

## Protocoles et Méthodes PSE “Hydrogel Transformers”

Augustin Deboès, Emilie Duval, Alice Lassalle 139

Article Original : *Transformer Hydrogels : A Review* (Erol, Pantula, Liu, and Gracias) 2019

### Objectifs :

Synthèse d'un hydrogel électro-actif, c'est-à-dire capable de changer de forme lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Ici, nous synthétisons un hydrogel à base d'acide acrylique et de PEGDA 700, et nous étudions sa courbure lorsqu'il est plongé dans un électrolyte de PBS.

Étude de cet hydrogel et de ses caractéristiques (taux d'absorption d'eau, module d'Young), ainsi que de l'évolution de son rayon de courbure en fonction de différentes conditions expérimentales (concentration de l'électrolyte, force du champ électrique appliqué, épaisseur de l'échantillon étudié).

### **1) Synthèse de l'hydrogel :**

#### Verrerie et équipements :

- 1 Ballon de 50mL
- Atmosphère d'azote (bonbonne de diazote et tuyau)
- 2 Seringues
- Agitateur magnétique
- Septums
- Réacteur hermétique
- Boîte de Petri
- Lampe UV, lunettes protectrices
- Micropipettes de 1mL et 100 µL
- Balance précision
- Coupelle de pesée

#### Réactifs utilisés pour 5mL de produit :

- *Monomère* : Acide Acrylique (AA, CAS No : 79-10-7) ; 13,3 M donc 4,56mL.
- *Réticulant* : Poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA 700, CAS No : 26570-48-9) ; 145 mM donc 0,44 mL.
- *Initiateur UV* : Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (CAS No : 162881-26-7) ; 0,1% molaire donc 0,019g

#### Protocole :

- Prélever avec les propipettes les volumes précédents de monomère et de réticulant
- Introduire le monomère et le réticulant dans le ballon, puis fermer avec un septum
- Faire buller sous azote et agitation pendant environ 15-20 min.
- Peser et introduire l'initiateur dans le milieu réactionnel
- Verser le liquide obtenu dans une boîte de petri, elle-même dans le réacteur hermétique
- Mettre le réacteur sous atmosphère inerte pendant environ 40 min.
- Éclairer par UV l'échantillon jusqu'à activation (environ 1m30, à surveiller). Lorsqu'un dégagement gazeux se forme dans le réacteur, arrêter l'activation.
- Laisser au repos 2 jours.



**Fig 1.** Gel obtenu taillé

## **2) Mesure du module d'Young et du taux de gonflement :**

### **A) Mesure du module d'Young :**

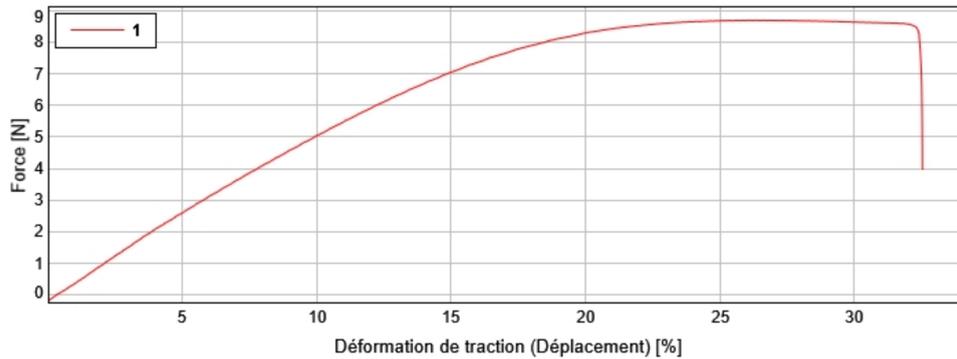
Le **module d'élasticité de Young** est défini comme le rapport entre la contrainte (force par unité de surface) et la déformation correspondante (allongement) dans un matériau sous tension ou compression. On le mesure en effectuant un essai de traction.

