



HAL
open science

Synthese et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes

Guillaume Miquelard-Garnier

► **To cite this version:**

Guillaume Miquelard-Garnier. Synthese et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00343871

HAL Id: tel-00343871

<https://pastel.hal.science/tel-00343871>

Submitted on 2 Dec 2008

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.

**THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

ED397 Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité :

Physico-Chimie des Polymères

Présentée par

Guillaume MIQUELARD-GARNIER

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Sujet de la thèse

**SYNTHESE ET PROPRIETES MECANQUES
D'HYDROGELS POLYELECTROLYTES
MODIFIES PAR DES GROUPEMENTS HYDROPHOBES**

Soutenue le 13 décembre 2007 devant le jury composé de :

M. J.F. JOANNY
M^{me} D. TEYSSIE
M. T. BAUMBERGER
M. H.R. BROWN
M. C. CRETON
M. D. HOURDET

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Invité
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Sommaire

Introduction générale	p. 6
Chapitre 1	p. 8
1. Notions générales sur l'élasticité caoutchoutique	p. 9
1.1 Modèle de la chaîne idéale	p. 10
1.2 Entropie et énergie libre d'une chaîne idéale	p. 13
1.3 Chaîne réelle	p. 13
1.4 Réseau de chaîne polymère	p. 15
1.5 Modèle de Mooney-Rivlin	p. 20
1.6 Viscoélasticité linéaire	p. 24
1.7 Grandes déformations et fracture	p. 27
1.8 Bibliographie sélective	p. 34
2. Polyélectrolytes	p. 35
2.1 Approche de Flory	p. 35
2.2 Condensation de Manning	p. 37
2.3 Polyélectrolytes en solution semi-diluée	p. 39
2.4 Bibliographie sélective	p. 41
3. Gels et hydrogels	p. 42
3.1 Gélification	p. 42
3.2 Gels physiques	p. 46
3.3 Gels chimiques	p. 52
3.4 Module élastique d'un gel	p. 57

3.5 Stratégies d'amélioration des propriétés mécaniques	p. 59
3.6 Bibliographie sélective	p. 63
Conclusion du chapitre 1	p. 65
Chapitre 2	p. 66
Introduction	p. 67
Bibliographie	p. 69
Article	p. 72
Introduction	p. 72
1. Experimental Part	p. 74
1.1. <i>Reactive and solvents</i>	p. 74
1.2. <i>Materials</i>	p. 74
1.3. <i>Characterization</i>	p. 76
2. Results	p. 79
2.1. <i>Solutions: structure and behaviour of modified PAA</i>	p. 79
2.2. <i>Sol-Gel transition</i>	p. 82
2.3. <i>Structure and behaviour of hydrophobically modified hydrogels</i>	p. 89
Conclusion	p. 106
Acknowledgements	p. 107
Bibliography	p. 107
Chapitre 3	p. 110
Introduction	p. 111
Bibliographie	p. 114
Article	p. 116
Introduction	p. 116

1. Experimental Part	p. 118
1.1. Materials	p. 118
1.2. Mechanical tests	p. 119
2. Results	p. 124
2.1. Strain hardening and maximum extensibility	p. 126
2.2. Hysteresis energy and inverse yielding effect	p. 134
2.3. Gels in NMP and in salt water	p. 138
2.4. Stress relaxation and strain rate effects: more insight on the dynamics of the aggregation process	p. 140
3. Discussion	p. 146
Conclusion	p. 151
Bibliography	p. 152

Chapitre 4 p. 154

Introduction	p. 155
Bibliographie	p. 157
Article	p. 159
Introduction	p. 159
1. Experimental Part	p. 161
1.1. Materials	p. 161
1.2. Mechanical tests	p. 162
2. Results	p. 163
2.1. Structure of the hydrogels	p. 163
2.2. Strain hardening and maximum extensibility	p. 165
2.3. Strain rate effects on the stress-strain behaviour	p. 173
2.4. Hysteresis energy	p. 175
2.5. Analysis of the unloading process	p. 181
2.6. Stress relaxation	p. 182
2.7. Charge screening effects	p. 185
2.8. Enhanced mechanical limit properties in compression	p. 186
3. Discussion	p. 187

Conclusion	p. 190
Bibliography	p. 191
Chapitre 5	p. 193
Conclusion générale	p. 201
Annexe et Index bibliographique	p. 204

Introduction générale

Les hydrogels, qui constituent une catégorie à part entière des matériaux macromoléculaires, ont fait l'objet d'un grand nombre d'études scientifiques au cours de ces 20 dernières années.

En effet, ils sont à la base d'un large spectre d'applications dans de nombreux domaines technologiques, du fait de leurs propriétés « réservoirs » et de leur fonction barrière.

Les hydrogels interviennent par exemple dans le cadre des techniques séparatives telles que l'électrophorèse ou la chromatographie d'exclusion stérique en tant que « tamis moléculaires ». Ils sont également très utilisés dans le domaine des superabsorbants (couches, isolants pour câbles électriques et constructions) et des dépolluants (adsorption spécifique de métaux lourds ou de molécules inorganiques). Actuellement, les applications biomédicales des hydrogels reçoivent une attention toute particulière (lentilles de contact, culture cellulaire, systèmes à libération contrôlée de médicaments, tissus biomimétiques...).

Toutefois, les hydrogels étant constitués en grande majorité d'eau (typiquement 90% en masse), ce sont des matériaux à la fois mous et fragiles. Or, pour un certain nombre des applications évoquées précédemment, des matériaux plus « résistants » peuvent s'avérer nécessaire.

Ainsi, depuis quelques années, différents groupes se sont attachés à élaborer des nouveaux types d'hydrogels, présentant des modules élevés et/ou une plus grande résistance à la rupture. Pour ce faire, il est alors nécessaire d'intégrer au sein de la matrice polymère des mécanismes de dissipation d'énergie pour retarder la fracture des liaisons covalentes du réseau.

D'autre part, les études faites sur les hydrogels ont surtout porté sur leur gonflement ou leurs propriétés dans le domaine gaussien d'élasticité, mais jusqu'à présent peu de travaux se sont attachés à l'investigation de leurs propriétés mécaniques aux grandes déformations. Or l'identification et la compréhension des mécanismes gouvernant les phénomènes de déformation et de rupture peuvent s'avérer d'un grand intérêt pour la réalisation de nouveaux matériaux.

Dans ce travail de thèse, qui s'inscrit dans le cadre de ces deux thématiques, nous nous sommes donc intéressés à la synthèse d'un nouveau type d'hydrogels, obtenus en réticulant

chimiquement de tels polymères associatifs, créant ainsi un hydrogel hybride composé d'un réseau à la fois physique et chimique. Le réseau physique formé par les micelles hydrophobes étant un phénomène transitoire, nous nous sommes ensuite attachés à étudier les phénomènes dissipatifs qu'il pouvait induire, spécialement aux grandes déformations, par des expériences de compression et des expériences de fracture. Pour cela nous avons synthétisé puis comparé trois hydrogels différents, l'un non modifié qui servira de référence, les deux autres avec des quantités croissantes de groupements hydrophobes.

Le premier chapitre de cette thèse sera consacré à une étude bibliographique permettant de mieux appréhender, de façon générale les concepts théoriques de base sous-tendant ce travail. Par la suite les résultats expérimentaux de ce travail seront présentés sous forme d'articles précédés d'un état de l'art.

Dans le premier article (chapitre 2) nous nous intéresserons plus spécifiquement à la synthèse de nos systèmes et aux caractérisations physico-chimiques ainsi que les propriétés aux petites déformations.

Le second article (chapitre 3) sera consacré aux propriétés aux grandes déformations de gels polyelectrolytes et aux mécanismes d'attraction entre chaînes de même charge sous certaines conditions, dus aux phénomènes de condensation de contre-ions identifiés grâce aux expériences de compression.

Le dernier article (chapitre 4) s'intéressera également aux propriétés des gels aux grandes déformations, mais cette fois-ci du point de vue des mécanismes dissipatifs introduits par les clusters hydrophobes.

Enfin, quelques résultats préliminaires sur des expériences de fracture seront exposés dans le chapitre 5.

Nous conclurons ensuite sur ce travail en posant les questions en suspens et en proposant des perspectives à cette étude.

Pour faciliter la lecture du manuscrit et éviter les redites, les passages en italique indiqueront des points déjà traités dans des chapitres antérieurs ou dans l'introduction précédant chaque chapitre.

En appendice sera détaillé le modèle micellaire utilisé dans le cadre des expériences de SANS.

Chapitre 1

Notions générales sur la physique des réseaux, les polyélectrolytes, et les propriétés des gels

Nous commencerons par rappeler quelques notions générales sur l'élasticité caoutchoutique qui peut s'appliquer aux hydrogels tout au moins dans le domaine des petites déformations.

Nous commencerons par étudier une chaîne unique idéale, avant de passer au modèle de Flory de la chaîne réelle, puis nous passerons à des notions de physique des réseaux proprement dites.

Nous nous intéresserons ensuite aux polyélectrolytes dont certaines propriétés se sont avérées importantes dans le cadre de cette étude.

Enfin, nous rappellerons les principales propriétés des gels, notamment les distinctions entre gels physiques et gels chimiques et la thermodynamique régissant le gonflement. Dans le cadre des gels physiques, nous aborderons le cas particulier de polymères associatifs, ces systèmes étant la base des hydrogels que nous avons synthétisés. Nous donnerons ensuite quelques informations sur les stratégies récentes de synthèses de gels possédant des propriétés mécaniques intéressantes.

1. Notions générales sur l'élasticité caoutchoutique

Un corps soumis à une force extérieure subit en général une déformation. Si lorsque la force appliquée est supprimée, le matériau retrouve instantanément ses dimensions initiales, la déformation est qualifiée de réversible et on parle d'élasticité. La grande majorité des matériaux solides connaît une limite de déformation en deçà de laquelle le matériau est élastique linéaire.

Le comportement idéal d'un matériau élastique est indépendant du temps. En réponse à une contrainte σ (qui est le rapport de la force sur la surface où elle est appliquée F/S), il se déforme de manière proportionnelle quelle que soit la vitesse à laquelle cette contrainte est appliquée. Dans le cas d'une élongation uniaxiale, contrainte et déformation sont reliées par la loi de Hooke :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1)$$

où ε est l'allongement relatif $(L-L_0)/L_0$. La constante de proportionnalité E est le module d'Young.

Les matériaux suivant cette loi sont dits hookéens et l'élongation maximale, pour un matériau donné, à laquelle la loi de Hooke s'applique est généralement appelée limite élastique.

Pour les matériaux hookéens, les autres modes de sollicitation (cisaillement, torsion, compression), entraînent également une modification proportionnelle des dimensions du matériau, mais la constante de proportionnalité sera différente. Notamment, le module de cisaillement sera noté G .

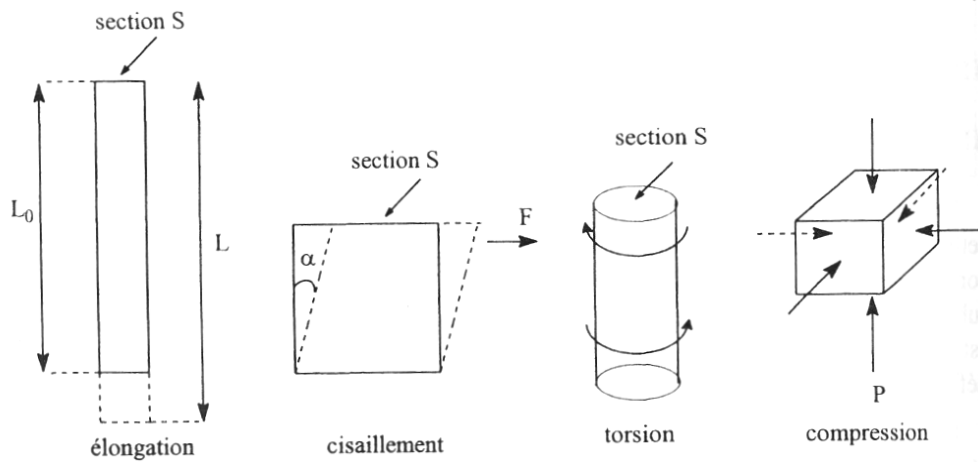


Figure 1: Principaux modes de sollicitations mécaniques.

Les modules sont néanmoins liés entre eux par le coefficient de Poisson, ν , qui mesure la contraction latérale de l'échantillon au cours d'une expérience d'élongation :

$$E = 2(1 + \nu)G \quad \text{et } \nu \approx 0.5 \text{ pour les élastomères} \quad (2)$$

Les polymères ne se comportent comme des matériaux élastiques linéaires que sur des échelles de temps relativement courtes : ce sont en fait des matériaux viscoélastiques. Nous développerons donc tout d'abord les notions d'élasticité caoutchoutique des polymères (l'élasticité des polymères vitreux ne sera pas traitée ici) en partant de l'étude d'une chaîne unique pour aller vers un réseau de chaînes, puis nous terminerons par quelques aspects de viscoélasticité.

1.1 Modèle de la chaîne idéale

Nous rappelons ici les résultats principaux sur les conformations d'une chaîne idéale, c'est-à-dire sans interactions entre monomères ou entre chaîne et solvant. Ce modèle est le point de départ de la plupart des modèles utilisés en physique des polymères.

Considérons une chaîne flexible de $n+1$ atomes (carbone) A_i ($0 \leq i \leq n$). Le vecteur \vec{r}_i relie A_{i-1} à A_i .

Le vecteur bout à bout est la somme sur n des \vec{r}_i :

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \quad (3)$$

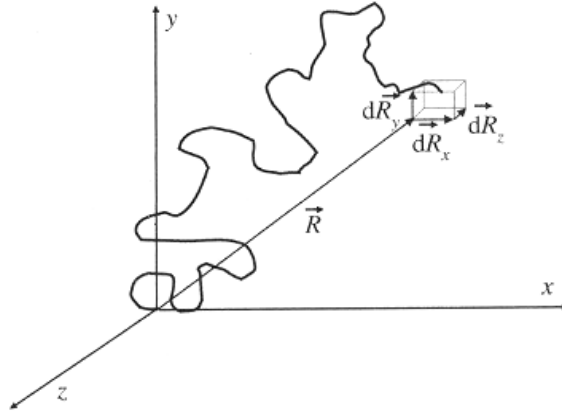


Figure 2: Schéma d'une chaîne idéale de $n+1$ monomères et de son vecteur bout à bout \vec{R}

On remarquera que, sur une moyenne de chaînes isotropes de n monomères, $\langle \vec{R}_n \rangle = 0$

En s'intéressant au carré de la distance bout à bout, on trouve, si on considère qu'il n'y a pas de corrélations entre les directions des différents vecteurs:

$$\langle R^2 \rangle_0 = l^2 n \quad (4)$$

où l est la longueur de la liaison C-C.

Dans une chaîne polymère flexible, il existe en réalité des corrélations entre \vec{r}_i , ces corrélations disparaissant lorsque les \vec{r}_i sont très éloignés l'un de l'autre : il convient donc de corriger l'équation (4) par un terme correctif C_n appelé rapport caractéristique. Dans le cas d'une chaîne idéale de masse infinie, ce terme sera noté C_∞ .

$$\langle R^2 \rangle_0 = C_n l^2 n \cong C_\infty l^2 n \quad (5)$$

Il peut être intéressant dans le cas d'une chaîne polymère flexible de la modéliser par une chaîne équivalente sans corrélations entre monomères. Cette chaîne équivalente a le même carré moyen de la distance bout à bout et la même distance étirée que précédemment, mais N liaisons (appelés monomères de Kuhn) de longueur b (différent de la longueur de la liaison C-C l) sans corrélations entre elles. On a donc :

$$\langle R^2 \rangle_0 = Nb^2 \cong C_\infty l^2 n \qquad R_{\max} = Nb \qquad (6)$$

b est généralement de l'ordre de 10-15 Å, ce qui est largement supérieur à l (1.54 Å pour une liaison C-C). Dans la suite, b sera appelée longueur du monomère (et non plus longueur du monomère de Kuhn) et N le degré de polymérisation. On dénommera $R_0 = b N^{1/2}$ la longueur moyenne bout à bout dans l'état idéal.

La chaîne est ainsi qualifiée de pelote statistique.

Cette modélisation de chaîne équivalente pourra également être utilisée dans le cas d'une chaîne réelle.

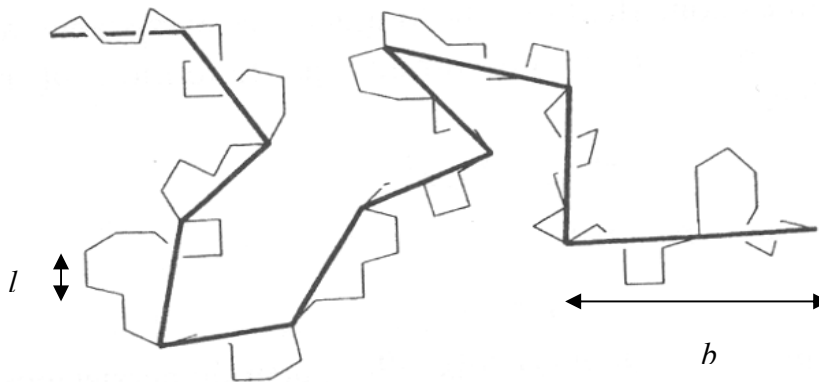


Figure 3: Représentation schématique de la chaîne équivalente de Kuhn

Il peut être également pertinent de définir une chaîne polymère par son rayon de giration. Certains objets (chaînes en étoiles, ou circulaires) ne possédant pas ou ayant au contraire de nombreuses extrémités, rendent la définition de la distance bout à bout peu pertinente.

Le rayon de giration est défini comme la distance moyenne entre monomères dans une conformation donnée et le centre de masse de la chaîne.

Dans le cas d'une chaîne idéale linéaire, on a :

$$\langle R_g^2 \rangle_0 = \frac{Nb^2}{6} = \frac{\langle R^2 \rangle_0}{6} \quad (7)$$

1.2. Entropie et énergie libre d'une chaîne idéale

L'entropie est le produit de la constante de Boltzmann k_B et du logarithme du nombre d'états Ω . Ici, Ω est le nombre de conformations d'une chaîne de N monomères de vecteurs bout à bout \vec{R} . L'entropie est donc une fonction de N et \vec{R} :

$$S(N, \vec{R}) = k_B \ln \Omega(N, \vec{R}) \quad (8)$$

En utilisant le modèle de la marche aléatoire pour la chaîne idéale, on obtient pour l'entropie :

$$S(N, \vec{R}) = -\frac{3}{2} k_B \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + S(N, 0) \quad (9)$$

où $S(N, 0)$ est un terme qui ne dépend que de N et pas du vecteur bout à bout \vec{R}

L'énergie libre F du système est définie par :

$$F = U - TS \quad (10)$$

L'énergie interne U d'une chaîne idéale est indépendante du vecteur bout à bout \vec{R} , car les monomères de la chaîne idéale n'ont aucune énergie d'interaction.

D'où :

$$F(N, \vec{R}) = U(N, \vec{R}) - TS(N, \vec{R}) = \frac{3}{2} k_B \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + F(N, 0) \quad (11)$$

1.3 Chaîne réelle

Dans le cas d'une chaîne réelle, il faut tenir compte des interactions entre monomères et molécules de solvant (volume exclu).

1.3.1 Volume exclu

Dans le cas d'un solvant dit athermique, c'est-à-dire où les seules répulsions sont de type sphère dure (pas de différences chimiques entre le monomère et le solvant), le volume exclu v vaut

$v \approx b^2 d$ où d est le diamètre d'un monomère de longueur b .

Dans le cas d'un bon solvant, le volume exclu est inférieur car il faut tenir compte de l'attraction solvant-monomère qui est généralement légèrement plus faible que l'attraction monomère-monomère.

Dans le cas d'un solvant thêta, les interactions solvants-monomères défavorables compensent exactement l'interaction de type sphère dure, on a donc $v = 0$.

1.3.2 Interactions chaîne-solvant

Nous allons brièvement décrire le comportement d'une chaîne en bon solvant.

Dans ce cas, les conformations de la chaîne sont déterminées par un équilibre dû, d'une part, aux répulsions entre monomères et interactions monomères-solvant (attractives ou répulsives) qui tendent à étirer (ou contracter) la chaîne, et d'autre part au coût entropique dû à une telle déformation de la chaîne. La théorie de Flory permet d'estimer simplement la contribution énergétique et la contribution entropique à l'énergie libre.

Considérons une chaîne de N monomères gonflée à une taille $R > R_0 = bN^{1/2}$.

La théorie de Flory fait l'hypothèse que les monomères sont uniformément répartis dans le volume de la chaîne R^3 et qu'il n'y a aucune corrélation entre eux. Soit N / R^3 la densité de monomères, le coût énergétique dû au volume exclu v est $k_B T v$, soit $k_B T v N / R^3$ par monomère.

En prenant en compte les N monomères de la chaîne, l'énergie libre interne du système est :

$$F_{\text{int}} \approx k_B T v \frac{N^2}{R^3} \quad (12)$$

La contribution entropique à l'énergie libre de la chaîne réelle est l'énergie requise pour étirer une chaîne idéale par rapport sa distance bout à bout (voir ci-dessus) :

$$F_{ent} \approx k_B T \frac{R^2}{Nb^2} \quad (13)$$

Pour obtenir la taille de la chaîne réelle dans l'approximation de Flory, il convient ensuite de minimiser l'énergie libre ($\frac{\partial F}{\partial R} = k_B T (-3v \frac{N^2}{R_F^4} + 2 \frac{R_F}{Nb^2}) = 0$).

On obtient alors :

$$R_F \approx v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5} \cong bN^{3/5} \quad (14)$$

rayon d'une chaîne en bon solvant, que l'on peut comparer à $R_0 \approx bN^{1/2}$ pour une chaîne idéale.

1.4. Réseau de chaînes polymères

Nous nous intéresserons ici à un réseau idéal de chaînes reliées entre elles aléatoirement par des points de ramification.

Dans le cas d'un réseau polymère, la première loi de la thermodynamique prédit que la variation d'énergie interne du système soumis à une sollicitation est la somme de tous les changements d'énergie (chaleur apportée au système, travail dû au changement de volume, travail dû à la déformation du réseau) ce qui conduit, pour l'énergie libre, à :

$$dF = -S dT - p dV + f dL \quad (15)$$

Il est important de noter que la force totale f_T appliquée pour déformer le réseau a deux contributions :

$$f_T = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial(U - TS)}{\partial L} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} = f_E + f_S \quad (16)$$

où f_E est le terme d'énergie interne et f_S révèle la variation d'entropie.

Alors que dans les solides cristallins, la contribution énergétique domine (les cristaux sont déplacés de leurs positions d'équilibre ce qui augmente l'énergie interne du système), dans le

cas d'un caoutchouc, c'est la contribution entropique qui prédomine. Dans le cas d'un réseau idéal, on a $f_E = 0$.

Dans la suite, nous négligerons la contribution énergétique.

1.4.1 Modèle du réseau affine

L'énorme capacité à se déformer des réseaux polymères vient de l'élasticité entropique des chaînes entre points de réticulation. Ce phénomène est appelé élasticité caoutchoutique.

Le modèle le plus simple de ce phénomène, proposé par Kuhn, est le modèle de déformation affine.

La principale hypothèse de ce modèle est de supposer que la déformation affine de chaque segment élastique est la même que la déformation relative appliquée à l'échantillon macroscopique.

Ainsi, soit un réseau élastique de dimensions initiales L_{x0} , L_{y0} , L_{z0} dans les directions x, y et z du plan. Si le réseau est soumis à une déformation relative dans les trois directions avec les facteurs λ_x , λ_y , λ_z , alors les dimensions du réseau déformé sont :

$$L_x = \lambda_x L_{x0}, \quad L_y = \lambda_y L_{y0}, \quad L_z = \lambda_z L_{z0}, \quad V = V_0 \quad (17)$$

Dans le cas d'un réseau incompressible, c'est-à-dire qui se déforme à volume constant (ce qui en pratique est généralement une hypothèse valide), on a :

$$V = L_{x0} L_{y0} L_{z0} = L_x L_y L_z = \lambda_x L_{x0} \lambda_y L_{y0} \lambda_z L_{z0} = \lambda_x \lambda_y \lambda_z V \quad (18)$$

$$D'où la condition \lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1 \quad (18')$$

Soit N le nombre de monomères d'un segment élastique. Soit \vec{R}_0 le vecteur bout à bout correspondant à l'état initial et R_{0x} , R_{0y} , R_{0z} , ses projections dans les trois directions du plan. Dans le modèle du réseau affine, les positions des points de jonction sont fixes. Pour une déformation affine, les coordonnées du vecteur bout à bout \vec{R} dans l'état déformé sont :

$$R_x = \lambda_x R_{x0}, \quad R_y = \lambda_y R_{y0}, \quad R_z = \lambda_z R_{z0} \quad (19)$$

En reprenant les considérations thermodynamiques précédentes, en considérant un réseau formé de n chaînes idéales réticulées de longueur N (c'est-à-dire que le nombre de monomères entre points de réticulation $N_c = N$ ici) se déformant à volume constant, on obtient pour la variation d'entropie globale du réseau le résultat bien connu :

$$\Delta S_{\text{réseau}} = -\frac{nk_B}{2}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (20)$$

Il vient donc, pour l'énergie libre du système :

$$\Delta F_{\text{réseau}} = -T\Delta S_{\text{réseau}} = \frac{nk_B T}{2}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (21)$$

1.4.2. Déformation uniaxiale

Si le réseau est étiré ou comprimé dans une seule direction (axe x), la déformation sera dite uniaxiale (il est à noter que la compression uniaxiale revient à étirer le réseau de façon isotrope selon les axes y et z, et est donc équivalent en termes de déformation à de la tension biaxiale). Dans le cas d'un volume constant ($\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$), on a donc par symétrie les relations suivantes :

$$\lambda_x = \lambda \quad (= 1 + \varepsilon) \quad \lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (22)$$

On obtient alors pour l'énergie libre :

$$\Delta F_{\text{réseau}} = \frac{nk_B T}{2}\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} + 3\right) \quad (23)$$

La force nécessaire pour déformer le réseau dans la direction x peut alors s'écrire :

$$f_x = \frac{\partial \Delta F_{\text{réseau}}}{\partial L_x} = \frac{1}{L_{x0}} \frac{\partial \Delta F_{\text{réseau}}}{\partial \lambda} = \frac{nk_B T}{L_{x0}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \quad (24)$$

On définit la contrainte vraie, noté σ_{vrai} comme le rapport de la force sur la section déformée $L_y L_z$. La contrainte est un tenseur dont la composante ij est la force appliquée dans la direction i par unité d'aire du réseau perpendiculairement à l'axe j .

Ainsi, dans le cas d'une déformation uniaxiale selon l'axe x :

$$\sigma_{xx} = \frac{f_x}{L_y L_z} = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_y L_z} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_y L_z} \lambda \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nk_B T}{V} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \equiv \sigma_{vrai} \quad (25)$$

On peut également utiliser la contrainte nominale, rapport de la force sur la section à l'état initial $L_{y0} L_{z0}$, soit $\sigma_{nominal} = \sigma_{vrai} / \lambda$

Le coefficient constant reliant la contrainte à la déformation est équivalent au module de cisaillement défini dans l'équation (2):

$$G = \frac{nk_B T}{V} = \nu k_B T = \frac{\rho R T}{M_s} \quad (26)$$

$\nu = n/V$ est le nombre de segments élastiques par unité de volume. ρ est la densité du réseau (masse par unité de volume) et M_s la masse molaire moyenne d'un segment élastique (R constante des gaz parfaits).

Le module augmente avec la température (origine entropique), linéairement avec la densité de segments élastiques. Cette équation souligne que le module d'un réseau polymère est $k_B T$ par segment élastique.

On peut réécrire :

$$\begin{aligned} \sigma_{vrai} &= G \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \\ \sigma_{nominal} &= G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \end{aligned} \quad (27)$$

La forme de cette équation est relativement générale et de nombreux autres modèles de l'élasticité prédisent des relations contrainte-élongation de cette forme avec différentes prédictions pour le module de cisaillement.

Cette relation est généralement en bon accord avec les données expérimentales dans le domaine des petites déformations, les matériaux sont alors qualifiés de Néo-Hookéens (dans le cas des petites déformation, $\varepsilon \ll 1$, on retrouve la loi de Hooke, puis la contrainte évolue avec la déformation de façon non linéaire).

1.4.3. Modèle du réseau fantôme

Dans le modèle de déformation affine, les terminaisons des segments élastiques sont fixes dans l'espace. Dans un réseau réel, ces terminaisons sont en fait des points de jonction de différents segments élastiques (points de réticulation). Ces points ne sont pas fixes mais peuvent se déplacer autour de leur position moyenne. Ces fluctuations conduisent à une nette diminution de l'énergie libre du système en réduisant l'étirement potentiel des segments.

Le modèle le plus simple pour prendre en compte ces fluctuations est appelé le modèle du réseau fantôme.

Dans ce modèle, les segments élastiques sont des chaînes idéales dont les extrémités forment des points de réticulation. A la surface du réseau, les extrémités sont fixes, ce qui permet de conserver le caractère incompressible du matériau.

