



HAL
open science

Observation par IRM du gonflement d'hydrogels

Didier Stemmelen, Feina Xu, Assil Bchini, Sebastien Leclerc, Jorge Peixinho

► **To cite this version:**

Didier Stemmelen, Feina Xu, Assil Bchini, Sebastien Leclerc, Jorge Peixinho. Observation par IRM du gonflement d'hydrogels. Congrès français de Mécanique 2022, Aug 2022, Nantes, France. hal-03815085

HAL Id: hal-03815085

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-03815085>

Submitted on 14 Oct 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Observation par IRM du gonflement d'hydrogels

D. STEMMELEN^a, F. XU^a, A. BCHINI^a, S. LECLERC^a, J. PEIXINHO^b

a. LEMTA, UMR 7563 CNRS, Université de Lorraine, 54000 Nancy
Didier.Stemmelen@univ-lorraine.fr

b. PIMM, UMR 8006 CNRS, Arts & Métiers Institute of Technology, HESAM, 75013 Paris
Jorge.Peixinho@ensam.eu

Résumé :

Nous présentons ici une étude sur le gonflement d'hydrogels polymériques super-absorbants. L'IRM est utilisée pour suivre au cours du temps le gonflement de billes d'hydrogel plongées dans des solutions aqueuses contenant un agent de contraste. L'effet de ce dernier est examiné soigneusement car il peut influencer fortement la cinétique de gonflement des billes d'hydrogel.

Abstract :

Here we present a study on the swelling of superabsorbent polymeric hydrogels. MRI is used to observe over time the swelling of hydrogel beads immersed in aqueous solutions containing a contrast agent. The effect of the latter is carefully examined because it can strongly influence the swelling kinetics of the hydrogel beads.

Mots clés : hydrogel ionique ; polymère super-absorbant ; gonflement ; instabilité de surface ; diffusio-phorèse ; IRM.

1 Introduction

Les hydrogels polymériques super-absorbants sont une variété de milieux poreux qui peuvent gonfler jusqu'à plus de 100 fois leur volume initial lorsqu'ils sont immergés dans l'eau (Fig. 1). Ils sont constitués de chaînes polymères liées entre elles en un réseau faiblement réticulé et présentant une affinité pour l'eau due à l'existence de sites hydrophiles [1, 2]. Lors du processus de gonflement, des molécules d'eau viennent occuper les sites hydrophiles, ce qui entraîne un déploiement du réseau polymérique et un gonflement global de l'hydrogel. La réticulation des chaînes polymères, même si elle est faible, permet d'éviter le délitement de l'hydrogel à forte teneur en eau et lui confère une certaine rigidité. Du fait de la nature ionique de ces hydrogels, leur gonflement s'accompagne de mécanismes complexes faisant intervenir des couplages électro-hydro-chimio-mécaniques.

En raison de leur capacité exceptionnelle à absorber de l'eau, mais aussi à fixer des ions et à se déformer en conséquence, ces polymères sont utilisés dans de nombreuses applications : hygiène corporelle (couches et serviettes hygiéniques), domaine médical, bio-médical et pharmaceutique (pansements pour les brûlures, lentilles de contact, délivrance contrôlée de médicament, supports pour la culture cellulaire...), agronomie (contrôle de l'humidité dans les sols, libération contrôlée de fertilisants),

environnement (détection de pollution dans les sols ou les effluents, fixation des polluants), micro-fluidique (détecteurs, actionneurs, micro-valves), décoration (perles d'eau), etc.

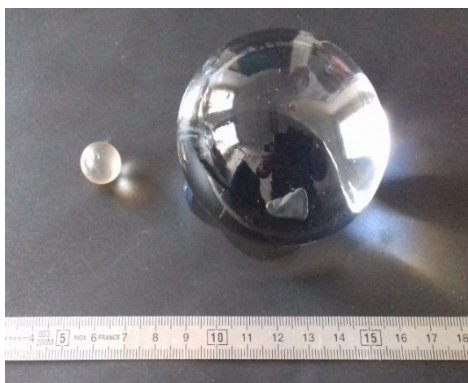


Figure 1 : Billes d'hydrogel : à gauche à l'état sec, à droite à l'état saturé d'eau (teneur volumique en eau $\approx 99,6\%$, gonflement ≈ 250).

