carbopol 940

Michel Alain et Lucette Bardet *

Faculté de Pharmacie, Université de Montréal, C.P. 6128, Succ. "A", Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)
*et * Laboratoire de Physique Industrielle Pharmaceutique, Faculté de Pharmacie, Institut de Pharmacie*
Industrielle, Avenue Charles-Flahaut, 34060 Montpellier Cedex (France)

(Reçu le 28 janvier 1982)

(Accepté le 15 mars 1982)

Summary

The apparent activation energy for the viscous flow of different solutions of Carbopol 940 brings to light the structural modifications apt to be produced in the medium during the gelation caused by neutralization and permits an explanation of the extremely weak thermosensitivity of the poly(acrylic acid) gel.

Introduction

Le Carbopol 940^R (B.F. Goodrich) est un hydrocolloïde organique de synthèse appartenant au type ionique. Ce produit est habituellement utilisé en solution neutralisée dans la fabrication de produits pharmaceutiques et cosmétiques. Il permet, à faible concentration, d'obtenir des émulsions ou des suspensions de haute viscosité et, à plus haute concentration, des gels incolores et parfaitement transparents dont la consistance ne se modifie pas sous l'influence de la température.

Le comportement particulier de ce gel est bien connu mais n'a pas fait l'objet dans la littérature d'explications physicochimiques élaborées. Nous avons alors tenté une étude énergétique par viscosimétrie en analysant l'évolution de la chaleur d'activation des solutions de Carbopol 940 en fonction du pH, paramètre essentiel à la gélification de ce polymère, dans le dessein de déceler les modifications structurales du milieu susceptibles de se produire lors de la formation du gel et d'apporter, si possible, une explication à la très faible thermosensibilité de ce gel polyacrylique.

Rappels théoriques sur la chaleur d'activation

La connaissance des facteurs influençant l'écoulement des hauts polymères a largement progressé à la lumière des théories moléculaires de l'écoulement des

liquides car elle permet de montrer que l'énergie d'activation d'une solution de hauts polymères est liée aux forces d'interactions entre les chaînes macromoléculaires.

Eyring (1936) a introduit puis développé une théorie de l'écoulement des liquides, assimilant le processus élémentaire d'écoulement au saut d'une molécule d'une position d'équilibre à une autre, dont la vitesse dépend de la hauteur de la barrière d'énergie nécessaire à ce saut. Ainsi, une molécule possédant assez d'énergie "sautera" à une autre position d'équilibre, laissant à son tour une lacune qui peut être occupée par une autre molécule et ce mécanisme suffit à expliquer le processus primaire de l'écoulement.

La fréquence J de sauts ou nombre de sauts par unité de temps est fonction du nombre de lacunes (facteur qui s'accroît avec la dilatation thermique), de la hauteur des barrières d'énergie et de la température; Eyring en a donné l'expression mathématique suivante:

$$J = K \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT}\right) \quad (1)$$

où k est la constante de Boltzmann; h , la constante de Planck; K , un coefficient de "transmission" souvent pris égal à unité; ΔF^* , l'énergie libre standard d'activation par molécule; R , la constante des gaz et T , la température absolue.

Dans le calcul de la viscosité, Eyring a reconnu que si le liquide est soumis à un effet de cisaillement extérieur, les molécules seront tirées dans une direction particulière et les vallées de potentiel seront déformées de sorte que les probabilités de saut seront plus grandes dans une direction que dans une autre, et la diffusion moléculaire ne sera plus isotrope. Tenant compte de ce fait, Eyring a obtenu qu'à faible contrainte:

$$\eta = \frac{hN}{V} \exp(-\Delta S^*/R) \cdot \exp(\Delta H^*/RT) \quad (2)$$

où N est le nombre d'Avogadro. Puisque le volume molaire V ne varie pas beaucoup avec la température et que l'entropie d'activation ΔS^* doit être pratiquement indépendante de la température pour un système ayant des trous assez grands pour que l'orientation ne soit pas un facteur déterminant de la fréquence du saut, l'équation 2 se réduit à:

$$\eta = B \exp(E_v/RT) \quad (3)$$

où $E_v = \Delta H^*$ est l'énergie (chaleur) d'activation de l'écoulement visqueux.