Le principal paramètre du réseau fantôme est la fonctionnalité f donnant le nombre de segments partant d'un point de réticulation qui impose un terme correctif dans le module de cisaillement.

Dans le cas du réseau fantôme, on a pour le module de cisaillement :

$$G = \nu k_B T \frac{f-2}{f} = \frac{\rho RT}{M_s} \left(1 - \frac{2}{f} \right) \quad (28)$$

Dans le cas de très grandes fonctionnalités, les points de réticulation sont quasiment fixes et le modèle redevient équivalent au modèle affine.

Cependant, la fonctionnalité typique d'un réseau est 3 ou 4. Pour $f = 4$, le module est moitié moindre que la prédiction affine.

Dans le cas d'un réseau réel (voir figure 4), il faut également tenir compte des défauts, tels que les chaînes pendantes (chaîne attachée seulement par un bout, qui ne participe donc pas à

l'élasticité) ou encore les boucles (réactions intramoléculaires) qui sont également élastiquement inactives, mais cela est généralement difficile à déterminer expérimentalement. Les éventuels enchevêtrements doivent également être pris en compte et s'avèrent même le paramètre contrôlant le module de réseaux polymères lorsque les segments élastiques sont particulièrement longs (on peut alors approximer le module par $G = G_{\text{réseau}} + G_{\text{enchevêtrement}}$, où $G_{\text{enchevêtrement}}$ est de la forme $\frac{\rho RT}{M_e}$, M_e étant la masse molaire entre enchevêtrements).

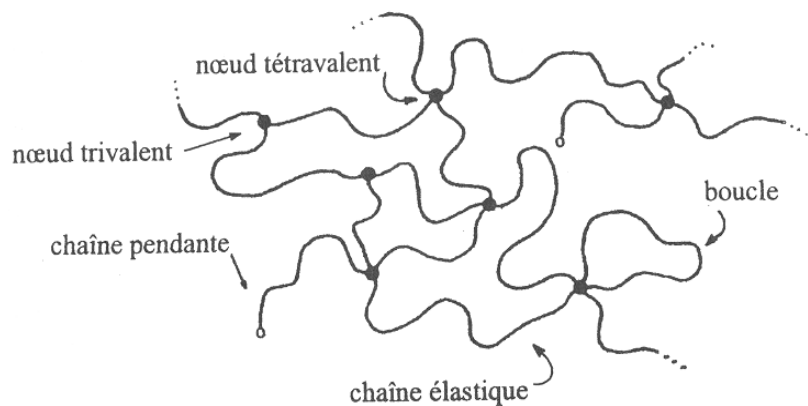


Figure 4: Représentation schématique d'un réseau réel

1.5. Modèle de Mooney-Rivlin

Ce modèle est une alternative phénoménologique aux modèles moléculaires présentés précédemment (il est à noter qu'il a été développé avant la théorie gaussienne (1940)). En effet, dans la pratique, le comportement des elastomères n'est qu'imparfaitement expliqué sur tout le spectre de déformation par les deux modèles précédents. Généralement, le modèle affine convient pour les faibles déformations où la libre fluctuation des nœuds est empêchée par la présence des enchevêtrements. A plus grande déformation, les chaînes se désenchevêtrent et le comportement expérimental (ramollissement) est alors proche du modèle du réseau fantôme (voir figure ci-dessous).

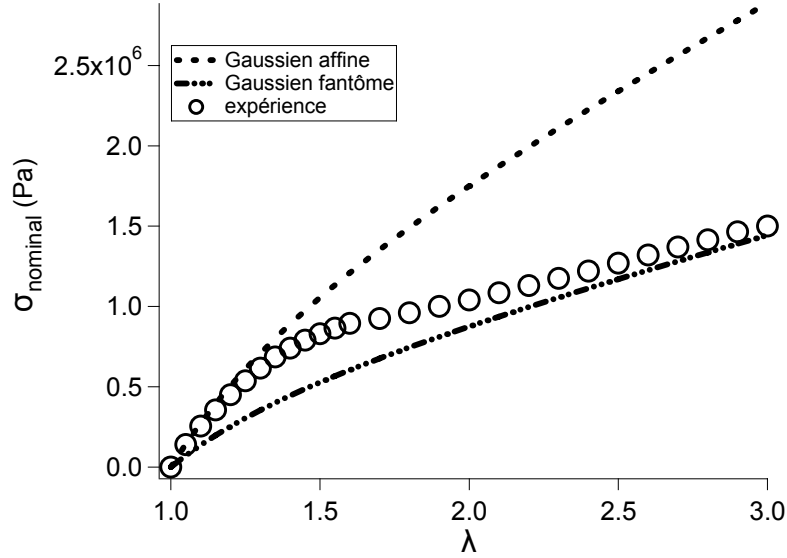


Figure 5: Comparaison des modèles affine et fantôme ($f = 4$) avec une courbe expérimentale typique d'élastomère

Mooney et Rivlin ont alors proposé une expression générale de l'énergie libre considérée sans interprétation moléculaire de ses termes.

Les hypothèses principales de Mooney sont que l'élastomère est incompressible et isotrope dans son état non-déformé.

Le modèle de Mooney et Rivlin a pour point de départ les trois invariants de déformation (indépendants du système de coordonnées choisi) :

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 \\
 I_2 &= \lambda_x^2 \lambda_y^2 + \lambda_y^2 \lambda_z^2 + \lambda_z^2 \lambda_x^2 \\
 I_3 &= \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2
 \end{aligned}
 \tag{29}$$

La densité d'énergie libre du réseau F/V est écrite comme une série de puissances des différences de ces trois invariants avec leurs valeurs de l'état initial ($\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 1$, donc $I_{10} = I_{20} = 3$ et $I_{30} = 1$), soit :

$$\frac{F}{V} = C_0 + C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + C_3(I_3 - 1) + \dots
 \tag{30}$$

Le second terme est analogue à l'énergie libre des modèles précédents :

$$C_1(I_1 - 3) = C_1(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (31)$$

avec $C_1 = G/2$

Le troisième terme décrit les déviations par rapport à ces mêmes modèles alors que le quatrième terme est nul dans le cas d'un réseau incompressible ($I_3 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2 = \left(\frac{V}{V_0}\right)^2 = 1$).

Dans le cas d'une déformation uniaxiale, en se limitant à l'ordre 1 dans la série de puissances :

$$\frac{F}{V} \approx C_0 + C_1\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) + C_2\left(2\lambda + \frac{1}{\lambda^2} - 3\right) \quad (32)$$

La contrainte vraie dans le cadre du modèle de Mooney-Rivlin vaut alors :

$$\sigma_{vrai} = \frac{1}{L_y L_x} \frac{\partial F}{\partial L_x} = \lambda \frac{\partial(F/V)}{\partial \lambda} = 2C_1\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) + 2C_2\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda}\right)\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \quad (33)$$

De la même façon, on peut accéder à la contrainte nominale.

L'équation de Mooney-Rivlin s'écrit :

$$\frac{\sigma_{vrai}}{\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)} = \frac{\sigma_{nominal}}{\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)} = 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \quad (34)$$

avec deux paramètres C_1 et C_2 au lieu du seul G

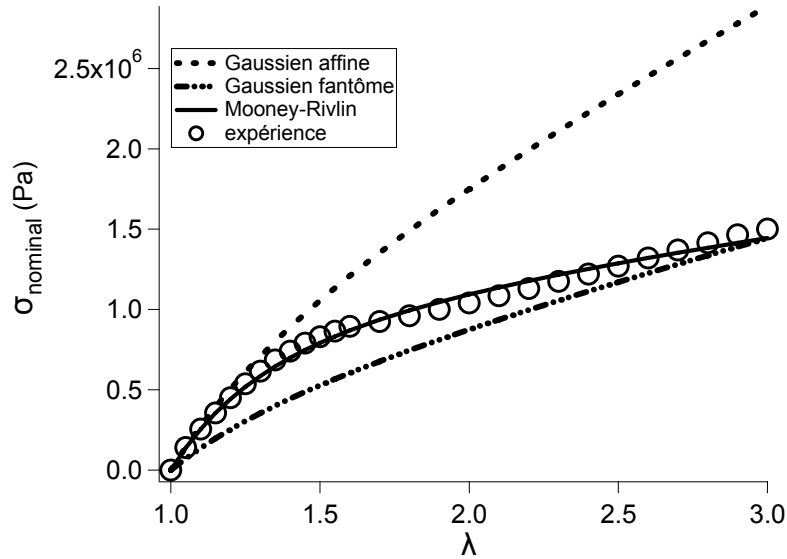


Figure 6: Evolution de la contrainte nominale en fonction de l'élongation, pour les trois modèles détaillés précédemment. $G=10^6$ Pa, $C_1=1,25 \cdot 10^5$ Pa, $C_2=3,75 \cdot 10^5$ Pa

En portant la contrainte par $\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)$ en fonction de l'inverse de la déformation $1/\lambda$, on obtient les représentations de Mooney-Rivlin, qui permet d'évaluer les déviations par rapport aux modèles classiques affines et fantômes.

Lorsqu'on obtient des droites horizontales, cela signifie que $C_2 = 0$, on retrouve le modèle classique d'élasticité ($2C_1$ s'identifie à G). Lorsque $C_2 > 0$, cela révèle le ramollissement (observé expérimentalement pour un grand nombre de caoutchoucs à déformations intermédiaires) lorsque la déformation augmente, comme le montre la figure ci-dessus.

Qualitativement, le terme C_1 peut-être relié aux points de réticulation chimique, et C_2 aux enchevêtrements.

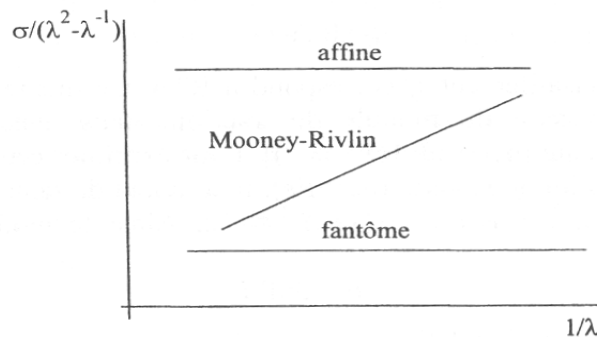


Figure 7: Variation de la contrainte réduite en fonction de l'inverse de l'élongation comparée entre les trois modèles détaillés

1.6. Viscoélasticité linéaire

1.6.1. Définition

Les polymères sont des matériaux viscoélastiques : au-delà des courtes échelles de temps, le rapport de la contrainte appliquée à la déformation n'est pas constant en fonction du temps. Les polymères ont des propriétés intermédiaires entre celles des liquides (newtoniens ou pas) et des solides Hookéens (contrainte proportionnelle à la déformation appliquée).

Selon l'échelle de temps de l'expérience, c'est le caractère élastique ou visqueux qui prédominera, comme le montre le schéma ci-dessous.

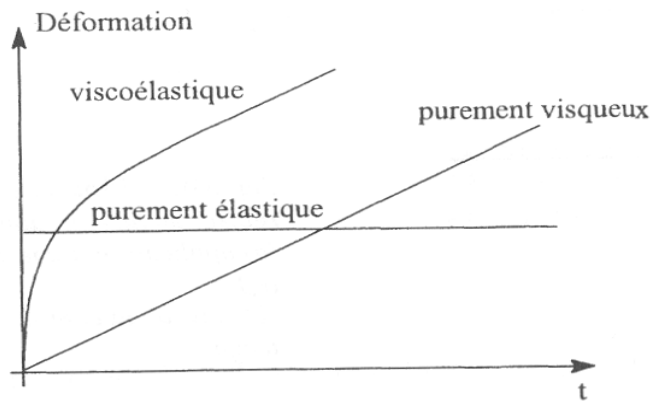


Figure 8: Comportement typique d'un matériau viscoélastique

Un comportement viscoélastique linéaire implique la proportionnalité du couple contrainte déformation, à température et fréquence données.

Le modèle le plus simple pour rendre compte de la viscoélasticité est le modèle de Maxwell, qui associe en série un élément parfaitement élastique avec un élément parfaitement visqueux.

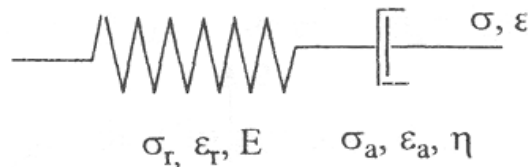


Figure 9: Représentation schématique du modèle de Maxwell

Pour le ressort, la contrainte est liée à la déformation par la loi de Hooke : $\sigma_r = E \epsilon_r$

Pour l'amortisseur, on a la loi de Newton : $\sigma_a = \eta \frac{d\varepsilon_a}{dt}$ (35)

Dans ce modèle, la contrainte totale est identique au sein du ressort et de l'amortisseur, mais la déformation est elle additive :

$$\sigma = \sigma_r = \sigma_a \quad (36)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_r + \varepsilon_a$$

On obtient donc pour le système viscoélastique une équation différentielle dépendant du temps reliant la contrainte à la déformation :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (37)$$

D'autres modèles (modèle de Voigt, où ressort et amortisseur sont en parallèle ou encore modèle de Zener qui associe un élément de Maxwell à un ressort en parallèle, ou encore une combinaison linéaire d'éléments) peuvent également être envisagés, selon les propriétés expérimentales du polymère étudié.

1.6.2. Cisaillement simple

Considérons un échantillon à cisailier, placé entre deux surfaces plates et rigides. L'adhésion entre l'échantillon et les surfaces est considérée suffisamment forte pour négliger un quelconque glissement aux interfaces.

Une déformation sinusoïdale est appliquée, en cisaillement simple, avec une fréquence angulaire ω au cours du temps :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (38)$$

Pour un solide parfaitement élastique, la contrainte est directement donnée par la loi de Hooke :

$$\sigma(t) = G\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (39)$$

Pour un liquide newtonien, c'est la loi de Newton qui donne la contrainte :

$$\sigma(t) = \eta \frac{d\gamma(t)}{dt} = \eta\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (40)$$

Dans le cas plus général d'un matériau polymère viscoélastique, la fréquence de la contrainte est la même que celle de la déformation, mais il se produit un déphasage δ , soit de façon très générale :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 [\cos \delta \sin(\omega t) + \sin \delta \cos(\omega t)] \quad (41)$$

On peut réécrire cette équation comme une combinaison linéaire de deux oscillations, l'une en phase ($\delta=0$), et l'autre en quadrature de phase ($\delta=\pi/2$), soit :

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (42)$$

$G'(\omega)$ est appelé le module de conservation, et $G''(\omega)$ le module de perte.

On définit également le module complexe, dont G' et G'' sont respectivement les parties réelles et imaginaires :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (43)$$

Ainsi, un solide parfaitement élastique aura un G'' nul, alors qu'un liquide newtonien aura un G' nul : G' représente la composante élastique du matériau, G'' sa composante visqueuse.

En combinant les deux équations précédentes, on obtient, pour une fréquence donnée :

$$\begin{aligned} G' &= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \\ G'' &= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \\ \tan \delta &= \frac{G''}{G'} \end{aligned} \quad (44)$$

Pour un solide viscoélastique, $G' \gg G''$ aux basses fréquences, et G' devient indépendant de la fréquence dans la limite $\omega \rightarrow 0$. On peut alors définir le module à l'équilibre G_{eq} :

$$G_{eq} = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) \quad (45)$$

1.7. Grandes déformations et Fracture

Nous nous intéresserons ici aux propriétés mécaniques à grandes déformations, et notamment au phénomène de fracture. Les deux phénomènes principaux pour la rupture d'un échantillon sont la rupture fragile, c'est-à-dire un phénomène intervenant dans le domaine élastique après une faible déformation et à une contrainte élevée, et la rupture ductile. Lorsqu'un échantillon perd sa capacité à se déformer de manière réversible, on qualifie de plastique la déformation permanente qu'il subit : les chaînes se réorientant alors sur de grandes échelles.

Dans le cas classique des élastomères, le module élastique est peu élevé, mais le matériau peut subir des déformations importantes avant de rompre. La déformation est quasiment élastique jusqu'au point de rupture, et la forte augmentation de module qui le précède indique un alignement selon l'axe de la déformation.

1.7.1. Région des grandes déformations : modèle de James et Guth

Il est important de noter en premier lieu qu'un grand nombre de polymères soumis à de grandes déformations présentent expérimentalement un durcissement important comme présenté dans la figure 10.

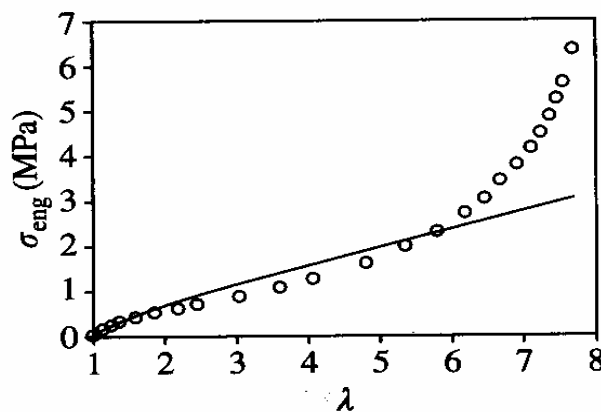


Figure 10: Comparaison sur tout le spectre de déformation entre l'expérience (\circ) et la théorie gaussienne (ligne) (Treloar L.R.G., *The Physics of rubber elasticity*, 1975)

Le ramollissement aux déformations intermédiaires a été évoqué précédemment, nous nous intéressons ici aux très grandes déformations ($\lambda > 6$ dans la figure 10). Le durcissement observé n'est pas prévu par la théorie gaussienne ou le modèle de Mooney-Rivlin. Il découle d'une statistique non-Gaussienne pour les chaînes polymères fortement déformées. L'approximation Gaussienne utilisée dans ces modèles, ne prévoyant en aucun cas un étirement limite des chaînes, n'est en fait valide que pour des distances bout à bout très inférieures à l'état pleinement étiré, soit

$$R \ll R_{max} = b N$$

La force nécessaire pour étirer une chaîne diverge à R_{max} , dû à l'extensibilité limite des chaînes. A des taux de déformation importants, les chaînes ne sont plus dans l'état de pelotes statistiques et s'orientent dans la direction de la sollicitation.

Ceci peut être modélisé par la théorie du réseau non-gaussien en utilisant les fonctions inverses de Langevin dans les modèles dits à trois chaînes (James et Guth, 1943) que nous allons exposer brièvement ici. D'autres modèles, à quatre chaînes ou à 8 chaînes basés sur les mêmes hypothèses, peuvent être utilisés.

Lorsqu'on applique une force f à chaque bout d'une chaîne librement jointe de N segments, l'énergie libre de Gibbs est donnée par (le calcul de la fonction de partition du système est complexe et ne sera pas détaillé ici) :

$$G(T, f, N) = -k_B T \ln Z(T, f, N) = -k_B T N \left[\ln \left(4\pi \sinh \left(\frac{fb}{k_B T} \right) \right) - \ln \left(\frac{fb}{k_B T} \right) \right] \quad (46)$$

La distance bout à bout de la chaîne, pour une force donnée, est alors décrite par :

$$\langle R \rangle = -\frac{\partial G}{\partial f} = bN \left[\coth \left(\frac{fb}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{fb} \right] = bN L (fb / k_B T) \quad (47)$$

où $L(x) = \coth(x) - 1/x$ est la fonction de Langevin. Cette fonction de Langevin prend compte l'extensibilité limite de la chaîne : lorsque $fb / k_B T \gg 1$, $\langle R \rangle / R_{max} \rightarrow 1$

Cela conduit également à :

$$f = k_B T / b L^{-1} (\langle R \rangle / Nb) \quad (48)$$

Dans le modèle de trois chaînes, l'hypothèse est que le réseau peut être modélisé par trois ensembles indépendants de segments élastiques parallèles aux trois axes du système de coordonnées. Cette hypothèse n'est théoriquement valide que pour des chaînes gaussiennes, mais donne des résultats satisfaisants en première approximation.

En reprenant les notations de la partie 1.4., pour une extension uniaxiale affine λ le long de l'axe x , et en sommant sur les trois axes pour l'ensemble n de segments élastiques du réseau, on obtient pour la contrainte nominale notée $\sigma_{nom 3}$:

$$\sigma_{nom 3} = \frac{G \lambda_m}{3} \left(L^{-1} \left(\frac{\lambda}{\lambda_m} \right) - \lambda^{-3/2} L^{-1} \left(\frac{1}{\lambda^{1/2} \lambda_m} \right) \right) \quad (49)$$

où G est le module affine

Ce modèle introduit la notion d'extensibilité limite λ_m des chaînes, valeur à laquelle la contrainte tend vers l'infini (en première approximation, $\lambda_m \approx R_{max} / R_0 = N^{1/2}$).

Cette théorie prévoit également, pour un module plus élevé, donc pour des distances entre points de réticulation plus courtes (N plus petit), une baisse de l'extensibilité maximale, observée expérimentalement.

Ce modèle étant dérivé du calcul de la chaîne librement jointe, les déviations par rapport à l'expérience viennent principalement des contraintes angulaires négligées ici.

1.7.2. Région des grandes déformations : modèle de Gent

Ce modèle est proche du modèle phénoménologique introduit par Gent et qui sera utilisé dans le cadre de ce travail. Le modèle de Gent fait aussi appel à l'extensibilité limite des chaînes, mais son expression mathématique plus simple rend son utilisation moins délicate que les modèles vus précédemment.

En reprenant les résultats de la partie 1.4.1., l'énergie libre stockée par un réseau soumis à une

$$\text{déformation affine vaut } \Delta F_{réseau} = \frac{nk_B T}{2} (I_1 - 3)$$

Ce qui conduit, pour la densité d'énergie W , à :

$$W = \frac{G}{2} J_1 \quad (50)$$

$$\text{avec } J_1 = I_1 - 3 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3$$

Gent définit le paramètre J_m , valeur maximale de J_1 , relié à l'extensibilité limite du réseau polymère. En déformation uniaxiale :

$$J_1 = \lambda^2 + 2\lambda^{-1} - 3 \text{ et donc } J_m = \lambda_m^2 + 2\lambda_m^{-1} - 3 \quad (51)$$

L'équation phénoménologique proposée par Gent pour la densité d'énergie est :

$$W = -\frac{G}{2} J_m \ln \left(1 - \frac{J_1}{J_m} \right) \quad (52)$$

qui diverge pour $J_1 \rightarrow J_m$ et conduit à l'équation néo-hookéenne aux petites déformations ($J_1 \rightarrow 0$).

De cette expression, la relation contrainte-déformation dans le cas uniaxial est donnée par :

$$\sigma_{Gent} = G \frac{\lambda^2 - \lambda^{-1}}{\left(1 - \frac{J_1}{J_m} \right)} \quad (53)$$

Cette relation empirique mathématiquement simple permet de rendre compte du comportement expérimental de réseaux réticulés, à partir de deux paramètres G et J_m et se transpose facilement pour toute géométrie de déformation telle que le cisaillement simple ou la compression uniaxiale.

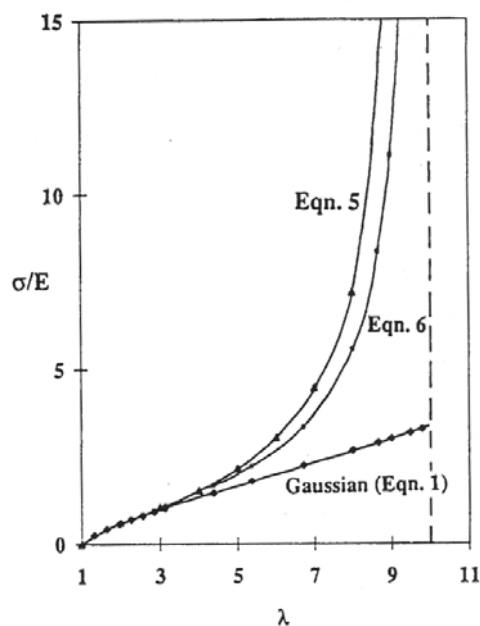


Figure 11: Comparaison des modèles de Gent (equation 5 sur le graphe) et de James et Guth (équation 6) (Gent N.A., *Rubber Chemistry and Technology*, 69, 1996)

Nous ne détaillerons pas ici d'autres théories à caractère plus moléculaire, notamment celle d'Edward et Vilgis qui prend en compte des enchevêtrements piégés entre points de réticulation, responsables d'une diminution de l'extensibilité à grandes déformations, et par conséquent d'une forte augmentation de la contrainte.

Enfin, d'autres phénomènes peuvent être responsables du durcissement aux grandes déformations : on peut notamment observer, dans certains cas (celui du caoutchouc naturel étant le plus connu et le plus étudié), une cristallisation induite par la contrainte appliquée, amenant deux phases, cristalline (les cristallites « renforçant » la matrice polymère) et amorphe, au sein du matériau.

1.7.3. Théorie de Griffith

La théorie de la fracture de Griffith (1921) est la première sur la mécanique de la fracture linéaire élastique. Elle a été appliquée largement pour les verres et les métaux et plus récemment pour les polymères. Ce modèle a été conçu pour décrire la propagation d'une fissure dans un milieu parfaitement élastique à des petites déformations, mais il a été montré que cette théorie pouvait s'appliquer dans d'autres situations, notamment de plastification localisée à la tête de la fissure.

Dans un premier temps, Griffith considère que la fracture crée une nouvelle surface et postule que l'énergie requise pour la création de cette surface doit être contrebalancée par une baisse de l'énergie élastique stockée. Deuxièmement, pour expliquer les larges différences entre résultats théoriques et expérimentaux, il a proposé que l'énergie élastique stockée ne l'était pas uniformément dans tout le matériau, mais était concentrée au voisinage de micro-fissures. La fracture se produit alors par propagation de fissures préexistantes.

Soit dW la quantité de travail (due à des forces externes) nécessaire à la propagation d'une fissure. Soit dU la variation d'énergie élastique U pendant la propagation. La différence entre ces deux quantités $dW - dU$ est l'énergie disponible pour la formation d'une nouvelle surface. On peut alors écrire la condition pour la croissance d'une fissure sur une longueur dl :

$$\frac{dW}{dl} - \frac{dU}{dl} \geq \gamma_s \frac{dA}{dl} \quad (54)$$

où γ_s est l'énergie de surface et dA est l'augmentation de surface associée.

Si la déformation globale du système est nulle quand la fissure se propage, on a alors $dW = 0$ et l'équation précédente se réduit à :

$$-\frac{dU}{dl} \geq \gamma_s \frac{dA}{dl} \quad (55)$$

On définit également le taux de restitution d'énergie \mathcal{G} , tel que :

$$\mathcal{G} = \frac{dW}{dA} - \frac{dU}{dA} = e_0 \left[\frac{dW}{dc} - \frac{dU}{dc} \right] \quad (56)$$

où e_0 est l'épaisseur de l'échantillon.

La fracture se produit lorsque \mathcal{G} atteint une valeur critique \mathcal{G}_c .

Dans la théorie de Griffith, $\mathcal{G}_c = 2 \gamma_s$, mais cette théorie peut être généralisée pour inclure tout le travail de la fracture et pas seulement le terme lié à l'énergie de surface.

La théorie de Griffith décrit de façon satisfaisante le comportement de polymères fragiles tels que le PS ou le PMMA. Cependant, elle ne prend aucunement en compte la déformation

plastique, qui peut intervenir en tête de fissure. Cette plastification locale de l'échantillon agit comme un mécanisme d'absorption d'énergie et peut augmenter considérablement la valeur expérimentale de G_c .

D'autres approches, que nous ne détaillerons pas ici, ont donc été développées pour les polymères semi-cristallins notamment. Peu de modèles moléculaires existent néanmoins.

1.7.4. Modèle moléculaire

L'interprétation moléculaire la plus généralement acceptée de G_c pour la rupture d'un élastomère réticulé est celle proposée par Lake et Thomas (1967) qui ont postulé que, lors de la propagation d'une fissure dans un élastomère même à vitesse infiniment lente, la rupture d'une liaison covalente nécessite l'extension de N monomères autour de cette liaison. Lorsque la liaison se rompt, toute l'énergie stockée dans les N monomères se libère de façon irréversible.

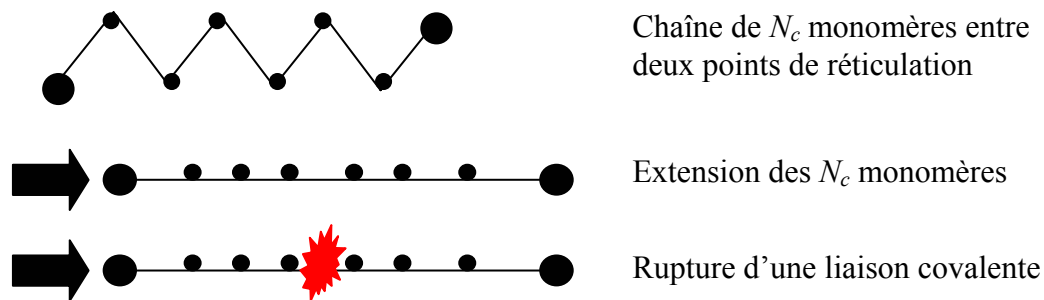


Figure 12: Schématisation du modèle moléculaire de Lake et Thomas

On peut donc écrire G_c dans ce cas comme:

$$G_c = \Sigma N_c E_R \quad (57)$$

avec Σ , la densité surfacique de chaînes coupant le plan de la fracture, N_c le nombre de monomères entre points de réticulation et E_R l'énergie de rupture d'une liaison C-C.

