

FORMATION DE GELS DE POLY (N-VINYLPYRROLIDONE) PAR L'ACTION DES RAYONS GAMMA SUR DES SOLUTIONS AQUEUSES DE POLY(N-VINYLPYRROLIDONE)

A. CHAPIRO et C. LEGRIS

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire sous Rayonnement, CNRS, 94320 Thiais, France

(Reçu le 18 juin 1984)

Résumé—On a étudié la radiolyse de solutions aqueuses de PNVP sous l'effet des rayons gamma. Des solutions renfermant 1–30 g de PNVP pour cent ml de solution ont été soumises à des doses allant jusqu'à 80 kGy (8Mrad). On a mesuré l'augmentation de la viscosité des solutions dans la période pré-gel et les valeurs respectives des fractions de sol et de gel au-delà de la dose de gel D^* . On a trouvé que la dose de gel croît avec la concentration de la solution initiale mais qu'elle était indépendante de l'intensité du rayonnement utilisée. Les quantités de sol déterminées expérimentalement sont en bon accord avec l'équation de Charlesby et Pinner. Les rendements radiolytiques de la réticulation $G(\text{ponts})$ ont été déduits des valeurs de D^* déterminées par deux méthodes. On a trouvé que la valeur de $G(\text{ponts})$ est très petite pour la solution à 1% de PNVP et qu'elle croît régulièrement avec la concentration du polymère. On examine les différents processus compétitifs qui permettent d'expliquer la relation observée.

INTRODUCTION

La poly(*N*-vinylpyrrolidone) (PNVP) est un polymère soluble dans l'eau qui présente d'intéressantes propriétés biocompatibles. Plusieurs travaux antérieurs de ce laboratoire ont porté sur le greffage de la NVP sur divers supports polymères ce qui avait permis d'en améliorer l'hémocompatibilité [1]. Cependant on peut également réaliser des surfaces biocompatibles en réticulant la PNVP. L'étude de cette réticulation fait l'objet du présent travail.

De nombreuses études ont déjà été consacrées à la réticulation des polymères sous l'action des rayonnements. Dans la plupart des travaux les polymères sont irradiés à l'état solide. Cependant la réticulation des polymères en solution a également été étudiée. Burillo et Ogawa [2a, b, c] ont irradié des solutions concentrées de polyacrylamide en vue de préparer des hydrogels utilisables en agriculture. Rosiak [3] a polymérisé l'acrylamide en solution aqueuse et a étudié l'influence de la dose et du débit de dose sur la quantité de gel formé. Güven et Cenvar [4] ont traité le cas du poly(oxyde d'éthylène). Mais l'essentiel des travaux ont été effectués à partir de 1955 par Charlesby *et al.* qui ont étudié tous les systèmes déjà cités ainsi que les polymères des acides acrylique et méthacrylique et de la vinylpyrrolidone [5–8]. Güven et Yiguit ont examiné l'influence de l'addition de deux sels de guanidine sur la réticulation de la PNVP en solution aqueuse [9]. Kiran et Rodriguez [10] ont étudié la radiolyse des solutions aqueuses de PNVP, de poly(alcool vinylique) et de poly(oxyde d'éthylène).

Nos recherches ont porté sur l'étude de la réticulation de la PNVP en solutions aqueuses sous l'action du rayonnement gamma. Nous avons examiné l'influence des paramètres suivants sur la réaction : concentration du polymère, dose et intensité du rayonnement. Nous avons mesuré la viscosité des

solutions au cours de la période pré-gel et les proportions de sol et de gel aux doses supérieures à la dose de gel.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La PNVP utilisée est un produit commercial de la Société Fluka de référence K30, sa masse moléculaire moyenne en poids est de 55.200, sa masse moléculaire en nombre est de 22.000 [11]. L'échantillon a une distribution des poids moléculaires sensiblement gaussienne.

