

L'INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE DES EXTRAITS DE COLLAGÈNE SUR LES PROPRIÉTÉS DES NANOCOMPOSITES À SILICATES NATURELS

THE INFLUENCE OF THE MORPHOLOGY OF COLLAGEN EXTRACTS ON THE PROPERTIES OF THE NANOCOMPOSITES WITH NATURAL SILICATES

Zina VULUGA,^a Dan DONESCU,^a Viorica TRANDAFIR,^b Constantin RADOVICI^a
et Sever ȘERBAN^a

^a Institut National de Recherche et Développement pour la Chimie et la Pétrochimie-ICECHIM,
202 Spl. Independenței, 060021 Bucarest, Roumanie

^b Institut National de Recherche et Développement pour les Textiles et le Cuir - ICPI,
93 Rue Ion Minulescu, 031215, Bucarest, Roumanie

Reçu le 31 octobre 2005

Des nanocomposites à base de collagène obtenus par l'intercalation de la solution ont été étudiés. Dans ce but, on a dispersé le silicate naturel directement dans la solution de collagène, tel quel ou après une modification préalable de la surface. Dans ce premier temps on s'est intéressé à l'influence de la morphologie du collagène sur la structure, la morphologie et la stabilité thermique des nanocomposites obtenus. L'analyse thermogravimétrique (TGA) et la diffraction des rayons X (XRD) montrent la stabilité thermique améliorée et une variété des structures et des morphologies – lamellaires, intercalés ou exfoliés – dépendant de la morphologie de la matrice de collagène et de la méthode de dispersion du silicate.

The preparation of collagen based nanocomposites by intercalation from solution was studied. With this aim, the silicate was dispersed directly into the collagen solution or after modification of the surface. The influence of collagen morphology on the structure, the morphology and the thermal stability of the obtained nanocomposites were studied. The thermogravimetric analysis (TGA) and the X-ray diffractions (XRD) revealed the thermal stability improvement and a variety of lamellar structures and morphologies – intercalated or exfoliated – dependent on the collagen morphology and the method of the silicate dispersion.

INTRODUCTION

Les nanocomposites ont des applications dans les industries aéronautique, des automobiles, génie civil, emballages, électronique, électrotechnique, des électroménagers^{1,2} et récemment dans le domaine médical et pharmaceutique.^{3,4}

Pour les applications biomédicales, à part la biocompatibilité, quelques propriétés, comme le coefficient de friction réduit, la résistance à l'abrasion et la stabilité thermique, sont incontournables.

La plus abondante protéine qui constitue la matière d'origine animale, le collagène,⁵ est en même temps un biomatériau ayant des larges applications dans la cosmétique et dans le domaine

médical. Les fibres de collagène possèdent une élasticité remarquable qui est malheureusement accompagnée d'une faible résistance mécanique. Cette faiblesse mécanique va être compensée par la dispersion à l'échelle nanométrique d'un silicate naturel dans la matrice de collagène.

L'objet général du travail est l'obtention des nanocomposites, ayant des possibles applications biomédicales, par l'intercalation de la solution.⁶ Dans ce but on a réalisé des nanocomposites à base de collagène, avec un contenu de Na-montmorillonite (mmt) variable, par l'intercalation de la solution de collagène. On a dispersé le silicate naturel directement dans la solution, tel quel ou après une modification préalable de la surface.

* Corresponding author: zvuluga@icf.ro

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériaux

Na⁺-bentonite, purifiée (Bentonite de Valea Chioarului-Roumanie-BVC) caractérisée par une distance interlamellaire, d_{001} : 15,1 Å et le résidu inorganique à 700 °C (TGA), R_{700} : 87,7 %;

Na⁺-Cloisite (Southern Clay Products S.U.A.-NaCl), caractérisé par une distance interlamellaire, d_{001} : 12,24 Å et la perte de masse de 7% dans le domaine de température 20-120°C (TGA);

Collagène type AICT (AICT) et type SCI (SCI), extrait de derme des bovins, avec une masse molaire de 300000 Da et pH 2,6 - produit par l'Institut National de Recherche et Développement pour les Textiles et le Cuir – Division ICPI, Bucarest, Roumanie.

Préparation des nanocomposites

On a dispersé une quantité de BVC variable (3%, 5%, 7%, 10%, 20% et 30% mmt, par rapport au collagène), directement dans la solution de collagène (avec 1,1% contenu en substance sèche) ou après une modification préalable de la surface avec collagène. La modification a été réalisée dans milieu aqueux, pour un rapport silicate/collagène 1:0,3.