Dans l'hypothèse d'une réticulation statistique avec une fonctionnalité de 4 par point de réticulation, Σ est donnée par:

$$\Sigma = \frac{\tau d_c}{2} \quad (58)$$

où τ est le nombre de points de réticulation par unité de volume dans l'élastomère et d_c la distance moyenne entre les points de réticulation.

Cela donne finalement pour G_c :

$$G_c = \frac{\rho N_A b}{2M_0 N_c^{1/2}} N_c E_R = \frac{\rho b}{2M_0} N_c^{1/2} E_{R_{molaire}} \quad (59)$$

où ρ est la concentration volumique du polymère, M_0 sa masse molaire et N_A le nombre d'Avogadro.

Ce modèle donne de bons ordres de grandeur pour l'énergie de rupture seuil à faible vitesse pour des élastomères réticulés et explique quantitativement qu'un élastomère très réticulé (N_c grand) a une énergie de rupture faible.

1.8. Bibliographie sélective

- Mooney M., *Journal of Applied Physics*, **1940**, 11, 582
 James H.M., Guth E.J., *Journal of Chemical Physics*, **1943**, 11(10), 455
 Rivlin R.S., *Journal of Applied Physics*, **1947**, 18, 44
 Rivlin R.S., Thomas A.G., *Journal of Polymer Science*, **1952**, 10, 3
 Flory P.J., *Principles of polymer chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, New York **1953**)
 Lake G.J., Thomas A.G., *Proc. R. Soc. London A*, **1967**, 300, 108
 Flory P.J., *Statistical Mechanics of chain molecules* (Wiley, New York, **1969**)
 Treloar L.R.G., *The physics of rubber elasticity*, 3^{ème} édition, (Clarendon Press, Oxford, **1975**)
 De Gennes P.G., *Scaling concepts in polymer physics* (Cornell University Press, Ithaca, New York **1979**)
 Arruda E.M., Boyce M.C., *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **1993**, 41(2), 389
 Doi M., *Introduction to Polymer Physics* (Clarendon Press, Oxford, **1996**)
 Meissner B., *Polymer*, **2000**, 41, 7827
 Fontanille M., Gnanou Y., *Chimie et physico-chimie des polymères* (Dunod, **2002**)
 Rubinstein M., Colby R.H., *Polymer Physics* (University Press, Oxford, **2003**)
 Ward I.M., Sweeney J., *The mechanical properties of solid polymers* (Wiley, **2004**)

2. Polyélectrolytes

Il nous semble important de rappeler ici quelques résultats sur les polyélectrolytes, dans la mesure où la chaîne polymère utilisée dans la synthèse de nos gels est le poly(acrylate de sodium) [PAA]

D'une manière générale, les polyélectrolytes sont des polymères portant des groupes ionisés, qui peuvent, dans un solvant polaire, se dissocier en chaînes polymères chargées (macroions) et contre-ions de petite taille.

Contrairement aux polymères neutres, la compréhension du comportement des polyélectrolytes en solution est encore loin d'être totale. La principale difficulté dans ces systèmes vient de la présence de forces de Coulomb, à longue portée, qui empêchent généralement l'application simple des concepts de renormalisation et de lois d'échelles. Il est également important de noter que l'influence des interactions à courte portée (volume exclu, condensation des contre-ions) induit des couplages extrêmement complexes au sein de ces systèmes.

2.1. Approche de Flory

Dans le cas d'une chaîne neutre idéale, la distance bout à bout moyenne est $R_0 \sim N^{1/2}b$ (voir 1.1.), où N est le nombre de monomères de la chaîne et b la longueur d'un monomère.

Dans le cas d'une chaîne polyélectrolyte, l'énergie d'une chaîne de taille R est la somme d'une énergie de type élastique, et d'une énergie de type coulombienne, dépendant de la fraction de monomères chargés m au sein de la chaîne.

$$\text{Soit } F_{polyelec} = k_B T \left(\frac{R^2}{Nb^2} + \frac{(Nm)^2 l_b}{R} \right) \quad (61)$$

où l_b est la longueur de Bjerrum ($l_b = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$), distance à laquelle l'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires e dans un milieu de constante diélectrique $\epsilon_0\epsilon_r$ est égale à l'énergie d'agitation thermique $k_B T$

En minimisant l'énergie, on obtient pour R une taille d'équilibre :

$$R \sim Nm^{2/3} (l_b b^2)^{1/3} \quad (62)$$

Ainsi la taille de la chaîne dépend de la fraction de charges, qui tend à « gonfler » la chaîne par rapport à un polymère neutre. Pour $m < m_g$ fraction minimale de charges, la chaîne n'est pas sensible aux effets de charges et se comporte comme un polymère neutre. Cette fraction minimale m_g est atteinte lorsque l'interaction électrostatique entre chaînes chargées devient supérieure à l'énergie d'agitation thermique $k_B T$.

Ici nous considérerons $m > m_g$ ($m_g \sim N^{-3/4} (b/l_b)^{1/2}$).

L'approche de Katchalsky conduit à un résultat légèrement différent pour R , tenant compte que la chaîne est étirée et non sphérique

$$R \sim Nm^{2/3} (l_b b^2 \ln(N))^{1/3} \quad (63)$$

La chaîne s'allonge donc en $N(\ln N)^{1/3}$.

Ceci n'est bien sûr valable que lorsque R est inférieur à la taille $R_{max} = Nb$ de la chaîne pleinement étirée. Lorsque les chaînes sont très longues (donc N très grand) l'approche de Katchalsky n'est plus valable car on obtient alors $R > R_{max}$. Cela est dû au fait que la dépendance de la partie entropique de l'énergie libre avec le carré de R devient fautive, et R varie alors proportionnellement avec le degré de polymérisation N .

D'un point de vue moléculaire, on peut alors considérer que dans les conditions Θ , la chaîne reste gaussienne sur une échelle de taille inférieure à ξ_e , ξ_e étant la taille du « blob électrostatique ». A l'intérieur du blob électrostatique, la chaîne n'est pas perturbée par les interactions électrostatiques. Au-delà de cette taille caractéristique, la chaîne est considérée comme étirée.

Soit n le nombre de monomères à l'intérieur du blob : on a alors, en solvant Θ , ξ_e , qui vaut

$$\xi_e = bn^{1/2} \text{ (en bon solvant, } \xi_e = bn^{3/5}\text{)}.$$

A l'intérieur du blob, l'énergie électrostatique entre monomères chargés est de l'ordre de $k_B T$.

On peut tirer de cette hypothèse ξ_e et n :

$$n \approx \left(\frac{l_b}{b} m^2 \right)^{-2/3}$$

$$\xi_e \approx b \left(\frac{l_b}{b} m^2 \right)^{-1/3} \quad (64)$$

La chaîne polyelectrolyte peut être alors considérée comme une assemblée étirée de blobs électrostatiques, et dont la conformation vérifie la relation suivante :

$$R = \frac{N}{n} \xi_e \approx bN \left(\frac{l_b}{b} m^2 \right)^{1/3} \quad (65)$$

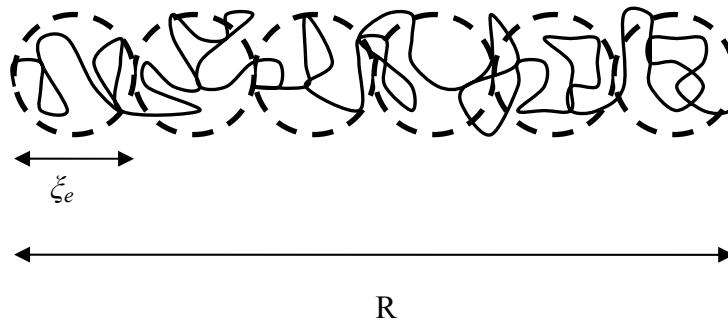


Figure 13: Schéma d'une chaîne polyelectrolyte en solution diluée

2.2 Condensation de Manning

Toutefois, le modèle de Flory ne prend pas en compte le rôle des contre-ions qui neutralisent la charge du polyelectrolyte. Quand la chaîne est fortement chargée, le potentiel électrostatique est important et des contre-ions restent « liés » à la chaîne. Ce phénomène, connu sous le nom de condensation de Manning, ou condensation des contre-ions, implique que la chaîne possède une charge effective plus faible que la charge nominale due aux monomères ionisés. Ce phénomène réduit également les répulsions électrostatiques entre monomères.

Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire ce phénomène, introduit par Fuoss, étudie l'interaction entre chaîne et nuages de contre-ions en utilisant l'équation de Poisson-Boltzmann. Ce modèle introduit deux régions, mais avec une distribution continue de contre-ions (l'approche de Manning, plus simple, prévoit également l'existence de ces deux régions, mais de façon discontinue): l'une proche de la chaîne, sur une échelle d'espace de quelques b ,

où l'énergie d'interaction entre chaîne et contre-ions est supérieure à $k_B T$. Dans cette région, les contre-ions sont considérés comme liés : ils peuvent se déplacer latéralement le long de la chaîne, mais seulement au sein de cette région. L'autre où les contre-ions sont libres et l'énergie d'interaction inférieure à $k_B T$.

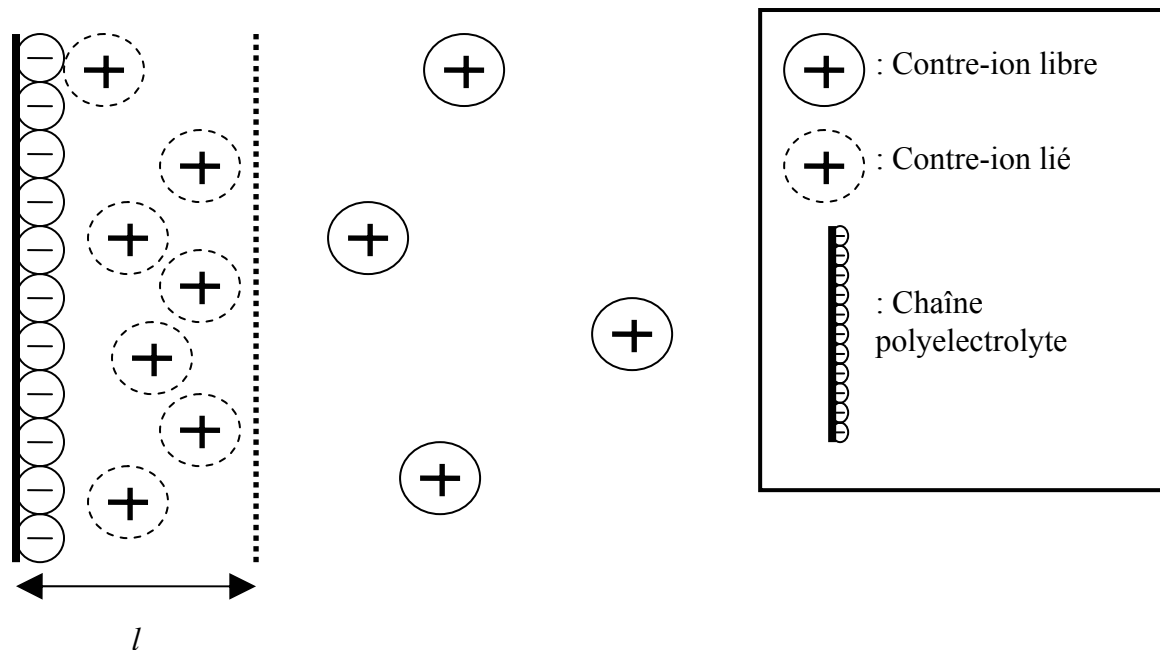


Figure 14: Illustration de la condensation de Manning

Le paramètre important ici est le paramètre d'Oosawa-Manning, $\lambda_M = \frac{l_b m}{D'}$ (66)

Où D' est la distance entre deux monomères le long de la chaîne.

Lorsque ce paramètre est inférieur à 1, la condensation est un phénomène négligeable. Lorsque $\lambda_M > 1$, la condensation devient importante (polymère très chargé): ainsi, la charge effective du polymère est largement inférieure à sa charge théorique à cause des ions condensés.

On prend donc souvent en compte la charge effective du polymère m^* définie telle que :

$$\lambda_M^* = \frac{l_b m^*}{D'} = 1 \quad (m^* \approx 0.3-0.4)$$

Ces interactions électrostatiques conduisent à des comportements en solution très différents de ceux des polymères neutres. Citons par exemple :

Le passage du régime dilué au régime semi-dilué se fait à des concentrations en polymère très inférieures à celles de solutions de chaînes neutres.

La pression osmotique de polyélectrolytes en solutions est très supérieure à celle des polymères neutres aux mêmes concentrations (voir plus de détails dans la partie gels polyélectrolytes).

La viscosité des solutions de polyélectrolytes dans le régime dilué est proportionnelle à la racine carrée de la concentration, tandis qu'elle est directement proportionnelle à la concentration pour des chaînes neutres.

2.3. Polyelectrolytes en solution semi-diluée

Les polyélectrolytes commencent à interagir entre eux lorsque la distance entre chaînes devient de l'ordre de leur taille. La concentration C^* au-delà de laquelle on passe du régime dilué au semi-dilué est de l'ordre de :

$$C^* \approx \frac{N}{R^3} \quad (67)$$

où R est le rayon de la chaîne dans la théorie de Flory exposée précédemment. Pour les polyélectrolytes, C^* est généralement très faible (de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-3} mol/L).

En régime semi-dilué, donc pour $C > C^*$, le paramètre important est alors la longueur de corrélation ξ , la taille moyenne de la maille de la solution.

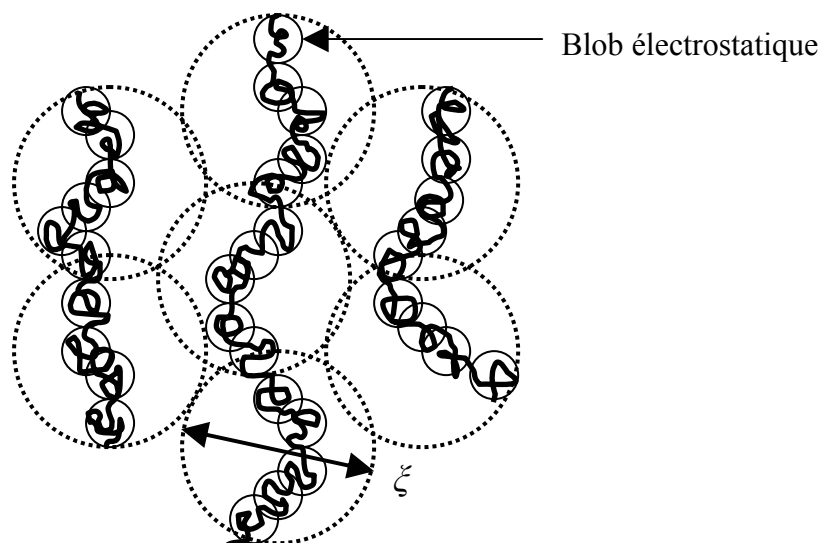


Figure 15: Représentation schématique d'une solution polyélectrolyte semi-diluée

La charge moyenne du volume de corrélation ξ^3 est nulle (du fait des contre-ions). A l'intérieur de ce volume, la chaîne polyélectrolyte possède une conformation de chaîne diluée. La taille de maille ξ peut alors être estimée par un argument de type loi d'échelle en estimant qu'elle est équivalente à la taille de la chaîne isolée à la concentration C^* .

On obtient alors :

$$\xi \approx b^{-1} C^{-1/2} \xi_e^{1/2} \quad (68)$$

où C est la concentration du polymère.

Le nombre de monomères dans le volume de corrélation, G_ξ , vaut :

$$G_\xi = b^{-3} C^{-1/2} \xi_e^{3/2} \quad (69)$$

La taille totale de la chaîne polyélectrolyte est alors une marche aléatoire de blobs de corrélation, soit :

$$R_e = \xi \left(\frac{N}{G_\xi} \right)^{1/2} \quad \text{pour une chaîne en milieu semi-dilué} \quad (70)$$

Le régime semi-dilué est valable dans un domaine de concentration très large compris entre C^* et C^{**} , concentration à laquelle les blobs électrostatiques commencent à se recouvrir.

On a :

$$C^{**} = \frac{\left(\frac{l_b}{b} m^2 \right)^{1/3}}{b^3} \equiv 1 / b^3 \quad (71)$$

C^{**} est de l'ordre de 1-10 mol/L.

Le régime semi-dilué s'étend donc sur une très large gamme de concentrations (3 à 5 décades) comparativement aux polymères neutres. Au-delà de C^{**} , on peut considérer que toutes les

interactions électrostatiques sont écrantées et que la chaîne polyelectrolyte se comporte comme une chaîne neutre.

On notera l'existence d'une concentration d'enchevêtrements C_{ent} définie telle que :

$$C_{ent} \approx n^4 C^*$$

A la transition non enchevêtré-enchevêtré, chaque chaîne recouvre n autres chaînes. n a été estimé expérimentalement entre 5 et 10, on peut donc estimer c_{ent} de l'ordre de 0.1 à 1 mol/L. Dans le cadre de cette thèse, les régimes de concentration étudiés sont tels que les effets des enchevêtrements pourront être le plus souvent négligés.

2.4. Bibliographie sélective

Manning G.S., *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 954

Oosawa F., *Polyelectrolytes*, (Dekker, New York, **1971**)

Barrat J.L., Joanny J.F., *Advances in chemical physics*, **1996**, 94, 1

Tripathy S.K., Kumar J., Nalwa H.S., *Handbook of Polyelectrolytes and their applications*, (ASP, California, **2002**) (voir aussi partie 3)

Dobrynin A.V., Rubinstein M., *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 1049

3. Gels et hydrogels

Un gel macromoléculaire est une matrice polymère gonflé par une grande quantité de solvant (dans le cas d'un hydrogel, ce solvant est de l'eau). Les chaînes polymères sont connectées entre elles, formant ce qu'on appelle un réseau.

Cette connexion entre chaînes polymères peut être de deux sortes, permanente (liaisons covalentes) ou réversible (liaisons hydrogènes, interactions de type Van der Waals, enchevêtrements...) ce qui permet de différencier deux grands types de gels : les gels physiques et les gels chimiques.

Après quelques rappels sur les concepts de percolation régissant la gélification d'un système, nous détaillerons les principales caractéristiques de ces deux types de gels ainsi que quelques voies de synthèse. Nous aborderons également les propriétés de gonflement des hydrogels, ainsi que leurs propriétés mécaniques.

3.1. Gélification

Dans cette partie, nous nous intéressons particulièrement à la transition liquide-solide d'un système macromoléculaire quelconque.

Cela concerne par exemple la réticulation chimique de chaînes préexistantes, la polymérisation de monomères de fonctionnalité moyenne supérieure à 2, mais également la formation d'un réseau physique sous l'action d'un stimulus environnemental (gélification de la gélatine au refroidissement). Néanmoins, dans ce dernier cas, il faut que la durée de vie des nœuds physiques soit suffisamment grande par rapport à la durée de l'analyse, pour que les lois de la percolation puissent être appliquées.

3.1.1. Percolation

La gélification peut être considérée comme une transition connective et décrite par un modèle percolant au niveau des liaisons : au départ, les monomères sont répartis uniformément. La réaction chimique entre monomères est modélisée par une connexion au hasard, par des liaisons, de monomères voisins.

La fraction de liaisons formées à chaque instant de la réaction (ou avancement de la réaction) sera désignée par p , p variant de 0 à 1 : lorsque toutes les liaisons sont formées et que tous les monomères sont reliés en un réseau macroscopique, la réaction est totale ($p = 1$).

Au point de gel, p_c , le système passe de l'état de solution de chaînes macromoléculaires ramifiées très polymoléculaires à un état de gel percolant à travers tout le volume. La structure du gel à ce point p_c est très différente de celle du réseau final.

A chaque instant p , on peut définir le nombre de molécules n possédant N monomères, fonction de N et p .

La fraction sol est définie comme la fraction de monomères n'ayant pas encore réagi ou de taille finie (sol) :

$$P_{sol}(p) = \sum_{N=1}^{\infty} Nn(p, N) \quad (72)$$

La fraction gel est définie comme la fraction de monomères appartenant au gel. Tous les monomères étant présent dans l'une ou l'autre fraction, on a la relation :

$$P_{sol}(p) + P_{gel}(p) = 1 \quad (73)$$

Avant le point de gel p_c , la fraction gel est nulle et la fraction sol vaut 1. Après le point de gel, la fraction sol diminue et la fraction gel augmente.

$$\begin{array}{lll} P_{sol}(p) = 1, & P_{gel}(p) = 0 & \text{pour } p \leq p_c \\ P_{sol}(p) < 1, & P_{gel}(p) > 0 & \text{pour } p > p_c \end{array} \quad (74)$$

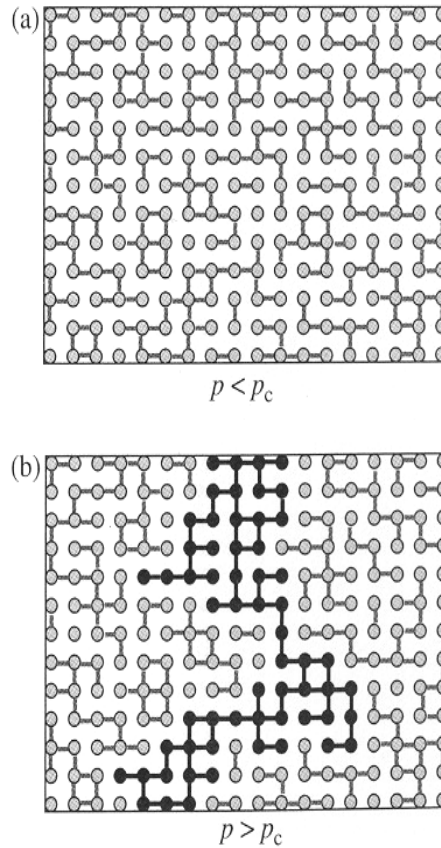


Figure 16: Illustration de la percolation. La chaîne infinie est en noir (Rubinstein M., Colby R.H., *Polymer Physics*, 2003)

Le paramètre P_{gel} est le paramètre d'ordre de la transition : cette transition de phase est continue.

3.1.2. Propriétés physiques à la transition sol-gel

Reprenons les considérations de la partie 1.6.2., en appliquant les concepts de la percolation.

Lorsque $p = 0$, le gel est un liquide viscoélastique (solution de polymères). On a donc $G'' \gg G'$.

Lorsque $p = 1$, le gel est formé et possède alors un fort caractère élastique, donc $G' \gg G''$.

Plus un réseau est « parfait », plus cette différence sera importante. En effet, dans le cas d'un réseau possédant des défauts (chaînes pendantes notamment), les relaxations de ces structures pendantes augmentent le G'' .

Il est également intéressant d'étudier le comportement rhéologique du gel au passage de la transition sol-gel ($p = p_c$). En effet, la composition du gel change au cours du temps et de la réaction de réticulation.

En première approximation, le point de gel peut être assimilé au croisement $G' = G''$, permettant ainsi d'accéder au temps de gel t_{c1} . Toutefois, les expériences de Winter et Chambon ont montré que ce résultat n'était généralement pas exact et qu'au point de gel, les modules élastique et visqueux suivaient les mêmes lois de puissance en fonction de la fréquence : $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n$.

A partir de ces considérations, le point de gel peut alors être déterminé par la méthode dite de $\tan \delta$. En suivant l'évolution de $\tan \delta$ à diverses fréquences, en fonction du temps (et donc de la réaction chimique), le temps de gel t_{c2} est défini par l'intersection de toutes les courbes, c'est-à-dire le point où $\tan \delta$ est indépendant de la fréquence (voir figure 17 ci-dessous).

Mais la détermination expérimentale précise de ce temps de gel reste délicate et les différences entre ces différents temps caractéristiques sont généralement peu importantes.

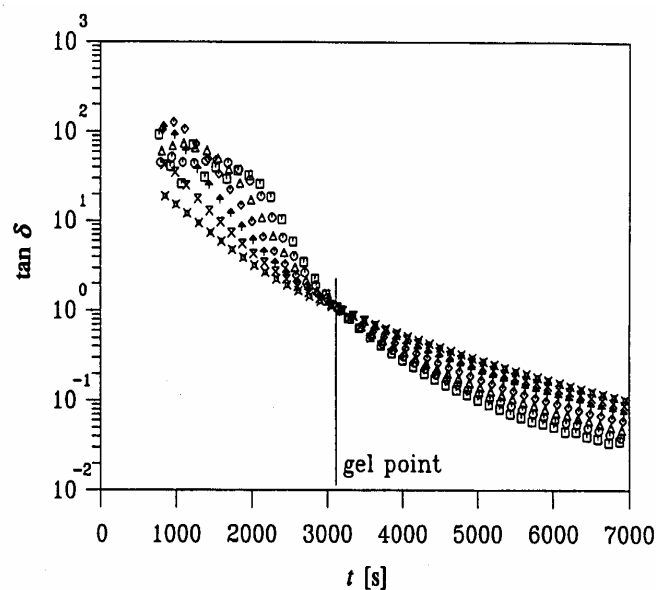


Figure 17: Détermination du point de gel par la méthode du $\tan \delta$: la gélification du polybutadiène ($M_w = 18000$ g/mol) est observée à différentes fréquences de mesure, le croisement des courbes obtenues définissant le point de gel (indépendant de ω) (Winter H.H., Mours M., *Advances in Polymer Science*, 134, 1997)

La théorie de la percolation permet également d'estimer la variation du module à l'équilibre G_{eq} au voisinage de la transition sol-gel en fonction du paramètre réduit $(p - p_c)$ pour $p > p_c$

$$G_{eq} \propto (p - p_c)^z$$

Plusieurs modèles ont été utilisés pour déterminer l'exposant z . L'approximation champ moyen conduit à $z = 3$, tandis que des modèles basés sur les interactions hydrodynamiques (cas limites de Rouse et Zimm) conduisent à $z = 2.7$. Un modèle d'analogie avec un réseau électrique conduit à $z = 1.94$. Enfin, en régime concentré où les enchevêtrements prédominent, Rubinstein et Colby prévoient $z = 14/3$.

3.2. Gels physiques

La nature fournit un grand nombre d'exemples de gels physiques, le plus connu étant celui de solution aqueuses de gélatine.

Les connexions appelées nœuds de réticulation sont dans le cas des gels physiques non permanentes. Ce caractère transitoire vient du fait que leur énergie est finie et du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. Le nombre et la « force » des nœuds de réticulation dépend donc directement des états thermodynamiques et mécanique du gel, et induit donc une réversibilité de la gélification, les associations se cassant et se reformant continuellement.

Les nœuds de réticulation peuvent être de différentes natures :

- | | | |
|--|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - Interactions coulombiennes - Dipôle/dipôle - Van der Waals - Liaisons H | } | Interactions de type « association » |
| <ul style="list-style-type: none"> - Interactions de type colloïdales - Zones cristallines ou vitreuses - Enchevêtrements | | Interactions de type « transition de phase » |

L'organisation microscopique du matériau est donc souvent très complexe, et ce caractère transitoire de la réticulation influence considérablement l'ensemble de ses propriétés en créant une nouvelle échelle de temps, reliée au « temps de vie » des associations.

Par rapport au temps caractéristique du réseau, le système se comportera donc comme un solide aux temps courts, et, inversement, comme un liquide aux temps longs.

Dans le cadre des gels physiques, nous détaillerons ici uniquement le cas particulier des polymères hydrosolubles associatifs. Ces derniers sont des polymères amphiphiles constitués

d'une composante hydrophile très majoritaire et d'une faible quantité de groupements hydrophobes. Le phénomène d'auto-assemblage est donc le plus souvent généré à partir de groupements alkyle ou perfluoroalkyle. Lorsque ceux-ci interagissent de façon interchaîne, ils augmentent considérablement les propriétés viscoélastiques de la solution en lui conférant son caractère épaississant.

On parle d'interactions hydrophobes pour expliquer la tendance de molécules non polaires à s'associer en milieu aqueux. Les molécules cherchent à réduire leur surface de contact avec l'eau en s'associant, ce qui minimise l'énergie libre du mélange. Qualitativement, les interactions hydrophobes sont plus fortes que des interactions de type Van der Waals par exemple mais restent encore méconnues d'un point de vue théorique.

De tels polymères ont été décrits dès le début des années 50, et leurs nombreuses applications (épaississants, stabilisants ou gélifiants dans les domaines de l'agroalimentaire, des cosmétiques, de la peinture, des industries pharmaceutique et pétrolières...) ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études les concernant.

En fonction de leur structure primaire, deux grandes familles de polymères associatifs se dégagent : les copolymères téléchéliques (à blocs) et les copolymères greffés. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux polymères greffés car ce sont ceux que nous avons utilisés dans le cadre de cette thèse.

3.2.1. Copolymères téléchéliques

Prenons l'exemple d'un copolymère composé de blocs A et B. L'association de copolymères à bloc dans un solvant qui est un mauvais solvant du bloc B et un bon solvant du bloc A peut conduire à la formation de micelles. Les micelles sont formées d'un cœur constitué du bloc insoluble B entouré d'une couronne solvatée de bloc A.