Les expériences de réticulation sont réalisées de la manière suivante. Des solutions de PNVP de différentes concentrations sont dégazées sans congélation. Les ampoules sont scellées sous un vide de 10^{-4} torr puis soumises à 20° aux rayons gamma d'une source de cobalt-60 de 3000 Ci. Les débits de dose sont compris entre 0,114 et 0,660 Gy/sec. La dosimétrie est effectuée dans chaque position d'irradiation à l'aide du dosimètre au sulfate ferreux. Dans la phase pré-gel, les mesures de viscosité sont effectuées après différents temps d'irradiation avec un appareil automatique "Viscomatic MS" de Fica.

Nous n'avons examiné que les concentrations supérieures à la concentration critique, en dessous de laquelle la réticulation est intra-moléculaire et ne conduit à aucun gel quelle que soit la dose [5]. Cette concentration se situe entre 0,3 et 0,5% pour la PNVP utilisée.

RÉSULTATS

Phase pré-gel

Des solutions aqueuses de PNVP de concentration comprise entre 4 et 20% ont été irradiées à une intensité de 0,114 Gy/sec. Le premier effet de l'irradiation est une augmentation de la viscosité relative des solutions. La Fig. 1 montre ces résultats. On voit que la viscosité augmente d'abord lentement puis beaucoup plus brutalement au voisinage de la dose critique d'apparition du gel D^* . Cette aug-

mentation de la viscosité se manifeste pour des doses d'autant plus petites que la solution est plus diluée. Nous reviendrons ci-dessous sur l'interprétation de cette observation.

Phase post-gel

Mesure des fractions de "sol" et de "gel". Lorsque la dose dépasse D^* le mélange réactionnel renferme deux phases : une fraction polymère encore soluble ("sol") et une fraction de "gel". Sept extractions au méthanol sont nécessaires pour isoler le polymère soluble (sol) du polymère insoluble (gel). La séparation des solutions et du gel gonflé s'effectue par décantation. Après séchage des deux phases nous avons déterminé par pesée les fractions respectives de polymère soluble (sol) et insoluble (gel). Rappelons que pour D^* il y a en moyenne un pont par macromolécule de masse égale à la moyenne en poids [12]. Nous avons déjà vu que la dose de gel dépend de la concentration de la solution initiale. Pour déterminer D^* pour chaque concentration nous avons porté $\log s$ en fonction de $\log D$. Ces expériences ont été effectuées sous 0,114 Gy/sec. La Fig. 2 donne cette représentation. On obtient une série de droites parallèles de pente -1,6. La valeur de D^* s'obtient en extrapolant ces droites à $s = 1$. Pour la solution la plus diluée (1%) le gel formé est très fluide et il est difficile de le séparer de la fraction soluble. Aussi les valeurs obtenues sont-elles entachées d'une erreur notable. Pour la solution la plus concentrée (30%) nous avons seulement mesuré le gel pour deux doses. Nous avons tracé par les points ainsi obtenus les droites en pointillés parallèlement aux autres droites de la figure.

La Fig. 3 montre la relation entre la dose de gel D^* et la concentration de PNVP dans la solution aqueuse

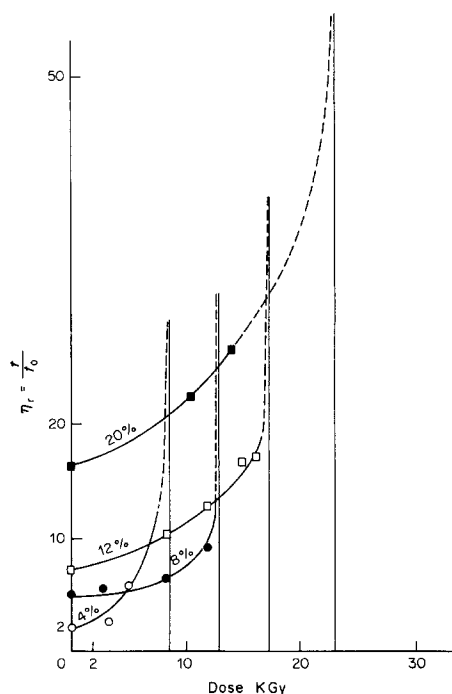


Fig. 1. Evolution de la viscosité relative des solutions aqueuses de PNVP sous l'action des rayons gamma. Les droites verticales en traits fins indiquent les doses de gel.

initiale. On voit que la dose de gel croît avec la concentration du polymère. La partie pointillée de la courbe montre l'allure du phénomène aux concentrations inférieures à la concentration critique où seul un "microgel" peut se former par combinaisons d'un petit nombre de radicaux polymères et des combinaisons intra-moléculaires. Charlesby a déjà obtenu des courbes similaires [5, 6]. Nous discuterons plus loin la signification de ces résultats.