#### Verrerie et équipements :

- Un appareil à essai de traction
- Un ordinateur et un logiciel d'exploitation
- L'hydrogel synthétisé
- Une presse
- Un emporte pièce de dimensions 80 mm x 5 mm

#### Protocole :

- Placer l'emporte pièce sur l'hydrogel entre les 2 plaques de la presse et compresser pour former différents échantillons de dimensions moyennes 15 mm x 5 mm x 1,1 mm (largeur adaptée aux mors de la machine)
- Placer un échantillon entre les 2 mors de la machine
- Imposer la vitesse d'éloignement des mors à 0,08mm/s
- Réaliser l'essai de traction et lancer l'acquisition sur l'ordinateur (le logiciel donne directement le module d'Young)
- Tracer l'évolution de la contrainte en fonction de l'allongement relatif : le coefficient directeur de la zone linéaire nous donne le module d'Young



**Fig 2.** Evolution de la contrainte en fonction de l'élongation

Au cours de nos différents essais, on trouve que E est de l'ordre du MPa, 6 MPa pour la courbe représentée ci-dessus (à titre comparatif, le caoutchouc a un module d'Young compris entre 1 et 10 MPa).

**B) Détermination du taux d'absorption d'eau :**

**Verrerie et équipements :**

- Un bécher rempli de PBS à 0,1M
- Différents échantillons d'hydrogel de tailles variables
- Une balance précision

**Protocole :**

- Placer les différents échantillons dans la solution de PBS pendant 12h
- Mesurer leur masse hydratée
- Placer les différents échantillons à l'étuve pendant 4h à 120°C
- Mesurer leur masse sèche
- Calculer le taux d'absorption d'eau  $Q = (m_{\text{hydratée}} - m_{\text{sèche}}) / m_{\text{sèche}}$

On obtient un taux d'absorption moyen de 5. Le produit résultant de notre synthèse peut bien être qualifié d'hydrogel.

**3) Activation/Utilisation du gel :**

**A) Variation de l'intensité du champ électrique appliqué :**

**Verrerie et équipements :**

- Une cuve d'électrophorèse d'environ 15 cm de longueur (utilisée pour les électrodes à ses extrémités)
- Un générateur de voltage variable (entre 0V et 30V)
- Une solution de PBS à 0.1 M

- Une bande d'hydrogel d'épaisseur 1.23 mm
- Une caméra

Protocole :

- Remplir la cuve d'électrolyte, puis y positionner la bande d'hydrogel sur la tranche, face aux électrodes
- Allumer le générateur, le régler à 5 V
- Filmer le courbement du gel en réponse au champ électrique
- Recommencer les deux dernières étapes à 10 V, 15 V, 20 V, 25 V et 30 V

*B) Variation de la concentration de l'électrolyte :*

Verrerie et équipements :

- Une cuve d'électrophorèse d'environ 15 cm de longueur (utilisée pour les électrodes à ses extrémités)
- Un générateur de 30V
- Une bande d'hydrogel d'épaisseur 1,05 mm
- Une fiole jaugée de 100mL
- Une balance précision
- Une caméra

Réactifs :

- Eau distillée
- Phosphate buffered saline (PBS, MDL No MFCD00131855)

Protocole :

- Préparer des solutions aqueuses de PBS à 0.05M, 0.1M, 0.15M et 0.2M par dissolution
- Remplir la cuve la solution de concentration la plus faible, puis y positionner la bande d'hydrogel sur la tranche, face aux électrodes
- Allumer le générateur, le régler à 30 V
- Filmer le recourbement du gel en réponse au champ électrique
- Recommencer les deux dernières étapes avec les 3 autres solutions de PBS

*C) Variation de l'épaisseur de l'échantillon :*

Verrerie et équipements :

- Une cuve d'électrophorèse d'environ 15 cm de longueur (utilisée pour les électrodes à ses extrémités)
- Un générateur de 30V
- Plusieurs bandes d'hydrogel d'épaisseurs 0,44 mm ; 1,05 mm ; 1,23 mm et 1,40 mm
- Une solution de PBS à 0.1 M
- Une caméra

Protocole :

