

Dynamiques mécano-chimiques des gels actifs

S. Villain¹, S. Méstens¹ & P. Borckmans²

¹ Matière et Systèmes Complexes, Université Paris 7, 2 place Jussieu, CC 7020, 75251 Paris Cedex 05 France

² Service de Chimie-Physique, ULB, CP 231, Bd du Triomphe, 1050 Bruxelles, Belgique

svillain@ccr.jussieu.fr

Résumé. Nous proposons un modèle pour décrire l'influence d'une réaction chimique autocatalytique oscillante sur les variations de volume d'un hydrogel.

Abstract. We propose a model describing the influence of an autocatalytic oscillating chemical reaction on the volume variations of an hydrogel.

1 Introduction

Les hydrogels consistent en une matrice réticulée de polymère retenant une quantité variable de fluide pur ou d'un mélange qui détermine son volume. Il a été démontré que ces gels présentent une transition de phase de gonflement-dégonflement en réponse à une grande variété de stimuli physiques ou chimiques. Ce sont les derniers que nous considérons dans le cadre de cette étude. Pour ces raisons les gels ont trouvé des applications potentielles dans divers domaines [1].

La réponse à un tel stimulus consiste en un déplacement de l'état d'équilibre. Dans de tels systèmes sensibles conventionnels, une tâche répétitive, par exemple l'ouverture périodique d'une soupape, nécessite la programmation d'incitations programmées permettant des commutations successives entre deux états d'équilibre donnés. L'expérience a récemment montré que la mise en oeuvre de réactions chimiques autocatalytiques dont les concentrations oscillent périodiquement dans le temps [2] permettent d'asservir le gel pour réaliser ce type de tâches en fonctionnant loin de l'équilibre thermodynamique [3,4,5,6]. Inspirés par ces expériences nous avons construit un modèle cherchant à les décrire.

2 Théorie

Il existe de nombreux modèles de transport dans les gels [7,8,9,10,11,12]. Le système étudié possède plusieurs constituants : matrice polymérique, solvant, espèces réactives contenues dans le solvant. Une approche multidiffusionnelle, complétée par la contribution de sources dues aux réactions chimiques, semble être l'extension la plus naturelle des équations de réaction-diffusion utilisées pour décrire les phénomènes spatio-temporels dans des réacteurs où les gels sont inertes vis-à-vis des réactions chimiques [13]. On procède donc en généralisant "la théorie hydrodynamique des gels" à N composants [8,9]. Sous l'hypothèse d'isothermie, en considérant qu'aucune espèce n'est ionique, que les processus visqueux sont négligeables et en supposant que les fractions volumiques des espèces réactives sont petites devant celle du solvant et de la matrice de polymères, les équations d'évolution sont [14] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_k}{\partial t} = & D_k \Delta c_k + \frac{\Phi_p}{1 - \Phi_p} D_{perm} \left(\nabla \cdot \frac{\mathbf{T}}{k_b T \nu_e} \right) \cdot \nabla c_k + D_{perm} \frac{c_k \Phi_p}{1 - \Phi_p} \nabla \cdot \left(\nabla \cdot \frac{\mathbf{T}}{k_b T \nu_e} \right) \\ & + D_{perm} \frac{c_k}{(1 - \Phi_p)^2} \left(\nabla \cdot \frac{\mathbf{T}}{k_b T \nu_e} \right) \cdot \nabla \Phi_p + f_k \{c_i\} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\mathbf{v}(R, t) = D_{perm} \left(\nabla \cdot \frac{\mathbf{T}}{k_b T \nu_e} \right) \quad (2)$$

avec c_k la concentration molaire de l'espèce chimique k dans le solvant à l'intérieur du gel, Φ_p la fraction volumique des polymères, \mathbf{v} la vitesse d'un petit élément de volume de gel de position initiale R , D_k le coefficient de diffusion de l'espèce k , D_{perm} le coefficient de perméation de la matrice de polymère, \mathbf{T} le tenseur des contraintes osmotiques, v_1 le volume d'un monomère, k_b la constante de Boltzmann, T la température, $f_k \{c_i\}$ la vitesse de réaction de l'espèce k . La dépendance du coefficient de perméation D_{perm} en Φ_p a été négligée car nous ne traitons que des exemples où les variations de Φ_p sont faibles. L'équation (1) a été reformulée en terme des concentrations molaires c_k plutôt qu'en fonction des fractions volumiques Φ_k .