Nous avons déterminé la fraction de sol restant après irradiation pour des solutions ayant reçu des doses délivrées avec différents débits. Dans la représentation logarithmique de (s) en fonction de la dose reçue, pour une concentration donnée (8 et 20%), les points se placent sur une même droite quelle que soit l'intensité utilisée (Fig. 4). La dose de gel est donc indépendante de l'intensité du rayonnement dans le domaine d'intensité étudié : 0,114 - 0,660 Gy/sec.

L'évolution de la fraction de gel en fonction de la dose est représentée sur la Fig. 5. On voit que pour une dose donnée la quantité de gel formé varie en sens inverse de la concentration initiale de la solution.

Application de la relation de Charlesby et Pinner. Charlesby et Pinner [13] ont établi une loi semi-empirique entre le poids de polymère dans la fraction de polymère solubles et la dose D au-delà de la dose de gel. Cette loi s'écrit pour un polymère dont l'indice de polydispersité (\bar{M}_w/\bar{M}_n) est voisin de 2:

$$s + \sqrt{s} = \frac{\lambda}{2} + \left(2 - \frac{\lambda}{2}\right) \frac{D^*}{D} \quad (1)$$

$$\lambda \text{ est le rapport } \left(\frac{G(s)}{G(x)} \right).$$

$G(s)$ est le rendement radiolytique de la scission des chaînes et $G(x)$ le rendement radiolytique de la réticulation. La Fig. 6 donne la représentation graphique de cette loi. Les points expérimentaux de l'expression $s + \sqrt{s}$ obtenus avec des solutions de concentrations différentes, comprises entre 4 et 20%,

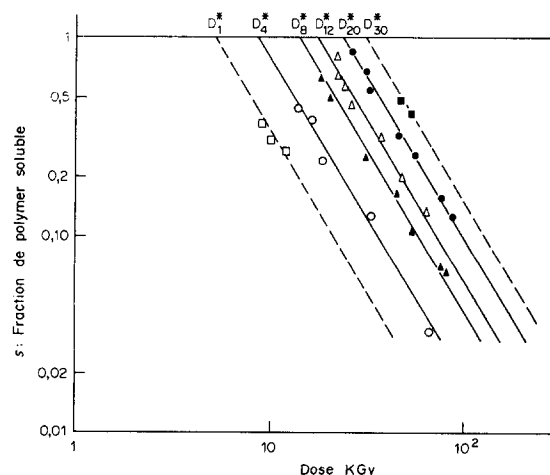


Fig. 2. Représentation logarithmique de la fraction de polymère soluble en fonction de la dose reçue (à une intensité de 0,114 Gy/sec) pour six concentrations initiales de PNVP : 1, 4, 8, 12, 20 et 30%.

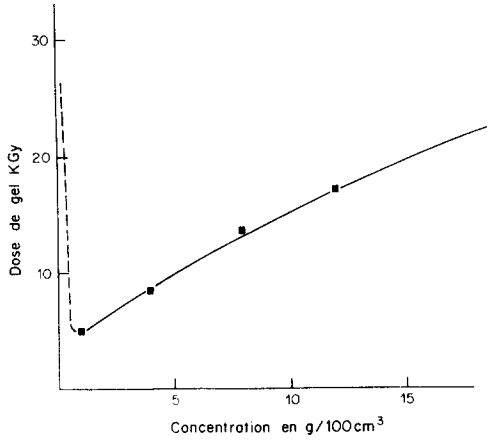


Fig. 3. Variation de la dose de gel D^* en fonction de la concentration de la PNVP dans la solution aqueuse.

sont répartis le long d'une même courbe dont la partie initiale est linéaire et a une pente 1,8. Le fait que la partie linéaire de la courbe passe par l'origine indique que λ est voisin de 0 (absence de scission des chaînes). Dans ce cas l'équation se réduit à : $s + \sqrt{s} = 2 (D^*/D)$. La valeur expérimentale de la pente de la droite de la Fig. 6 soit 1,8 est en bon accord avec la théorie qui prévoit une pente de 2.