Le silicate a été gonflé en préalable 1% dans de l'eau distillée pendant la nuit. Le silicate stratifié a été dispersé directement ou après la modification de la surface, par agitation et la température ordinaire. Les mélanges ont été versés sur des supports en plastique avec des dimensions 15 × 10 cm pour la préparation des films. Ensuite les films ont été séchés 48 h à la température ambiante.

Méthodes d'analyse

La distance interlamellaire, d_{001} , a été déterminée par la diffraction de rayons X (XRD) avec un diffractomètre DRON-2, 0, en utilisant la radiation CoK_α ($\lambda = 1,789$ Å).

La stabilité à la thermo-oxydation a été déterminée par l'analyse thermo-gravimétrique avec un appareil Thermal Analysis DuPont 2100 à 10°C/min, dans l'air à un débit de 50 cm³/min sur l'intervalle 0÷700°C.

La température, à la vitesse maximale de perte de masse sur chaque étape de décomposition, a été déterminée des courbes DTA.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats pour les nanocomposites obtenus par la dispersion directe du silicate dans le collagène type AICT sont présentés dans les Fig. 1 et 2 et le Tableau 1.

Des diffractions des rayons X (Fig. 1) on remarque la présence du collagène en interaction avec le silicate. Le pique caractéristique pour collagène ($2\theta = 8,50^\circ$) se retrouve dans tous les échantillons et diminue en intensité proportionnellement avec l'augmentation du contenu du silicate. On observe un déplacement des piques caractéristique du silicate vers les plus petits angles, preuve de l'intercalation du collagène et d'un début de délamination. L'augmentation de la distance interlamellaire est proportionnelle à l'augmentation du contenu du silicate.

De l'analyse thermogravimétrique (Tableau 1) pour les nanocomposites obtenus on remarque l'augmentation du contenu d'eau lié et en meme temps la diminution du contenu de l'eau adsorbé et des pertes des masse sur les étapes II et III, proportionnellement avec l'augmentation du contenu de silicate.

On a également remarque (Fig. 2) la diminution de la température à la vitesse maximale de perte de masse pour l'eau lié et également pour les pertes des masse pendant la troisième étape, proportionnellement avec l'augmentation du contenu de silicate.

Tableau 1

La perte de masse pour les nanocomposites obtenus par la dispersion directe du BVC

Echantillon	Résidu	Masse		
	R_{700}	(%)		
	(%)	sur les étapes		
		I	II	III
BVC	82,1	15.2	0.7	2.0
AICT	0,3	14.3; 4.8	46.2	27; 7.5
AICT + 5% BVC	4,8	7.2; 10.3	45.0	32.4
AICT + 10% BVC	7,8	10.1; 7.2	47.0	28.0
AICT + 20% BVC	16,9	8.9; 6.6	39.2	27.8
AICT + 30% BVC	22,2	4.5; 9.6	37.1	25.7