Dans le cas d'un tribloc BAB, il peut se former un réseau physique à concentration suffisamment élevée, car deux agrégats peuvent alors être reliés entre eux par des ponts si les deux blocs B d'une chaîne se localisent dans deux micelles différentes (voir figure 18).

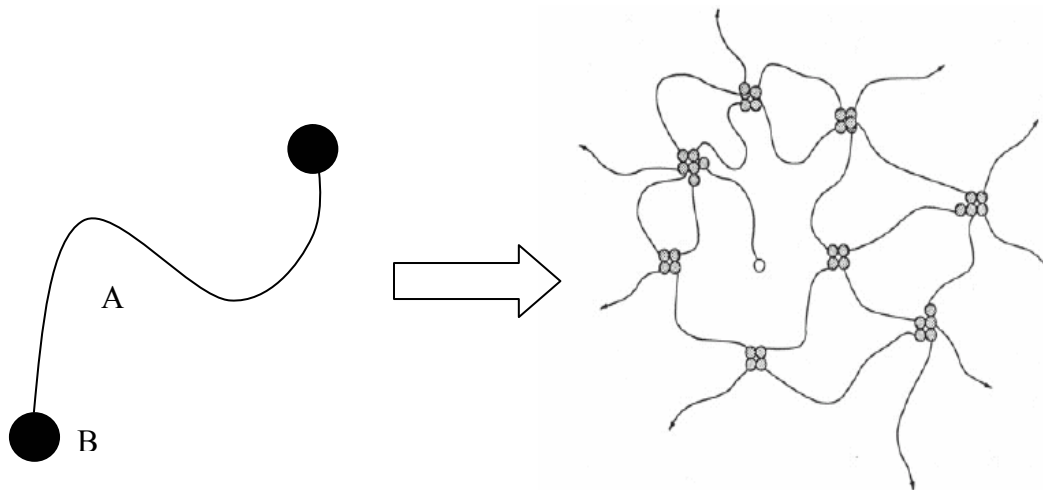


Figure 18: Formation d'un réseau physique dans une solution de copolymère tribloc BAB

Dans cette catégorie, les polymères téléchéliques de type HEUR (hydrophobic ethoxylated urethane) ont été les plus étudiés. La chaîne principale A est constituée de poly(oxyde d'éthylène) (PEO), et les blocs B sont généralement des chaînes alkyles C_n (n étant le nombre de carbones de la chaîne alkyle).

Les travaux de Annable et al., à partir de 1993 (voir la bibliographie [3.6.1.](#), ainsi que pour les autres références de cette partie) ont clairement identifié un comportement rhéologique dépendant de la fréquence d'observation (voir figure 19) comparativement à la durée de vie moyenne des associations. Ces systèmes se comportent comme des fluides de Maxwell (voir [1.6.](#)), le temps de relaxation τ_r étant directement relié à la durée de vie du groupe alkyle dans le domaine hydrophobe.

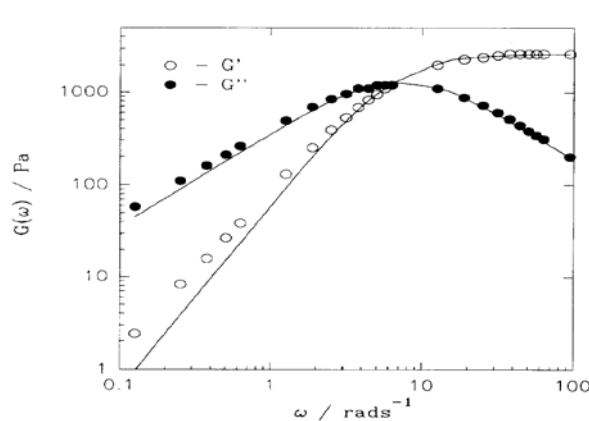


Figure 19: Variation typique des modules élastique et visqueux d'une solution à 7% w/w de copolymère tribloc (C_{16} -PEO(35000 g/mol)- C_{16}) en fonction de la fréquence d'observation (Annable T., Buscall R., Ettelaie R., Whittlestone D., *J. Rheo.*, **1993**, 37 (4), 695)

La viscosité des solutions ($\eta = G\tau_r$) peut ainsi être contrôlée à partir de la masse molaire et de la concentration en polymère ($G \sim C/M$) et de l'hydrophobie des extrémités ($\tau_r \sim \exp(E/kT)$), avec E l'énergie d'interaction des chaînons hydrophobes. Plusieurs approches théoriques ont été développées concernant les mécanismes de formation des micelles dans ces systèmes. Nous mentionnerons celle de Semenov, Joanny et Khokhlov (1995), prévoyant l'association des polymères téléchéliques en micelles dites « flower-like » (voir figure 20) ainsi que leurs propriétés viscoélastiques.

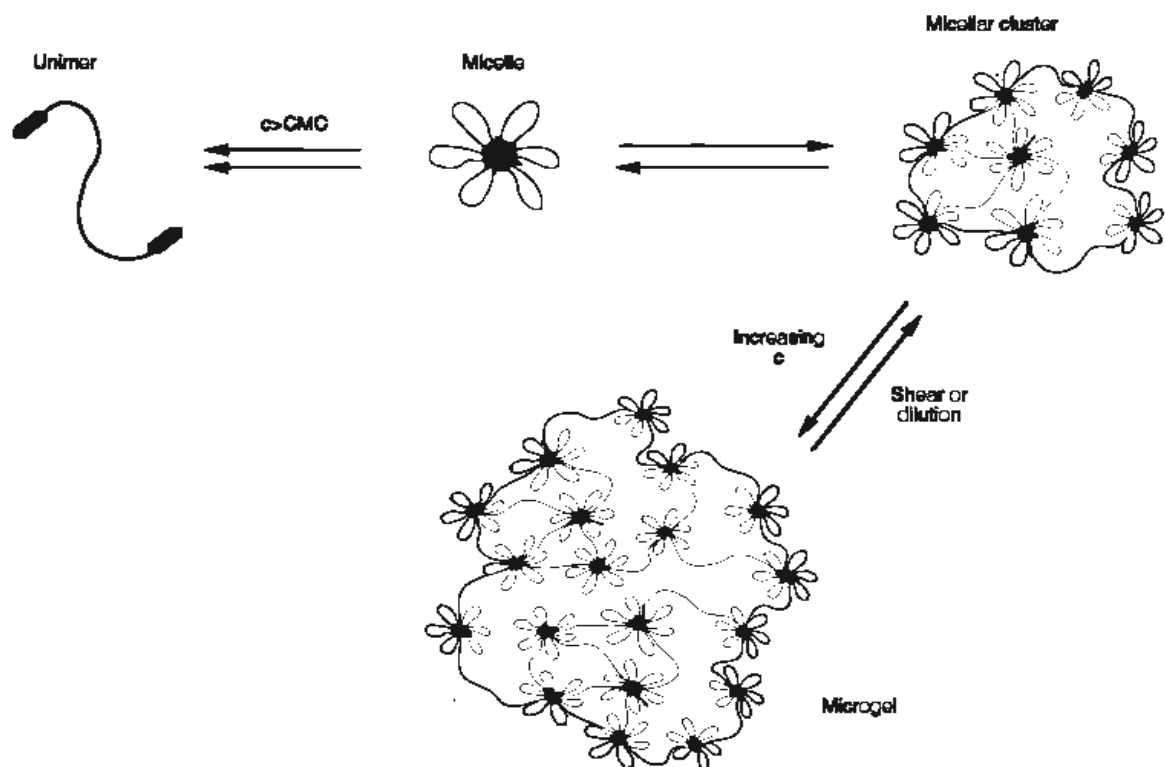


Figure 20: Structure du gel physique à base de copolymères téléchéliques (Tam K.C., Jenkins R.D., Winnik M.A., Bassett D.R., *Macromolecules*, **1998**, 31, 4149)

3.2.2. Copolymères greffés

Ces copolymères sont obtenus en introduisant par greffage ou par copolymérisation des chaînes latérales hydrophobes sur un squelette hydrophile. Selon la méthode de synthèse, il est possible d'envisager un squelette neutre ou chargé.

Ainsi, dans le cas des chaînes neutres, on mentionnera les travaux de Candau et coll. (1999) développés à partir de la copolymérisation en émulsion de l'acrylamide et de comonomères hydrophobes. Un exemple est présenté figure 21.

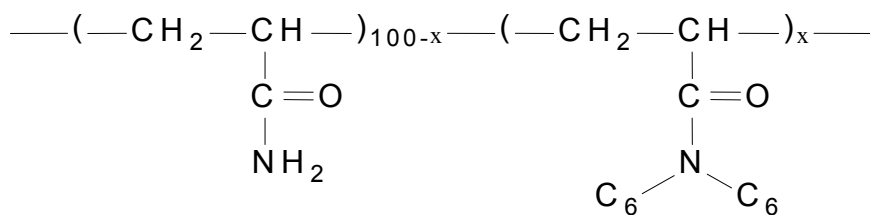


Figure 21: Structure chimique de copolymères greffés HMPAM : poly(acrylamide-*co*-*N,N*-dihexylacrylamide).

Dans le cadre de ce procédé de synthèse, la longueur et le taux de blocs hydrophobes peuvent être contrôlés et la viscosité des solutions de HMPAM est alors fortement dépendante de ces deux paramètres. La figure 22 illustre cette dépendance en fonction de la taille D des blocs hydrophobes (D variant de 1 à 7), pour un taux d'hydrophobe donné (1% en mole).

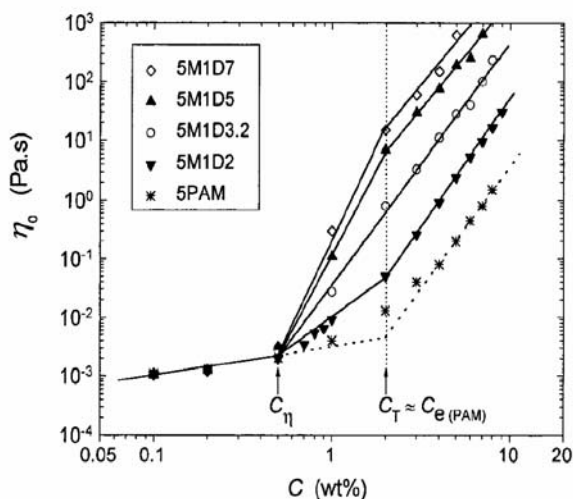


Figure 22: Evolution de la viscosité en fonction de la concentration pour différentes longueurs de blocs hydrophobes (taux d'hydrophobe = 1% en mole) (Regalado E.J., Selb J., Candau F., *Macromolecules*, **1999**, 32, 8580)

Les propriétés d'association et le comportement dynamique de ces copolymères en solution ont été modélisés théoriquement par Leibler et al. (1991) ainsi que Rubinstein et Semenov (2001). En régime enchevêtré notamment, les mouvements des chaînes sont ainsi décrits par un processus de reptation ralentie par la présence des groupements latéraux hydrophobes (reptation collante).

Dans le cadre des copolymères greffés à squelette polyélectrolyte, on citera tout d'abord les HASE (Hydrophobically modified Alkali Soluble) ou Polyphobes (Union Carbide Corp.) qui sont des copolymères statistiques d'acide méthacrylique (MAA) et d'acrylate d'éthyle (EA) incorporant une petite quantité de groupements hydrophobes (alkylaryle ou alkyle) (voir figure 23).

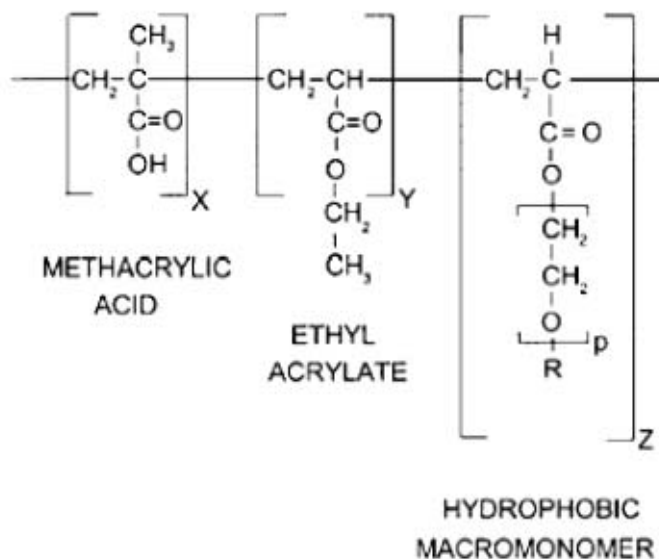


Figure 23: Structure chimique des copolymères HASE (Tam K.C., Farmer M.L., Jenkins R. D., Bassett D.R., *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 36, 2275)

Ces copolymères ont la particularité d'être disponibles sous forme d'émulsion concentrée à pH acide (le copolymère étant insoluble dans l'eau à ce pH) et facilement mis en œuvre par dilution et ajustement du pH pour ioniser les fonctions carboxyliques (solubilisation et formation de gels physiques).

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux travaux développés par Iliopoulos et coll., au sein du laboratoire dès 1992. Ces copolymères, que nous détaillerons de manière plus approfondie dans le chapitre 2, sont des dérivés hydrophobes du poly(acrylate de sodium) obtenus par réaction de couplage entre les fonctions acide carboxylique du squelette et l'amine terminale d'une chaîne alkyle. Cette réaction, qui nécessite l'utilisation d'un agent de couplage de type carbodiimide, peut s'effectuer soit en milieu organique, en conduisant à un greffage aléatoire des groupements hydrophobes sur le squelette, soit dans l'eau, où l'on s'attend alors à une distribution par blocs.

Les effets de la longueur de la chaîne alkyle et du taux de greffage sur les propriétés d'auto-assemblage ont fait l'objet d'un grand nombre d'études (voir Iliopoulos et coll.). Un exemple est donné sur la figure 24 où sont comparées les viscosités spécifiques des solutions de PAA précurseurs ($M = 150$ ou 500 kg/mol), à celles des copolymères modifiés par 3% en mole de greffons octyle, dodécyle ou tétradécyle.

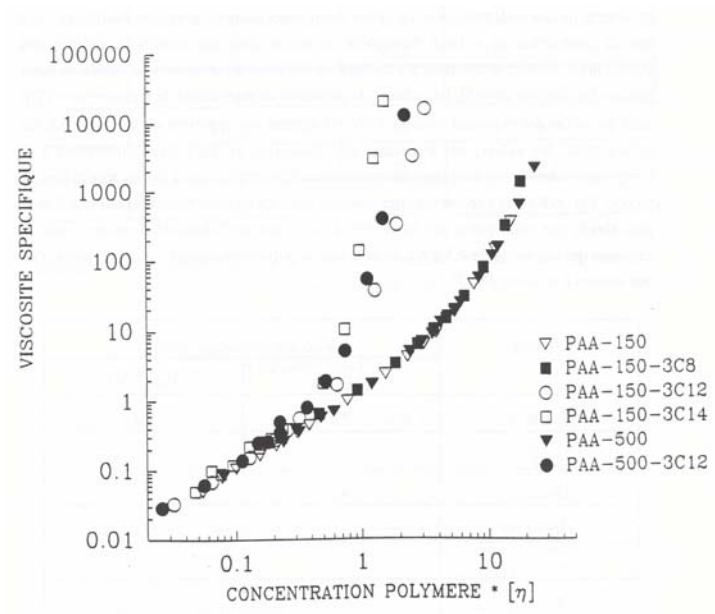


Figure 24: Evolution de la viscosité en fonction de la concentration de la solution pour différentes tailles de greffons (Magny B., Thèse, 1992)

Sur ce graphe, où les propriétés ont été normalisées par la viscosité intrinsèque des copolymères, on remarquera tout d'abord l'existence d'une concentration seuil en dessous de laquelle les associations hydrophobes, majoritairement « intra », ne provoquent pas de modification de viscosité (une diminution est même attendue dans ce cas). De même, alors que l'hydrophobie des chaînons C_8 n'est pas suffisante pour modifier la rhéologie des solutions, les greffons C_{12} et C_{14} sont responsables d'une très forte augmentation de viscosité qui est la signature macroscopique de la formation d'un réseau transitoire.

3.3. Gels chimiques

Par opposition aux gels précédents, les gels chimiques sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les nœuds de réticulation du réseau ont un

caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique...).

Il existe deux méthodes principales de préparation des gels. L'une consiste en une polymérisation multifonctionnelle, l'autre en une polymérisation suivie d'une réticulation des chaînes polymères après leur formation. C'est cette méthode que nous utiliserons dans le cadre de cette thèse.

Du fait de l'existence de ces liaisons covalentes entre chaînes, les matériaux formés sont donc insolubles quel que soit le solvant, mais, selon leur compatibilité avec ce solvant, ils peuvent l'absorber en plus ou moins grande quantité.

3.3.1. Prévisions thermodynamiques des propriétés de gonflement pour un gel neutre.

L'approche théorique de cette étude est réalisée en considérant un réseau idéal, bien que, comme nous le verrons par la suite, un gel soit généralement un matériau très inhomogène. Cette approximation permet toutefois d'aborder de manière qualitative les relations structures-propriétés pour un grand nombre de gels chimiques.

Nous considérerons donc un réseau idéal dont la structure covalente est totalement définie par la fonctionnalité f de ses nœuds et la masse M_c entre nœuds, avec $M_c/M_n \rightarrow 0$.

M_n est la masse molaire moyenne en nombre de la chaîne polymère avant réticulation, ce qui signifie que la fraction de bouts de chaînes pendantes, c'est-à-dire non élastiquement actives, devient négligeable dans le réseau idéal.

Dans le cas d'un réseau neutre (indice 2) immergé dans un liquide (indice 1), la variation de densité d'enthalpie libre du système binaire (Δg) résulte de la contribution d'un terme entropique de mélange (Δg_m) et d'un terme d'entropie conformationnelle (Δg_{el}) lié à la déformation élastique du réseau :

$$\frac{\Delta G}{V} = \Delta g = \Delta g_m + \Delta g_{el} \quad (75)$$

où ΔG est la variation d'enthalpie libre associée au volume V du système considéré.

Dans le cadre de la théorie de Flory sur les mélanges binaires, la variation de densité d'enthalpie libre de mélange dans le cas d'un gel est donnée par :

$$\Delta g_m = \frac{k_B T}{a^3} (\phi_1 \ln \phi_1 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2) \quad (76)$$

avec ϕ_1 et ϕ_2 , les fractions volumiques, respectivement du solvant et du gel ($\phi_1 + \phi_2 = 1$), k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, χ_{12} le paramètre d'interaction polymère-solvant, a^3 le volume moléculaire du solvant.

Le premier terme est la contribution entropique du solvant.

Pour l'entropie conformationnelle des chaînes, nous utiliserons ici le modèle du réseau affine issu de la théorie de l'élasticité caoutchoutique (voir partie 1) tout en signalant que le choix du modèle est sans conséquence dans le cadre d'une discussion qualitative du phénomène de gonflement. On a donc :

$$\Delta g_{el} = \frac{k_B T \nu_e}{2V} [\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3 - \frac{4}{f} \ln(\alpha_x \alpha_y \alpha_z)] \quad (76)$$

où $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ sont les coefficients de déformation du réseau mesurés selon les 3 axes principaux (coordonnées cartésiennes) et f , la fonctionnalité moyenne des points de jonction. ν_e est la densité de chaînes élastiquement actives.

Le dernier terme de l'équation 76 reflète ici la variation d'entropie des points de jonction lors de la variation de volume provoquée par le gonflement du gel.

Pour un réseau idéal en solvant, la densité de chaînes élastiquement actives peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{\nu_e}{V} = \frac{\phi_2 \rho_2 N_A}{M_c} = \frac{\phi_2}{N_c a^3} \quad (77)$$

avec ρ_2 la masse volumique du polymère sec, N_A le nombre d'Avogadro et N_c le nombre moyen de segments équivalents entre 2 points de réticulation (le produit $N_c a^3$ représentant le volume moléculaire de la chaîne entre 2 points de jonction).

Dans le cas d'un gel soumis à un gonflement isotrope, on définit un coefficient de déformation linéaire (α_L) tel que $\alpha_L = \alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$.

En pratique, le coefficient de déformation linéaire est défini par : $\alpha_L^3 = \phi_0 / \phi_2$

où ϕ_0 est la fraction volumique du réseau dans son état de référence ; c'est-à-dire dans des conditions où les chaînes élastiques sont le plus proche de leur conformation de pelote gaussienne (conditions non perturbées). En pratique, ϕ_0 est assimilé à la fraction volumique du gel lors de sa préparation.

Δg_{el} peut finalement s'écrire :

$$\Delta g_{el} = \frac{3k_B T}{a^3} \frac{\phi_2}{N_C} \left[\frac{(\phi_0 / \phi_2)^{2/3} - 1}{2} - \frac{2}{f} \text{Ln} \left(\frac{\phi_0}{\phi_2} \right)^{1/3} \right] \quad (78)$$

En bon solvant ($\chi_{12} < 0,5$), les contacts entre les segments de polymère et les molécules de solvant sont favorables et le gel tend à gonfler. L'extension des chaînes est néanmoins limitée par les points de jonction qui induisent une force de rappel élastique. Ces deux forces antagonistes conduisent à un équilibre de gonflement du réseau correspondant à l'égalité des pressions osmotiques à l'intérieur (Π_{gel}) et à l'extérieur du gel (Π_{ext}). Dans le cas d'un gel immergé dans un solvant pur, cette condition s'écrit:

$$\Pi_{gel} = -\frac{k_B T}{a^3} \left[\text{Ln}(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 + \left(1 - \frac{2}{f} \left(\frac{\phi_2}{\phi_0} \right)^{2/3} \right) \left(\frac{\phi_0^{2/3}}{N_C} \right) \phi_2^{1/3} \right] = \Pi_{ext} = 0 \quad (79)$$

$$\text{avec } \Pi_{gel} = \Pi_m + \Pi_{el} = \phi_2^2 \frac{\partial((\Delta g_m + \Delta g_{el}) / \phi_2)}{\partial \phi_2} \quad (80)$$

où Π_m et Π_{el} correspondent respectivement aux contributions osmotiques des termes de mélange et d'élasticité.

Ces relations thermodynamiques permettent de prévoir le gonflement à l'équilibre des gels en milieu solvant ou non-solvant en fonction de leurs paramètres structuraux.

3.3.2. Cas d'un gel ionique.

La description de la variation de densité d'enthalpie libre d'un réseau polyélectrolyte nécessite de prendre en compte un terme supplémentaire (Δg_{ion}) reflétant les interactions de nature coulombienne :

$$\Delta g = \Delta g_m + \Delta g_{el} + \Delta g_{ion} \quad (81)$$

Partant du cas général, il est possible de simplifier la situation en ne considérant que les gels faiblement chargés, afin de négliger les interactions électrostatiques entre les ions du réseau et notamment celles liées aux répulsions entre charges fixes. Dans ce cas, il suffit de prendre en compte l'entropie translationnelle des contre-ions des chaînes polyélectrolytes qui restent confinés au sein du gel:

$$\Delta g_{ion} = \frac{k_B T}{a^3} [m\phi_2 \text{Ln}(m\phi_2)] \quad (82)$$

où m est le degré d'ionisation du réseau (voir 2.1.).

La pression osmotique exercée par les ions mobiles au sein du réseau s'écrit alors:

$$\Pi_{ion} = \frac{k_B T}{a^3} \frac{m\phi_2}{N} = RTmC_M \quad (83)$$

avec mC_M , la concentration totale des contre-ions dans le gel (en mole par unité de volume) et R la constante des gaz parfaits. Les relations (84) et (89) permettent alors de décrire le gonflement d'un gel polyélectrolyte à l'équilibre dans un solvant pur :

$$\Pi_{gel} = \Pi_m + \Pi_{el} + \Pi_{ion} = \Pi_{ext} = 0 \quad (84)$$

soit :

$$\Pi_{gel} = -\frac{k_B T}{a^3} \left[\text{Ln}(1 - \phi_2) + \phi_2 \left(1 - \frac{2}{fN} - m \right) + \chi_{12} \phi_2^2 + \left(\frac{\phi_0^{2/3}}{N} \right) \phi_2^{1/3} \right] = 0 \quad (85)$$

Comme on peut le noter sur la figure 25, l'introduction de motifs ioniques provoque une variation de comportement très importante comparativement au gel neutre de référence ($m=0$). On constate tout d'abord que le terme d'origine ionique de l'équation (85) : $m\phi_2$ est responsable de l'augmentation considérable du gonflement du gel en régime de bon solvant. C'est donc très clairement l'entropie translationnelle des contre-ions qui domine le système en bon solvant et qui est à l'origine des propriétés de superabsorbance notamment. En mauvais

solvant maintenant ($\chi_{12} > 0,5$), les gels ioniques se caractérisent par une importante « résistance entropique » au dégonflement. Le confinement des contre-ions est très défavorable et cela se traduit par le maintien d'un gonflement élevé jusqu'à des valeurs très importantes de χ_{12} . Néanmoins, la balance des forces en présence ne peut être maintenue indéfiniment et, à partir d'une valeur critique du paramètre χ_{12} , le gel dégonfle de manière discontinue pour rejoindre un état dégonflé proche de celui du gel neutre de référence.

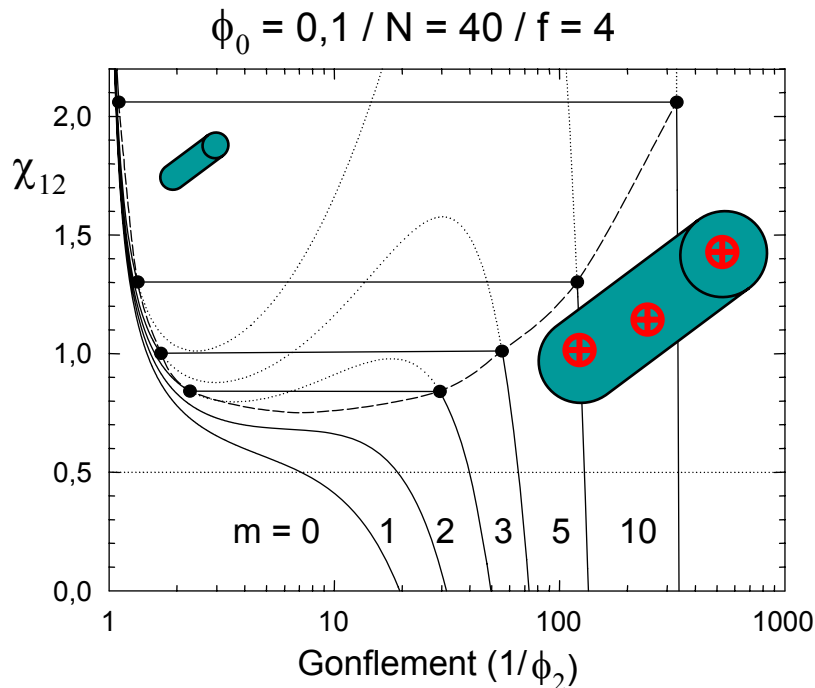


Figure 25: Evolution du gonflement pour un gel polyelectrolyte à divers taux de charges m

Dans le cas d'un gel polyelectrolyte en milieu ionique, le gonflement sera moins spectaculaire du à la pression osmotique d'origine ionique exercée par le milieu extérieur et tendra vers celui d'un gel neutre à force ionique infinie.

3.4. Module élastique d'un gel

Rappelons l'énergie libre nécessaire pour étirer une chaîne dans la théorie de Flory (partie 1.2.). Cette énergie est quadratique :

$$F_{ent} \approx k_B T \frac{R^2}{Nb^2} \quad (13)$$

Dans l'état de préparation 0 du gel, la distance moyenne carrée bout à bout est R_0^2 .

Lorsqu'un réseau est immergé sans contraintes dans un bon solvant, il est soumis à un gonflement uniforme dans toutes les directions de l'espace. Dans ce cas, la déformation est linéaire et vaut simplement :

$$\lambda = \left(\frac{V_2}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{\phi_0}{\phi_2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (86)$$

où V_0 et V_2 sont les volumes de l'échantillon à l'état de préparation et à l'état de mesure, ϕ_0 et ϕ_2 sont les fractions volumiques en polymère correspondant à ces mêmes états.

L'hypothèse ici est de prendre en compte des déformations de type affine sur des échelles de la taille d'une chaîne entre deux points de réticulation.

Dans le cadre d'un gel, la longueur d'une chaîne entre deux nœuds dans l'état final sera donc :

$$R^2 = (\lambda R_0)^2 \quad (87)$$

Panyukov a donc proposé une forme plus générale de l'énergie élastique d'une chaîne élastiquement active au sein d'un gel gonflé ou déformé :

$$F_{ent} \approx k_B T \frac{(\lambda R_0)^2}{R_{ref}^2} \quad (88)$$

où R_{ref} est la fluctuation moyenne des distances bout à bouts des chaînes élastiques. Dans la plupart des cas, R_{ref} est égal à la distance moyenne bout à bout d'une chaîne libre de la même taille en solution dans les mêmes conditions.