L'expression du tenseur des contraintes osmotiques se calcule à partir de l'énergie libre du système, elle est composée de deux termes. Le premier dit de mélange tient compte des effets enthalpiques et entropiques, décrits par la théorie de Flory-Huggins. Au vu de nos hypothèses sur les grandeurs relatives des fractions volumiques des composants, le tenseur des contraintes s'écrit [14] :

$$(T_{mix})_\nu^\lambda = \frac{kT}{v_1} (\chi\Phi_p^2 + \Phi_p + \ln(1 - \Phi_p)) \delta_\nu^\lambda \quad (3)$$

avec χ le paramètre de Flory, où nous avons donc négligé des termes du type $\chi_{ik}\Phi_i\Phi_k$, $\chi_{ip}\Phi_i\Phi_p$ dans l'énergie libre de mélange. Afin de traduire l'influence des réactions chimiques sur les propriétés du système nous avons fait l'hypothèse que $\chi = \chi(\{c_k\})$ (voir le paragraphe sur le paramètre de Flory dans [7]). On suppose donc que les variations des concentrations des réactifs par la chimie modifient les caractéristiques du solvant et influent ainsi sur l'interaction entre le solvant et la matrice qui est lui décrit par le paramètre de Flory [15].

Le second terme de l'énergie libre décrit la nature élastique de la matrice de polymère, un modèle de chaînes gaussiennes a été utilisée. La contribution de ce terme au tenseur des contraintes est

$$(T_{elas})_\nu^\lambda = \frac{\Phi_p}{\Phi_p^0} \nu_e kT (F_p^\lambda F_\nu^p - \delta_\nu^\lambda) \quad (4)$$

avec ν_e le nombre de chaînes partielles, c'est à dire le nombre de chaînes de polymères entre jonctions, par unité de volume de référence, et \mathbf{F} le tenseur des gradients de déformation de la matrice polymérique.

3 Couplage avec une réaction chimique oscillante

3.1 Généralités

Les expériences que nous voulons décrire, dans lesquelles une pièce de gel actif est mise en interaction avec une réaction chimique oscillante, viennent selon deux variantes. Dans la première [3,4] on utilise une réaction de type Landölt [2] qui se déroule à la fois dans le gel et dans la solution dans laquelle il baigne. Les variations de volume demeurent faibles car le temps caractéristique de l'oscillation chimique est beaucoup plus petit que celui du gel. Donc au cours d'une partie de la période d'oscillation la chimie contraint le gel à gonfler alors que dans l'autre partie elle le force à se dégonfler. La chimie "rappelle" donc le gel trop rapidement. Dans une variante de cette réaction qui présente une période plus longue, et en utilisant un gel plus adéquat, on obtient des taux de gonflement plus important [5]. Dans le second type d'expérience [6] le gel baigne dans l'ensemble des réactifs de la réaction de Belousov-Zhabotinsky [2] excepté le catalyseur d'oxydo-réduction qui a été greffé sur la matrice polymérique. L'oscillation chimique ne peut plus alors que se produire qu'au sein du gel. Il s'ensuit également une oscillation de gonflement-dégonflement qui est en général associée à la propagation d'une onde chimio-mécanique. Les deux expériences diffèrent donc essentiellement par les contraintes aux bords du gel. Notons que selon [16] les effets ioniques sont faibles dans ces expériences.

3.2 La cinétique chimique : le modèle de Poincaré

Lorsqu'un système chimique possède une cinétique qui lui permet d'osciller dans un réacteur ouvert bien agité, la théorie et les simulations numériques montrent que les concentrations des réactifs présentent

dans un gel inerte des ondes stationnaires ou progressives parfois complexes. En effet ce sont les solutions d'un système réaction-diffusion avec conditions aux bords. Peu d'expériences ont été réalisées à ce jour avec des gels inertes [18].