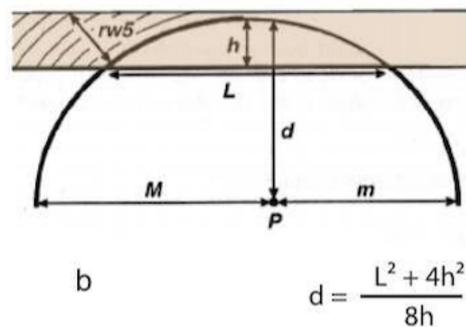
- Remplir la cuve la solution d'électrolyte, puis y positionner la première bande d'hydrogel sur la tranche, face aux électrodes

- Allumer le générateur, le régler à 30 V
- Filmer le recourbement du gel en réponse au champ électrique
- Recommencer les deux dernières étapes avec les 3 autres bandes d'hydrogel

#### 4) Mesure des rayons de courbures :

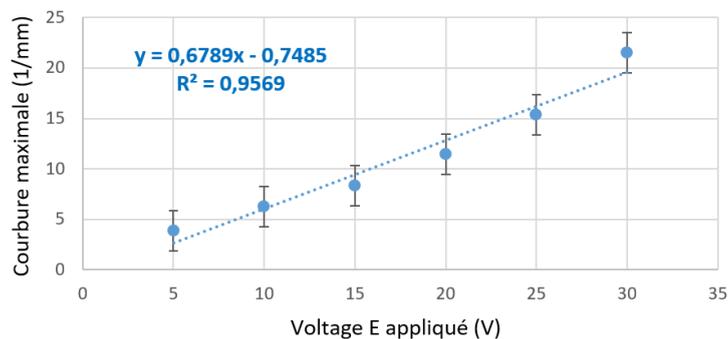
Nous avons pour cela utilisé le logiciel ImageJ.

Grâce à une règle disposée derrière la cuve lorsque nous avons filmé le recourbement des bandes d'hydrogel, nous pouvons mesurer les distances  $L$  et  $h$  (cf figure 3) et remonter au rayon de courbure du gel grâce à la formule ci-dessous.

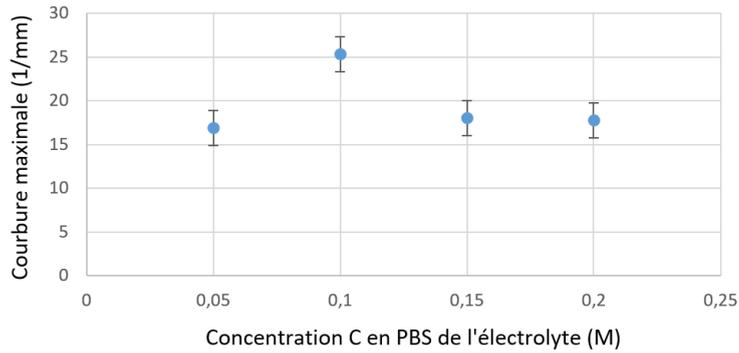


**Fig. 3** Formule utilisée pour mesurer les rayons de courbure

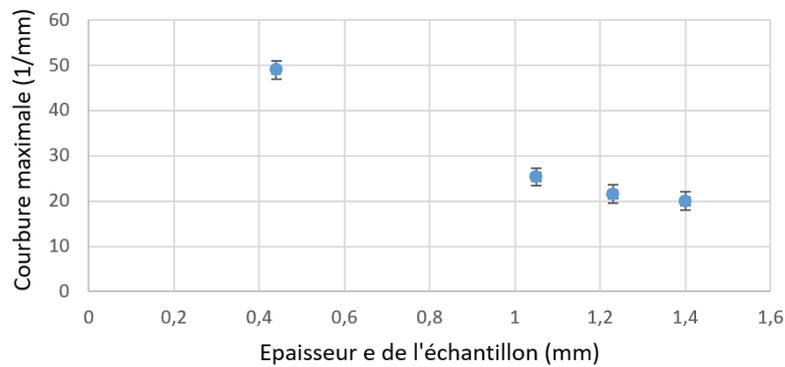
En mesurant ce rayon de courbure pour chaque vidéo réalisée, nous pouvons tracer les graphiques de la courbure (inverse du rayon de courbure) du gel en fonction des différents paramètres étudiés : l'intensité du champ électrique appliqué (cf fig. 4), la concentration en PBS (cf fig. 5) et l'épaisseur de l'échantillon (cf fig. 6).