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) est un moyen attrayant pour observer le gonflement de ces hydrogels et les phénomènes de couplage associés. Cependant l'obtention d'images par IRM nécessite d'utiliser un agent de contraste pour distinguer l'hydrogel de la solution aqueuse dans laquelle il baigne. Et le choix de l'agent de contraste peut jouer un rôle déterminant dans les phénomènes de gonflement-retrait observés.

2 Méthode

Lorsqu'une bille sèche d'hydrogel polymérique est immergée dans l'eau, on observe à sa surface (Fig. 2) la formation du gel, mais aussi l'apparition de lobes, puis leur coalescence, pour aboutir à nouveau à une géométrie sphérique de la bille d'hydrogel gorgée d'eau [1, 3]. Le volume d'eau absorbé par l'hydrogel pour atteindre cet état final est étroitement lié au taux de réticulation initial des chaînes polymères.

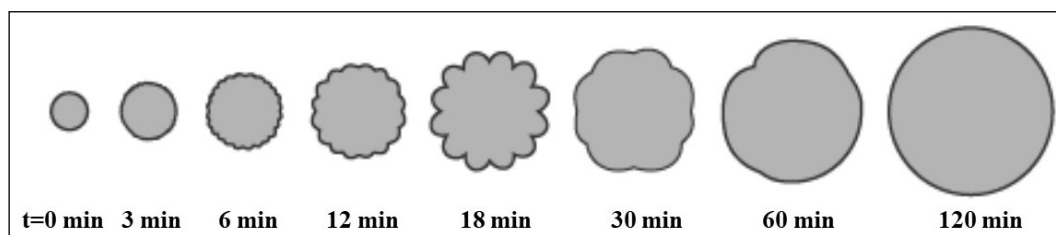


Figure 2 : Schéma du phénomène de surface accompagnant le gonflement d'une bille d'hydrogel.

L'IRM est une technique qui semble appropriée pour observer et décrire de façon quantitative cette évolution. En effet elle est sensible aux noyaux d'hydrogène ^1H portés par les molécules d'eau. Mais, si une bille d'hydrogel est plongée dans un volume d'eau, une fois expansée, elle contient plus de 99% d'eau (Fig. 1). Il est alors difficile de distinguer par IRM l'interface entre l'eau et l'hydrogel. On peut toutefois ajouter un agent de contraste (ions paramagnétiques Cu^{2+} par exemple) pour différencier les paramètres de relaxation RMN de la solution et de l'hydrogel [4]. Cependant, la présence d'ions en solution peut affecter de manière significative le processus de gonflement de l'hydrogel. Il est donc impératif d'étudier au préalable le comportement de l'hydrogel mis en contact avec l'agent de contraste dosé à différentes concentrations.

3 Résultats

3.1 Gonflement des hydrogels dans des solutions de CuSO_4

Nous avons mesuré le gonflement de billes d'hydrogel (copolymère à base de polyacrylate de sodium) plongées dans des solutions de sulfate de cuivre de différentes concentrations. Les billes ont été placées dans des volumes de 100 ml de solution de CuSO_4 durant 48 heures pour atteindre l'équilibre. Chaque bain a été renouvelé deux fois de façon à maintenir la concentration du bain quasiment constante durant le gonflement de la bille d'hydrogel. L'allure des billes d'hydrogel en fin d'essai (après 48h) est présentée sur la figure 3. Pour des concentrations en $\text{CuSO}_4 \geq 0,5$ mM les billes ont peu gonflé. La couleur des billes montre à l'évidence que des ions Cu^{2+} ont été capturés par l'hydrogel.

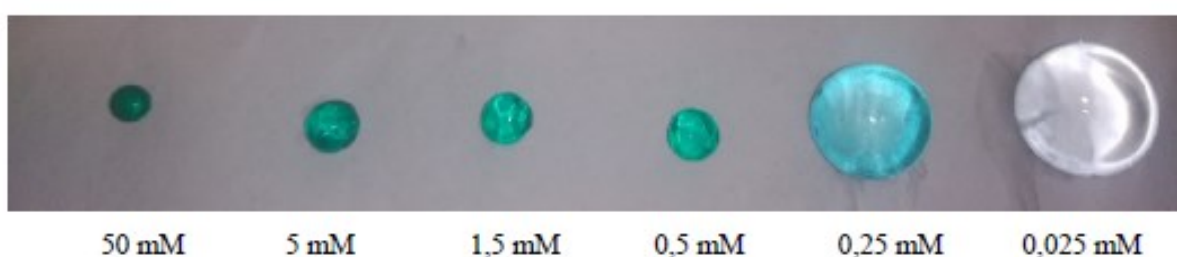


Figure 3 : Billes d'hydrogel après 48 h dans des solutions de CuSO_4 de concentration contrôlée.