La théorie d'Eyring a connu un très grand succès car elle décrivait d'une façon satisfaisante l'écoulement des liquides simples: très rapidement il est devenu évident de modifier et d'étendre les conceptions d'Eyring au cas des liquides constitués de longues chaînes moléculaires. Il ressort de l'analyse des travaux d'Ewell (1938) et de Flory (1940) que le processus primaire d'écoulement pour une chaîne macromoléculaire très longue consiste au saut d'un segment plutôt qu'au déplacement de la chaîne entière; en outre la viscosité est déterminée non seulement par la

fréquence J du saut du segment, mais encore par la longueur de la chaîne conformément à l'équation:

$$\eta = \frac{F(Z)}{J} \quad (4)$$

où $F(Z)$ est une fonction de la longueur de la chaîne, indépendante de la température et exprimant la nécessité de mouvement coordonné des segments de la chaîne, car si les segments d'une chaîne sont reliés entre eux par les liaisons de valence intramoléculaires et par des interactions intermoléculaires, leurs mouvements ne sont plus indépendants les uns des autres; J ou fréquence du saut d'un segment dépend non seulement de la température mais encore de l'arrangement configurationnel local des segments les plus voisins dans le liquide.

Dès lors on conçoit qu'une étude de la viscosité des solutions macromoléculaires ne peut qu'apporter des renseignements précieux sur la structure du milieu puisqu'elle contient implicitement dans la fonction J et dans la fonction $F(Z)$ un facteur représentatif des liaisons intermoléculaires assurant l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires et pouvant aboutir à la formation de réseau qui constitue le gel.

Ainsi, la mise en évidence des changements de structure des solutions de Carbopol 940 produits par des variations de pH peut se faire par analyse de la chaleur d'activation $E_v = \Delta H^*$ de l'écoulement, quantité en relation étroite avec les énergies d'interaction et que l'on obtient à partir des variations de la viscosité avec la température (équation 3).

Néanmoins, les solutions de Carbopol, à partir d'un certain pH, ont un comportement non newtonien si bien que la viscosité apparente diminue lorsque le gradient de vitesse augmente. Or dans la théorie d'Eyring (1956), l'application d'une contrainte F produit une diminution de la barrière de potentiel correspondant au saut d'un segment dans la direction de la contrainte alors qu'elle augmente la barrière correspondant au saut dans la direction opposée si bien que la viscosité résultante η_F est donnée par:

$$\frac{1}{\eta_F} = \frac{J \cdot \sinh \cdot k_2 F}{F} \quad (5)$$

où k_2 est une constante inversement proportionnelle à T. Pour une faible contrainte F, l'équation (5) se réduit à $1/\eta = J k_2$. En portant dans l'équation 5 et en développant en série le sinus hyperbolique, il vient:

$$\frac{1}{\eta_F} = \frac{1}{\eta} \left(1 + \frac{(k_2 F)^2}{3!} + \frac{(k_2 F)^4}{5!} + \dots \right) \quad (6)$$

où η représente la viscosité dans la limite de très faibles contraintes, plus exactement la viscosité de la solution à gradient de vitesse nul. Il va de soi que les écarts entre les fluidités $1/\eta$ et $1/\eta_F$ étant proportionnels à F^2 à faibles contraintes, les variations de la viscosité en fonction du gradient de vitesse seront d'autant plus petites que le

gradient de vitesse utilisé est faible, si bien qu'aux faibles gradients la viscosité est constante. En outre les variations de la viscosité en fonction de la température étant différentes pour une même solution suivant les valeurs du gradient, en opérant à gradient de vitesse très faible, toute variation de viscosité sera essentiellement due à l'influence de la température; ce qui rend significative l'évaluation à partir de l'équation 3 de la chaleur d'activation ΔH^* en relation étroite avec les énergies d'interactions dans le milieu considéré.