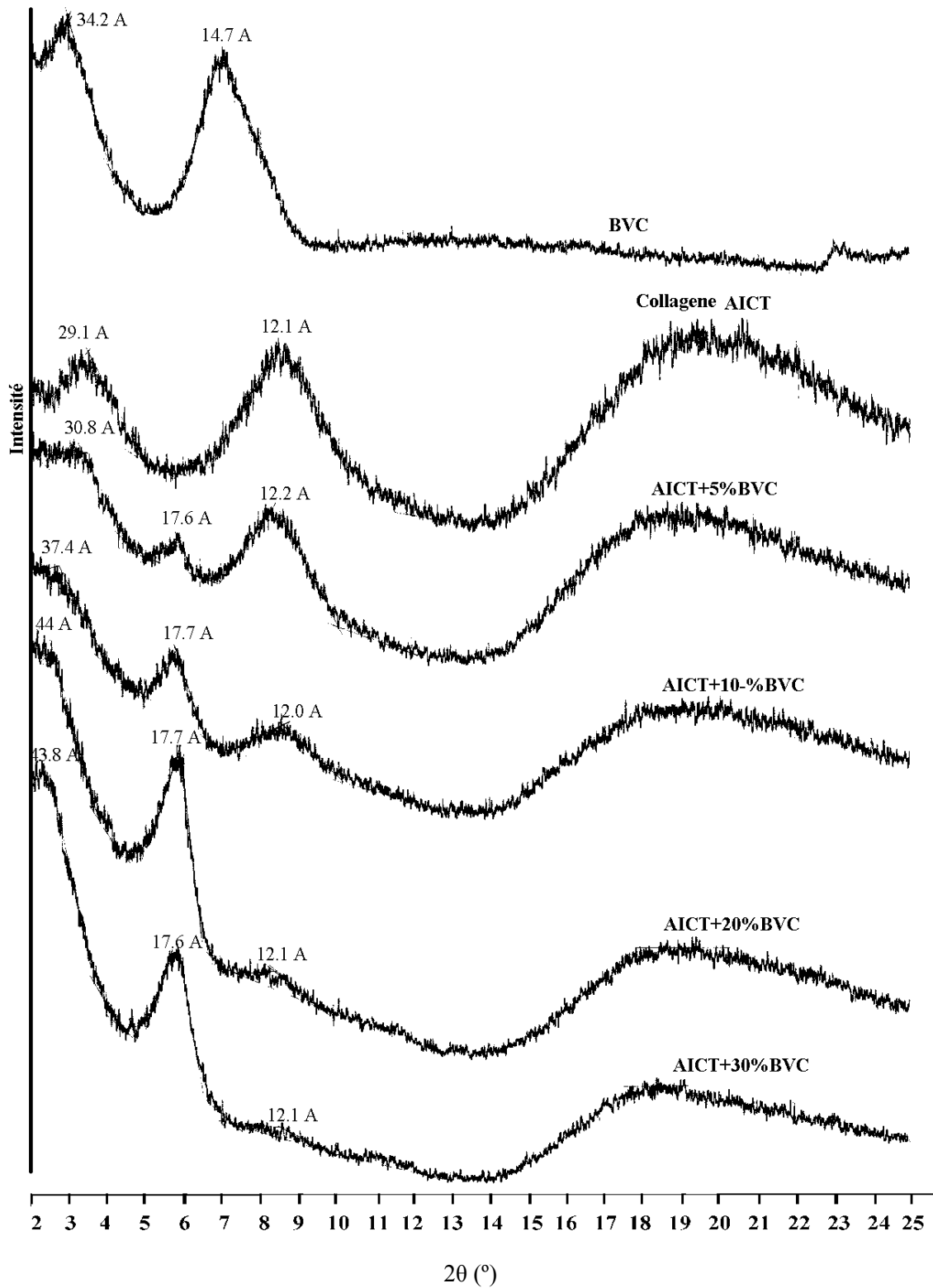


Fig. 1 – Les diffractions des rayons X pour les nanocomposites obtenus par la dispersion directe du BVC dans le collagène AICT.