Rendement radiolytique de la réticulation, $G(\text{ponts})$

Le rendement radiolytique de la réticulation, $G(\text{ponts})$, est par définition le nombre d'événements moléculaires produits par 100 eV absorbés dans le système, c'est-à-dire le nombre de ponts formés pour 100 eV absorbés. Une première méthode de détermination de $G(\text{ponts})$ consiste à partir des valeurs expérimentales de la dose de gel D^* obtenues par extrapolation (Fig. 2). En effet, D^* correspond à la formation en moyenne d'un pont par chaîne de masse

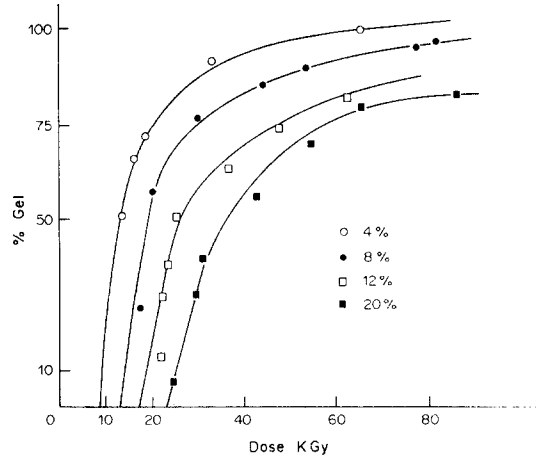


Fig. 5. Evolution de la fraction de gel en fonction de la dose pour quatre concentrations de PNVP: 4, 8, 12 et 20%.

moléculaire égale à la moyenne en poids. Une dose absorbée de 1 Mrad équivaut à $0,625 \cdot 10^{20}$ eV/g. L'énergie absorbée par le système pour la dose de gel D^* est donc égale à $0,625 \cdot 10^{20} D^*$ eV/g. Dans 1 g de solution il y a

$$\frac{m_p \times N_a}{M_{wo}} \text{ chaînes}$$

m_p = masse de polymère dans 1 g de solution;
 M_{wo} = masse moléculaire moyenne en poids du polymère initial;
 N_a = nombre d'Avogadro.

Le nombre de ponts formés dans 1 g de solution pour la dose de gel est donc égal à $(m_p N_a) / (2 M_{wo})$ et par conséquent:

$$G(\text{ponts}) = \frac{6,023 \cdot 10^{23} m_p \times 100}{2 M_{wo} \times 0,625 \cdot 10^{20} D^*} = \frac{8,7 m_p}{D^*} \quad (2)$$

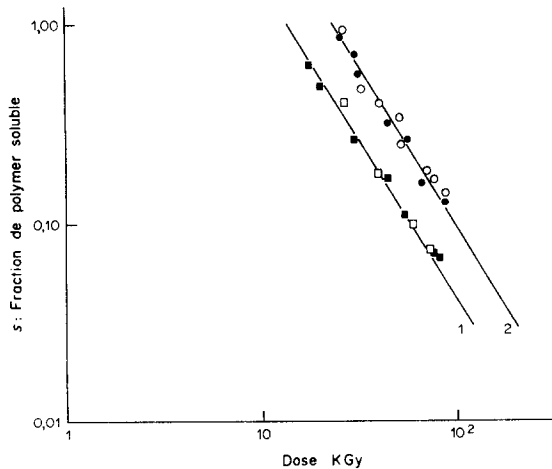


Fig. 4. Influence de l'intensité des rayons gamma. Représentation logarithmique de la fraction de polymère soluble en fonction de la dose pour deux concentrations initiales de PNVP. Courbe 1 concentration 8%: (■) intensité 0,114 Gy/sec; (□) intensité 9,660 Gy/sec; Courbe 2 concentration 20%: (●) intensité 0,114 Gy/sec; (○) intensité 0,283 Gy/sec.