Protocole expérimental

La chaleur d'activation est déterminée pour les solutions de Carbopol 940 à 0.1% à différents pH par une détermination viscosimétrique de chacune des solutions à des températures comprises entre 20 et 45°C.

Préparation des solutions

Dans une eau fraîchement distillée et déminéralisée, on a dissous une quantité suffisante de Carbopol 940 pour obtenir une solution à 0.2% soit le double de la concentration de la solution ultérieurement soumise à l'expérimentation. Cette solution-mère est laissée au repos durant 24 heures pour permettre une complète mise en solution du polymère. Par la suite, une partie de cette solution-mère est diluée d'un égal volume d'eau pour constituer la solution A (acide) à 0.1%; le reste de la solution-mère sert à préparer la solution B (basique) complètement neutralisée à pH 8.5 et de concentration égale à 0.1% par addition d'un même volume d'eau diminué de la quantité de solution d'hydroxyde de sodium nécessaire à la neutralisation (environ 45% du poids du polymère). Par simple mélange des solutions A et B, il est alors possible de préparer des solutions de Carbopol 940 à différents pH, tout en gardant la concentration constante à 0.1%.

Appareillage et mesures

La détermination du pH des solutions ainsi préparées est effectuée à l'aide d'un pH mètre E 300 Metrohm en prenant soin d'arrêter l'agitation des solutions au moment de la lecture de l'appareil.

Les viscosités apparentes à faible gradient de vitesse des solutions de Carbopol 940 sont déduites des rhéogrammes obtenus à différentes températures au moyen de l'appareil Rotovisko, viscosimètre à cylindres coaxiaux de la compagnie allemande Debrüder Haake, porteur de l'élément de réduction de vitesse ZG-1, d'une tête de mesure 50/500 g · cm et du système de mesure MVI permettant l'obtention d'une gamme de gradients de vitesse compris entre 8.46 à 1370 s⁻¹.

Résultats expérimentaux et interprétation

Pour être compatible avec la théorie, la viscosité apparente des solutions de Carbopol 940 à 0.1% a été déterminée à gradient de vitesse faible, soit 152.2 s⁻¹ aux températures de 20, 25, 30, 35, 40 et 45°C.

TABLEAU I

VISCOSITÉ APPARENTE EN CENTIPOISES AU GRADIENT DE VITESSE DE 152.2 s^{-1} DES SOLUTIONS DE CARBOPOL 940 À DIVERS pH ET À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

No.	pH	Températures					
		20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
1	3.72	4.96	4.64	3.81	3.36	3.40	2.67
2	3.97	5.50	4.92	4.48	4.03	3.43	3.36
3	4.18	9.40	8.19	7.17	6.94	6.49	6.04
4	4.40	14.43	14.11	12.23	12.09	11.82	10.88
5	4.56	35.08	32.77	30.72	29.60	28.56	26.29
6	4.70	53.34	48.01	47.23	47.97	45.70	43.54
7	4.87	74.11	69.54	65.52	66.97	63.32	65.09
8	5.05	100.53	92.24	91.09	90.72	86.53	88.27
9	5.15	135.81	124.42	121.33	120.12	117.63	117.72
10	5.25	145.95	136.43	139.85	132.78	136.30	123.16
11	5.37	162.81	150.44	150.76	146.93	146.35	144.55
12	5.60	207.60	206.44	199.45	206.44	193.06	189.20
13	5.81	233.67	222.67	218.68	222.28	220.46	212.17
14	5.92	258.70	247.80	246.00	252.50	241.60	240.60
15	6.11	287.79	282.61	282.82	284.21	280.30	275.56
16	6.31	303.89	304.96	295.54	297.58	296.99	295.94
17	6.35	318.00	317.00	315.30	318.00	316.00	312.00
18	6.71	344.00	342.00	339.05	342.40	339.79	340.00
19	6.90	346.72	344.79	339.80	342.00	341.00	342.00
20	7.36	346.00	344.00	340.00	344.00	343.00	341.00
21	7.68	344.50	342.45	340.05	337.85	334.20	317.36
22	7.97	339.54	339.09	322.86	317.01	304.92	286.27
23	8.20	333.66	339.66	323.48	302.43	279.04	254.23
24	8.55	211.00	183.60	164.60	155.36	150.45	141.10