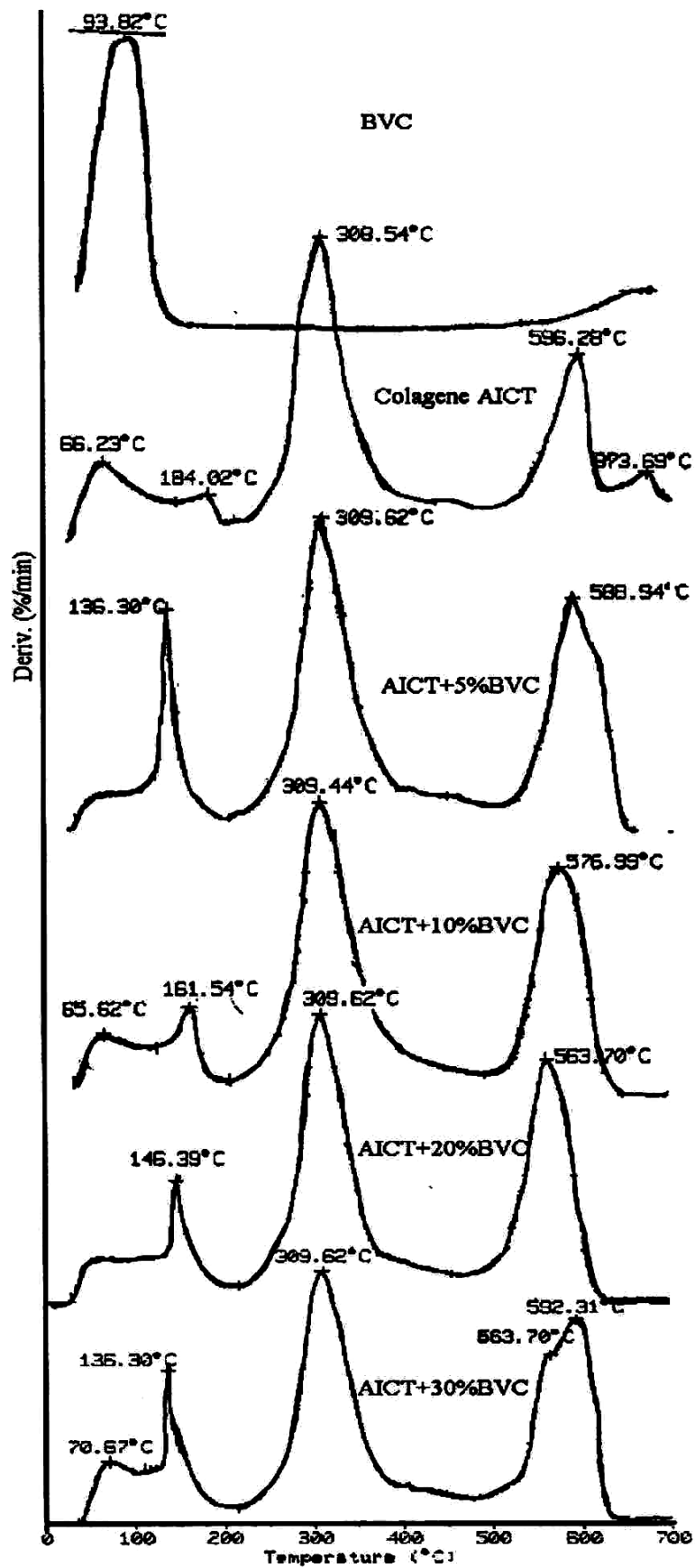


Fig. 2 – La température, à la vitesse maximale de perte de masse pour les nanocomposites obtenus par la dispersion directe du BVC.

Les résultats pour les nanocomposites obtenus par la dispersion du silicate après la modification de surface sont présentés dans les Figs. 3-6 et les Tableaux 2, 3.

Par rapport aux nanocomposites obtenus par la dispersion directe du silicate dans le collagène AICT, qui donnent des pics des diffractions plus étroites, dans le cas de l'utilisation du silicate modifié on observe des pics plus aplatis et à une intensité diminuée, ce qui démontre une structure lamellaire plus désordonnée, voir partiellement exfolié (Fig. 3).

Dans les diffractions des rayons X (Fig. 4) on observe que par la dispersion du Na-Cloisite, avec la surface préalablement modifié avec du collagène type SCI, on ne retrouve pas la structure du silicate. La structure initiale du collagène, probablement la plus stable de point de vue thermodynamique, est refaite. L'explication de ce comportement est l'exfoliation du silicate et par conséquence, l'obtention des nanocomposites avec une structure lamellaire exfolié.

