

Exercices de synthèse – Etudes de cas

I- Viscosimétrie des polyelectrolytes

La poly(éthylène imine) (PEI) est un polymère cationique très largement étudié pour la complexation des acides nucléiques. A. van Harpe *et al.* (J. of Controlled Release, 2000, 69, 309-322) ont étudié les propriétés en solution aqueuse de différents lots de PEI commerciales ou bien synthétisées par leurs soins. En particulier, ils ont fait des mesures de viscosimétrie capillaire à 25,0°C dans des solutions aqueuses de nitrate de sodium (NaNO₃) 0,5 M. La structure de PEI ramifiées est donnée sur la Figure 1 :

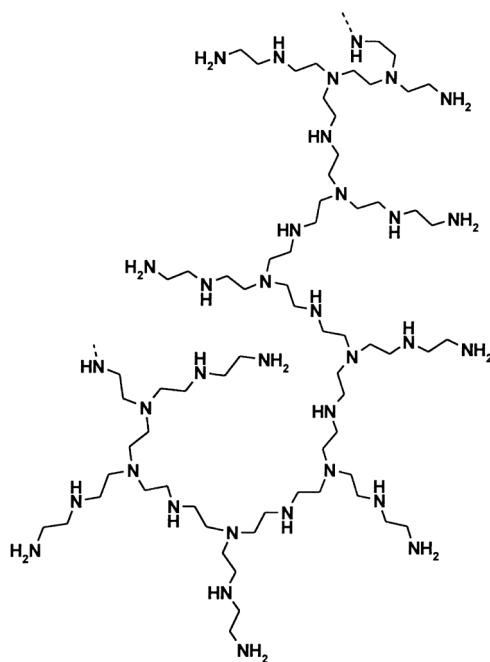


Figure 1 : Structure chimique de la PEI ramifiée (A. van Harpe et al. J. of Controlled Release, 2000,69,309-3221)

1) Rappeler les définitions de la viscosité spécifique et de la viscosité intrinsèque.

2) Décrire les différentes expériences réalisées pour construire la courbe de la Figure 2 obtenue avec un lot de PEI n°1. La viscosité réduite reportée sur le graphique est le rapport $\frac{\eta_{sp}}{C}$ de la viscosité spécifique sur la concentration en polymère.

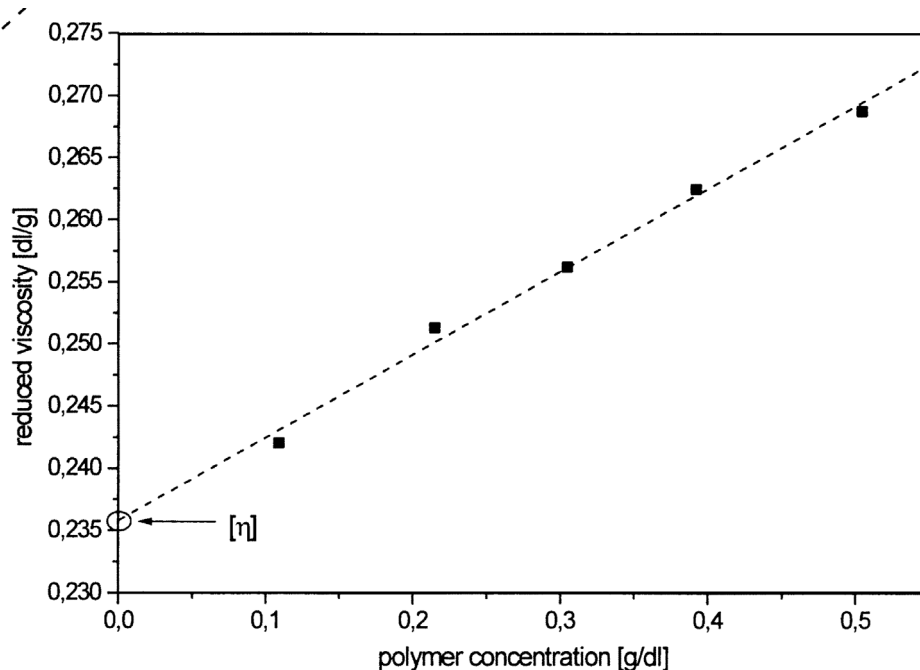


Figure 2 : Variations de la viscosité réduite à 25°C de solutions de PEI (provenant du lot n°1) dans NaNO₃ 0,5M en fonction de la concentration C en polymère. La viscosité réduite est le rapport $\frac{\eta_{sp}}{C}$ de la viscosité spécifique sur la concentration en polymère.