Connaissant pour chaque solution la viscosité apparente à ces différentes températures, nous avons pu à partir de l'expression logarithmique de l'équation 3 calculer la chaleur d'activation ΔH^* à partir de l'évaluation de la pente de la droite représentée par l'équation:

$$\log \eta_{app} = \log B + \frac{\Delta H^*}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7)$$

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le Tableau 1 et la relation $\log \eta_{app}$ de certaines solutions de Carbopol 940 de différents pH en fonction de l'inverse de la température absolue est représentée à la Fig. 1.

A partir de cette relation, nous avons calculé pour chaque solution par la méthode des moindres carrés, les paramètres de la régression linéaire $\log \eta = f(1/T)$. Nous donnons dans le Tableau 2 les valeurs d'une part de la chaleur d'activation ΔH^* en

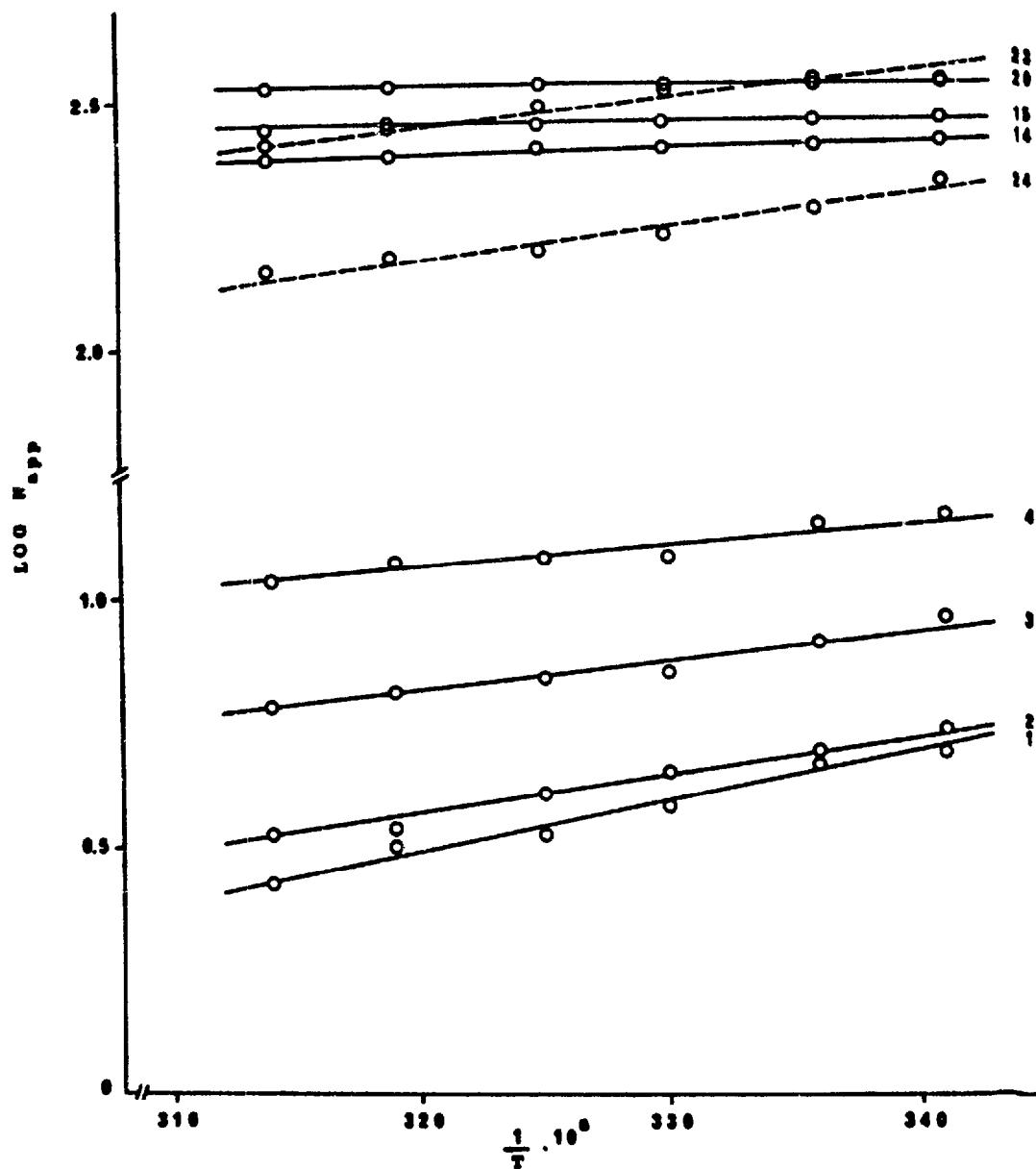


Fig. 1. Variation du $\log \eta_{app}$ des solutions de Carbopol 940 à 0.1% à divers pH en fonction de $1/T$.

calories par mole, propre à chaque solution, évaluée à partir de la pente, d'autre part de la constante B des équations 3 ou 7; enfin nous avons fait figurer dans la dernière colonne le coefficient de corrélation r^2 dont la valeur si elle est faible, vérifie l'absence de liaison entre les variables $\log \eta$ et $1/T$.

Afin de mieux démontrer les variations de l'énergie d'activation des solutions de Carbopol 940 en fonction du pH, nous donnons en Fig. 2 la représentation graphique des résultats figurant au Tableau 2.

De l'analyse du tableau des résultats expérimentaux et de l'examen de la représentation $\Delta H^* = f(pH)$, il ressort les points suivants.