Le module d'un gel est alors proportionnel à la densité de chaînes dans l'échantillon

$\nu = \frac{\phi}{Nb^3}$ et à l'énergie libre par chaîne:

$$G(\phi) \approx \nu k_B T \frac{(\lambda R_0)^2}{R_{ref}^2} \quad (89)$$

3.5. Stratégies d'amélioration des propriétés mécaniques des gels

Comme le montre l'équation précédente (89), le module élastique d'un gel est généralement faible (à ~ 90% d'eau, ν est petit et G est le plus souvent dans la gamme 1-10 kPa). Plus généralement, les propriétés mécaniques limites des gels sont médiocres, et en particulier la résistance à la fracture.

Au cours de ces 5 dernières années, de nouvelles formulations de gels, tant physiques que chimiques, ont été proposées dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques (module, extensibilité) ; les caractéristiques de ces nouveaux gels approchant même dans certains cas celles des caoutchoucs, c'est-à-dire de polymères réticulés sans solvant. Ces gels sont d'un grand intérêt technologique, dans le cadre notamment d'applications biomédicales (cartilages ou tendons artificiels) où les propriétés mécaniques aux petites et grandes déformations ont une importance capitale.

Ces nouveaux gels sont principalement de trois types :

- « double réseau »
- nanocomposites
- topologiques

Les gels à double réseau sont développés sur la base du réseau interpénétré. On appelle réseau interpénétré (IPN) un mélange de deux ou plusieurs polymères, l'un au moins étant réticulé. Les gels à double réseau, synthétisés notamment par l'équipe de Gong depuis 2003 (voir la bibliographie [3.6.2.](#), ainsi que pour les autres références de cette partie), sont constitués d'un premier réseau polyélectrolyte fortement réticulé (chimiquement) de poly(acide-2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique) (PAMPS) dans lequel se développe un deuxième réseau de polyacrylamide (PAM) faiblement réticulé.

Ces gels, bien que composés de 90% d'eau, peuvent atteindre des énergies de fracture de l'ordre de 0.1-1 kJ/m² supérieures à celles d'élastomères non renforcés. Comme on peut l'observer sur la figure 26, leur module est également incroyablement élevé comparativement aux hydrogels classiques (de l'ordre de 100 kPa).

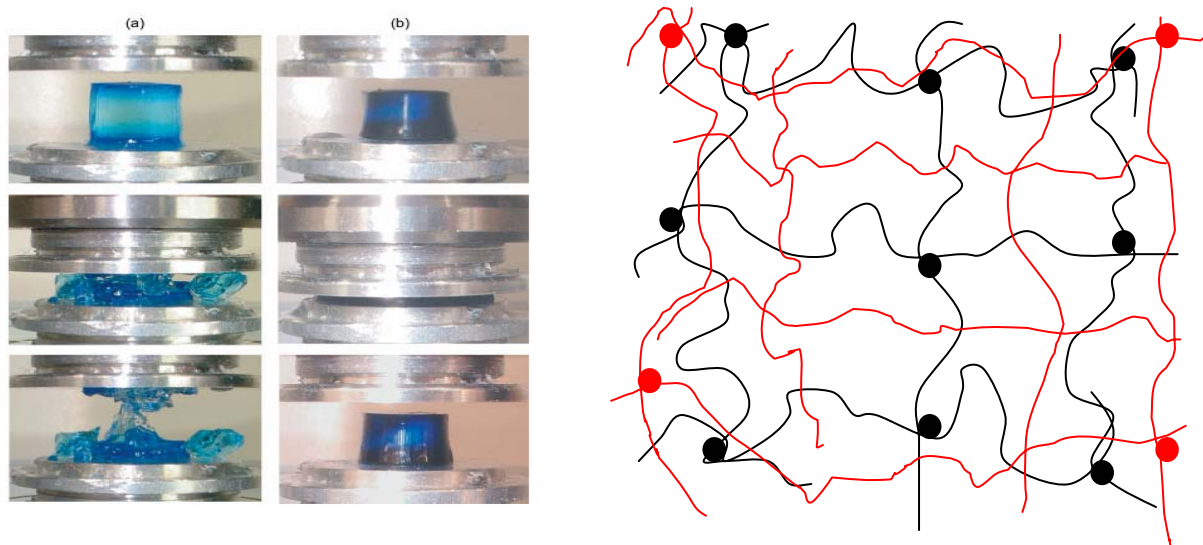


Figure 26: Comparaison des propriétés mécaniques entre un gel « classique » (a) et un double réseau (b) soumis à une forte compression. A droite, structure schématique du double réseau (en rouge, le réseau faiblement réticulé, en noir, le réseau fortement réticulé)

Si les propriétés sont remarquables, les mécanismes sous-jacents ne sont pas encore totalement élucidés. D'après les auteurs, les propriétés pourraient être expliquées en considérant que le réseau faiblement réticulé permet d'isoler les ruptures qui se produisent dans le premier réseau. Si, pris séparément, le premier réseau est dur mais fragile, et le second mou mais ductile, le gel double réseau reflète une forte synergie en devenant dur et ductile.

Les gels nanocomposites s'inspirent d'un concept différent, qui est le renforcement de matrices polymères par des nanoparticules inorganiques. Ces gels sont préparés par polymérisation in situ de dérivés N-alkylacrylamide en présence d'argiles (hectorite), notamment par l'équipe d'Haraguchi (2002). Ce sont donc des gels physiques (absence de réticulant). Le mécanisme d'association est encore imparfaitement compris, mais l'hypothèse retenue actuellement reposerait sur la formation d'interactions secondaires (liaisons hydrogènes) entre les chaînes de polymère et les particules d'argile (voir figure 27).

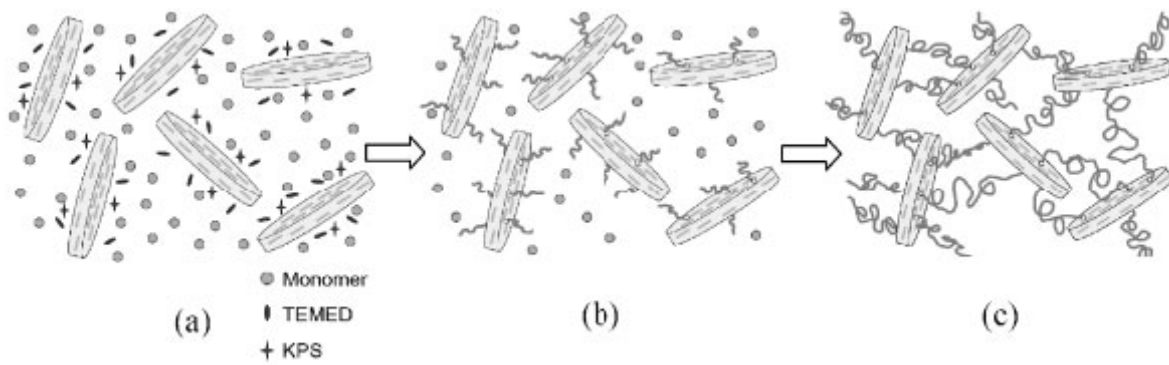


Figure 27: Formation d'hydrogels nanocomposites (Zhu M., Liu Y., Sun B., Zhang W. Liu W., Yu H., Zhang Y., Kuckling D., Adler H-J P., *Macromol. Rapid. Comm.*, 27, 2006)

Ces gels possèdent notamment des propriétés d'extension surprenantes comme le montre la figure 28, apparaissant pour des taux d'argiles assez faibles (5-10%). En effet, leur extensibilité limite est de l'ordre de 1000%, alors qu'elle est de l'ordre de 50% pour un gel classique réticulé. Il est également intéressant de noter que la présence d'argile n'augmente pas considérablement le module élastique, qui est de l'ordre de 10 kPa pour ces gels nanocomposites.

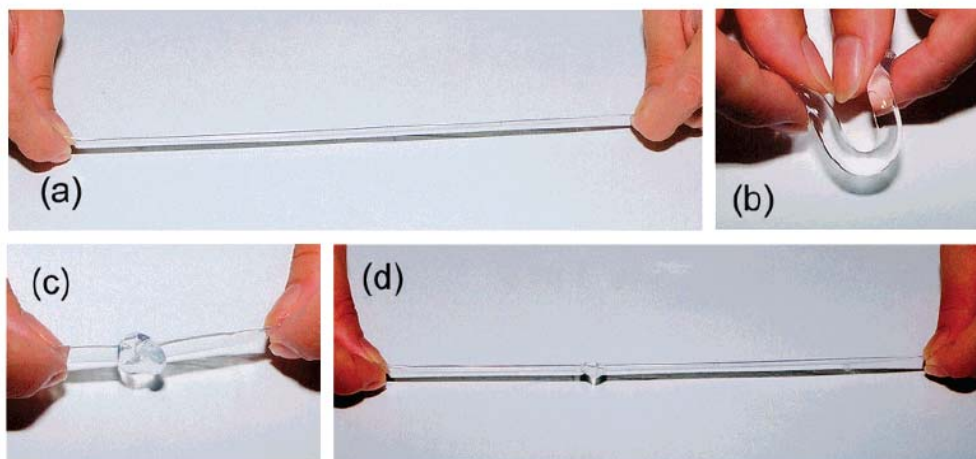


Figure 28: Propriétés d'extensibilité des gels nanocomposites (Haraguchi K., Takehisa T., Fan S., *Macromolecules*, 35, 2002)

Enfin, les gels « topologiques » sont issus d'une troisième voie de réflexion, et nécessite une synthèse beaucoup plus sophistiquée (toutefois, cette dernière classe de gels a donné lieu à peu d'études purement mécaniques).

Le constat de départ est que les gels sont des matériaux très hétérogènes, du fait même de leurs méthodes de synthèse. Les hétérogénéités sont généralement considérées comme une cause majeure des faibles propriétés mécaniques de ces matériaux. Les gels topologiques sont des gels synthétisés de telle sorte que la structure soit homogène et proche d'un réseau idéal. Pour cela, Hawker et coll. (2006) utilisent la « click-chemistry » pour la réticulation, ce qui permet de faire réagir très spécifiquement deux fonctions chimiques. Du poly(oxyde d'éthylène) (PEO) est fonctionnalisé en bouts de chaînes par des groupements acétylène ou diazide. Les chaînes fonctionnalisées réagissent ainsi sélectivement en présence de cuivre (catalyseur) et d'ascorbate de sodium (réducteur) (voir figure 29).

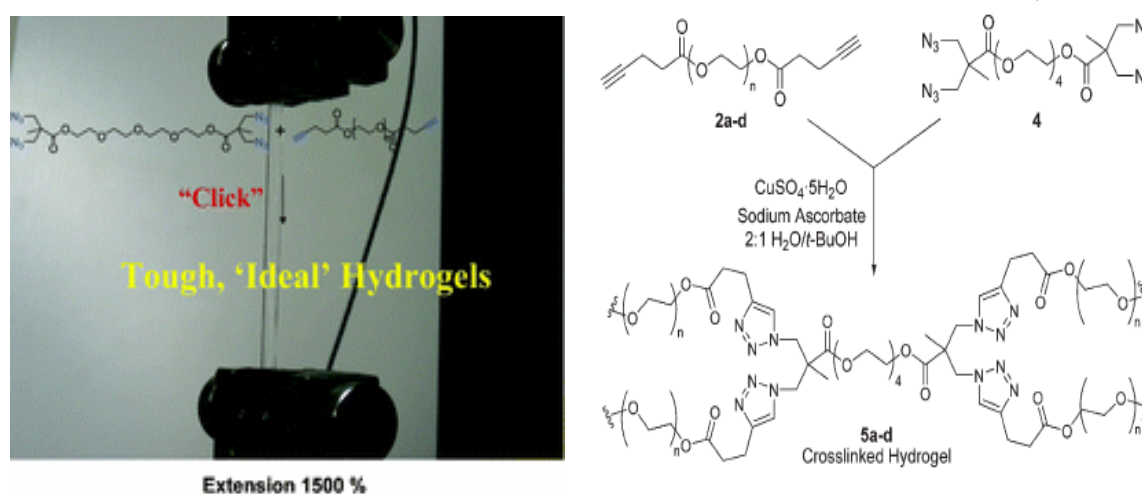


Figure 29: Synthèse d'un hydrogel « idéal » par réaction spécifique des groupements N_3 sur les groupements alcynes (Malkoch M., Vestberg R., Gupta N., Mespouille L., Dubois P., Mason A.F., Hedrick J.L., Liao Q., Frank C.W., Kingsbury K., Hawker C.J., *Chemical Communication*, 26, 2006)

D'autres groupes (Ito et coll., 2001) ont travaillé sur des réticulants de type supramolécules permettant de minimiser les hétérogénéités du système. La supramolécule (cyclodextrine) limite les déplacements de la chaîne polymère à base de PEO (figure 30a). Ainsi, après avoir enfilé des cyclodextrines sur les chaînes de PEO, une fonctionnalisation en bout de chaîne est réalisée par un groupement volumineux (ici le bis-(2,4 dinitrophenyl)-PEG) afin de bloquer les assemblages réalisés (l'ensemble est appelé polyrotaxane). En réticulant ces supramolécules (figure 30b) par le biais des cyclodextrines, on obtient un gel physique, où les mouvements de chaîne minimisent les contraintes et les hétérogénéités (figure c).

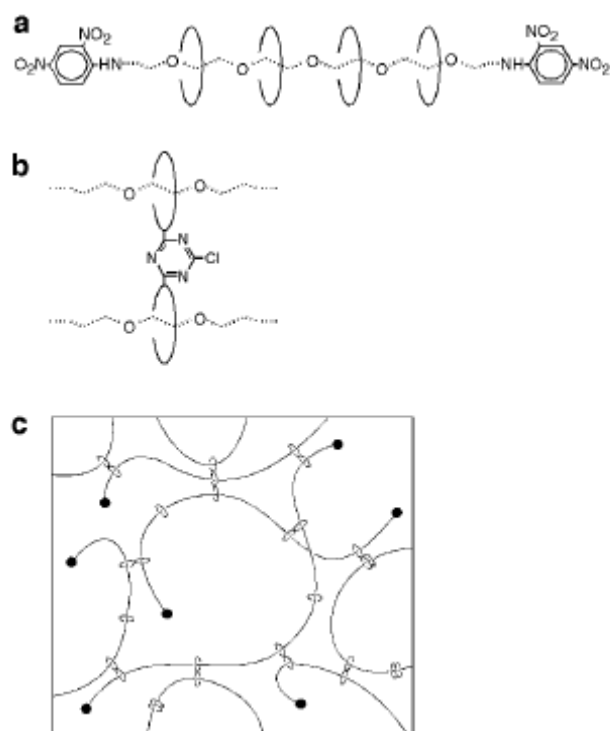


Figure 30: Schéma d'un gel topologique « en forme de 8 » (Okumura Y., Ito K., *Advanced Materials*, 13, 2001)

En conclusion à ce paragraphe, les propriétés remarquables de ces « nouveaux » gels ont conduit à un regain d'intérêt dans la mise au point d'études systématiques pour la compréhension des comportements aux grandes déformations et à la fracture.

3.6. Bibliographie sélective

Medalia A.I., *Rubber Chemistry and Technology*, **1978**, 51 (3), 437

Glass J.E., *Water-soluble polymers* (Washington, ACS, **1986**)

Peppas N.A., *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Vol. 1 et 2. (CRC Press Inc., **1986**)

Glass J.E., *Polymers in aqueous media: performance through association* (Washington, ACS, **1989**)

Durand D., *Les réseaux macromoléculaires et les gels* (GFP, 8, chap. V, 21, **1990**)

Panyukov S.V., *Sov. Phys.-Jep (English translation)*, **1990**, 71, 372

Shalaby S.W., McCormick C.L., Butler G.B., *Water soluble polymers: Synthesis, solution properties and applications* (Washington, ACS, **1991**)

Stauffer D., Aharony A., *Introduction to percolation theory*, 2^{ème} édition (Taylor and Francis, **1992**)

Dubin P., Bock J., Davis R., Schutz D.N., Thies C., *Macromolecular complexes in chemistry and biology* (Berlin, Springer-Verlag, **1994**)
Rubinstein M., Colby R.H., *Macromolecules*, **1994**, 27, 3184
Faraday Discussions, *Gels*, (Londres, Royal Society of chemistry, **1995**)
Winter H.H., Mours M., *Advances in Polymer Science*, **1997**, 134, 165
Glass J.E., *Associative polymers in aqueous solutions* (Washington, ACS, **2000**)
Hourdet D., *Propriétés de gonflement des hydrogels GFP*, **2001**

3.6.1. Polymères hydrosolubles associatifs

Magny B., *Polyélectrolytes associatifs: méthode de synthèse, comportement en milieu dilué et semi-dilué*, **1992**, Thèse, UPMC Paris
Magny B., Lafuma F., Iliopoulos I., *Polymer*, **1992**, 33, 3151
Magny B., Iliopoulos I., Audebert R., Piculell L., Lindman B., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1992**, 89, 118
Leibler L., Rubinstein M., Colby R., *Macromolecules*, **1991**, 24, 4701
Annable T., Buscall R., Ettelaie R., Whittlestone D., *J. Rheo.*, **1993**, 37 (4), 695
Semenov A.N., Joanny J.F., Khokhlov A.R., *Macromolecules*, **1995**, 28, 1066
Annable T., Ettelaie R., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 93, 899
Petit F., Iliopoulos I., Audebert R., Szonyi S., *Langmuir*, **1997**, 13 (16), 4229
Tam K.C., Jenkins R.D., Winnik M.A., Bassett D.R., *Macromolecules*, **1998**, 31, 4149
Tam K.C., Farmer M.L., Jenkins R. D., Bassett D.R., *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 36, 2275
Regalado E. J., Selb J., Candau F., *Macromolecules*, **1999**, 32, 8580
Rubinstein M., Semenov A. N., *Macromolecules*, **2001**, 34, 1058
Semenov A.N., Rubinstein M., *Macromolecules* **2002**, 35, 4821
Caputo M.R., Selb J., Candau F., *Polymer*, **2004**, 45, 321

3.6.2. « Nouveaux » gels

Okumura Y., Ito K., *Advanced Materials*, **2001**, 13, 485
Haraguchi K., Takehisa T., Fan S., *Macromolecules*, **2002**, 35, 10162
Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y., *Advanced Materials*, **2003**, 15 (14), 1155
Tsukeshiba H., Huang M., Na Y.H., Kurokawa T., Kuwabara R., Tanaka Y., Furukawa H., Osada Y., Gong J.P., *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109 (34), 16304

Tanaka Y., Kuwabara R., Na Y.H., Kurokawa T., Gong J.P., Osada Y., *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109 (23), 11559

Zhu M., Liu Y., Sun B., Zhang W. Liu W., Yu H., Zhang Y., Kuckling D., Adler H-J P., *Macromol. Rapid. Comm.*, **2006**, 27, 1023

Malkoch M., Vestberg R., Gupta N., Mespouille L., Dubois P., Mason A.F., Hedrick J.L., Liao Q., Frank C.W., Kingsbury K., Hawker C.J., *Chemical Communication*, **2006**, 26, 2774

Haraguchi K., Li H-J., *Macromolecules*, **2006**, 39, 1898

Webber R.E., Creton C., Gong J.P., Brown H.R., *Macromolecules*, **2007**, 40, 2919

Conclusion du chapitre 1

Nous avons présenté dans ce chapitre les outils théoriques et expérimentaux qui vont nous servir dans le cadre de ce travail qui s'inscrit à l'interface de la physique et de la chimie des réseaux. Dans le chapitre suivant nous allons détailler la synthèse des réseaux associatifs avant de les caractériser et d'évaluer leurs propriétés mécaniques aux petites déformations. Les deux chapitres suivants seront dédiés à l'analyse des propriétés mécaniques aux grandes déformations (compression). Quelques résultats préliminaires sur la fracture de ces systèmes seront également présentés.

Chapitre 2

Synthèse et propriétés rhéologiques d'hydrogels
modifiés par des groupements hydrophobes

On appelle hydrogel un réseau polymère hydrophile possédant la capacité de retenir ou absorber de l'eau. Typiquement, un hydrogel est composé de 10% de matrice polymère pour 90% d'eau et est donc un solide élastique mou (module classiquement de l'ordre de 10kPa).

Les hydrogels constituent une catégorie de matériaux macromoléculaires à part entière qui se distinguent par des propriétés « réservoirs » originales en interactions avec leur environnement : le gonflement d'un hydrogel (volume gonflé sur volume sec) peut en effet varier de 2 (lentilles de contact) à plus de 1000 (superabsorbants)

Etudiés extensivement depuis les années 60, et, au cours de ces 20 dernières années, ils ont connu un développement croissant dans de nombreux domaines technologiques avec des applications importantes telles que les tamis moléculaires pour les techniques séparatives (électrophorèse, chromatographie d'exclusion stérique)¹, les superabsorbants (couches, isolant pour câbles électriques et constructions...), les lentilles de contact ou implants (tissus artificiels), les dépolluants (adsorption spécifique de métaux lourds ou de molécules organiques)²⁻³... Actuellement, une attention toute particulière se porte vers des systèmes plus adaptatifs appelés aussi gels "intelligents" ou "x-stimulables" (c'est-à-dire dont les propriétés varient de façon drastique avec un paramètre extérieur, tels que le pH, la température...) en raison de leurs applications potentielles dans des domaines tels que les absorbants spécifiques, les systèmes à libération contrôlée de médicaments, les valves chimiques⁴⁻⁸...

Ainsi, on trouve dans la littérature un large spectre de travaux sur les hydrogels, physiques ou chimiques, proposant un grand nombre de méthodes de synthèse. Le gonflement à l'équilibre dans l'eau, les propriétés rhéologiques et le module élastique ont été parmi les aspects les plus étudiés de ces matériaux⁹⁻¹².

Toutefois, les propriétés mécaniques aux grandes déformations, ainsi que la fracture¹³⁻¹⁵ sont longtemps restées peu étudiées, d'une part en raison de la fragilité de ces matériaux et d'autre part en raison des difficultés expérimentales inhérentes à ces systèmes.

Cependant, plusieurs nouvelles voies de synthèse ont depuis quelques années émergé et une nouvelle classe d'hydrogels, possédant de meilleures propriétés mécaniques en raison d'une structure chimique complexe est ainsi apparue. Ces hydrogels peuvent être de différents types (voir chapitre 1, 3.5), notamment à double réseau¹⁶⁻¹⁷ (ou à réseau semi-interpénétré¹⁸), nanocomposites¹⁹. Nous pouvons aussi mentionner les hydrogels « naturels »²⁰⁻²² ou topologiques²³.

Si dans le domaine des petites déformations, la théorie gaussienne de l'élasticité caoutchoutique est en bon accord avec les mesures expérimentales, les théories classiques s'appliquant aux élastomères réticulés soumis à de grandes déformations (modèle de James et Guth²⁴, de Edward et Vilgis²⁵, de Gent²⁶...) ne rendent qu'imparfaitement compte des résultats expérimentaux²⁷. Cependant, ces résultats semblent indiquer, en toute généralité, que des mécanismes de type dissipation d'énergie au sein du matériau sont responsables de ces propriétés limites surprenantes, que ce soit pour les gels nanocomposites ou à double réseau.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes inspirés de ces considérations pour synthétiser un nouveau type d'hydrogel hybride, basés sur la réticulation chimique de polymères associatifs hydrosolubles. Ces polymères ont connu un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique²⁸⁻³¹ et industrielle pour leurs applications dans de nombreux domaines (agroalimentaire, cosmétique, peinture...) et peuvent être synthétisés selon de nombreuses méthodes³²⁻³³.

Ces molécules amphiphiles sont constituées d'une partie hydrophile majoritaire permettant de maintenir la solubilité dans l'eau, et de fragments hydrophobes apportant le caractère associatif. En solution, ces polymères s'auto-assemblent et peuvent former un réseau transitoire, les clusters hydrophobes connectant les chaînes entre elles^{34, 8}. Ces associations temporaires des groupes hydrophobes ont notamment pour effet d'augmenter drastiquement la viscosité en solution³⁵⁻³⁶ et ont été modélisés par Dobrynin et al.³⁷ notamment.

En réticulant chimiquement de tels systèmes, il est possible de former un hydrogel hybride possédant à la fois des nœuds chimiques et physiques. Ces hydrogels, appelés APNs (amphiphilic polymer networks), ont fait l'objet d'un petit nombre d'études seulement³⁸⁻⁴¹.

Dans cet article, nous détaillons la synthèse de tels hydrogels et nous nous intéressons à l'impact des groupes hydrophobes sur les propriétés mécaniques du matériau aux petites déformations : les mécanismes dissipatifs observés en solution sont-ils toujours présents après gélification?

Pour cela, nous préparons des dérivés hydrophobes de poly(acrylate de sodium) [PAA] par réaction de couplage entre l'acide carboxylique du squelette et l'amine terminale d'une chaîne dodécyle en présence d'un agent de couplage de type carbodiimide. Cette réaction peut s'effectuer notamment en milieu organique (N-méthyl-2-pyrrolidone) en utilisant la dicyclohexylcarbodiimide (DCCI). En milieu organique, le greffage des groupements

hydrophobes se fait de manière aléatoire (cette synthèse peut également s'effectuer en milieu aqueux mais on s'attend alors à une distribution bloc)⁴².

En introduisant, par le même type de réaction, des doubles liaisons le long de la chaîne PAA déjà modifiée, il est possible de créer un réseau chimique par réaction radicalaire de thiols multi-fonctionnels sur ces doubles liaisons⁴³⁻⁴⁷. Plusieurs systèmes ont ainsi été comparés, avec des quantités croissantes de groupements hydrophobes le long de la chaîne (0%, 3% et 5% en mol) et des quantités identiques de doubles liaisons.

Les propriétés rhéologiques et les caractérisations chimiques de ces gels sont également présentées. Il apparaît que le module élastique est contrôlé par la concentration en polymère dans le gel tandis que le module de perte est fortement augmenté, et contrôlé par la densité de groupes hydrophobes au sein du gel. Les agrégats induisent donc une forte composante viscoélastique au sein du matériau.

Bibliographie

1. Davies M.L., Tighe B.J., *Selective Electrode Reviews*, **1991**, 13 (2), 159
2. Corkhill P.H., Hamilton C.J., Tighe B.J., *Biomaterials*, **1989**, 10 (1), 3
3. Kazanskii K.S., Dubrovskii S.A., *Advances in Polymer Science*, **1992**, 104, 97
4. 'Hydrogels in Medicine and Pharmacy', Vol. 1 et 2, N. A. Peppas Ed., CRC Press Inc., **1986**
5. Kim S.W., Bae Y.H., Okano T., *Pharmaceutical Research*, **1992**, 9 (3), 283
6. N. A. Peppas, Bures P., Leobandung W., Ichikawa H., *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **2000**, 50 (1), 27
7. Qiu Y., Park K., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2001**, 53 (3), 321
8. Hoffmann A.S., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2002**, 43, 3
9. Gehrke S.H., *Advances in Polymer Science*, **1993**, 110, 81
10. Gupta N., Srivastava A.K., *Polymer International*, **1994**, 35 (2), 109
11. Mathur A.M., Moorjani S.K., Scranton A.B., *Journal of Macromolecular Science – Reviews in macromolecular Chemistry and Physics*, **1996**, C36 (2), 405
12. Hennink W.E., Van Nostrum C.F., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2002**, 54 (1), 13
13. Mc Evoy H., Ross-Murphy S.B., Clark A.H., *Polymer*, **1985**, 26 (10), 1483
14. Mc Evoy H., Ross-Murphy S.B., Clark A.H., *Polymer*, **1985**, 26 (10), 1493 (part 2)
15. Baumberger T., Caroli C., Martina D., *European Physical Journal E*, **2006**, 21(1), 81

16. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T. Osada Y., *Adv. Mater.* , **2003**, *15*, 1155
17. Tanaka, Y., Kuwabara R., Na Y.H., Kurokawa T., Gong J.P., Osada Y., *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*, 11159
18. Djonlagic J., Petrovic Z.S., *Journal of Polymer Science Part B*, **2004**, *42*, 3987
19. Haraguchi K., Li H.J., *Macromolecules*, **2006**, *39*, 1898
20. Kong H-J, Lee K.Y., Mooney D.J., *Polymer*, **2002**, *43*, 6239
21. Webber R.E., Shull K.R., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 6153
22. Kong, H. J.; Wong, E.; Mooney, D. J. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4582
23. Malkoch M., Vestberg R., Gupta N., Mespouille L., Dubois P., Mason A.F., Hedrick J.L., Liao Q., Frank C.W., Kingsbury K., Hawker C.J., *Chemical Communication*, **2006**, *26*, 2774
24. James H.M., Guth E.J., *Journal of Chemical Physics*, **1943**, *11*, 455
25. Gent A. N., *Rubber Chem. Tech.*, **1996**, *69*, 59
26. Edwards S.F., Vilgis T.A., *Reports on Progress in Physics*, **1988**, *51*, 243
27. Webber R.E., Creton C., Gong J.P., Brown H.R., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 2919
28. Iliopoulos I., Wang T.K., Audebert R., *Langmuir*, **1991**, *7*, 617
29. Hill A., Candau F., Selb J., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1991**, *84*, 61
30. Annable T., Buscall R., Ettelaie R., Whittlestone D.J., *J. Rheol.*, **1993**, *37* (4), 695
31. Yekta B.X., Duhamel J., Adiwidjaja H., Winnik M.A., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 956
32. Shalaby S., McCormick C., Butler G.G., *Water Soluble Polymers, Synthesis, Solution Properties and Applications*, ACS Symposium Series 467, **1991**.
33. Hashidzume A., Morishima Y. in *Handbook of polyelectrolytes and their application* (ASP, North Lewis Way), **2002**
34. Clark A.H., Ross-Murphy S.B., *Advances in Polymer Science*, **1987**, *83*, 59
35. Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1859
36. Cram S.L., Brown H.R., Spinks G.M., Creton C., Hourdet D., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 2981
37. Dobrynin A.V., Rubinstein M., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8097
38. Philippova O.E., Andreeva A.S., Khokhlov A.R., Islamov A.K., Kuklin A.I., Gordelyi V.I., *Langmuir*, **2003**, *19*, 7240
39. Gholap S.G., Jog J. P., Badiger M. V., *Polymer*, **2004**, *45*, 5863
40. Patrickios C. S., Georgiou T. K., *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **2003**, *8*, 76
41. Erdodi G., Kennedy J.P., *Progress in polymer science*, *31* (1), **2006**
42. Magny B., Lafuma F., Iliopoulos I., *Polymer*, **1992**, *33*, 3151

43. Boileau S., Mazeaud-Henri B., Blackborow R., *European Polymer Journal*, **2003**, *39*, 1395
44. Romani F., Passaglia E., Aglietto M., Ruggeri G., *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 524
45. Cramer N.B., Scott J. P., Bowman C. N., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 5361
46. Schapman F., Courcevelle J.P., Bunel C., *Polymer*, **2000**, *41*, 17
47. Reddy S.K., Okay O., Bowman C.N., *Macromolecules*, *39* (25), **2006**

L'article suivant a été publié de façon quasi-similaire dans *Macromolecules* (2006, 39, 8128-8139). Quelques considérations complémentaires sont issues d'un article de *Macromolecular Symposia* (2007, 256 (1), 189)

Introduction

Polymer gels are broadly defined as polymer networks swollen to different degrees by a low molecular weight fluid. Typically the entropy of mixing which causes the swelling is counterbalanced by the elastic deformation of the network which prevents dissolution, and the volume fraction of polymer in the gel and the degree of crosslinking of the polymer control its elastic modulus which is typically in the kPa range. A very common solvent used to swell polymer gels is water, and in this case the word hydrogel is often used. Hydrogels are particularly common in life sciences, food science as well as various applications in engineering^{1,2}. They are typically non-toxic, can be manufactured with a variety of different chemistries and with a wide range of elastic moduli.