Afin de bien contrôler notre système pour analyser les deux types d'expériences décrites ci-dessus, nous avons, dans une première approche, utilisé une cinétique modèle, le système $\lambda - \omega$, qui n'est rien d'autre que l'oscillateur de Poincaré. Dans ce cas l'oscillation locale est un *cercle* limite dans l'espace des phases parcouru à vitesse constante, résultant d'une bifurcation de Hopf supercritique. Les termes de source de ce modèle sont donnés par :

$$f_X(X, Y) = \Gamma X - \omega Y - \alpha X (X^2 + Y^2) + \beta Y (X^2 + Y^2) \quad (5)$$

$$f_Y(X, Y) = \Gamma Y + \omega X - \alpha Y (X^2 + Y^2) + \beta X (X^2 + Y^2) \quad (6)$$

où X et Y représentent des écarts par rapport à des concentrations de référence. Pour caractériser l'influence des réactions nous supposons que le paramètre de Flory est seulement une fonction de la concentration X . Nous avons choisi la même dépendance fonctionnelle que dans [17]. Nous prenons aussi les coefficients de diffusion des espèces X et Y égaux ainsi que des valeurs de paramètres adéquats [21].

3.3 Concentration extérieure variable

Comme le milieu extérieur au gel est considéré de volume plus grand que celui de ce dernier et bien agité (à ce sujet voir la remarque dans [9]) les concentrations y évoluent, en régime, sur le cycle limite. La concentration à la frontière du gel, que nous prenons de forme sphérique suit celle imposée par le bain. Nous avons utilisé des valeurs des paramètres telles que dans le gel la concentration oscille de manière uniforme. Fig. 1 et Fig. 2 montrent la variation périodique du rayon de la sphère, la concentration de X au centre de la sphère, ainsi que l'évolution du profil spatial de la fraction volumique du polymère au cours d'une période d'oscillation. Nous avons, pour des raisons de clarté, présenté les résultats pour le gonflement et le dégonflement sur des graphiques séparés. On constate que même pour ce cas simple l'évolution de Φ_p est complexe, et est très inhomogène près du bord.

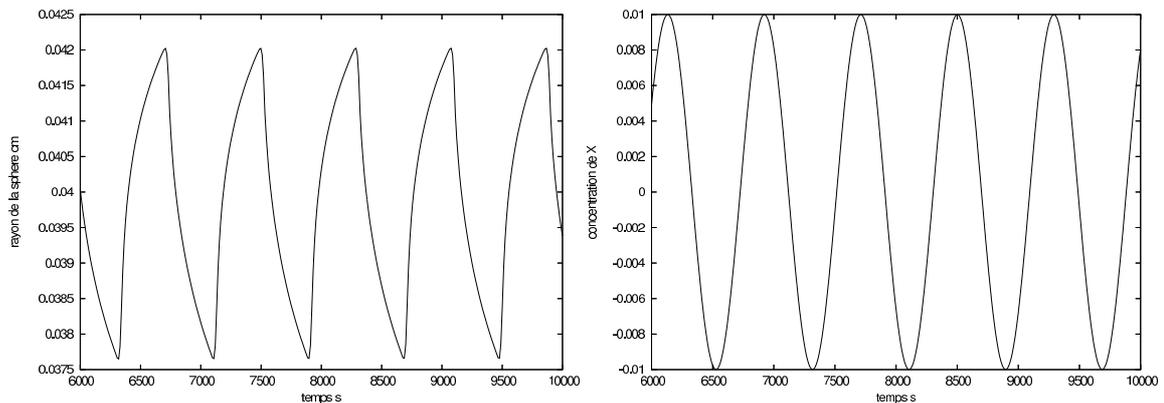


Fig.1. à gauche : évolution temporelle du rayon de la sphère de gel. A droite : évolution temporelle de la concentration de X au centre de la sphère.

3.4 Concentration extérieure stationnaire

Dans ce cas les concentrations au bord du gel sont maintenues constantes aux valeurs imposées par l'alimentation du système. Les paramètres sont choisis pour que les profils de concentration des espèces