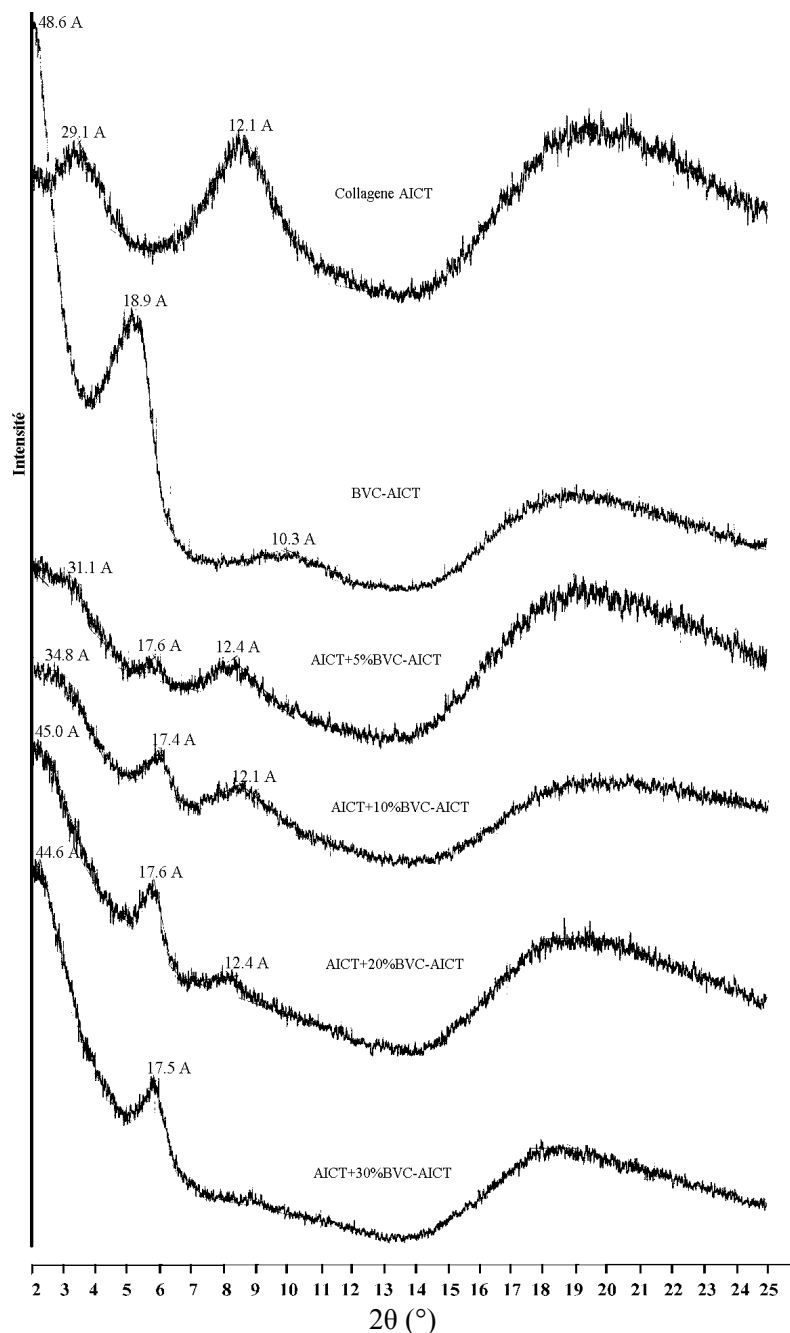


Fig. 3 – Les diffractions des rayons X pour les nanocomposites obtenus par la dispersion du BVC dans le collagène AICT après la modification de la surface.

Pour les nanocomposites obtenus avec le collagène type AICT modifié (Tableau 2) on observe que l'augmentation du contenu de silicate a comme résultat l'augmentation proportionnelle

du contenu d'eau lié parallèlement à la diminution du contenu d'eau adsorbé et des pertes de masse pendant les étapes II et III.