Le gonflement massique X est obtenu par pesée de la bille d'hydrogel après l'avoir extraite de la solution et essuyée en surface :

$$X = \frac{m_g - m_0}{m_0}$$

avec m_g la masse de la bille d'hydrogel gonflée et m_0 sa masse anhydre.

X correspond à la définition de l'humidité pour un milieu poreux, c'est-à-dire la masse d'eau rapportée à la masse de solide. Compte-tenu de la densité de l'eau égale à 1, X traduit aussi le gonflement de l'hydrogel.

Les mesures du gonflement massique en fonction de la concentration en sulfate de cuivre ont été réalisées sur un lot de billes quasi-identiques (masses sèches similaires à 20% près). Pour chaque concentration en CuSO_4 , la mesure a été répétée pour 3 billes du même lot. Les points de mesure indiqués sur la figure 4 correspondent à la valeur moyenne du gonflement pour les 3 billes. Les barres d'erreur verticales reflètent la variabilité pour les 3 billes. La forte variabilité observée aux faibles concentrations en CuSO_4 est due vraisemblablement aux réticulations initiales des chaînes polymères qui peuvent très légèrement différer d'une bille à l'autre.

La figure 4 confirme que des gonflements supérieurs à 200 peuvent être atteints dans le cas de solutions faiblement concentrées. En revanche pour des concentrations $[\text{CuSO}_4] > 0,15$ mM on observe un effondrement de la courbe de gonflement. La raison principale réside dans la forte tendance de l'hydrogel à capter les cations Cu^{2+} ce qui conduit à des réticulations supplémentaires de nature ionique entre les chaînes polymères. Ces réticulations empêchent les chaînes polymères de se déployer librement et réduisent fortement le gonflement de l'hydrogel.

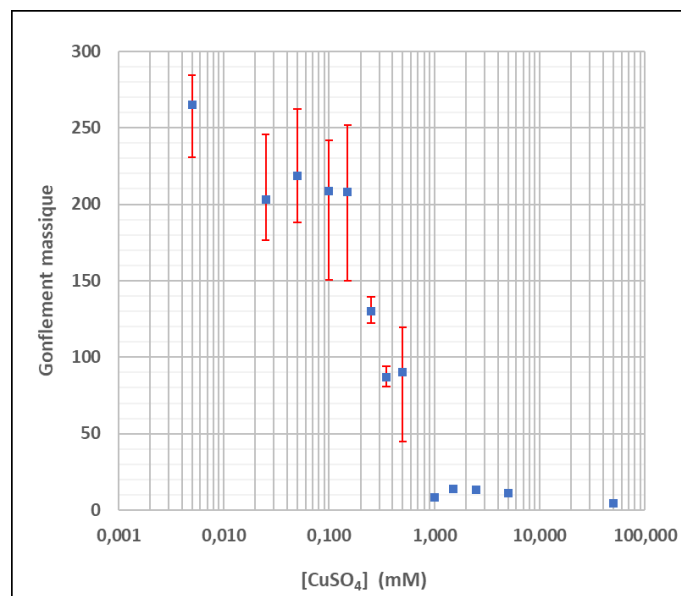


Figure 4 : Gonflements massiques de billes d'hydrogel immergées durant 48 h dans des solutions de CuSO_4 de concentration contrôlée.

3.2 Observation par IRM

Nous avons souhaité réaliser des images IRM du gonflement de ces billes d'hydrogel. Les images ont été faites à l'aide d'un spectromètre RMN à haut champ (Avance III 600 MHz WB Bruker). Il est équipé d'un dispositif de micro-imagerie (MicWB40 Bruker) fournissant des gradients de champ jusqu'à 150 G/cm et d'une sonde volumique (Micro2.5 Bruker) de diamètre 25 mm. La séquence d'imagerie utilisée est une séquence d'écho de spin rapide (RARE). Entre 3 et 7 coupes sagittales (verticales) d'épaisseur 0,5 mm sont acquises simultanément de façon à obtenir pour chaque essai une coupe passant par le centre de la bille. Les images ont un champ de vue de $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ et sont constituées d'une matrice de 256×256 voxels. De ce fait, la taille des voxels est de $0,078 \times 0,078 \times 0,5 \text{ mm}^3$. La durée d'acquisition pour une série de coupes est d'environ 20 s. Les acquisitions sont espacées à intervalle régulier de façon à obtenir la cinétique de gonflement de la bille d'hydrogel.