Although a significant amount of literature is dedicated to the synthesis and swelling properties of hydrogels³⁻⁷ and to the control of their elastic modulus⁸⁻¹¹, much less attention has been paid to their mechanical strength¹²⁻¹⁴, i.e. resistance to fracture. Yet some gels have been reported as very tough and difficult to break¹⁵, while others (the majority) are quite brittle. The reasons for this tough or brittle behaviour are poorly understood.

Some ideas can be inferred from the behaviour of crosslinked polymer networks in the absence of solvent, i.e. the materials that are commonly called rubbers. Pure well-crosslinked rubbers are typically not very tough and fail at relatively low extensions, with the notable exception of natural rubber, which can crystallize under strain. However, when small filler particles, such as carbon black, are added to the rubbers, their fracture toughness increases significantly¹⁶⁻¹⁷. It is widely believed that this toughening mechanism is due to the existence of a percolating network of interactions between the particles that can break at large strains. This breakup of these interactions is a highly dissipative process and, since large strain is necessary at the tip of a crack before fracture, this makes it much costlier energetically to propagate a crack and fracture the rubber.

How can this concept of a percolating network of interactions be transferred to a much softer water filled hydrogel? In general hydrogels are very elastic materials which do not have many intrinsic mechanisms to dissipate energy during their deformation. It would however be

interesting to obtain hydrogels where the elastic and the loss modulus could be independently controlled. Not only these gels would be promising candidates for better mechanical properties and resistance to fracture, but for some applications such as artificial tissue or cell spreading, it could be interesting to control not only the modulus of the scaffold or substrate, but also its viscoelastic character.

Over the past twenty years, water-based formulations and in particular associating water-soluble polymers, have received a lot of attention for both environmental and economic reasons¹⁸⁻²². These amphiphilic macromolecules contain a main hydrophilic part that maintains the solubility of polymer chains in water as well as hydrophobic moieties which provide the associative behaviour. Once dissolved in water, these polymers self-assemble and form transient network with hydrophobic clusters connecting hydrophilic chains²³⁻²⁴. These temporary associations of hydrophobic groups dramatically increase the viscosity of the solution²⁵ and have been modelled as polymers with sticker groups²⁶.

However their potential as building blocks for networks has not been evaluated. One possible method to create dissipative mechanisms and a breakable network of interactions in a hydrogel is precisely to introduce such hydrophobic interactions inside the gel. By chemically crosslinking water-soluble associating polymers²⁷, a hydrogel with both permanent and reversible junctions can be formed²⁸⁻²⁹. The hydrophobic clusters, with a characteristic lifetime are expected to induce dissipative mechanisms in the hydrogel, so that its mechanical properties and especially loss modulus and hysteresis should be increased. By analogy with the behaviour of rubbers we can expect also an improved fracture resistance for the same elastic modulus.

We present in this paper a possible route to such materials with the synthesis and mechanical characterization of new hydrogels which have been chemically modified to have hydrophobic short chains along their backbone.

The main goal of our study is to understand the role of temporary cross-links in the fracture mechanism of hydrogels. In this first article, we focused on a new way of synthesizing hydrophobically modified hydrogels starting from self-assembling properties of poly(sodium acrylate) grafted with alkyl groups, and using the reactive properties of thiols for chemical cross-linking. The rheological behaviour of these systems is also reported and we show that the properties of these new hydrogels can be easily controlled on the basis of the polymer concentration, the amount of hydrophobic groups introduced, and the quantity of cross-linker and/or initiator.

1. Experimental part

1.1. Reactive and solvents

Dithioerythritol ($C_4H_{10}O_2S_2$), diallylamine (C_3H_7N) and dodecylamine ($C_{12}H_{27}N$) were purchased from Aldrich and were used without further purification. Potassium peroxodisulfate (Prolabo), dicyclohexylcarbodiimide (DCCI, from Acros Organics) and N-methylpyrrolidone (NMP, from SDS) were all analytical grade reagents. Water was purified with a Millipore system.

1.2. Materials

The syntheses of modified polymers and hydrogels can be summarized as follows:

1.2.1. Polymer precursor

Poly(acrylic acid) (PAA) was obtained in its acid form as a 35 wt% solution in water from Aldrich. The solution was diluted to 10 wt% and freeze-dried. Its number average molecular weight as characterized by size exclusion chromatography (SEC) was $M_n = 35$ kg/mol ($I_p \sim 10$). This molar mass falls in an intermediate range: not too low to favour interchain cross-linking, but not too high to prevent entanglements at low concentrations.

1.2.2. Modification of PAA

PAA chains were submitted to different chemical modifications. All the polymer chains were initially modified by introducing a given proportion of double bonds (allylamine) along the backbone, in order to crosslink the chains afterwards, while some of them were also submitted to additional modification with different proportions of short hydrophobic chains (dodecylamine). Both reactions were carried out by grafting amino terminated molecules (allylamine and dodecylamine) onto the carboxylic acids of the polyacrylic backbone in the presence of dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) which activate the formation of the amide bound³⁰ (see Figure 1).

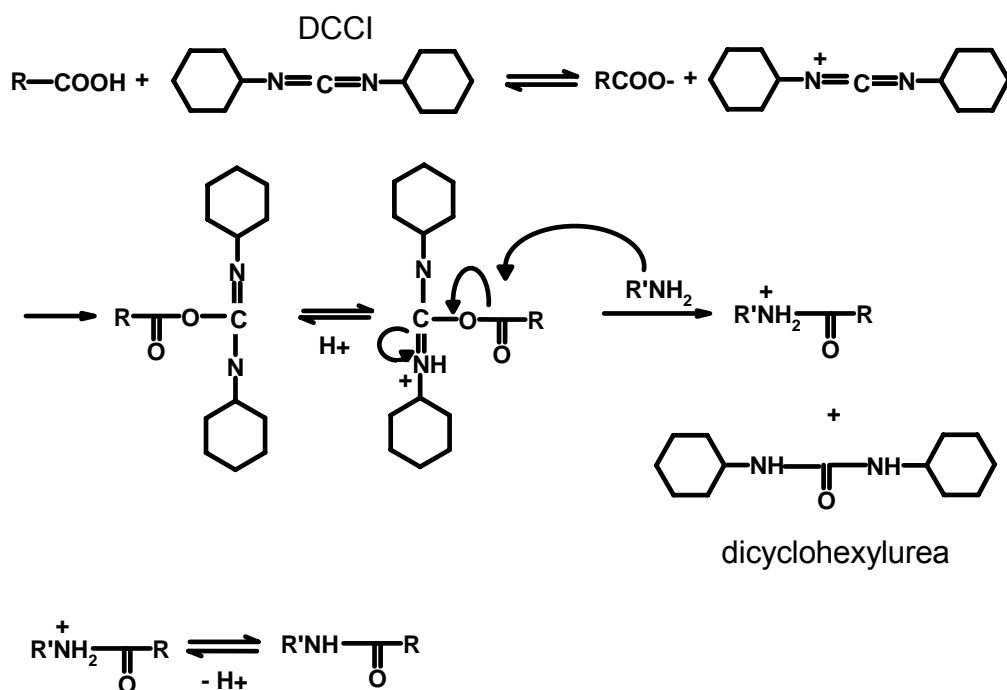


Figure 1: General mechanism for the condensation between carboxylic acid and amine in the presence of carbodiimide

The grafting procedure used for both allylamine and dodecylamine can be summarised as follows:

In a three-necked flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stirrer, 10 g of poly(acrylic acid) precursor were initially dissolved in 200 mL of NMP during 12 hours at 60°C. Separately, the amino compound (allylamine or dodecylamine) and DCCI were dissolved in a small volume of NMP. The solution of amine was then slowly added into the reaction medium followed by a dropwise addition of DCCI. The reaction was allowed to proceed at 60°C. After 24 hours, the solution was cooled to room temperature and dicyclohexylurea was eliminated by filtration. The modified PAA was then precipitated with a dropwise addition of a concentrated solution of sodium hydroxide ($[NaOH]/[COOH] \cong 4$). It was recovered by filtration and washed several times with methanol prior to drying under vacuum overnight at room temperature.

The modified polymer was then dissolved in water ($C \sim 5\%$ w/w) and dialysed during one week against pure water (membrane cut-off = 3.5-5 kg/mol) in order to remove low molecular weight impurities (methanol, NMP, NaOH) and to lower the pH below 8, as thiols used for cross-linking have a typical pKa between 10 and 12. The solution was finally freeze-dried and the dry modified PAA was recovered in its sodium salt form. Three different polymers were

synthesized with 10 mole % double bonds and various molar amounts of C₁₂: 0, 3 and 5%. These three polymers are called PAA10db, PAA3C12 and PAA5C12, respectively.

1.2.3. Chemically crosslinked hydrogels

The choice of the crosslinking route was mainly motivated by the constraint to carry out the synthesis in water because we wanted to avoid any exchange of solvent for some of our mechanical tests. Thiols can easily produce radicals by a redox mechanism with potassium peroxydisulfate. These radicals are very reactive with the double bonds³¹⁻³⁴ and a network can be readily formed if multifunctional thiols are used, like dithioerythritol. As described in the following, the reaction was carried out in water, at room temperature and under atmospheric conditions, i.e. in the presence of oxygen which does not inhibit the reaction³¹. Modified PAA, dithioerythritol and KPS were separately dissolved in water at the desired concentration. All concentrations, for solutions and gels, are expressed in % w/w.

PAA and KPS are dissolved 12 hours before the gel reaction to allow good homogeneity of the solutions.

The KPS was then added to the PAA solution under stirring and finally dithioerythritol was quickly added into the solution. Since dithioerythritol is known to react with itself and to form disulfur linkages, solutions were always freshly prepared before mixing. After an energetic stirring during a few seconds, the solution was finally left to rest for gelation.

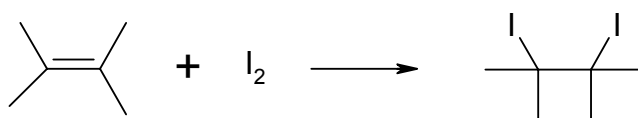
1.3. Characterization

1.3.1. Titration methods of functional groups in the hydrogel

In order to estimate the yield of the cross-linking reaction, we developed a series of titration methods. S-H functions can be oxidated by I₂ under acidic conditions³⁵ following the redox reaction:

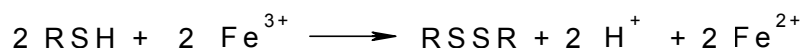


I₂ can also react with the free double bonds of the network, following the electrophilic addition reaction:



The iodide titration method was first separately tested for these two functions with a solution of modified PAA and with a solution of thiol and was found to be quantitative in both cases.

To separate the thiols from the double bonds, the S-H functions were specifically titrated with Fe^{3+} , following the redox reaction:



The following protocol was used:

1 mL of gel was prepared in a test tube by mixing a given amount of polymer precursor with an equimolar concentration of double bonds, -SH and KPS. The solution of PAA modified with double bonds and the solution of thiols were titrated with I_2 before mixing in order to determine the initial quantity of each component. After 3 hours of reaction, 1 mL of HCl at 1 mol/L was added. The protonation of the carboxylic functions prevent the hydrogel from high swelling. From this stage, several analyses were carried out:

1. 100 mL of I_2 at 10^{-3} mol/L was added to the gel and the reaction was left during 36 hours in order to homogenize the system. Finally, the excess of I_2 was titrated with a solution of sodium thiosulfate at 10^{-3} mol/L.
2. In another similar test tube, 100 mL of a FeCl_3 solution at 10^{-3} mol/L was added to the protonated gel. After 36 hours, the Fe^{2+} ions, formed according to the redox reaction, were titrated with a solution of KMnO_4 (10^{-4} mol/L) following a potentiometric method.
3. After acidic treatment of the hydrogel, solutes and unreacted molecules were extracted with 25 mL of water during 4 hours. This extraction was repeated 4 times. The washing solutions were collected and titrated with I_2 in order to determine the concentration of free thiols extracted from the gel.

1.3.2. Rheology

Steady state viscosity of aqueous solutions of network precursors was measured in the linear regime with a Contraves LS 30 low shear rheometer.

Rheological properties of the hydrogels in oscillatory shear were carried out with a stress-controlled rheometer TA Instruments AR 1000 using a cone-plate geometry with a radius of 4 cm, a truncature of 55.9 μm and a small angle of 2° . The reproducibility was verified for each experiment.

Several rheological analyses were carried out in order to investigate the effect of polymer concentration and hydrophobic modification on gelation kinetics and viscoelastic properties of the resulting gels.

1.3.3. Differential Scanning Calorimetry

The crosslinking reaction was followed by differential scanning calorimetry (DSC) with a microDSC III from Setaram using a mixing cell divided in two compartments. One was filled with the solution of PAA and KPS, while the other was filled with the thiol solution. At $t = 0$, the trap between the two compartments was opened and a rapid mixing took place. Hydrogels were equilibrated with a reference mixing cell, filled with the same quantity of polymer, cross-linker and solvent but without KPS and the heat flow of the reaction was followed as a function of time. The mixing contribution (exothermic process), observed at the very beginning of the reaction, was also measured independently using the mixing cell. In that case, the first compartment was filled with a solution of PAA and KPS, while the other was filled with water without crosslinker so that no reaction occurred during the mixing process. The reference was there only filled with water. This mixing enthalpy was found to be negligible compared to the heat of the reaction.

1.3.4. Small-Angle Neutron Scattering (SANS)

SANS experiments were performed at Laboratoire Léon Brillouin, Saclay. The experiment was carried out at $T = 20^\circ\text{C}$, using an incident neutron beam of wavelength $\lambda = 12 \text{ \AA}$ with a corresponding sample-to-detector distance of 1.7 m. Samples were initially prepared by dissolving polymers in D_2O as solvent with or without crosslinker (dithioerythritol and KPS). The solutions were then quickly transferred into 5mm thick quartz containers for SANS experiments. For reactive media, the crosslinking reaction was left to proceed for at least 24 hours before the SANS experiments. The coherent scattering intensity of the samples was obtained by subtracting the background signal given by the pure D_2O sample. The efficiency of the detector cell was normalized by the intensity delivered by a pure water cell of 1mm thickness. Absolute measurements of the scattering intensity $I(q)$ (cm^{-1} or 10^{-8} \AA^{-1}) were obtained from the direct determination of the incident neutron beam flow and the cell solid angle³⁶.

such a distribution was clearly proved with C₁₂ derivatives of PAA by Iliopoulos and co-workers using larger amounts of C₁₂³⁰.

PAA10db, which does not contain hydrophobic groups, was also characterized by SEC and the molar mass distribution remained unchanged relatively to that of the PAA precursor.

Table 1. Nomenclature and composition of modified PAA

Polymers	Grafting ratio (mol %)			Grafting yield (%)		Reaction yield (%)	M_{eq} (kg/mol)
	DB	C ₁₂	N _{C12/chain}	DB	C ₁₂		
PAA							0.094
PAA10db	10	0	0	100	100	80	0.0957
PAA3C12	10	3	11	100	100	50	0.1
PAA5C12	10	5	19	100	100	50	0.1027

N_{C12/chain} is the average number of grafts per PAA chain and M_{eq} is the average molar mass per monomer unit of the main chain, with the PAA under Na salt form.

If the grafting reaction is quantitative, whatever are the substituents, the reaction yield is lower in the case of hydrophobically modified PAA. This is attributed to the higher affinity of dodecyl chains in organic solvents, which renders the precipitation step more difficult.

2.1.2. Viscosity of the polymer solutions

Unlike non-ionic macromolecular coils, polyelectrolyte rods start to overlap at extremely low concentrations (C^*). Consequently, the semi-dilute regime generally spans until very low concentrations and the transition between dilute and semi-dilute regimes is often out of range of applications. Moreover C^* cannot be easily determined by rheology as the viscosity of polyelectrolyte solutions, at low ionic strength, follows the same Fuoss law ($\eta \sim C^{1/2}$) in both dilute and semi-dilute unentangled regimes. It is only above the entanglement concentration (C_e) that the viscosity starts to increase with a higher exponent ($\eta \sim C^{3/2}$) as theoretically described by Dobrynin et al.²⁵. In the present case, if we use the theoretical relations proposed by Dobrynin et al.²⁵ we can roughly estimate a critical overlap concentration of PAA chains around $C^* \sim 2 \cdot 10^{-2}$ %, i.e. well below the range of concentrations investigated.

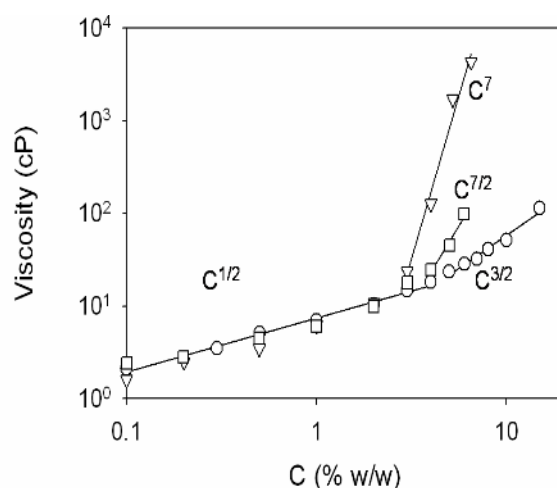


Figure 3: Variation of the viscosity with the concentration for aqueous solutions of PAA10db (○) PAA3C12 (□) and PAA5C12 (▽)

As shown in Figure 3, the viscosity of the hydrophilic precursor PAA10db in aqueous solution is in good agreement with the theoretical predictions; exponents 0.56 and 1.62 were found for unentangled and entangled regimes respectively. This gives a rough estimate for the beginning of the entangled regime, which occurs around $C_{ent} = 5-6\%$.

Below $C = 2\%$, the solutions of hydrophobically modified polymers (PAAxC12) have a slightly lower viscosity compared to the hydrophilic precursor. In this concentration range, hydrophobic associations mainly occur intramolecularly and tend to reduce the hydrodynamic radius of the macromolecules²⁹. Nevertheless, at low ionic strength the collapse of the chain induced by the hydrophobic aggregation is generally not very high due to the strong electrostatic repulsions which dominate the conformational behaviour.

On the contrary, above 3% for the PAA5C12 and above 4% for the PAA3C12, the viscosity of hydrophobically modified polymers increases sharply with a much higher scaling coefficient ($\eta \sim C^7$ and $\eta \sim C^{7/2}$ respectively). The viscosity of these associating polymers becomes rapidly several orders of magnitude higher than that of the PAA precursor in the entangled regime. Such high value of the scaling coefficient is expected in this concentration regime as long as the concentration remains below the overlap concentration of the strands between the associating stickers. It mainly corresponds to the transformation of intramolecular bonds into intermolecular ones³⁷.

2.2. Sol-Gel transition

2.2.1. Kinetics of the crosslinking reaction

The crosslinking reaction was followed by micro-DSC experiments at $T = 25^\circ\text{C}$ where the heat flow due to the reaction was analysed as a function of time. The integration of the heat flow gives the reaction enthalpy versus time as shown in Figure 4. The crosslinking reaction involves a radical addition of a thyl group onto a vinyl functional group (step 1), followed by radical transfer from the ensuing carbon radical to a thiol functional group (step 2). If the second thiol of the bifunctional mercaptan reacts with a vinyl from another PAA chain following steps 1 and 2, a crosslink is formed (step 3).

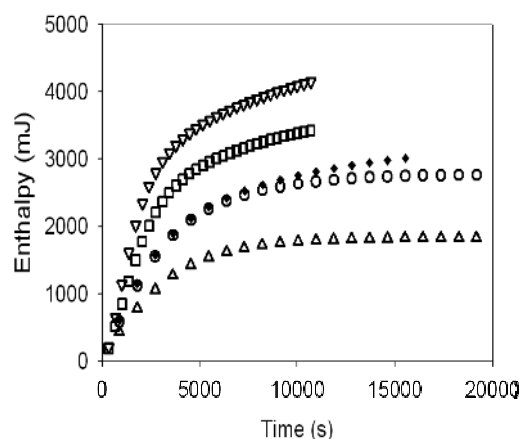


Figure 4: Variation with time of the enthalpy of the thiol-ene reaction performed between modified PAA and dithioerythritol in stoichiometric conditions. Experimental results were obtained for PAA10db at 10% (∇), 8% (\square), 6% (\circ), 5% (\triangle) and PAA3C12 at 6% (\blacklozenge)

Interestingly, no significant differences (less than 10%, which is within the reproducibility of the measurements) were observed with DSC between modified and unmodified hydrogels prepared at the same concentration. This seems to demonstrate that the kinetics of the crosslinking reaction is not much influenced by the presence of hydrophobic clusters. For similar thiol-ene reactions, Cramer et al.³⁸ have shown that the transfer (step 2) was the rate limiting

step of the reaction. From a large set of experimental data, they have modelled the kinetics of the reaction by considering that the rate constant of propagation (k_p in step 1) was much higher than the rate constant of the chain transfer process (k_{CT} in step 2); typically $k_p/k_{CT}=10$. In that case, the reaction rate (R') is first order overall, with a first order dependence on thiol functional group concentration and independent of the ene concentration:

$$R' = k[SH]^1[C = C]^0 \quad (1)$$

If we use a similar kinetics scheme for our reactions, taking into account that we are always in the same stoichiometric conditions, and if we assume that the consumption of thiols in the initiation process is low and negligible compared to the propagation, we can write that:

$$R' = -\frac{d[SH]}{dt} = k[SH] \quad (2)$$

After integration of equation (2), it is possible to describe the conversion of SH functions (p) as a function of time:

$$p = \frac{[SH]_0 - [SH]}{[SH]_0} = 1 - \exp(-kt) \quad (3)$$

with $[SH]$ and $[SH]_0$ the thiol functional group concentrations at time t and at the beginning of the reaction.

As described previously, the reaction is followed by calorimetry and the conversion with time can be related to the enthalpy of the thiol-ene reaction:

$$p = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{100}} \quad (4)$$

where ΔH_t and ΔH_{100} are the variations of the reaction enthalpy at time t and at full conversion of SH groups.

Using equations (3) and (4), it comes that:

$$\Delta H_t = \Delta H_{100} (1 - \exp(-kt)) \quad (5)$$

Nevertheless, as it will be discussed in the next section, the reaction of the SH functions is not fully quantitative for all the reactions. A high and constant conversion ($p_{plateau} = 0.8$) is obtained for all the systems prepared in the entangled regime ($C \geq 6\%$) while a lower conversion is obtained below C_{ent} ($p_{plateau} = 0.55$ for $C = 5\%$). This can be taken into account by replacing in the previous equation ΔH_{100} by $\Delta H_{plateau}$, the reaction enthalpy at very long time that we will identify as the end of the experiment:

$$\Delta H_t = \Delta H_{plateau} (1 - \exp(-kt)) \quad (6)$$

The calorimetric data are plotted in Figure 5 according to the equation (6) and we can see that the results agree fairly well with this kinetics scheme assuming a first order reaction with respect to SH functions.

For all the experiments a plateau is reached at $\Delta H_{plateau} = 270 \pm 30$ kJ/mol_{SH}. The differences are within the range of experimental errors assuming 5-10% on DSC experiments and 10% on titration techniques which have been used to estimate the conversion. Similarly, the equation (6) is able to fit nicely the experimental data with a rate constant $k = (3 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$ s⁻¹. This value corresponds to a characteristic time $\tau = k^{-1} \cong 3300$ s for all the reactions, independently of the concentration, and to a total reaction time $t \sim 15000-20000$ s assuming a limited conversion of SH groups ($p = 0.8$).

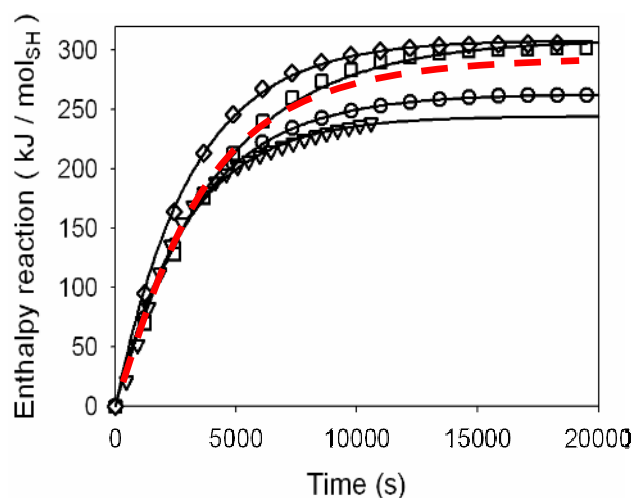


Figure 5: Enthalpy reaction for a mol of reactive thiol as a function of time for several hydrogels: PAA 5% (\diamond), PAA3C12 5% (\square), PAA3C12 6% (\circ), PAA 8% (∇). Fits are represented by the straight lines. In red dotted line, the “master curve”

2.2.2. Kinetics of gelation

Compared to DSC which provides information at the molecular level of the thiol-ene reaction, it is interesting to analyse by rheology the modifications involved at the macroscopic level during this reaction: the so-called gelation process. After addition of KPS and dithioerythritol in the PAA solution, followed by a rapid stirring, the liquid solution (sol) is introduced in the rheometer and the dynamic moduli were measured as a function of time in isothermal conditions, $T = 25^{\circ}\text{C}$. If not specified, all the rheological measurements presented in the following were performed in the linear regime (1% strain) and at a constant frequency of 1Hz. The experiments were carried in water between 2 and 10% for hydrophilic polymers (PAA10db) and at lower concentrations ($C = 2\text{-}7\%$) for hydrophobically modified systems. For PAA5C12 for instance, it was not possible to investigate concentrations above 6% as the high level of viscosity caused a very poor and inhomogeneous mixing of the solution.

Gelation of PAA10db

As shown in Figure 6, a sol-gel transition is clearly observed for the hydrophilic PAA10db system with a strong upturn of the elastic modulus (G') which becomes higher than the loss modulus (G'') after approximately 1200 s.

This crossover of G' and G'' is almost independent of the frequency of measurement for at least two decades and we will use this peculiarity to define the gel point as proposed by

Winter and Chambon³⁹⁻⁴¹. While the gel time (t_{gel}) is frequency independent, G' and G'' increase at the gel point and follow a similar dependence with the frequency, i.e. $G'(t_{gel}) = G''(t_{gel}) \sim \omega^n$ in agreement with the description of Winter and Chambon. The scaling exponent n is generally equal to $\frac{1}{2}$ if there is a balanced stoichiometry between polymer and cross-linker, lower than $\frac{1}{2}$ if the cross-linker is in excess, and higher to $\frac{1}{2}$ in the opposite case. For our unmodified PAA hydrogels, the exponent was found equal to 0.85, which would imply a slight under stoichiometry concentration of thiols compared to double bonds.