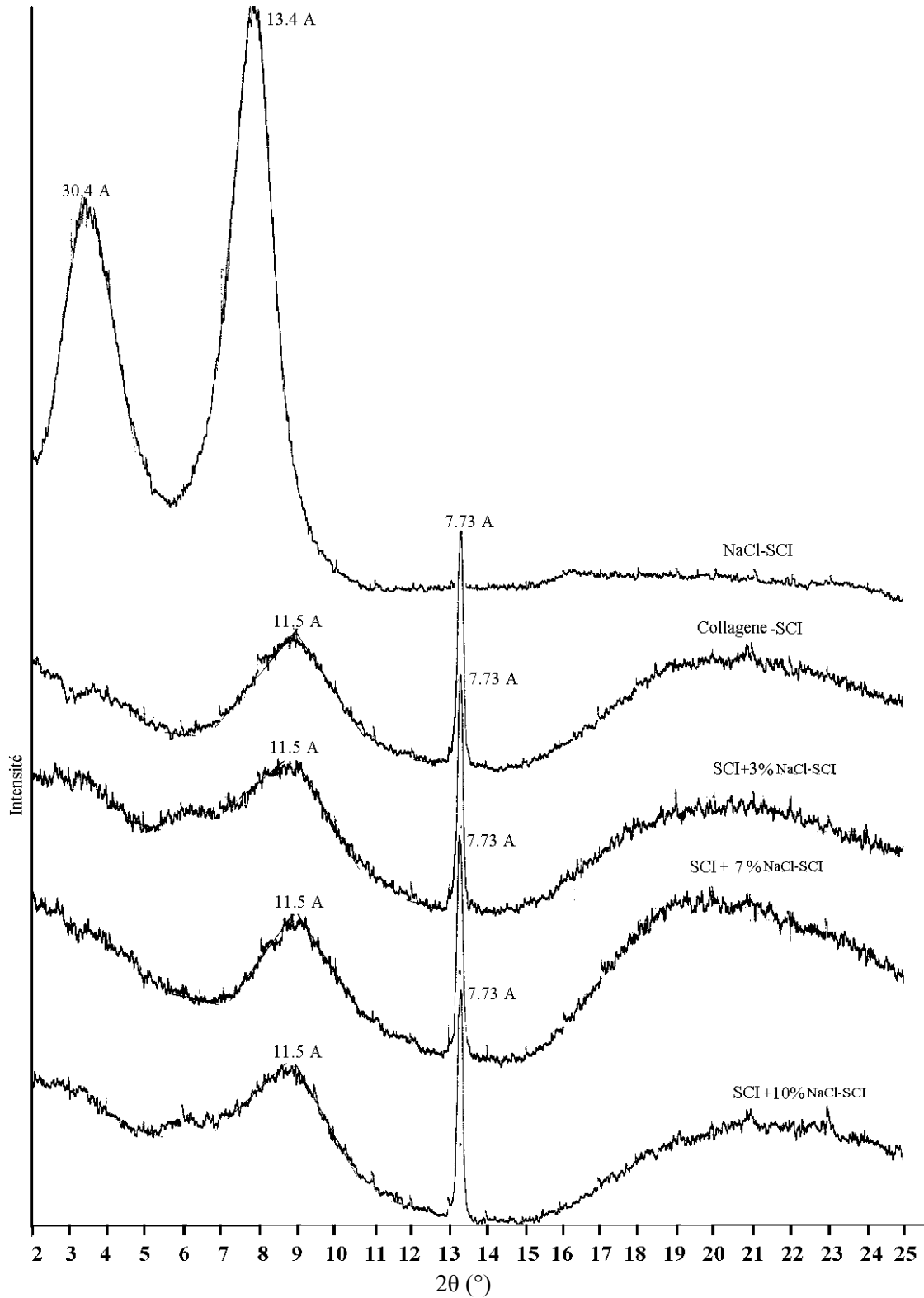


Fig. 4 – Les diffractions des rayons X pour les nanocomposites obtenus par la dispersion du silicate dans le collagène SCI après la modification de la surface.

Tableau 2

La perte de masse pour les nanocomposites obtenus par la dispersion du BVC après la modification de la surface

Echantillon	Résidu	Masse		
	R ₇₀₀	(%)		
	(%)	etape		
		I	II	III
BVC	82,1	15,2	0,7	2,0
AICT	0,3	14,3; 4,8	46,2	27; 7,5
AICT + 5% BVC-AICT	3,7	9,3; 4,6	48,2	32,7
AICT + 10% BVC-AICT	9,0	8,1; 6,5	46,0	30,4
AICT + 20% BVC-AICT	12,0	8,3; 9,2	42,9	27,6
AICT + 30% BVC-AICT	22,6	3,7; 9,2	37,7	26

On remarque l'augmentation de la stabilité thermo-oxydative des nanocomposites proportionnellement avec l'augmentation de la teneur en silicate dispersé directement ou après une modification préalable de la surface: les pertes de masse sur toutes les trois étapes de décomposition diminuent. On observe un déplacement de la vitesse maximale de décomposition vers les températures plus élevées dans le cas du silicate modifié (Fig. 5).

Pour les nanocomposites obtenus avec collagène SCI (Tableau 3) on remarque la diminution du contenu d'eau lié au collagène et l'augmentation des pertes de masse pendant l'étape II et du contenu d'eau adsorbée.

De la Fig. 6 on observe la diminution de la température à la vitesse maximale de

décomposition pendant l'étape I pour la quantité d'eau adsorbé et l'augmentation pour la teneur d'eau lié, proportionnellement à l'augmentation du contenu de silicate. Un comportement pareil on observe également pour les autres étapes de décomposition.

On peu remarquer que par la dispersion du silicate dans le collagène type SCI, la stabilité thermo-oxydative de collagène augmente, fait soutenu par la diminution des pertes de masse dans la première étape et leur augmentation dans la deuxième étape, avec un déplacement du maximum de la vitesse de décomposition vers les températures plus élevées.

Tableau 3

La perte de masse pour les nanocomposites obtenus par la dispersion du Na-Cloisite après la modification de la surface

L'échantillon	Résidu	Masse		
	R ₇₀₀	(%)		
	(%)	Sur l'étape		
		I	II	III
Na-Cloisite (NaCl)	88	6,8	1, 07; 1,19	2,9
SCI	3,25	9,9; 10,5	40,5	35,1
SCI + 3% NaCl-SCI	2,8	10,8; 9,4	41,4	35,3
SCI + 7% NaCl-SCI	4,7	11,1; 9,3	42,45	32,1
SCI + 10% NaCl-SCI	4,0	10,5; 7,85	44,2	33,0