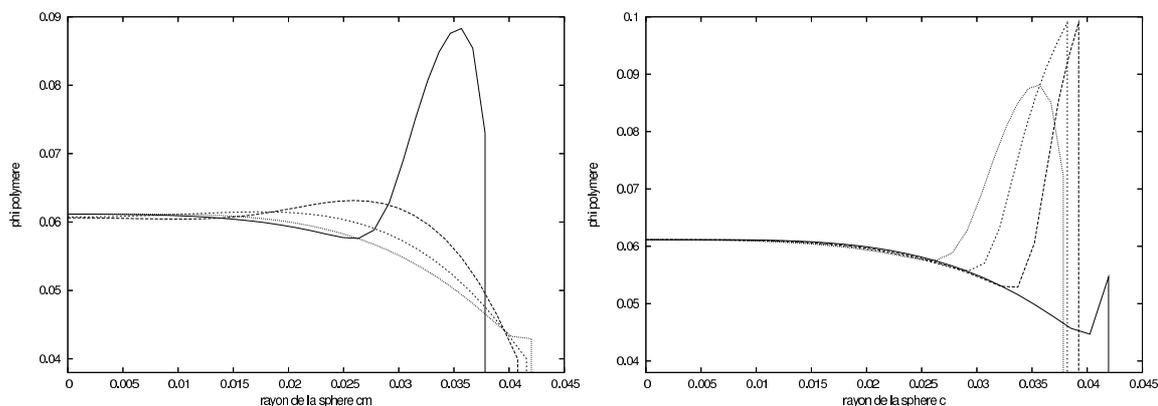


Fig.2. Evolution temporelle de Φ_p durant le gonflement (à gauche) et le dégonflement (à droite).

réactives soient des ondes stationnaires. Fig. 3 et Fig. 4 présentent les résultats comme dans le premier cas.

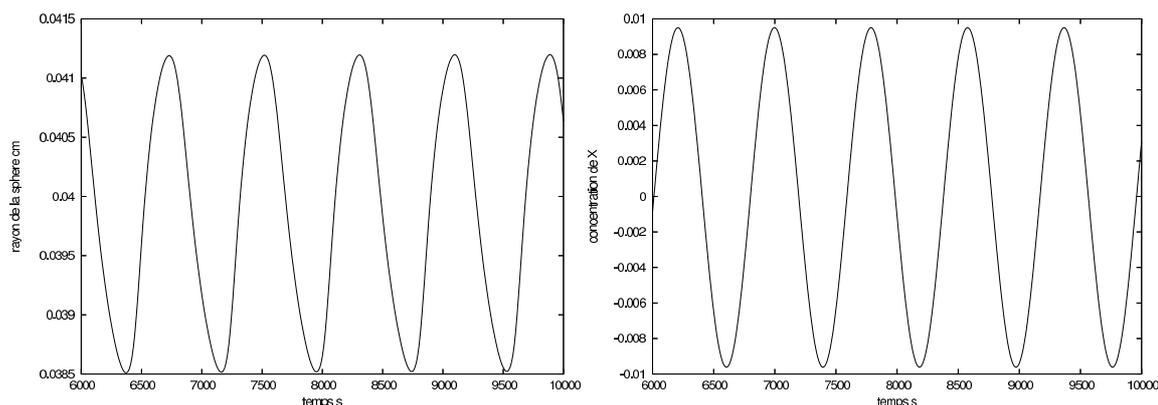


Fig.3. à gauche : évolution temporelle du rayon de la sphère de gel. A droite : évolution temporelle de la concentration de X au centre de la sphère.

4 Conclusion

Nous avons montré que ce modèle permet de retrouver les oscillations de gonflement-dégonflement sous l'effet d'une réaction chimique oscillante observées dans plusieurs expériences. Le couplage dote bien le gel de certaines propriétés d'autonomie qui peuvent être contrôlées par les concentrations d'alimentation du bain.

Des résultats préliminaires montrent que les ondes mécano-chimiques sont observées lorsque la cinétique chimique possède deux temps caractéristiques, comme c'est le cas dans la réaction de Belousov-Zhabotinsky.

Dans les deux cas considérés les résultats montrent que le gel est asservi à la chimie, principalement à cause de la différence entre les temps caractéristiques.

Nous avons aussi montré que l'application de notre modèle permet de retrouver des résultats obtenus grâce à une autre méthode (Maxwell-Stefan) lorsque le volume d'une pièce de gel se met à osciller parce