**Fig. 4** Evolution de la courbure en fonction du voltage appliqué  
( $C = 0,1M / e = 1,23 \text{ mm}$ )



**Fig. 5** Evolution de la courbure en fonction de la concentration en PBS  
( $E = 30 \text{ V} / e = 1,05 \text{ mm}$ )



**Fig. 6** Evolution de la courbure en fonction de l'épaisseur de l'échantillon  
( $E = 30 \text{ V} / C = 0,1 \text{ M}$ )

### 5) Etalonnage du pH :

#### Verrerie et équipements :

- Erlenmeyer
- Balance précision
- Paire de ciseaux
- Plaque chauffante et thermomètre
- Spectrophotomètre UV-visible et cuves
- Papier pH

#### Réactifs :

- 1 chou rouge
- Eau distillée
- Hydroxyde de sodium (CAS No 1310-73-2)
- Acide sulfurique (CAS No 7664-93-9)

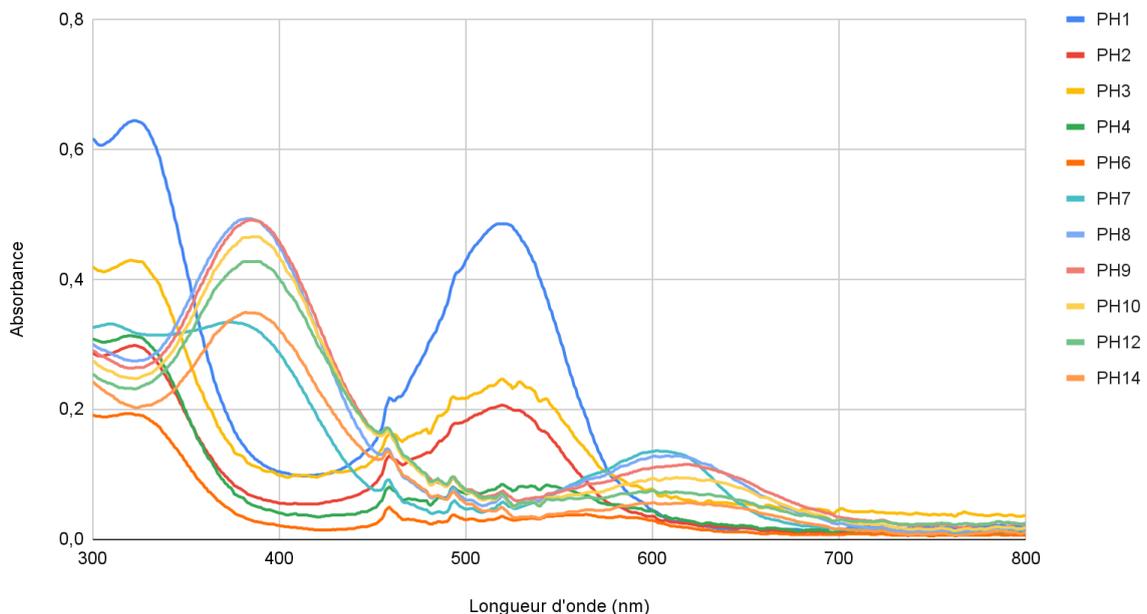
### Protocole de la solution indicatrice :

- Peser environ 130g de chou rouge, les introduire en morceaux dans un erlenmeyer
- Ajouter 100mL d'eau distillée
- Chauffer à 70°C pendant 10 minutes en faisant attention à ne pas porter le mélange à ébullition
- Laisser refroidir à température ambiante