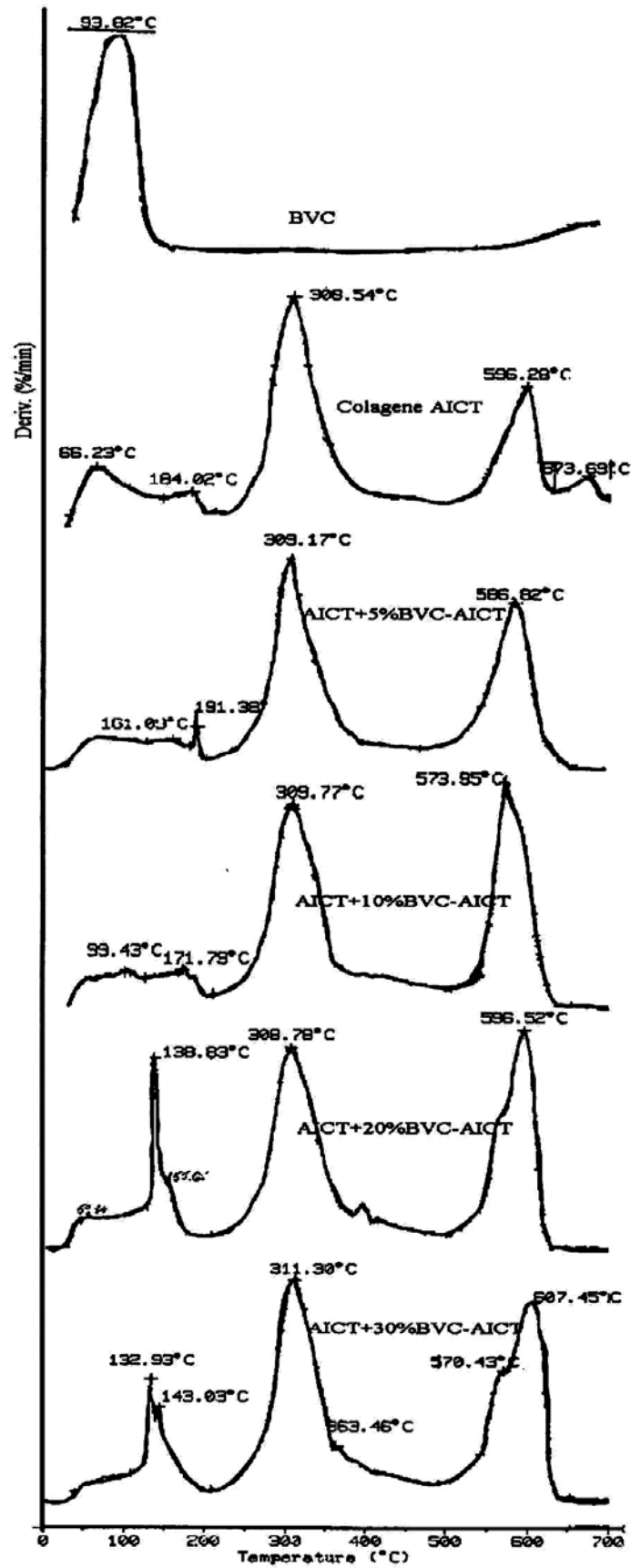


Fig. 5 – La température, à la vitesse maximale de perte de masse pour les nanocomposites obtenus par la dispersion du BVC après la modification de la surface.