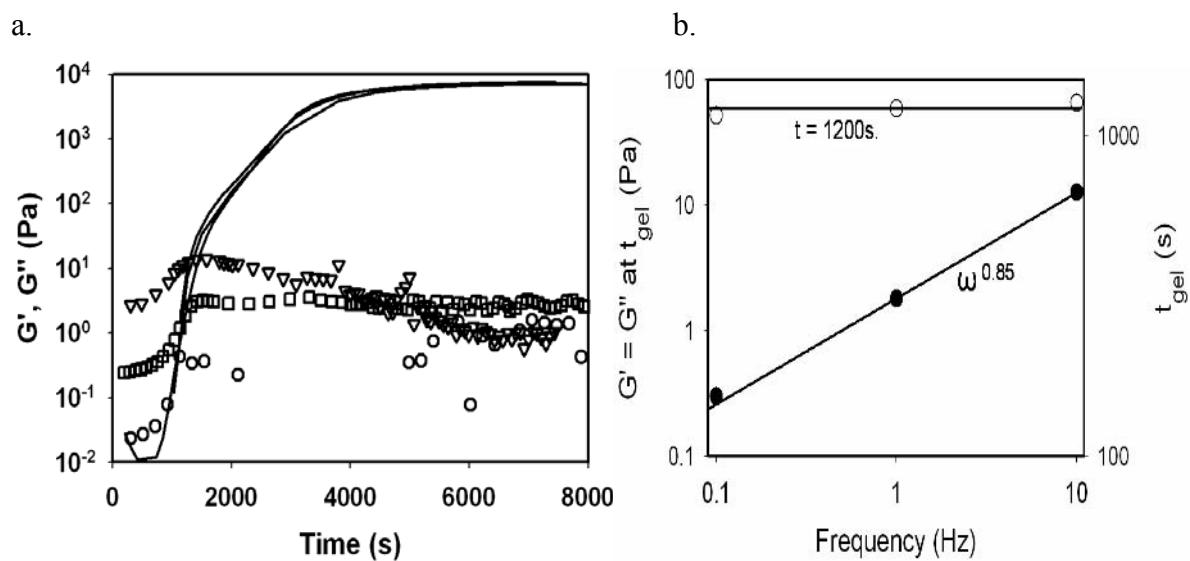


Figure 6: Sol-gel transition of an aqueous solution of PAA10db ($C = 8\%$ w/w) followed at 0.1 Hz (o), 1Hz (\square) and 10 Hz (∇). a. For clarity G' was represented with a straight line for the three frequencies. b. Left axis: $G'(t_{gel}) = G''(t_{gel})$ as a function of frequency (black circles). Right axis: t_{gel} versus frequency (open circles)

Of course the concentration is a key parameter for gelation and we can observe in Figure 7 that t_{gel} decreases exponentially with polymer concentration. For $C = 2\%$, the gelation almost doesn't occur, as a very long time is needed ($t_{gel} = 35000$ s) to get the crossover of dynamic moduli. In that case, G' and G'' remain very weak (0.5 Pa) and we will define this concentration as the critical gel concentration of the system (C_{gel}).

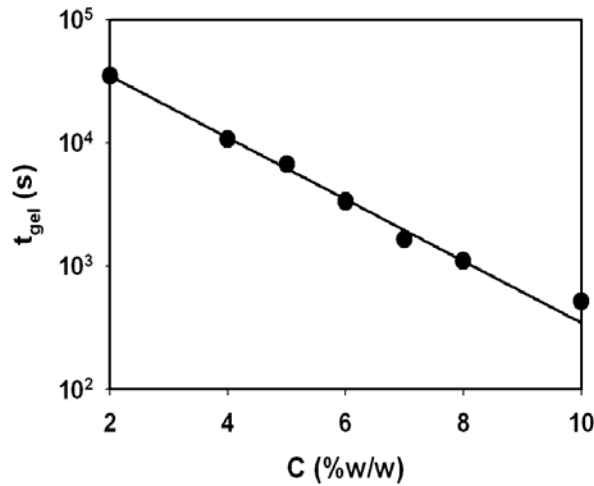


Figure 7: t_{gel} as a function of concentration for unmodified hydrogels.

Gelation of hydrophobically modified hydrogels

For comparison, the sol-gel transition of various hydrophobically modified polymers studied at the same concentration is reported in Figure 8.

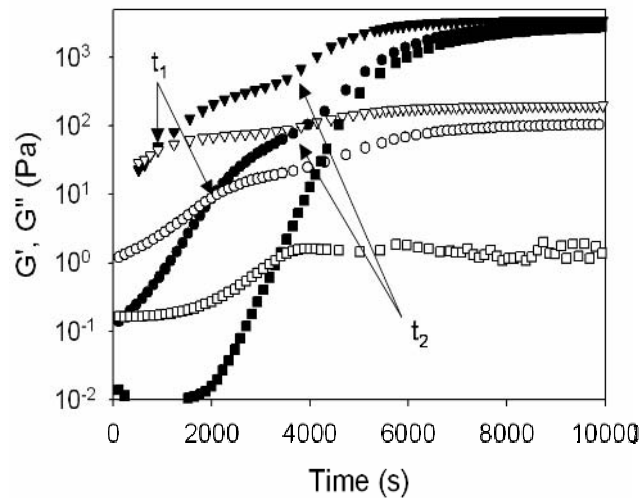


Figure 8: Comparison of the gelation process for aqueous solutions ($C = 6\%$) of PAA10db ($\blacksquare G'$, $\square G''$), PAA3C12 ($\bullet G'$, $\circ G''$) and PAA5C12 ($\blacktriangledown G'$, $\triangledown G''$). $f = 1\text{Hz}$

Several interesting observations can be made. First of all, if we analyse the plateau values of the moduli, we can see that the loss modulus of hydrophobically modified hydrogels is significantly higher than the loss modulus of the hydrophilic one while the storage modulus is insensitive to the presence of hydrophobic groups. This remarkable result, which will be discussed in more details in the section dedicated to the mechanical characterisation of hydrogels, implies that the presence of hydrophobic groups in the network adds a dissipative

character which did not exist without them. If we look at now the kinetics of the sol-gel transition, we observe that the crossover of dynamic moduli is clearly shifted towards lower times with increasing hydrophobic content. This indicates that the presence of alkyl groups renders the material more solid-like much sooner. However there is a second inflexion point for the hydrophobically modified systems, both for G' and G'' . This second transition occurs at times that are very close to the “gelation” threshold determined for the hydrophilic sample (t_2 in Figure 8). If we define t_2 as the inflexion point of the increasing rates of G' and G'' versus time, we get $t_2 \sim 3500$ s for the PAA3C12 system ($C = 6\%$) which is equal to t_{gel} determined for PAA10db at the same concentration. Some additional experiments were performed to clarify the 2-step gelation process evidenced for hydrophobically modified hydrogels. For example, the first transition (t_1) is not observed at low polymer concentration for PAA3C12 ($C = 4\%$, see Figure 9) or PAA5C12 ($C = 3\%$).

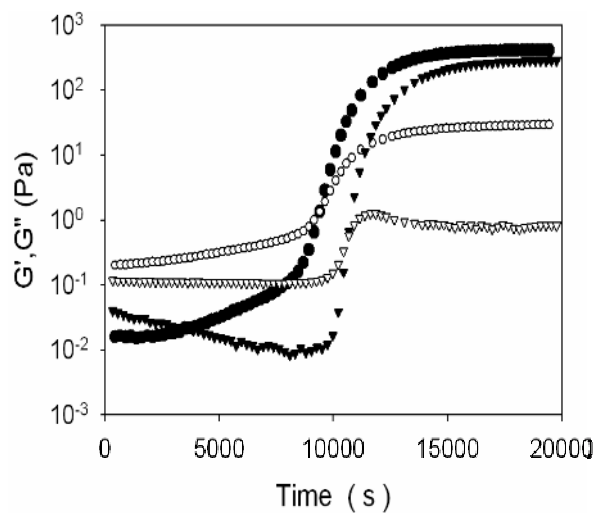


Figure 9: Comparison of the gelation process for aqueous solutions ($C = 4\%$) of PAA10db (● G' , ○ G'') and PAA3C12 (▼ G' , ▽ G''). $f = 1\text{Hz}$

Moreover, if the gelation is followed at different probing frequencies, as shown in Figure 10, t_1 is found to be very frequency dependent while t_2 is not. We can even imagine that t_1 will not appear at high frequency. Since t_1 depends on the frequency of measurement, on the polymer concentration and on the concentration of hydrophobic groups in the gel (these two parameters being related), we can conclude that it is sensitive to the dissipative effects induced by the associations between hydrophobic groups, while t_2 reflects the chemical reaction and in consequence is independent of these parameters.

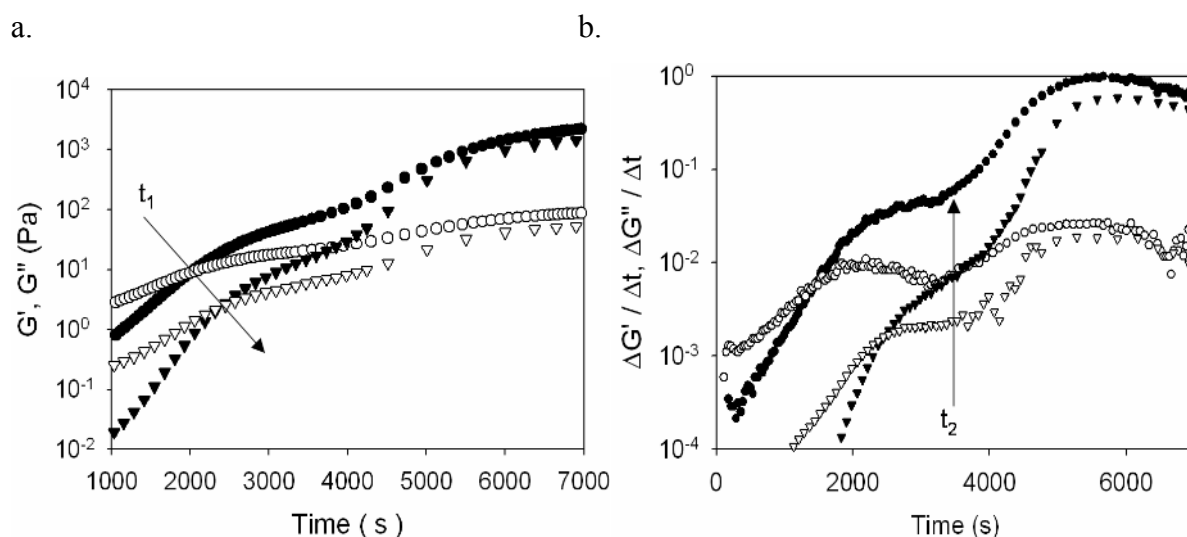


Figure 10: Comparison of the gelation process for aqueous solutions of PAA3C12 ($C = 6\%$) at different frequencies 1Hz ($\bullet G'$, $\circ G''$) and 0.1Hz ($\blacktriangledown G'$, $\triangledown G''$): a. dynamic moduli versus reaction time and b. their derivatives

2.3. Structure and behaviour of hydrophobically modified hydrogels

The stated goal of this work is to synthesize and characterize well controlled hydrogels containing both chemical crosslinks and hydrophobic intermolecular associations. In the previous section we have shown that such hydrophobic associations occur in aqueous solution. We will now characterize the structure and the properties of chemically crosslinked hydrogels in order to study hydrophobic associations in the covalent network and how they affect the viscoelastic properties of the final hydrogel.

2.3.1. Self-assembling properties in solution and covalent network

RMN ^{13}C

Although 1H -NMR doesn't provide any further information about the gel structure because of the broadening of the peaks due to the gelation, it is possible to use ^{13}C -NMR to investigate the degree of clustering of alkyl groups either in solution or in the gel state. Indeed, the chemical shifts of the carbon nuclei of the alkyl groups depend on their chemical environment, which changes whether the hydrophobic tail is free (polar aqueous environment) or clustered within micelles (low-polarity environment). If the exchange is slow compared to the NMR characteristic time scale, a clear peak splitting is observed corresponding to free and

clustered forms. This has been well described by Petit et al.⁴² with aqueous solutions of PAA modified by alkyl or perfluoroalkyl side-chains.

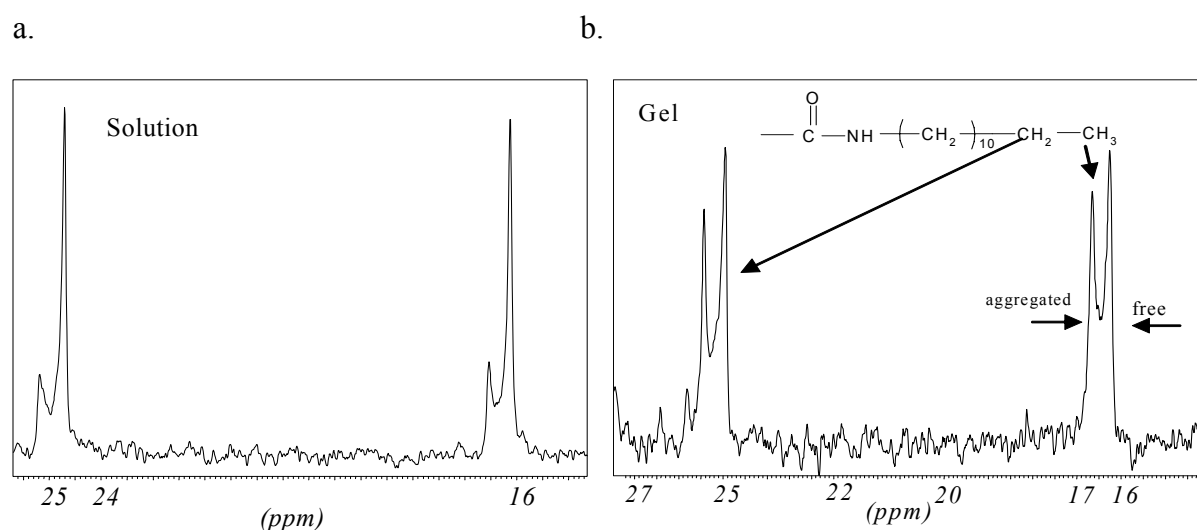


Figure 11: ^{13}C -NMR spectra of PAA5C12 solution (a.) and gel (b.) in D_2O ($C = 4\%$). Peak splitting observed for terminal group (around 16 ppm) and vicinal methylene carbon (around 25 ppm) correspond to free and aggregated form at high field and low field respectively

The ^{13}C -NMR spectrum of the PAA5C12 gel at 4% is given in Figure 11. The peak splitting corresponding to the terminal methyl group (~ 16 ppm) and to the vicinal methylene carbon (~ 25 ppm) is clearly observed. By integrating the signals, we can estimate that about 20% of C_{12} are clustered in solution and 40% in the gel state. This proportion varies with concentration of polymer and hydrophobic groups, as reported in table 2.

Table 2. Degree of clustering of dodecyl groups in gel and solution state.

		PAA3C12		PAA5C12	
		Clustered (%)	Free (%)	Clustered (%)	Free (%)
4%	solution	0	100	20	80
	gel	10	90	40	60
5%	solution	10	90	35	65
	gel	25	75	50	50

As already observed by Petit et al.⁴², we can see that the fraction of alkyl groups involved in the aggregation process increases with polymer concentration, whatever the system is, solution or gel. Similarly, we observe a significant increase of the clustering after gelation. In other words, it appears that the formation of covalent bonds significantly modifies the structure of the transient network. The introduction of covalent bonds shifts the initial competition between attractions (hydrophobic aggregation) and repulsions (electrostatic repulsions) in favour of hydrophobic interactions.

We also performed some swelling experiments to study the aggregation process at the equilibrium swelling. Hydrogels at 6% polymer were put in an excess of pure water during two days, till the equilibrium swelling was reached, and the swelling ratio was determined by weighing. The results are reported in table 3 below.

Table 3. Swelling experiments on 6% hydrogels

	PAA10db	PAA3C12	PAA5C12
$m_{\text{polymer}} \text{ (g)}$	0.0246	0.0252	0.0216
$m_{\text{gel-C preparation}} \text{ (g)}$	0.42	0.41	0.36
$m_{\text{gel-equil. swelling}} \text{ (g)}$	2.1	2	1.9
Q_e	85	80	88

These results clearly show that the presence of hydrophobic groups in the gel do not affect the swelling at equilibrium, i.e. at low polymer concentrations. This result is in agreement with data previously reported for similar systems⁴³ showing that at low concentration electrostatic repulsions dominate hydrophobic interactions.

Small Angle Neutron Scattering

The local structure of hydrophobic clusters was also investigated by small angle neutron scattering in the case of PAA5C12 solutions and gels in D₂O (the 3C12 polymer didn't give enough intensity to be studied properly).

The scattering spectra reported in Figure 12 clearly display the existence of an organized structure in aqueous medium, especially for gels. For instance, all the curves are characterised by a correlation peak which arise from the formation of interacting hydrophobic cores. The position of the correlation peak (q_{max}) is shifted to higher q values (or smaller distances) with increasing concentration of polymer and consequently increasing concentration of hydrophobic domains.

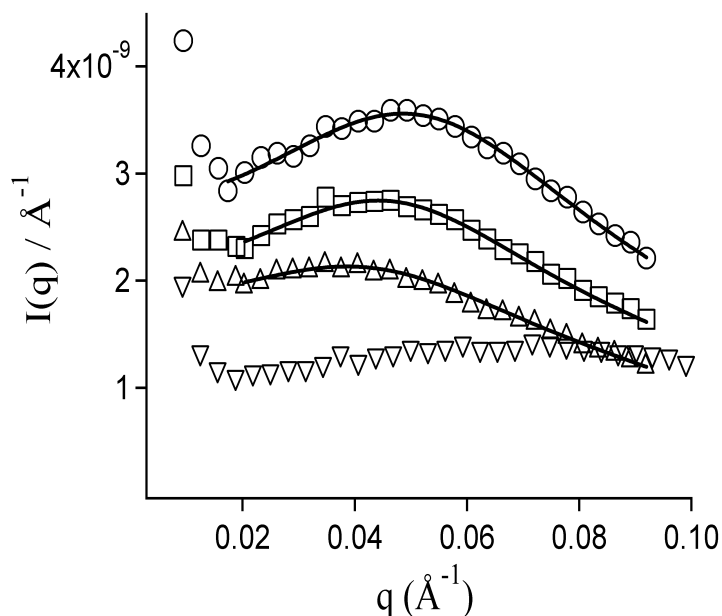


Figure 12: Scattering profiles of PAA5C12 hydrogels and solutions in D₂O at various concentration (6%: ○, 5%: □, 4%: △, 6% solution: ▽), with the fitting curves

The scattering profiles also confirm that the micelles in the gel state are much better organized than in the solution state, as the scattering peak intensity is strongly enhanced after gelation. A more detailed analysis of these scattering patterns was carried out using a simple micellar model⁴⁴. In this model we considered spherical polydisperse micelles of C₁₂ with an average radius R_m and a Gaussian size distribution $\omega(r)$. These micelles, surrounded by PAANa chains making bridges and loops around the cores, interact with each other with a hard sphere potential of average radius R_{HS} (see figure 13).

The hypotheses that are made on the form factor (spherical objects) and the structure factor (repulsion with a hard-sphere potential) were described elsewhere⁴⁵. The model was applied to our results using an absolute fitting of the data on the PAA5C12 system in solution and gel state. As we assume a dry core for hydrophobic micelles, the model involves 3 parameters

which are R_m , R_{HS} , and f_{C12} , the fraction of C_{12} which participate to the aggregation. The polydispersity with standard deviation σ is mainly used to improve the fitting but does not influence much the choice of the previous parameters.

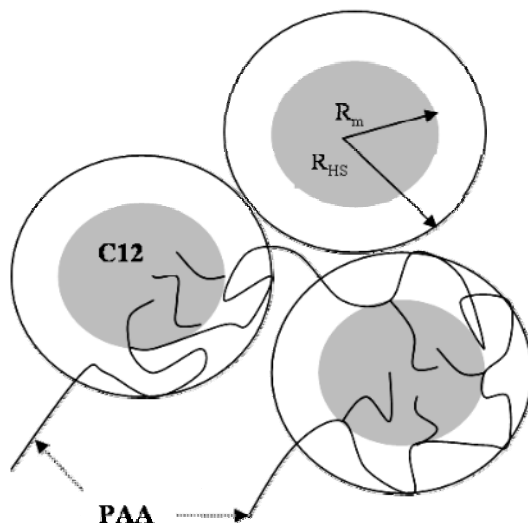


Figure 13: Schematic description of the micellar model with hard-sphere interactions used to describe self-assembling of grafted PAA in hydrophobically modified hydrogels

The fitting results are reported in table 4 below. For all gel concentrations, this model appears to describe fairly well the experimental data (see figure 12), supporting the picture of repulsive hydrophobic micelles. The model gives an average dry core radius $R_m \sim 18 \text{ \AA}$ of low polydispersity ($\sigma \sim 1\text{-}2 \text{ \AA}$) which is in good agreement with the geometric distance calculated between the first and the last carbon of the C_{12} side chain in a planar zigzag conformation (roughly 15 \AA). Due to the presence of the polyelectrolyte shell, the hydrophobic cores are repulsive at short distances and these interactions are simply described in this model by a hard sphere potential ($R_{HS} = 42\text{-}46 \text{ \AA}$). The decrease of the hard sphere radius with increasing polymer concentration can be ascribed to the self-screening of electrostatic repulsions. Each micelle is characterised by an average aggregation number N_{ag} of about 70, and the fraction of C_{12} which participate to the formation of clusters is well correlated to the value previously found with ^{13}C -NMR experiments. The data obtained from the solution are more difficult to fit because of the very weak scattering intensity, but nevertheless the parameters obtained for a 6% solution (see Table 4) are realistic and consistent with the aggregation behaviour obtained from ^{13}C -NMR.

Table 4. Fitting parameters obtained from SANS performed on PAA5C12/D₂O gels and solutions at $T = 20^\circ\text{C}$.

Concentration	$q_{\text{max}} (\text{\AA}^{-1})$	$f_{\text{C12}} (\%)$	$R_{\text{m}} (\text{\AA})$	$\sigma (\text{\AA})$	$R_{\text{HS}} (\text{\AA})$
4% (Gel)	0.044	37	18.3	1.9	45.8
5% (Gel)	0.049	51	18	0.9	46.4
6% (Gel)	0.053	71	17.8	1.2	42.3
6% (Sol)	0.053	57	14	2.5	35

Once again, this comparison between sol and gel confirms the significant increase in the degree of organization of the transient network during the gel formation as well as the increase of the clustering state of hydrophobic tails with increasing polymer concentration.

2.3.2. Network architecture of the gels

Although ideally each dithiol should form an intermolecular bridge between two different PAA chains, there are other possibilities which will affect the architecture and the properties of the network: intramolecular formation of a loop and dangling chains with a thiol end group. Furthermore, some dithiols molecules dissolved in water could remain fully unreacted. All these possibilities are schematically shown on Figure 14.

At high polymer concentration ($C = 10\%$) the different titration methods indicate that the concentration of double bonds in the precursor is $[\text{C}=\text{C}] = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, while the initial concentration of thiol functions is $[\text{SH}] = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. This result is consistent with the under stoichiometry concentration of thiols inferred from the rheological measurements carried out close to the percolation threshold ($G' \sim G'' \sim \omega^{0.85}$).

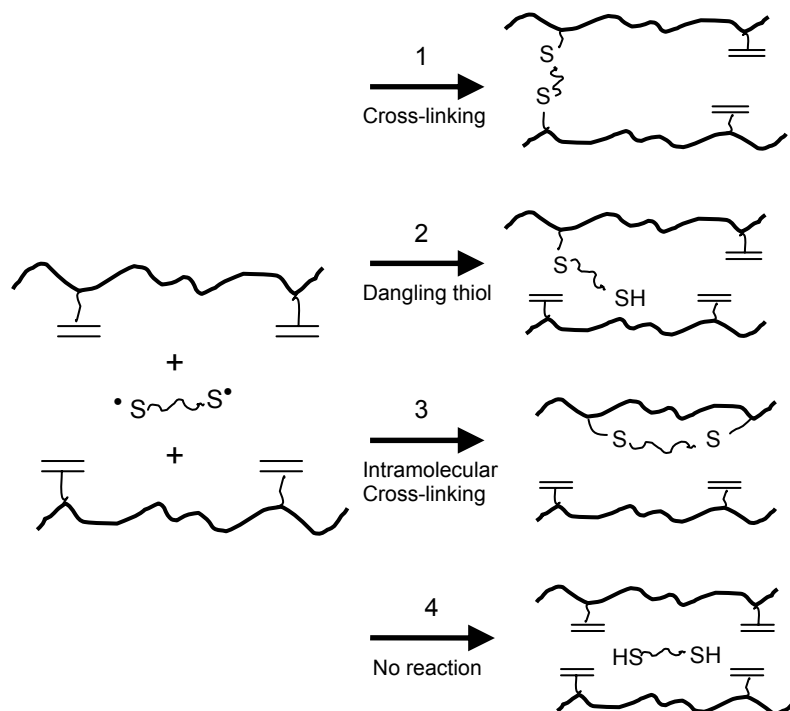


Figure 14: Schematic representation of the competition between all possible reactions during gelation. Reaction 1 only allows gelation (disulfur bonds formation are neglected)

Moreover, less than 2% of free thiols are found in the extracted water, indicating that the situation 4 in figure 14 is almost non-existent. After gelation, 35% of the initial double bonds and 20% of the initial thiols remain reactive in the system (dithiols which are grafted to the PAA chains by only one side). The consistency between the two titration methods also demonstrates that the thiol-thiol reaction giving disulfur bonds is negligible during the time of the gelation process, as observed by Nouiri et al⁴⁶. We can conclude that 40% of the thiol functions are creating dangling thiols (case 2 in figure 14), while 60% are involved in inter and intramolecular cross-linking. Identical ratios were found in the entangled regime for a 6% PAA hydrogel and for a 6% PAA3C12 hydrogel, in agreement with the hypothesis that the network formation is not influenced by the presence of hydrophobic clusters in the gel. For gelation experiments carried out at lower concentration ($C < 6\%$), in the unentangled regime, titration and calorimetry (see Figures 4 and 5) clearly indicate a lower conversion of the thiol-ene reaction. At $C = 5\%$ for example, 10% of SH functions are found in the extracted water, 70% form dangling chains (attached by one end), so that only 20% of thiol functions are effectively involved in intra or interchain bonding. In the unentangled regime the probability of cross-linking and the extent of the reaction, both appear to decrease rapidly. The structure

of hydrogels, obtained at various concentrations in the entangled and unentangled regimes, are summarized in table 5 and figure 15.

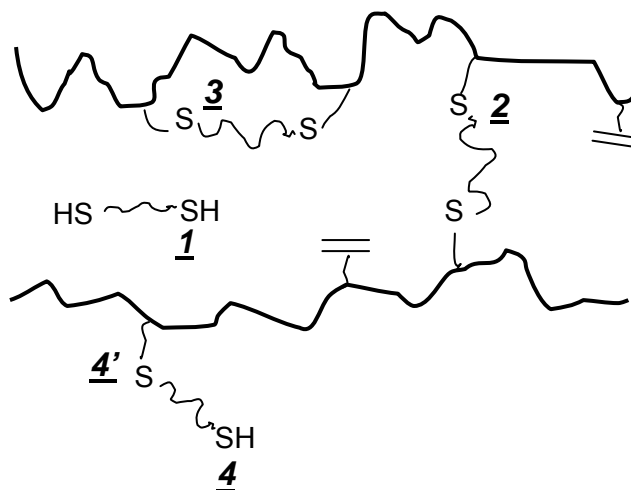


Figure 15: Schematic representation of the hydrogels with each possible function.

Table 5. Structure of hydrogels according to their concentration.

C	5%	$\geq 6\%$
intra or inter -S (2 and 3)	20%	60%
free -SH (1)	10%	< 2%
dangling -SH (4 and 4')	70%	40%

2.3.3. Mechanical characterization of hydrogels

Another way to probe the network structure is the measurement of the elastic modulus. According to Obukhov et al.⁴⁷, the small strain shear modulus of an unentangled network in the linear regime is simply proportional to the density of elastically active strands and should be corrected by the effects due to differences (in terms of polymer and charge concentration) between the preparation state and the measurement state. In all generality the shear modulus can be written as:

$$G = A \frac{CRT}{M_{cth}} \left(\frac{\phi_i}{\phi} \right)^{2/3} \left(\frac{R_i}{R_0} \right)^2 \quad (7)$$

where A is a prefactor depending on the model chosen (phantom network or Flory network), C is the concentration of polymer in the sample, M_{cth} is the average molecular weight between crosslink points, ϕ_i and ϕ are the polymer volume fractions in the preparation state and in the measurement state respectively, R_i is the root-mean-square end-to-end distance of a network strand in the preparation state and R_0 is the end-to-end distance the strand would have if it were a free chain of the same number of monomers in solution at a polymer and charge concentration equivalent to the measurement state.

In our case the preparation state and the measurement state are identical in both polymer and charge concentration and consequently we can estimate that $R_i \approx R_0$. Hence, equation 7 simplifies to:

$$G_{0,affine} = A \frac{CRT}{M_{cth}} \quad (8)$$

Of course, in highly swollen charged networks, chains can be stretched to the point where elasticity is no longer Gaussian and the finite extensibility of the chain can be felt. However in the range of concentration we used – 5 to 10% - we are sufficiently far from the equilibrium swelling ($C \sim 1\%$; see table 3) to neglect the non-gaussian elasticity phenomena (voir chapitre 3 pour plus de détails)⁴⁸.