3) Quelle loi est couramment utilisée pour réaliser un ajustement linéaire des points expérimentaux de la Figure 2 ? La rappeler.

Avec les unités du graphe de la figure 2, l'équation de la droite en pointillée est :

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = 0.236 + 0.063c$$

En déduire les valeurs des deux paramètres du modèle et les commenter.

4) Pourquoi les auteurs se sont-ils placés en milieu salin (NaNO₃ 0,5 M) pour réaliser ces expériences de viscosimétrie ?

5) Avec des fractions de PEI de masses molaires connues, les auteurs ont également déterminé les coefficients K et a de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada à 25°C dans NaNO₃ 0,5 M : K = 0,10 cm³/g et a = 0,26.

En déduire la masse molaire moyenne viscosimétrique d'un lot n°2 de PEI pour lequel on a déterminé une viscosité intrinsèque de 1,19 cm³/g à 25°C dans NaNO₃ 0,5 M.

6) Comment se situe la masse molaire moyenne viscosimétrique du lot n°2 par rapport à celle du lot n°1 ? Justifier votre réponse.

7) Comment se situe la masse molaire moyenne viscosimétrique par rapport aux masses molaires moyennes en nombre et en masse déterminées par chromatographie d'exclusion stérique ?

II- Transition vitreuse de l'HPMC

L'hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC) est un excipient pharmaceutique et cosmétique qui possède de bonnes propriétés filmifiantes. Il est utilisé par exemple pour la formulation d'enrobages de comprimés ou bien en alternative à la gélatine pour la formulation de capsules ou de gélules. O.K Owusu-Ware *et al.* (International Journal of Pharmaceutics : X, 2019, 100033) ont effectué des expériences de DSC sur des films constitués de mélanges d'HPMC et de PEG 400 à différentes teneurs en PEG 400 pour déterminer leur température de transition vitreuse T_g . Les auteurs ont obtenu la courbe de la Figure 3. Ils ont également fait des expériences de traction à température ambiante sur les films afin de déterminer la contrainte à la rupture (tensile strength), l'élongation maximale du film à la rupture (elongation at break) et le module d'élasticité (module de Young). Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 1.

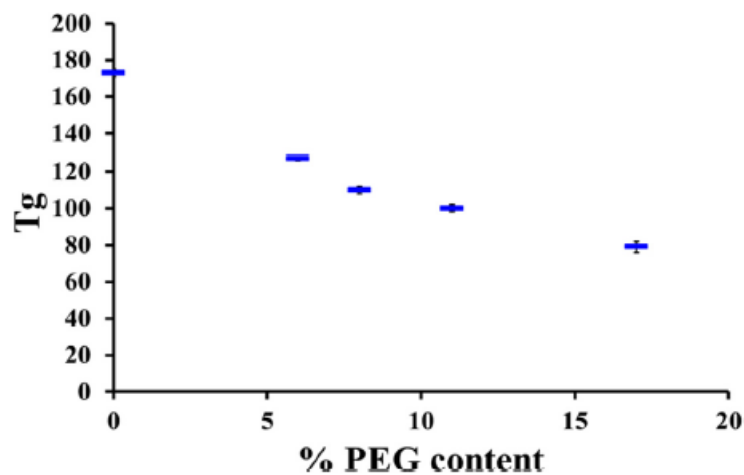


Figure 3 : Variations de la température de transition vitreuse T_g (°C) en fonction de la teneur en PEG 400 (pourcentage massique) dans des films d'HPMC-PEG 400.

Table 1
Summary of the tensile strength, percent elongation at break and elastic modulus of HPMC films with increasing PEG 400 (% w/w) content.

% PEG content (w/w)	Tensile strength (MPa)	% Elongation at break	Elastic modulus (MPa)
0	31 ± 2	4 ± 1	1271 ± 105
6	26 ± 2	8 ± 2	1050 ± 147
8	25 ± 2	9 ± 3	971 ± 117
11	23 ± 1	11 ± 3	903 ± 104
17	21 ± 2	23 ± 1	565 ± 54

- 1) Expliquer le phénomène de transition vitreuse et donner son origine moléculaire.
- 2) Commenter la Figure 3 et les valeurs du tableau 1. Quel est l'intérêt de rajouter du PEG 400 dans les films d'HPMC ?