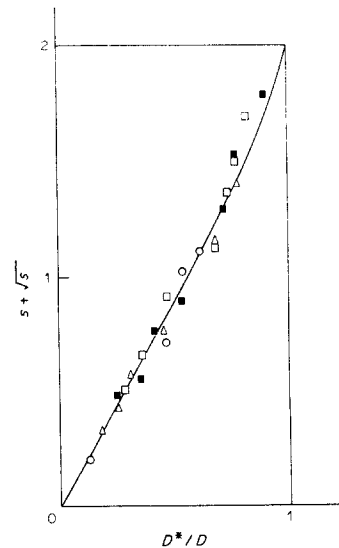


Fig. 6. Représentation de la loi de Charlesby et Pinner: $s + \sqrt{s} = \lambda/2 + D^*/D$. Concentrations initiales en PNVP: (○) 4%, (△) 8%, (□) 12%, (■) 20%.

On trouve ainsi d'après nos résultats les valeurs rassemblées dans la 3e colonne du Tableau 1.

Une deuxième méthode permet de calculer la dose de gel à partir d'une autre forme de l'équation de Charlesby et Pinner:

$$(s + \sqrt{s}) = \frac{1}{q_0 U_1} \frac{1}{D} \quad (3)$$

où $U_1 = \frac{\bar{M}_n}{W}$ W = masse du motif monomère.

$q_0 = \frac{q}{D}$ q = densité de réticulation.

q est en effet proportionnel à la dose. La pente de la droite obtenue en portant $(s + \sqrt{s})$ en fonction de l'inverse de la dose est égale au rapport : $p = (1/q_0 U_1)$. Ces résultats sont représentés sur la Fig. 7. q_0 est déterminé expérimentalement à partir de la pente p . On obtient alors :

$$D^* = \frac{1}{(2 q_0 U_1)} \quad (4)$$

Les valeurs de $G(\text{ponts})$ calculées par cette méthode sont rassemblées dans la 4e colonne du Tableau 1.

On voit que les valeurs obtenues par ces deux méthodes sont en très bon accord.

DISCUSSION

Les valeurs de $G(\text{ponts})$ rassemblées dans le Tableau 1 montrent que le rendement radiolytique de la réticulation est très petit pour la solution la plus diluée (1%) et qu'il croît ensuite avec la concentration du polymère dans la solution. Cet effet peut s'interpréter par l'intervention de 3 processus différents :

(a) Une utilisation plus efficace des radicaux H^\cdot et OH^\cdot provenant de la radiolyse de l'eau ("effet indirect") lorsque la concentration de polymère augmente.

(b) Une contribution croissante de la radiolyse de la PNVP ("effet direct").

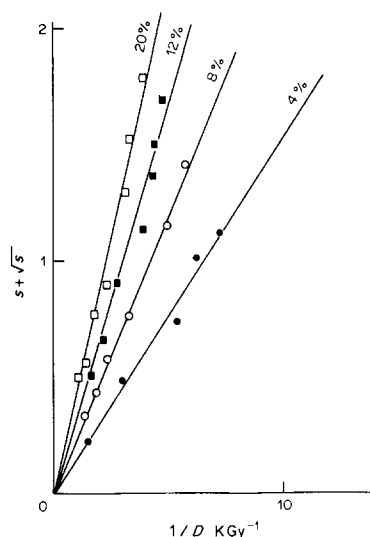


Fig. 7. Représentation de la loi de Charlesby et Pinner sous la forme : $s + \sqrt{s} = (1/D)$

(c) Une plus grande efficacité de la combinaison des radicaux macromoléculaires par rapport à la combinaison d'un macroradical avec un petit radical (voir ci-dessous).