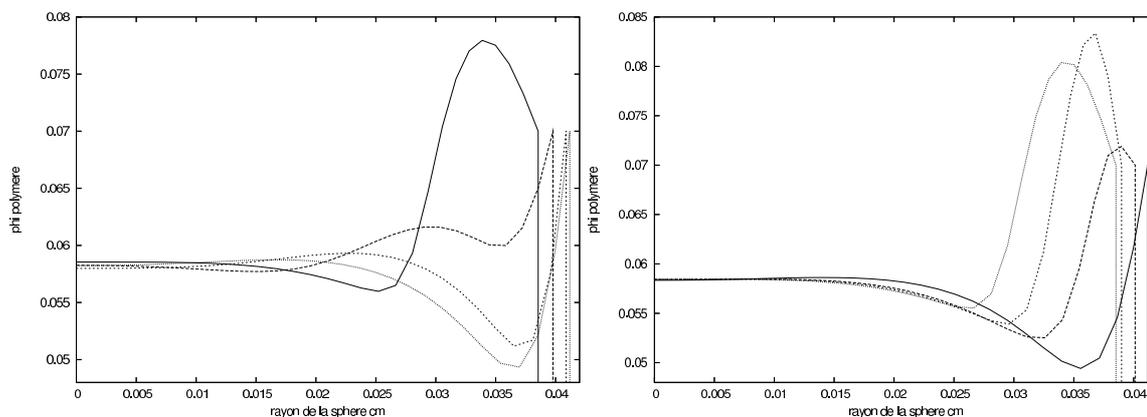


Fig.4. Evolution temporelle de Φ_p durant le gonflement (à gauche) et le dégonflement (à droite).

qu'il est plongé dans une solution réactive qui présente le phénomène de bistabilité spatiale [13,19], réaction qui dans un gel inerte ne présente pas d'oscillations. Nous sommes ici en présence d'une propriété émergente (l'oscillation) qui n'existe dans aucun des deux sous-systèmes mis en compétition. Des expériences sont actuellement en cours pour tenter de mettre en évidence cette propriété [20].

Remerciements : P.B. remercie le F.N.R.S. (Belgique) pour son soutien.

Références

1. K. DUSEK, *Responsive Gels : Volume Transitions, Adv. Polymer Sci.*, **109 & 110**, Springer, Berlin (1993).
2. I.R. EPSTEIN, J.A. POJMAN, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*, Oxford University Press, Oxford (1998).
3. R. YOSHIDA et al., *Macromol. Rapid. Commun.*, **16**, 305 (1995).
4. R. YOSHIDA, T. YAMAGUSHI, H. ICHIJO, *Material Science and Eng.*, **4**, 107 (1996).
5. C. CROOK et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1367 (2002).
6. R. YOSHIDA, E. KOKUFUTA, T. YAMAGUSHI, *Chaos*, **9**, 260 (1999); K. MIYAKAWA et al. *Phys. Rev. E* **62**, 793 (2000).
7. S. WU, *Macromol. Theory Simul.* **13**, 13 (2004).
8. K. SEKIMOTO, *J. Phys. II (Fr)*, **1**, 19 (1991); *ibid* **2**, 1755 (1992).
9. K. YOSHIMURA, K. SEKIMOTO, *J. Chem. Phys.*, **101**, 4407 (1994).
10. T. TOMARI, M. DOI, *Macromolecules*, **28**, 8334 (1995).
11. M. BISCHOPS et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3312 (1998).
12. E. C. ACHILLEOS, K. N. CHRISTODOULOU, I. G. KEVREKIDIS, *Comput. Theor. Polym. Sci.*, **1**, 63 (2001).
13. P. BORCKMANS et al., *Int. J. Bif. and Chaos*, **12**, 2307 (2002).
14. S. VILLAIN, S. MÉTENS, P. BORCKMANS, *J. Mech. Beh. Mater.* en préparation.
15. P. BORCKMANS et al., *Nonlinear Dynamics Polymer Systems*, J.A. Pojman, Q. Tran-Cong-Miyata, ACS Symposium Series **869**, 58 (2004).
16. S. SASAKI, S. KOGA, R. YOSHIDA, T. YAMAGUCHI, *Langmuir*, **19**, 5595 (2003).
17. J. BOISSONADE, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 188302 (2003); *Chaos*, **15**, 023703 (2005).
18. K. YOSHIKAWA, R. AIHARA, K. AGLADZE, *J. Phys. Chem., A* **102**, 7649 (1998).
19. K. BENYAICH, ERNEUX T., MÉTENS S., VILLAIN S., BORCKMANS P., *Chaos* en préparation.
20. V. LABROT, P. DE KEPPER, J. BOISSONADE, I. SZALAI, F. GAUFFRE, *J. Phys. Chem., B* **109**, 21476 (2005).
21. $\alpha = 3000$, $\beta = 0$, $\Gamma = 0.3$, $\omega = 0.1/4\pi$.