### Étalonnage de la solution :

- Préparer une solution de soude à environ 1M
- Dans un bécher, verser quelques gouttes de la solution indicatrice dans de l'eau distillée
- Verser quelques gouttes d'acide sulfurique dans la solution jusqu'à ce qu'elle atteigne un pH de 1. Contrôler son pH avec du papier pH.
- Prélever quelques mL de cette solution et réaliser son spectre UV-visible.
- Ajouter quelques gouttes de soude à la solution jusqu'à ce qu'elle atteigne un pH de 2, toujours en utilisant du papier pH.
- Prélever quelques mL de cette solution et réaliser son spectre UV-visible.
- Répéter les deux dernières étapes en augmentant le pH d'une unité à chaque fois, jusqu'à atteindre un pH de 14.

On trace ensuite les graphiques de l'absorbance des solutions en fonction de leur longueur d'onde d'absorption (cf figure 7). Ce graphique nous permet de relier quantitativement la couleur de l'indicateur coloré à son pH.



**Fig. 7** Tracé pour chaque valeur de pH de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'absorption

## 6) Mise en évidence d'un gradient de pH dans l'électrolyte lors de l'application du champ électrique

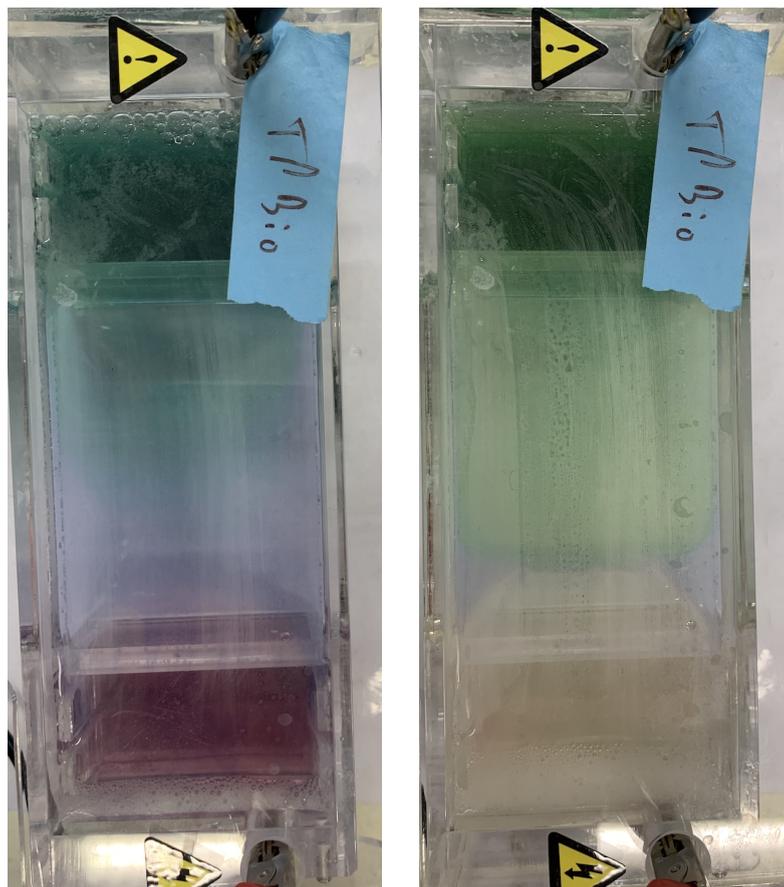
### Verrerie et équipements :

- Une cuve d'électrophorèse d'environ 15 cm de longueur (utilisée pour les électrodes à ses extrémités)
- Un générateur de 30V
- Une solution de PBS à 0.1 M
- Quelques gouttes de solution indicatrice à base de chou rouge
- Une caméra

### Protocole :

- Remplir la cuve d'électrolyte, puis y ajouter quelques gouttes de la solution indicatrice
- Allumer le générateur à 30V
- Filmer l'évolution des couleurs formées dans l'électrolyte

On obtient une vidéo dont la figure 8 est extraite.



**Fig. 8** Mise en évidence du gradient de pH dans la cuve d'électrophorèse