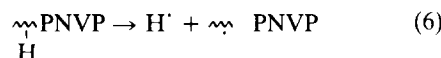
En effet, le schéma de la réticulation de la PNVP peut s'écrire de la manière suivante :

Radiolyse directe

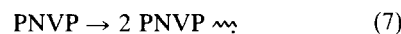
de l'eau :



de la PNVP :

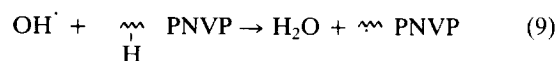
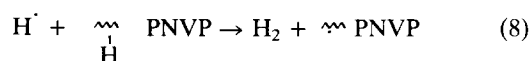


La radiolyse de la PNVP avec rupture de la chaîne principale :



peut être négligée puisque nous avons vu que la relation obtenue pour la loi de Charlesby et Pinner (équation 1) suggère l'absence de coupures de chaînes.

Attaque de la PNVP par les radicaux H^\cdot et OH^\cdot :



Recombinaison des petits radicaux

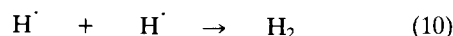
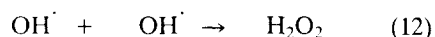
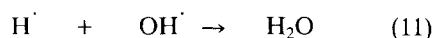


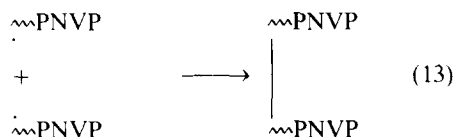
Tableau 1. Doses critiques de gel D^* et rendements radiolytiques de la réticulation pour des solutions aqueuses de PNVP de différentes concentrations.

C (%)	D^* (Mrad)	$G(\text{ponts})$	$D^* \dagger$ (Mrad)	$G(\text{ponts}) \dagger$
1	0,50‡	(0,17)	(0,44)‡	(0,20)
4	0,85	0,41	0,77	0,45
8	1,28	0,54	1,17	0,59
12	1,72	0,60	1,73	0,60
20	2,30	0,75	2,37	0,73
30	3,0§	(0,86)	(2,72)§	(0,96)

* Valeurs calculées à partir des doses de gel D^* extrapolées (Fig. 2). † Doses de gel déduites de l'équation de Charlesby et Pinner (équation 4). ‡ Extrapolation basée sur 3 points seulement. § Extrapolation basée sur 2 points seulement.

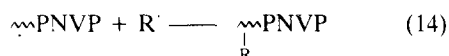


La réticulation résulte de la recombinaison des radicaux macromoléculaires formés dans les réactions 6, 8 et 9.



La probabilité de la réaction 13 croît directement avec la concentration de la PNVP dans la solution c'est-à-dire que la radiolyse directe de la PNVP doit avoir une contribution 5 fois plus grande à la formation des radicaux macromoléculaires dans la solution à 20% que dans la solution à 4%.

Mais une augmentation de la concentration de la PNVP augmente aussi les probabilités des réactions 8 et 9. En effet, les radicaux H^\cdot et OH^\cdot peuvent soit réagir avec la PNVP selon les réactions 8 et 9 soit se recombiner selon les réactions 10 – 12. Les réactions de recombinaison 10 – 12 sont donc en compétition avec les réactions 8 et 9 et une augmentation de la concentration de la PNVP doit favoriser les réactions 8 et 9. La recombinaison des radicaux macromoléculaires (réaction 13) est aussi en compétition avec la réaction 14 qui met en jeu un radical macromoléculaire et un petit radical R^\cdot (H^\cdot ou OH^\cdot) :



Cette réaction restaure une macromolécule de PNVP sans contribuer à la réticulation. La réaction 14 devient importante lorsque la concentration de la PNVP devient très faible et cela peut expliquer la chute brutale de $G(\text{ponts})$ lorsque la concentration du polymère passe de 4 à 1% (Tableau 1). Il faut noter que cette dernière concentration est proche de la concentration critique en dessous de laquelle il ne se forme plus de gel, quelle que soit la dose (0,3 – 0,5 %; voir aussi la Fig. 3). En effet, les macromolécules sont alors tellement éloignées les unes des autres que la combinaison des radicaux macromoléculaires (réaction 13) devient peu probable. Dans ces conditions la réaction 14 entre en compétition efficace avec la réaction 13. De plus des combinaisons intra-moléculaires peuvent se produire qui ne contribuent en aucune façon à la formation de gel. Tous ces

effets ont pour conséquence une diminution de $G(\text{ponts})$. Etant donné la complexité de ce système il est très difficile d'évaluer la contribution relative de chacun de ces différents processus. On peut cependant remarquer que les valeurs de $G(\text{ponts})$ obtenues sont très faibles comparées au rendement radiolytique des radicaux provenant de l'eau, $G(\text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot) = 5$ [12]. Il est donc clair que des recombinaisons mettant en jeu les petits radicaux jouent un rôle important dans ce système.