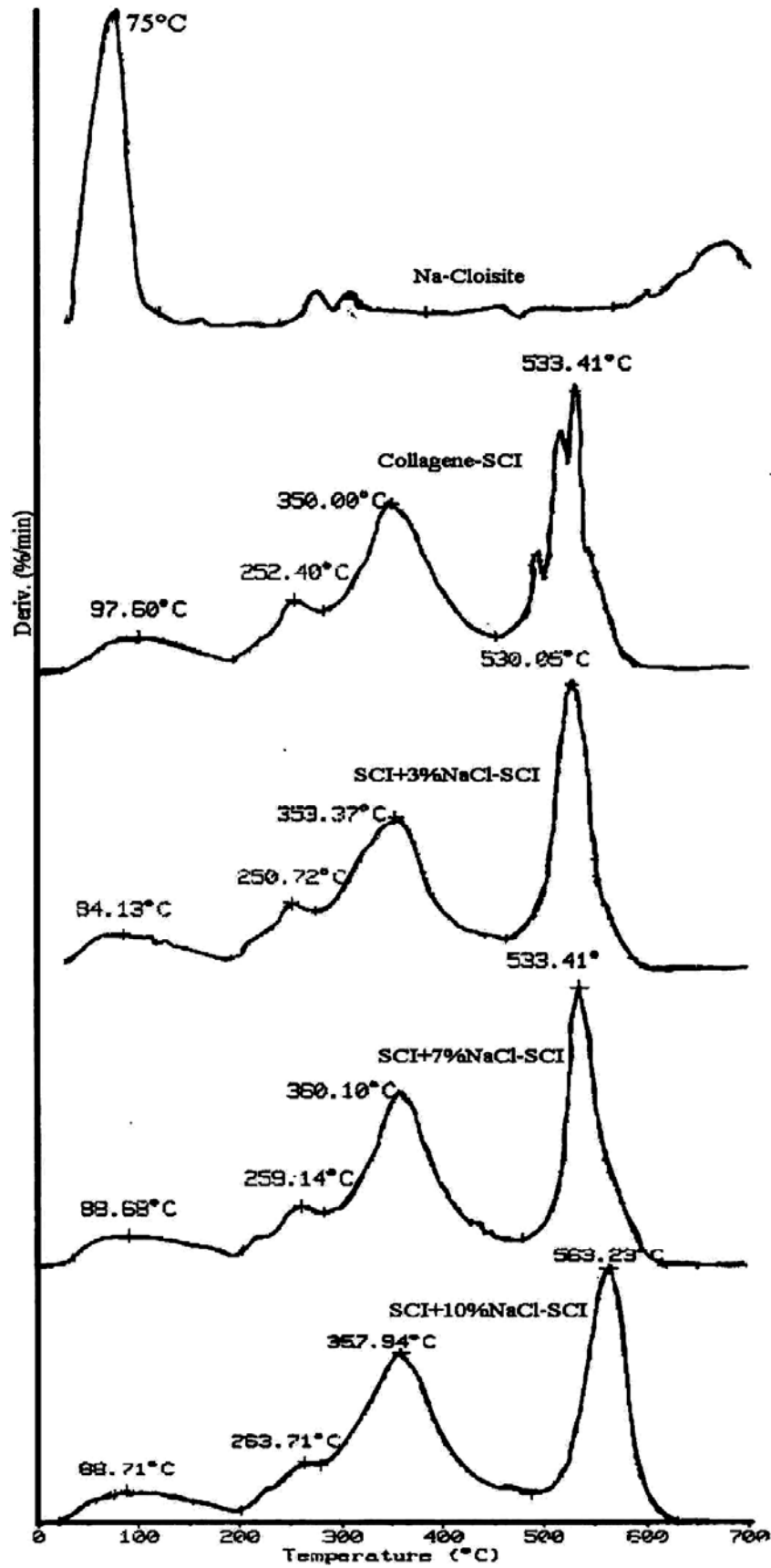


Fig. 6 – La température, à la vitesse maximale de perte de masse pour les nanocomposites obtenus par la dispersion du Na-Cloisite après la modification de la surface.

CONCLUSIONS

On a obtenu des nanocomposites avec la stabilité thermique améliorée et une variété des structures et des morphologies – lamellaires, intercalées ou exfoliées – dépendant de la morphologie de la matrice de collagène et de la méthode de dispersion du silicate.

Les nanocomposites obtenus par la dispersion du silicate stratifié directement dans la solution de collagène ont une structure lamellaire intercalée.

Par la dispersion du silicate stratifié après la modification de la surface dans la solution de collagène, on a obtenu des nanocomposites à structure lamellaire partiellement exfoliée.

BIBLIOGRAPHIE

1. Z. Vuluga, H. Paven et D. Donescu, *Mat.Plast.*, **2002**, *39*, p. 19-27.
2. D. Schmidt, D. Shah et E. P. Giannelis, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2002**, *6*, p. 205.
3. B. K. G. Theng, "The Chemistry of Clay-Organic Reactions", Ed. Adam Hilger, Londra, 1974, p. 131-211.
4. B. K. G. Theng, "Formation and Properties of Clay - Polymer Complexes", Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Oxford, New York, 1979, p. 10-14.
5. B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen et I. E. Lemons (ed.), "Biomaterial Science. An Introduction to materials in Medicine", Ed. Soc. of Biomaterials, Academic Press, London, 1966, p. 84-130.
6. M. Zanetti, S. Lomakin et G. Camino, *Macromol. Mater. and Eng.*, **2000**, *279*, p. 1-9.