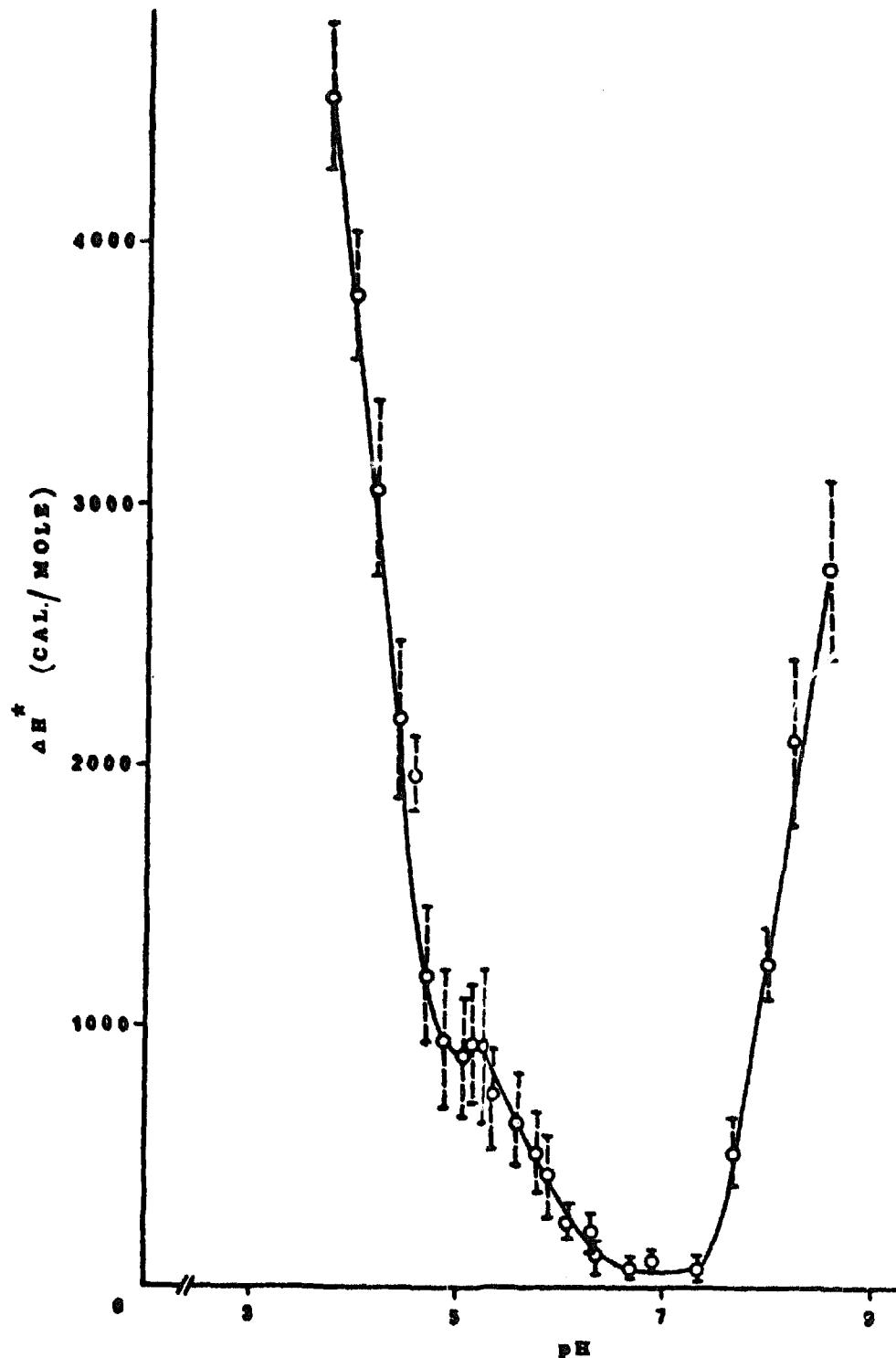


Fig. 2. Variation de l'énergie d'activation des solutions de Carbopol 940 à 0.1% en fonction de leur pH.

TABLEAU 2

No.	pH	ΔH^* (cal/mole)	B	r^2
1	3.72	4549±288	0.002	0.9842
2	3.97	3803±247	0.008	0.9836
3	4.18	3062±339	0.047	0.9530
4	4.40	2178±307	0.348	0.9269
5	4.56	1963±137	1.193	0.9809
6	4.70	1190±279	6.691	0.8211
7	4.87	952±275	14.062	0.7483
8	5.05	879±247	21.457	0.7617
9	5.15	929±247	26.632	0.7782
10	5.25	924±302	29.471	0.7021
11	5.37	728±201	45.415	0.7607
12	5.60	632±197	70.411	0.7231
13	5.81	513±165	95.060	0.7047
14	5.92	430±160	122.020	0.6481
15	6.11	248±70	188.408	0.7529
16	6.31	216±82	209.749	0.6381
17	6.35	115±60	260.916	0.5510
18	6.71	74±41	303.110	0.4429
19	6.90	101±41	290.536	0.4757
20	7.36	71±51	303.949	0.3416
21	7.68	510±143	145.600	0.7644
22	7.97	1246±152	41.204	0.9448
23	8.20	2101±334	9.549	0.9072
24	8.55	2769±362	1.729	0.9362

Valeur limite $r_{0.05}^2 = 0.658$, n=6.