Il convient de noter que bien que $G(\text{ponts})$ augmente régulièrement avec la concentration du polymère, la dose d'apparition du gel D^* est d'autant plus grande que la concentration est plus élevée (Fig. 3). Ces résultats ne sont contradictoires qu'en apparence. Rappelons en effet que la dose de gel D^* est la dose pour laquelle il s'est formé en moyenne un pont par macromolécule moyenne en poids. Lorsque le nombre de macromolécules augmente il faut évidemment une dose plus grande pour atteindre ce résultat et cela explique la forme de la courbe de la Fig. 3 (voir aussi les Réfs 5, 6 et 12).

REFERENCES

- (a) A. Chapiro, M. Foëx-Millequant, A. M. Jendrychowska-Bonamour, Y. Lerke, P. Sadurni et D. Domurado, *Radiat. Phys. Chem.* **15**, 423 (1980). (b) A. Chapiro, M. Foëx-Millequant, A. M. Jendrychowska-Bonamour et D. Domurado, *Advances in Biomaterials*, Vol. 3, *Biomaterials* 1980 p. 531. Wiley, New York (1982). (c) A. Chapiro et M. Lamothe, *Eur. Polym. J.* **19**, 367 (1983).
- (a) G. Burillo et T. Ogawa, *Makromolekul. Chem. Rapid. Commun.* **1**, 545 (1980). (b) G. Burillo et T. Ogawa, *Radiat. Phys. Chem.* **18**, 1143 (1981). (c) G. Burillo et T. Ogawa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **21**, 615 (1983).
- J. Rosiak, K. Burczak, T. Czolczynska et W. Pekala, *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 917 (1983).
- O. Güven et C. Senvar, *Makromolekul. Chem.* **180**, 847 (1979).
- A. Charlesby et P. Alexander, *J. chim. Phys.* **52**, 699 (1955).
- A. Charlesby et P. Alexander, *J. Polym. Sci.* XXIII, 355 (1957).
- A. Charlesby, *Radiat. Phys. Chem.* **18**, 59 (1981).
- A. Charlesby et P. M. Kopp (a) *Int. J. Rad. Biol.* **5**, 521 (1962); (b) *Int. J. Rad. Biol.* **7**, 173 (1964).
- O. Güven et F. Yigit, *Radiat. Phys. Chem.* **20**, 347 (1982).
- E. Kiran et F. Rodriguez, *J. Macromol. Sci.-Phys.* **B7**, 209 (1973).
- L. Letot, Doctorat ès-Sciences, Université de Paris, avril (1983).
- A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. Wiley Interscience, New York (1962).
- A. Charlesby et H. Pinner, *Proc. R. Soc. Lond. A* **249**, 367 (1959).

Abstract—The gamma radiolysis of aqueous solutions of PNVP was investigated. Solutions containing 1–30 g PNVP per 100 ml were subjected to doses of up to 8 KGy (8 Mrad). The increase of the viscosity of the solutions was determined during the pre-gel stage. The respective values of sol and gel fractions were measured at doses higher than the critical dose for gel formation D^* . It was found that D^* increases with the concentration of the initial polymer solution and that it was independent of dose-rate. The experimental values of sol fractions are in good agreement with the equation of Charlesby and Pinner. The radiation chemical yields of cross-linking $G(\text{cross-links})$ were derived from the experimental values of D^* using two methods. It was found that $G(\text{cross-links})$ is very small for the 1% PNVP solution and that it increases steadily with the concentration of polymer. The various competing processes which account for the observed relationships are considered.