Les premiers essais ont été effectués avec de l'eau, sans agent de contraste. Au temps $t = 0 \text{ s}$ une bille est déposée au fond d'un tube à essai rempli d'eau déionisée. La figure 5 montre les images obtenues au début du gonflement. Apparaît en noir la bille solide en polymère, et à sa surface en blanc le gel. On voit progressivement disparaître la graine solide remplacée par l'hydrogel. Cependant les contours de l'hydrogel ne sont pas bien visibles sur ces images, ce qui a motivé l'utilisation d'un agent de contraste.

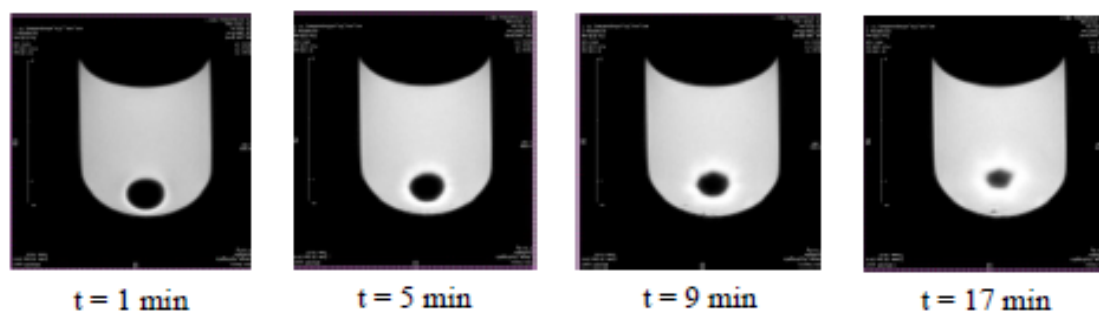


Figure 5 : Observation au cours du temps par IRM d'une bille d'hydrogel immergée dans de l'eau déionisée. Diamètre initial de la bille de polymère 3,2 mm. Diamètre du tube à essai 20 mm.

Nous avons donc réalisé des images IRM du gonflement des billes d'hydrogel en utilisant comme agent de contraste du sulfate de cuivre. Les billes de polymère sont plongées dans des solutions de CuSO_4 de concentration entre 0,01 mM et 5 mM. Ces expériences ont permis de suivre l'évolution au cours du temps du gonflement des billes d'hydrogel : la formation du gel à la surface de la graine solide de polymère, l'apparition des lobes, puis leur coalescence et la disparition progressive du noyau solide (Fig. 6). Les images, bien contrastées, montrent en particulier que l'instabilité morphologique apparaît dès les premiers instants sous la forme d'une multitude de lobes. Progressivement au cours du gonflement, ces lobes fusionnent et finissent par disparaître lorsqu'on atteint l'équilibre final. Cette capacité de cicatrisation du gel est particulièrement surprenante.

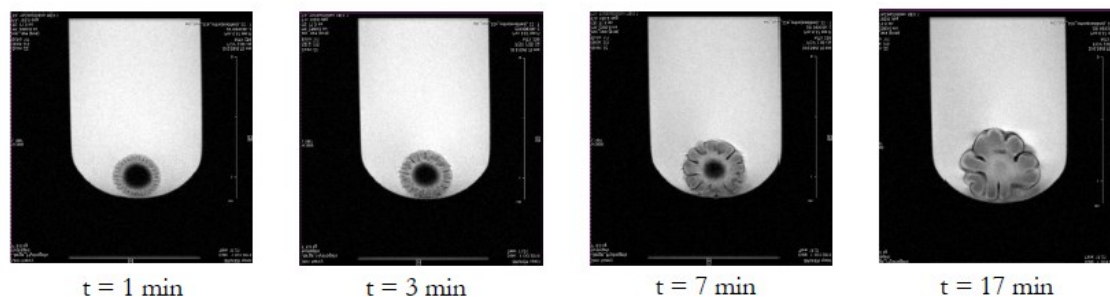


Figure 6 : Observation au cours du temps par IRM d'une bille d'hydrogel immergée dans une solution de CuSO_4 à 5 mM. Diamètre initial de la bille de polymère 3,2 mm. Diamètre du tube à essai 20 mm.

