

SYNTHESE ET PROPRIETES D'HYDROGELS MODIFIES PAR DES GROUPEMENTS HYDROPHOBES

Guillaume MIQUELARD, Costantino CRETON, Dominique HOURDET
Laboratoire PPMD, ESPCI: 10, Rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05 France

Les hydrogels sont des polymères hydrophiles et réticulés, qui absorbent des quantités d'eau importantes. La capacité d'absorption des hydrogels est souvent la principale propriété prise en compte pour une application donnée. Toutefois, il peut s'avérer intéressant de posséder un matériau présentant, de plus, une bonne résistance à la rupture. Habituellement, ce n'est pas le cas des hydrogels, justement en raison de leurs grandes capacités de gonflement (1).

Pour améliorer leur résistance à la fracture sans trop diminuer les propriétés de gonflement, une méthode consiste à introduire, au sein du gel, des groupements hydrophobes en petite quantité. Ces groupements hydrophobes, au sein d'un milieu riche en eau, auront tendance à s'agréger. Ces agrégats permettent d'une part d'augmenter légèrement le module élastique du matériau et surtout, d'autre part, d'induire de la dissipation d'énergie (donc de retarder la fracture) sous déformation.

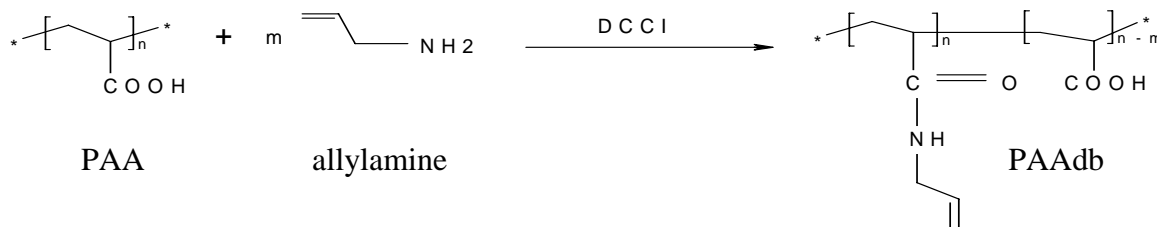
I. Synthèse des hydrogels.

Le polymère utilisé pour la formation du gel est le poly(acide acrylique) (PAA).

1.1 Introduction de doubles liaisons sur le squelette PAA.

L'objectif de la synthèse est d'introduire des doubles liaisons, à un taux de 10% en mole sur le squelette polyacrylique et de les utiliser comme fonctions réactives vis-à-vis de polythiols, ce qui permettra la formation d'un réseau réticulé (2).

On fait réagir l'allylamine sur le groupe carboxyle du PAA, en présence de dicyclocarbodiimide (DCCI). La réaction est effectuée à T=60°C dans la N-méthyl-2-pyrrolydone (NMP).



1.2 Modification hydrophobe du PAAdb.

Le mécanisme est le même que pour la réaction précédente. On utilise la dodécylamine.

On synthétise des PAAdb modifiés hydrophobes à 0% C₁₂ (non modifiés), 2% C₁₂, 5% C₁₂ et 10% C₁₂ (en mole). Au-delà, le PAA obtenu devient trop hydrophobe et difficilement soluble dans l'eau : il n'est plus possible d'obtenir des gels.

Pour précipiter le PAA sous forme de sel de sodium, on utilise de la soude.

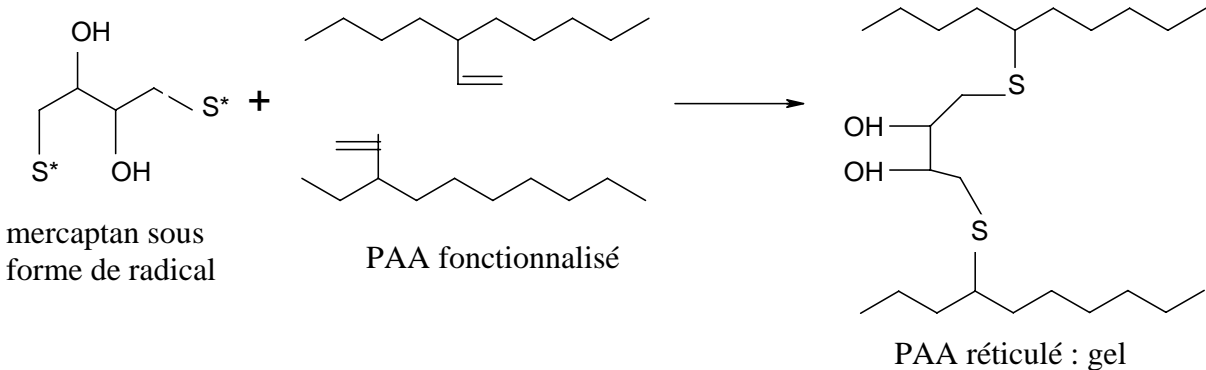
Le PAA greffé obtenu est ensuite purifié par dialyse. Les taux de greffage et la pureté du PAA sont vérifiés par analyse RMN proton.