(1) La valeur de B suit une variation en fonction du degré de neutralisation de la solution

Conformément à la théorie d'Eyring, B (équation 3) dépend du volume molaire V et de l'entropie d'activation ΔS^* , ces deux paramètres étant généralement quasi indépendants de la température pour un système donné. Ainsi la moindre variation de B avec le pH des solutions de Carbopol 940 ne peut correspondre qu'à une variation du volume molaire V ou de l'entropie d'action ΔS^* . Or l'entropie d'un système est liée à l'état d'ordre ou de désordre des molécules qui le constituent et toute variation d'ordre ou de désordre suit la seconde loi de la thermodynamique. En accord avec cette loi, plus un système est désordonné, plus son entropie ΔS^* est élevée. Si l'on tient compte des équations 2 et 3:

$$B = \frac{hN}{V} \exp(-\Delta S^*/R) \quad (8)$$

il est clair qu'à toute valeur élevée de ΔS^* , entropie d'un système désordonné, va correspondre une valeur faible pour B; réciproquement à toute valeur faible de

ΔS^* , entropie d'un système ordonné, va correspondre une valeur forte de B. Cette considération nous permet d'interpréter l'évolution de la constante B en fonction du degré de neutralisation des solutions de Carbopol 940. En effet on constate une augmentation progressive de la constante B lorsque le pH des solutions varie de 3.72 à 6.71; cette évolution est significative de l'organisation progressive du milieu, puis à partir du pH 6.71 à 7.36, les valeurs de B atteignent un seuil relativement constant, semblant ainsi montrer que l'on se trouve dans la zone la plus stable et la plus favorable à la formation du gel. Ces valeurs, d'ailleurs très élevées dans cet intervalle, sont vraisemblablement dues à des valeurs d'entropie suffisamment faibles pour que dans cette zone de pH, les solutions de Carbopol 940 puissent se trouver dans un état suffisamment organisé pour donner lieu à la formation d'un gel. Finalement pour les pH supérieurs à 7.36 les valeurs de B décroissent très rapidement; on assiste effectivement à la transformation du gel en sol, notée par une diminution de la viscosité, reflet d'une désorganisation progressive d'un milieu ordonné.

(2) *L'évolution de l'énergie d'activation ΔH^* en fonction du pH des solutions de Carbopol 940*

L'énergie d'activation ΔH^* diminue progressivement quand le pH de la solution varie de 3.72 à 6.71; dans cet intervalle, on décèle d'ailleurs une anomalie dans la courbe entre les pH 4.87 à 5.25. Entre les pH 6.71 à 7.36 les énergies d'activation sont presque constantes puis à partir du pH 7.35, on constate un accroissement progressif de l'énergie d'activation avec le pH.

La diminution de l'énergie d'activation ΔH^* peut s'expliquer par l'augmentation des forces d'interactions entre les macromolécules; dans ce domaine de pH, il faut effectivement noter que la viscosité apparente des solutions de Carbopol 940 à gradient de vitesse 152.2 s^{-1} s'accroît considérablement (Tableau 1) pratiquement dans le rapport de 1 à 75. Or Bueche (1952) a montré qu'à faible gradient de vitesse, la viscosité peut être représentée par l'équation:

$$\eta = \frac{r_m^2 N}{36v} nf \quad (9)$$

où N est le nombre d'Avogadro; n, le nombre de segments de la chaîne; v, le volume spécifique; f, la constante de friction d'un segment et $r_m^2 = R_e^2/M$ est une constante caractéristique du type de polymère mais indépendante de la masse moléculaire M, puisque R_e^2 ou distance quadratique moyenne entre les extrémités de la chaîne macromoléculaire est proportionnelle à la longueur de la chaîne. Ainsi n et f sont en fait les deux seuls termes susceptibles de varier avec la longueur de la chaîne.

Selon Bueche, la quantité f renferme implicitement le degré d'enchevêtrement des chaînes. Ainsi on peut expliquer l'augmentation de la viscosité des solutions de Carbopol 940 dans l'intervalle de pH 3.72 à 6.71, par un accroissement des interactions entre les chaînes enchevêtrées, dûe à une répulsion intramoléculaire progressive des charges provoquant une dilatation et une extension, ce qui évidemment est compatible avec la diminution de l'énergie d'activation de la solution mise en évidence dans ce domaine de pH. De plus l'anomalie relevée dans la courbe ΔH^*

en fonction du pH dans le voisinage des pH 4.87 à 5.25 est dûe à la présence d'une transition conformationnelle dans cette zone (Bardet et al., 1975; Bardet et Alain, 1980).