Pour les essais réalisés aux faibles concentrations, $[\text{CuSO}_4] < 0,1 \text{ mM}$, le gonflement de la bille d'hydrogel s'effectue de façon croissante jusqu'à obtenir une sphère gorgée d'eau. En revanche, aux fortes concentrations, $[\text{CuSO}_4] > 1 \text{ mM}$, nous observons des mécanismes complexes couplant la diffusion et l'adsorption des ions Cu^{2+} dans l'hydrogel. L'adsorption des cations conduit à une réticulation ionique des chaînes polymères qui diminue le gonflement de l'hydrogel. Il est même possible d'observer dans ce cas, après une première phase de gonflement, une seconde phase de retrait.

Parallèlement à ces phénomènes complexes, nous avons aussi visualisé par IRM les mécanismes de diffusio-phorèse dans la solution dans laquelle est plongé l'hydrogel (Fig. 7). Ces phénomènes de diffusio-phorèse ont été évoqués par J. Huygue et al. [5, 6] dans plusieurs articles. Ils se produisent dans des solutions ioniques à la surface de milieux tels que les hydrogels, les polymères ioniques ou encore les tissus biologiques.

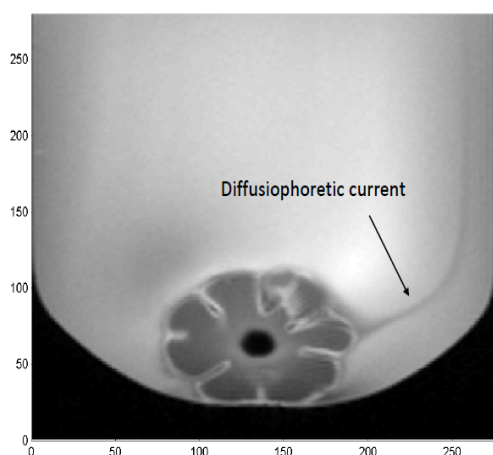


Figure 7 : Observation de courants de convection diffusio-phorétiques.

4 Conclusion

Cette étude montre la possibilité d'utiliser les techniques d'IRM pour analyser le transport de l'eau et des ions ainsi que les déformations mécaniques lors du gonflement des hydrogels super-absorbants. L'IRM permet de collecter des grandeurs morphologiques : taille de l'hydrogel, diamètre du noyau, nombre et dimensions des plis, ce qui peut être mis à profit pour la validation des modèles de gonflement. Toutefois pour recueillir des images IRM de bonne qualité, il est nécessaire d'utiliser un agent de contraste. Ce dernier, constitué d'ions paramagnétiques, doit être dosé de façon précise pour interagir le moins possible sur les mécanismes de gonflement de l'hydrogel. Par la suite, les résultats obtenus par IRM pourront aussi être comparés à ceux recueillis par d'autres techniques [7-8].

Références

- [1] T. Bertrand, J. Peixinho, S. Mukhopadhyay and C.W. MacMinn. Dynamics of swelling and drying in a spherical gel. *Phys. Rev. Appl.*, 6, 064010 (2016).
- [2] E. Fennell and J.M. Huyghe, Chemically responsive hydrogel deformation mechanics: a review. *Molecules* 24, 3521 (2019).
- [3] M. Curatolo, P. Nardinocchi, E. Puntel and L. Teresi. Transient instabilities in the swelling dynamics of a hydrogel sphere. *J. Appl. Phys.*, 122, 145109 (2017).
- [4] W. Barros Jr., E.N. de Azevedo and M. Engelsberg. Surface pattern formation in a swelling gel. *Soft Matter*, 8, 8511-8516 (2012).
- [5] D. Florea, S. Musa, J.M.R. Huyghe and H.M. Wyss. Long-range repulsion of colloids driven by ion exchange and diffusiophoresis. *PNAS* 111, 6554-6559 (2014).
- [6] S. Musa, D. Florea, H.M. Wyss and J.M. Huyghe. Convection associated with exclusion zone formation in colloid suspensions. *Soft Matter* 12, 1127-1132, (2016).
- [7] R. Mahon, Y. Balogun, G. Oluyemi and J. Njuguna. Swelling performance of sodium polyacrylate and poly(acrylamide-co-acrylic acid) potassium salt. *SN Applied Sciences* 2, 117 (2020).
- [8] N.R.Hollingsworth, S.I. Wilkanowicz and R.G. Larson. Salt-and pH-induced swelling of a poly (acrylic acid) brush via quartz crystal microbalance w/dissipation (QCM-D). *Soft Matter*, 15, 7838-7851 (2019).