1.3 Synthèse des hydrogels.

Le PAA modifié est dissous dans l'eau à une proportion en masse que l'on peut faire varier entre 5 et 10%. On rajoute, en proportion stoechiométrique par rapport aux doubles liaisons, le mercaptan, ainsi que l'amorceur, le peroxodisulfite de potassium (KPS). Le mercaptan utilisé doit être multifonctionnel, soluble dans l'eau, et non toxique. Parmi les essais effectués,

le mercaptan donnant les meilleurs résultats est le dithioerythritol ($\text{SH-CH}_2\text{-(CHOH)}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$).

La réaction se déroule à température ambiante et en présence d'air. La gélification commence au bout de $t=30$ minutes et la réaction est maintenue pendant 24 heures.

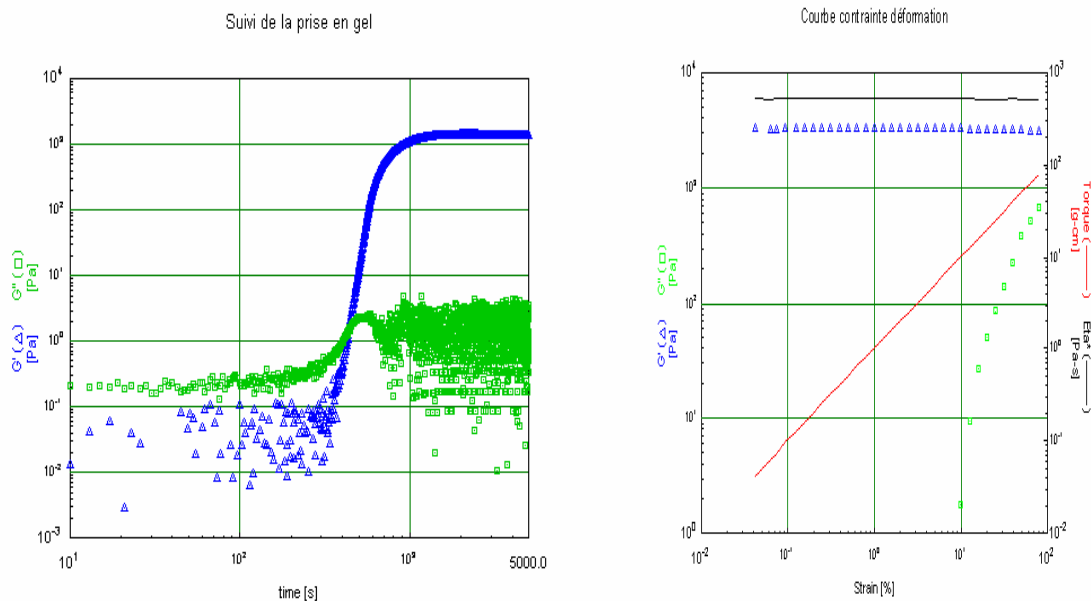


II. Caractérisation rhéologique des hydrogels (3).

On peut caractériser, dans un rhéomètre avec une géométrie couette, la prise en gel au cours du temps. Après un rapide mélangeage, le liquide est introduit dans le rhéomètre. On suit, à déformation constante (1%), l'évolution du module en fonction du temps.

Des expériences de rhéologie plan-plan ont également été effectuées pour caractériser les gels dans le domaine d'élasticité linéaire. On fabrique pour cela des pastilles circulaires, d'épaisseur 1.5 mm et de diamètre 25mm.

Pour des gels modèles (gels de PAA 0% C_{12} à 10% dans l'eau), on obtient les courbes caractéristiques suivantes :



Quelques références

1. Anseth KS, Bowman CN, Brannon-Peppas L. Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials* 1996, **17**, 17.
2. Boileau S, Mazeaud-Henry B, Blackborow R. Reaction of functionalised thiols with oligoisobutenes via free-radical addition. *European Polymer Journal*, **39**, 1395-1404.
3. Ng WK, Tam KC, Jenkins RD. Rheological properties of methacrylic acid/acrylate copolymer: comparison between an unmodified and hydrophobically modified system. *Polymer*, 2001, **42**, 249-259.