Dans le domaine de pH 6.71 à 7.36, le degré d'ionisation est tel que le déploiement des chaînes macromoléculaires est maximum; la constante de friction f n'augmente pas; la viscosité mesurée reste pratiquement constante et élevée traduisant ainsi la cohésion du réseau macromoléculaire qui constitue le gel.

A partir du pH 7.36, l'addition d'une base augmente la force ionique et réduit la répulsion intramoléculaire des groupements carboxyles chargés entraînant alors une "compression" de la macromolécule (Fisher et al., 1961) avec conséquence que la constante de friction décroît, expliquant ainsi la diminution de la viscosité des solutions de Carbopol 940 aux degrés des neutralisation très élevés.

Enfin il est aisément de constater que les chaleurs d'activation sont, quel que soit le pH, relativement faibles en valeur absolue. Ce fait traduit sans aucun doute que la température a une influence minime sur le bilan énergétique du système et particulièrement dans la zone de pH 6.71 à 7.36. Le coefficient de corrélation (r^2) vient corroborer cette affirmation en voyant la valeur de r^2 passer de 0.98 pour la solution à pH 3.72, puis diminuer graduellement pour atteindre les valeurs minimales de 0.44 et 0.34 aux pH respectifs 6.71 et 7.36, traduisant l'indépendance du coefficient de viscosité vis à vis de la température dans cette zone particulièrement propice à la formation du gel.

Les très faibles valeurs de ΔH° , notamment dans la zone de pH 6.71 à 7.36 démontrent que le gel de Carbopol 940 n'est pas cristallin. Ainsi se trouvent expliquées les propriétés particulières des gels de Carbopol 940 à savoir, d'une part, leur faible cohésion à l'origine de leur peu de résistance à la manipulation, d'autre part leur très faible thermosensibilité.

On peut donc concevoir que la formation du gel de Carbopol 940 indépendant de la température, ne soit fonction que de l'importance et de la nature des liaisons intermoléculaires assurant la réticulation du milieu, paramètres importants de la fonction $F(Z)$ liée à la longueur de la chaîne et reconnue, pour les longues chaînes flexibles, indépendante de la température. La formation du gel s'accompagne alors d'une évolution du volume molaire dû à un changement de la configuration spatiale individuelle des chaînes macromoléculaires.

Remerciements

Les auteurs sont reconnaissants de l'appui financier offert par le Conseil de la Recherche Médicale du Canada et remercient Mademoiselle Lucie Gaudet de son excellent travail technique.

Bibliographie

- Bardet L., Cassanas-Fabre G. et Alain M., Etude de la transition conformationnelle de l'acide polyacrylique syndiotactique en solution aqueuse par spectroscopie de vibration. J. Mol. Struct., 24 (1975) 153-164.

- Bardet L. et Alain M., Etude conformationnelle par titration potentiométrique d'un haut polymère d'acide acrylique utilisé en pharmacie. *Int. J. Pharm.*, 5 (1980) 91–100.
- Bueche F., Viscosity, self-diffusion, and allied effects in solid polymers. *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 1959–1964
- Eyring H., Viscosity, plasticity and diffusion as example of absolute reaction rates. *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 283–291.
- Eyring H., In F.R. Eirich (Ed.), *Rheology, Theory and Applications*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1956, pp. 469–471.
- Ewell R.H., The reaction-rate theory of viscosity and some of its applications. *J. Appl. Phys.*, 9 (1938) 252–269.
- Fisher W.H., Bauer W.H. and Wiberley S.E., Yield stresses and flow properties of carboxypolyethylene-sy^oms. *Trans. Soc. Rheol.*, V (1961) 221–235.
- Flory P.J., Viscosity of linear polyesters. An exact relation between viscosity and chain length. *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1057–1070.
- B.F. Goodrich., Chemical Company Service Bulletin G.C. 36 revised.