If we assume finally that all double bonds form a bridge between two chains, that chain ends of the PAA chains can be neglected and that the dithiol is sufficiently short not to contribute to the elasticity, each reacted double bond corresponds to an elastic chain and the modulus is simply given by the number of double bonds per unit volume in the gel.

For a concentration of 100 kg/m^3 (as PAA is dissolved at 10% in water), and a theoretical M_{cth} of 0.94 kg/mol (one cross-link each ten monomers, with a molar mass of 0.094 kg/mol for a monomer) if we assume that the reaction is complete and stoichiometric, we found a theoretical $G_{0affine} \sim 260 \text{ kPa}$.

Using the model of the phantom network, which takes into account the fluctuation of the network points, the shear modulus of a sample is given by:

$$G_{0,phantom} = \frac{CRT}{M_{cth}} \left(1 - \frac{2}{f} \right) \quad (9)$$

where f is the functionality of a cross-link in the network.

If the cross-linker is assumed to be punctual compared to the chain length, f can be assumed to be equal to 4 and $G_{0phantom} = G_{0affine} / 2 \sim 130$ kPa. Experimentally, we obtain a modulus $G' = 15$ kPa for a 10% PAA10db hydrogel, i.e. much lower than the two theoretical moduli calculated above. Hence, if all the thiol functions are attached to the PAA chain by at least one end and 60% by their two ends as shown by titration, only about one in ten of them are effectively involved in the cross-linking of our sample, so the others (about 50%) are involved in intramolecular cross-linking.

For a 6% hydrogel, hydrophobically modified or not (see Figure 8), the rheology gives a modulus of 3 kPa, while, following the same theoretical approach, G_0 should be comprised between 150 and 75 kPa. Yet, as shown by the titration and the DSC results, 80% of the thiol-ene reaction occurs in these conditions. In consequence, it seems that there is, in proportion, more intramolecular cross-linking in the 6% sample than in the 10% one, which can be explained by dilution. As the PAA concentration decreases, the average distance between macromolecular chains increases and the small dithiol crosslinker, once attached by one end to a chain, has less probability to react with another chain in its close vicinity. With these analyses, we can complete our previous data and give a more accurate picture of the networks from a point of view of the double bonds introduced into the macromolecular backbone (see Table 6).

Table 6. General structure of hydrogels at various concentrations

C	5%	6%	8%	10%
$G_{0phantom}$ (kPa)	65	75	100	130
G'_{exp} (kPa)	0.85	3	7	15
free C=C	65%	35%	35%	35%
inter -C-S-R-S-C- (2 in fig.14)	<2%	4%	7%	12%
intra -C-S-R-S-C- (3)	7%	46%	43%	38%
dangling -CS-R-SH (4 and 4')	28%	15%	15%	15%

As we can see, the proportion of initial double bonds which effectively gives rise to chemical crosslinks is very weak, whatever is the concentration. As previously described, this can be attributed to the low concentration of reactive groups, coupled with the short size of the crosslinker and to its very low mobility (low diffusion constant) once attached by one side on the polymer chain.

Additional information can be obtained by comparing the rheological and DSC results and we report in Figure 16 the variation of dynamic moduli versus the conversion of the thiol-ene reaction determined at several concentrations.

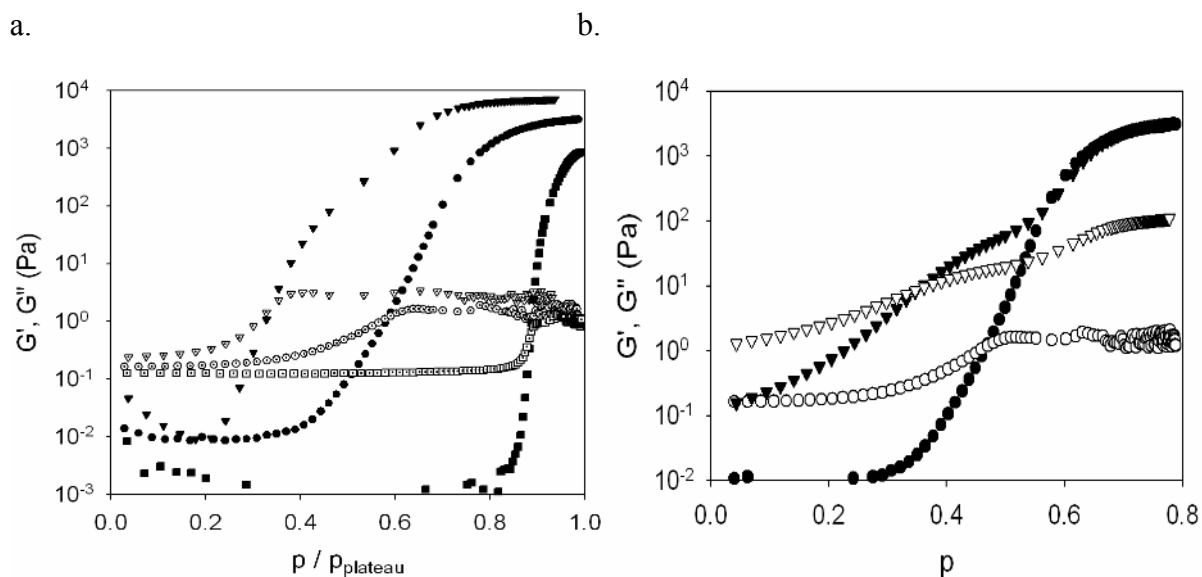


Figure 16: a. Variation of dynamic moduli versus conversion for a PAA10db hydrogel at 8% ($\blacktriangledown G'$ and $\triangledown G''$), 6% ($\bullet G'$ and $\circ G''$) and 5% ($\blacksquare G'$ and $\square G''$). b. Comparison of the gelation process between a PAA3C12 ($\blacktriangledown G'$ and $\triangledown G''$) and a PAA10db hydrogel ($\bullet G'$ and $\circ G''$) at 6%.

These Figures clearly show that, the more concentrated the gel is, the faster the gel process occurs, although the kinetics of the thiol-ene reaction itself is not influenced by the concentration in the entangled regime. It confirms our hypothesis that, as dilution increases, the cross-linking probability decreases compared to the probability of forming intramolecular loops. Besides, we can remark that, for concentrated hydrogels ($> 8\%$), the plateau value of the moduli are reached although the reaction is still far from ending. This can be explained by the fact that the rigidity of the macromolecular structure strongly increases during the network formation. Then, the probability for a short thiol, initially attached by one end to the PAA backbone, to bind another PAA chain is dramatically decreased at high conversion.

The structure of the hydrophobically modified hydrogel can finally be schematically seen as in figure 17.

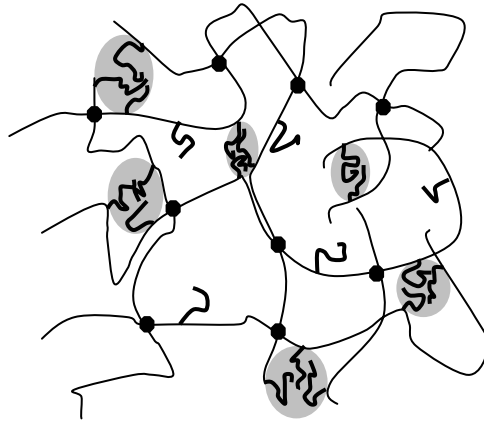


Figure 17: Schematic structure of the hydrophobically modified hydrogel.

PAA chains are chemically crosslinked (●) and these crosslinks can be assumed to be small as the size of the dithioerythritol is about 5 Å. and the distance between two crosslinks can be roughly estimated to 100-200 Å (voir pour plus de details chapitre 3, partie 2.2.).

2.3.4. Rheological properties of hydrogels

The viscoelastic properties of hydrogels were studied after completion of the reaction ($f=1\text{Hz}$, $\gamma=1\%$) and the dynamic moduli are reported as a function of concentration in Figures 18a and 18b.

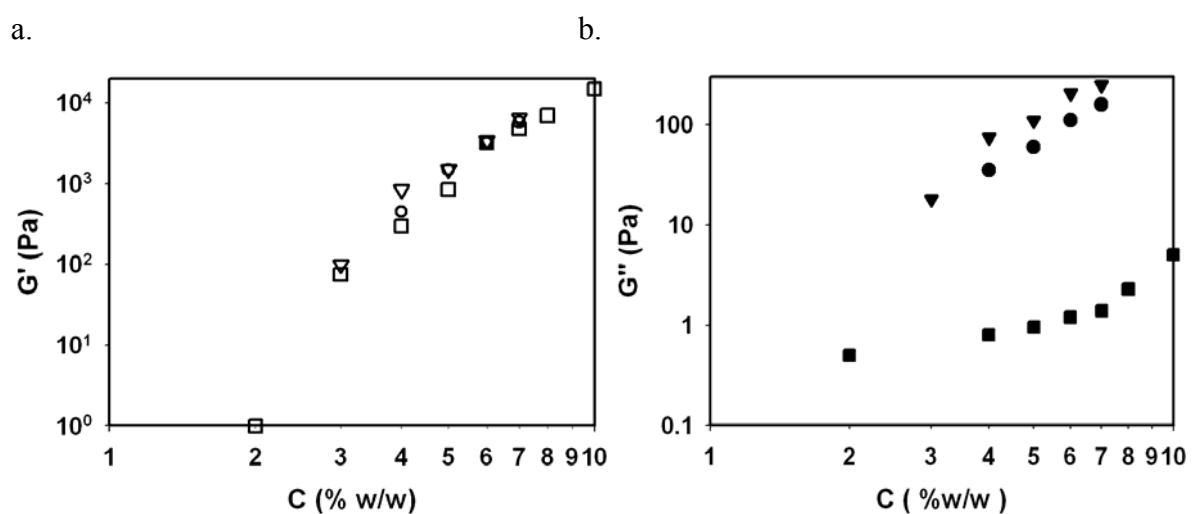


Figure 18: Evolution of G' (a: hollow symbols) and G'' (b: filled symbols) with the concentration for various hydrogels: PAA10db (□■), PAA3C12 (○●) and PAA5C12 (▽▼.)

All the systems investigated are predominantly elastic materials with a storage modulus G' much higher than the loss modulus G'' . It seems quite clear that G' is mainly controlled by the chemical crosslinks, as it is almost independent of the presence or absence of hydrophobic groups (see Figures 8 and 16b), while the loss modulus is mainly controlled by the hydrophobic associations. If we examine these results in more detail, it appears that the concentration dependence of G' is different in the entangled regime ($G' \sim C^{3.2}$ for gel concentrations higher than 6%) and in the unentangled one ($G' \sim C^5$ for hydrophilic gel below 5%). Surprisingly, the modified hydrogels still follow the C^3 dependence at lower concentrations (up to 4% for the PAA3C12 and 3% for the PAA5C12) and this can be explained if we consider that hydrophobic groups, forming physical cross-links, effectively contribute to the shear modulus of the sample. We believe that the sharp concentration dependence of the elastic modulus is partly due to the synthesis pathway which favours the formation of chemical crosslinks with increasing concentration. In Figure 19, the storage modulus has been plotted as a function of the relative distance to the gel point (or reduced concentration):

$$\varepsilon = (C - C_g) / C_g \quad (10)$$

where C is the gel concentration and C_g the critical concentration at the gel point. The same reference has been used for all the systems: $C_g = 2\%$.

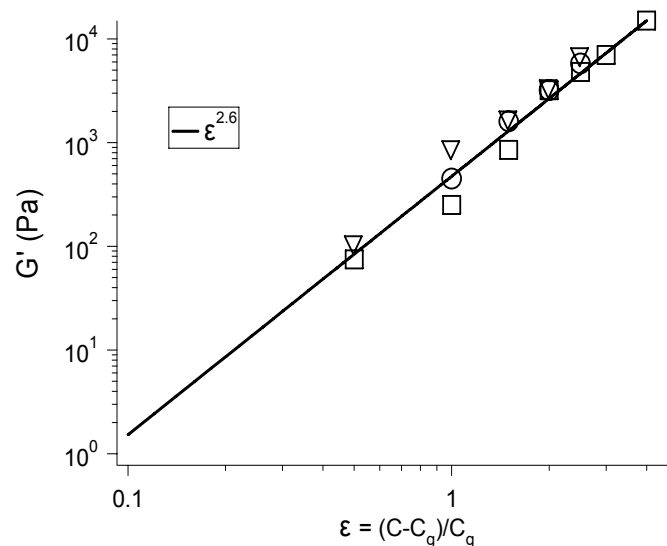


Figure 19: Variation of the storage modulus G' versus reduced concentration ε (PAA10db (□), PAA3C12 (○) and PAA5C12 (▽))

As we can see, the whole set of data can be fitted by the same power law $G \sim \varepsilon^z$, with $z \cong 2.6$ for all the gels (2.5, 2.6 and 2.8 were found respectively for PAA, PAA3C12 and PAA5C12). Different theories have been developed to describe the power law dependence of the plateau modulus.

According to Rubinstein et al.⁴⁹, three different regimes are expected depending on the gel state: i) critical percolation with $z \sim 2.6$, ii) mean-field unentangled regime with $z = 3$ and iii) mean-field entangled regime with $z = 14/3$. In the present case, our results are in good agreement with the critical percolation regime proposed by Rubinstein et al.⁴⁹ or with the theoretical prediction of Martin et al.⁵⁰⁻⁵¹ based on the percolation theory ($z = 8/3$), either for the Rouse behaviour (without considering hydrodynamic interactions) or the Zimm one (hydrodynamic interactions are taken into account). In the critical percolation regime⁴⁹, permanent entanglements in the gel are not expected to be important. From a general point of view, the large variation of the experimental scaling exponent z (z values are usually obtained between 1.9 and 3.5) with the nature of the gels studied strongly suggests that z is deeply related to the chemical structure of the gel, both chemical⁵²⁻⁵³ and physical⁵⁴⁻⁵⁵, and to their conditions of formation.

Coming back to the Figure 18, one of the most spectacular feature of these hydrogels is the large increase of G'' with the hydrophobic content. Comparing the hydrophilic gel PAA10db with PAA3C12, the loss modulus is increased by approximately two decades. The effect is even more important for the PAA5C12 hydrogels, as $G''_{5C12} \sim 2 G''_{3C12}$. The role played by the associating clusters of hydrophobic side groups to create dissipative processes is one the most interesting results of this study. Since the size of the clusters does not appear to change much with concentration of hydrophobic groups, the main parameter should be the density of clusters per unit volume and we represented on Figure 19, the loss modulus G'' for a series of gels with increasing density of clusters. The density of clusters was estimated as follows:

$$D_{clusters} = \frac{C_{PAAxC12} \times \rho \times \tau_{C12} \times f_{C12} \times N_{AVO}}{M_{PAAxC12} \times N_{Ag}} \quad (11)$$

where $C_{PAAxC12}$ is the polymer concentration in the gel, ρ is the water density, τ_{C12} is the fraction of C₁₂ in the modified polymer, f_{C12} is the fraction of C₁₂ which participate to the aggregation, N_{AV} is the Avogadro number, $M_{PAAxC12}$ is the molar mass of the modified polymer and N_{ag} is the aggregation number or number of C₁₂ per micelle. $D_{clusters}$ was

calculated for PAA3C12 and PAA5C12 at 4, 5 and 6%, using the ^{13}C -NMR and SANS results.

It is remarkable that the loss modulus appears to increase linearly with the density of clusters as if no interactions were present between clusters. From the figure 20, we can obtain a typical dissipative energy per aggregate,

$$E_d \sim 10^{-21} \text{ J} \sim \frac{1}{4} k_B T \quad (12)$$

where k_B is the Boltzmann constant and T the room temperature

This energy is not negligible, as for example, in a rubber, the energy of an elastic segment is roughly $k_B T$.

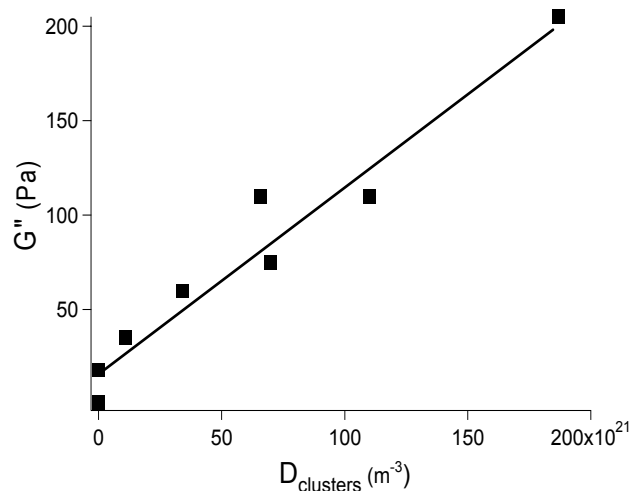


Figure 20: Evolution of the loss modulus with the density of clusters

The frequency dependence of the plateau moduli was finally studied for both unmodified and hydrophobically modified hydrogels (see Figure 21): when the reaction is completed, a frequency sweep from 0.1 to 20 Hz was carried out for each gel and for various concentrations.

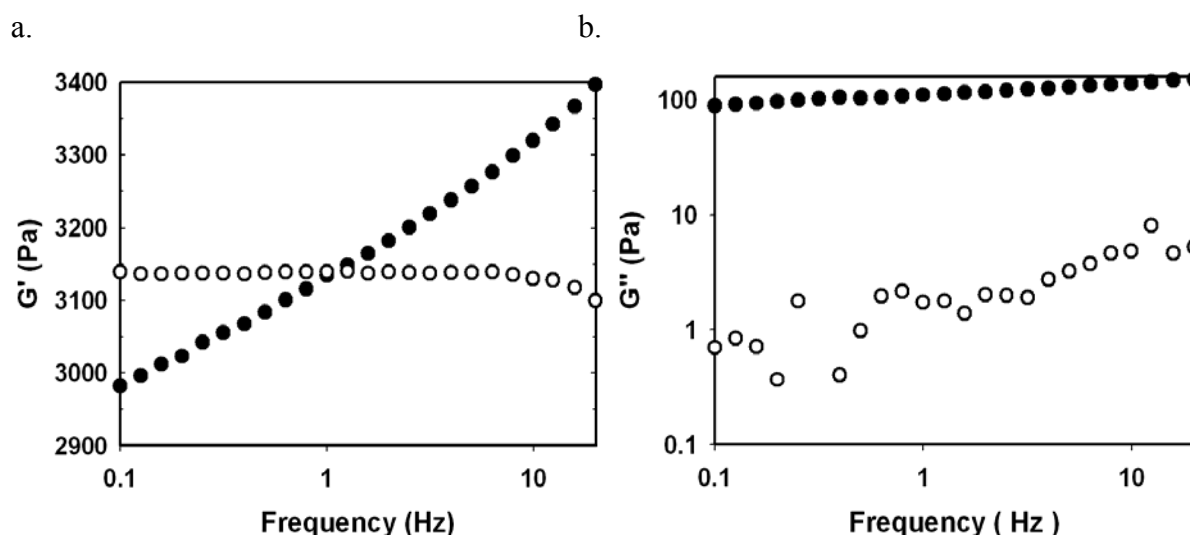


Figure 21: Comparison of G' (a) and G'' (b) for PAA (white symbols) and PAA3C12 (black) gels at $C = 6\%$ during a frequency sweep.

Although all gels were predominantly elastic, unmodified PAA behaves in a nearly perfect elastic way in the range of frequencies investigated (less than 2% variations on G' between 0.1 Hz to 20 Hz, no significant variations on G'' as it stays extremely low compared to the G'). On the other hand the hydrophobically modified PAA shows a real dependence with frequency (20% on the G' value in two decades of frequencies, almost 100% on the G'' value). It is noteworthy to point out that these differences in viscoelastic properties occur for nearly identical values of storage modulus and that they appear clearly in the linear regime of deformation, i.e in the steady state.

The initial goal of the study was to synthesize in a controlled way, hydrogels displaying both a low elastic modulus and dissipative properties which could have made the gels tougher. Based on the results presented on Figure 21, it is clear that the first two goals have been achieved: the introduction of hydrophobic groups along the backbone of the main chain is a very versatile tool to introduce a controlled degree of viscoelasticity in the material. Despite a much better ordered structure in the gel than in the solution (from SANS data), dissipative mechanisms are present at small strains, in a situation where it is difficult to see a mechanical breakdown of the clusters. It is likely that the number of carbons of the hydrophobic side group as well as the distance between side groups will play a role in these dissipative mechanisms.

Conclusion

We synthesized and characterised new hydrophobically modified PAA hydrogels, displaying the elastic behaviour expected from a classical gel but with a much larger loss modulus.

The hydrophobic groups self-assembled to form micelles within the gel and these micelles displayed a much better long range order than their uncrosslinked precursors in aqueous solutions as shown by NMR and SANS measurements.

Both DSC and rheological measurements showed that the kinetics of the chemical gelation process was not perturbed by the presence of the hydrophobic groups. Two characteristic transition times, related respectively to the hydrophobic groups (t_1) and to the chemical cross-linking (t_2), were clearly apparent in the rheological measurement. While t_1 was directly related to the density of hydrophobic groups, t_2 was independent of it and depended only on the concentration of polymer in the solution. In terms of gel architecture, we observed a sharp difference, in the network of crosslinks between two regimes of polymer concentration, corresponding to the unentangled and entangled regime of the respective PAA solutions.

A most significant result of our study is the synthesis of a series of hydrogels with identical elastic moduli but variable loss moduli. Such a class of hydrogels is expected to be interesting for applications where a controlled degree of viscoelasticity is necessary.

Furthermore, we expect these modified gels to display significantly different properties in large strain and fracture because of dissipative mechanisms induced by the hydrophobic micelles.

Acknowledgements

We thank Guylaine Ducouret (Laboratoire PPMD, ESPCI) and Madeleine Djabourov (Laboratoire PMMH, ESPCI) for helpful conversations and technical advices on performing rheological measurements on gels and interpreting them. We also thank Annie Brûlet (LLB, CEA) for the SANS experiments.

Bibliography

1. Volpert E., Selb J., Candau F., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1452
2. Volpert E., Selb J., Candau F., *Polymer*, **1998**, *39*, 5, 1025
3. Durmaz S., Okay O., *Polymer*, **2000**, *41*, 3693
4. Cicek H., Tuncel A., *Journal of Polymer Science Part A*, **1998**, *36*, 527
5. Skouri R., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 197
6. Jabbari E., Nozari S., *European Polymer Journal*, **2000**, *36*, 2685
7. Okay O., Sariisik S.B., Zor S.D., *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, *70*, 567
8. Breedveld V., Nowak A.P., Sato J., Deming T.J., Pine D.J., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 3943
9. Muniz E.C., Geuskens G., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4480
10. Orkay O., Durmaz S., *Polymer*, **2002**, *43*, 1215
11. Van den Bulcke A.I., Bogdanov B., De Rooze N., Schacht E.H., Cornelissen M., Berghmans H., *Biomacromolecules*, **2000**, *1*, 31
12. Lee J., Macosko C.W., Urry D.W., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 5968
13. Kong H-J., Lee K.Y., Mooney D.J., *Polymer*, **2002**, *43*, 6239
14. Kong H-J., Wong E., Mooney D.J., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4582
15. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y., *Advanced Materials*, **2003**, *15*, 1153
16. Medalia A., *Rubber Chemistry and Technology*, **1978**, *51* (3), 437-523
17. Rigbi Z., *Advances in Polymer Science*, **1980**, *36*, 21
18. Shalaby S., McCormick C., Butler G.G., *Water Soluble Polymers, Synthesis, Solution Properties and Applications*, ACS Symposium Series 467, **1991**
19. Iliopoulos I., Wang T.K., Audebert R., *Langmuir*, **1991**, *7*, 617
20. Hill A., Candau F., Selb J., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1991**, *84*, 61
21. Annable T., Buscall R., Ettelaie R., Whittlestone D.J., *J. Rheol.*, **1993**, *37* (4), 695
22. Yekta B.X., Duhamel J., Adiwidjaja H., Winnik M.A., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 956

23. Hoffman A. S., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2002**, *43*, 3
24. Clark A.H., Ross-Murphy S.B., *Advances in Polymer Science*, **1987**, *83*, 59
25. Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1859
26. Dobrynin A.V., Rubinstein M., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8097
27. Patrickios C.S., Georgiou T.K., *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **2003**, *8*, 76.
28. Gholap S.G., Jog J.P., Badiger M.V., *Polymer*, **2004**, *45*, 5863
29. Cram S.L., Brown H.R., Spinks G.M., Creton C., Hourdet D., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 2981
30. Magny B., Lafuma F., Iliopoulos I., *Polymer* **1992**, *33*, 3151
31. Boileau S., Mazeaud-Henri B., Blackborow R., *European Polymer Journal*, **2003**, *39*, 1395
32. Romani F., Passaglia E., Aglietto M., Ruggeri G., *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 524
33. Cramer N.B., Scott J. P., Bowman C. N., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 5361
34. Schapman F., Courcevelle J.P., Bunel C., *Polymer*, **2000**, *41*, 17
35. Vogel A.I., *A textbook of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis*, 3rd edition; Longmans, **1961**
36. Cotton J.P., In *Neutron, X-Ray and Light scattering*; Lindner, P., Zemb T.; Elsevier, North-Holland, **1991**, *1*
37. Rubinstein M., Semenov A.N., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1058
38. Cramer N.B., Davies T., O'Brien A.K., Bowman C.N., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4631
39. Chambon F., Winter H.H., *Journal of Rheology*, **1986**, *30*, 367
40. Chambon F., Winter H.H., *Journal of Rheology*, **1987**, *31*, 683
41. Winter H.H., Mours M., *Advances in Polymer Science*, **1997**, *134*, 166
42. Petit-Agnely F., Iliopoulos I., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 4803
43. Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R., Kholkhov A.R., *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8278
44. Barbier V., Hervé M., Sudor J., Brulet A., Hourdet D., Viovy J.L., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 5682
45. Hourdet D., Gadgil J., Podhajecka K., Badiger M.V., Brulet A., Wadgaonkar P.P., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 8512
46. Nouri M., Thesis, University of Montpellier, **1990**
47. Obukhov S.P., Rubinstein M., Colby R.H., *Macromolecules*, **1994**, *27*, 3191

48. Nisato G., Skouri R., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J., *Faraday Discussion*, **1995**, *101*, 133
49. Rubinstein M., Colby R.H., *Macromolecules*, **1994**, *27*, 3184
50. Martin J.E., Adolf D., Wilcoxon J.P., *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, *61*, 2620
51. Martin J.E., Adolf D., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1991**, *42*, 311
52. Koike A., Nemoto N., Watanabe Y., Osaki K., *Polym. J.*, **1996**, *28*, 942
53. Axelos M.A.V., Kolb M., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *64* (12), 1457
54. Li L., Aoki Y., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 740
55. Bromberg L., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 6148

Chapitre 3

Phénomènes d'agrégation à forts taux de déformation
dans les gels polyélectrolytes

Dans le chapitre précédent, nous avons détaillé la synthèse, les caractérisations chimiques et les propriétés rhéologiques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes, comparées à celles de gels polyélectrolytes « modèles ».

Dans cette partie, nous nous intéressons dans un premier temps au comportement des gels non modifiés en grandes déformations (tests de compression), les gels polyélectrolytes s'avérant des systèmes déjà très complexes en eux-mêmes.

Les polyélectrolytes sont parmi les systèmes moléculaires les plus étudiés depuis notamment les travaux de Katchalsky dans les années 50¹⁻³. En effet, de nombreux systèmes biologiques font partie de cet ensemble de macromolécules, le plus célèbre étant certainement l'ADN⁴⁻⁵.

De nombreuses questions théoriques restent cependant ouvertes, et de nombreuses techniques d'étude classiques des polymères, telles que l'osmométrie, la viscosimétrie, la diffusion de la lumière, posent encore problème dans le cas des polyelectrolytes⁶.

Ces différences notables de comportement viennent du fait que les principales théories sur les chaînes neutres postulent que les distances typiques d'interactions entre molécules sont petites devant la longueur de corrélation déterminant les propriétés physiques du système, typiquement la longueur de la chaîne. Ceci n'est plus vrai dans le cas des polyélectrolytes où interviennent les forces de Coulomb à longue portée. Ainsi, l'écrantage des interactions électrostatiques se fait sur une distance comparable à la longueur de corrélation.

De nombreuses théories ont donc été développées dans les années 70 essayant de prendre en compte ces phénomènes. Les premières approches sont dérivées de la théorie de Flory^{7,1, 8} puis que le phénomène de condensation de contre-ions au voisinage de la chaîne a été introduit⁹. La notion de blob électrostatique¹⁰ est ensuite apparue et rejoint l'approche de Odjik, Skolnick et Fixman¹¹⁻¹², qui montre que les interactions électrostatiques de type Debye-Hückel tendent à étirer la chaîne (« rodlike polyelectrolyte ») sur des longueurs de l'ordre de la distance caractéristique d'écrantage des charges.

Sur les bases de ces modèles, il est possible de concevoir des interactions électrostatiques attractives entre chaînes polyelectrolytes.

Considérons la fraction g de contre-ions condensés $m - m^*$ où m^* est la charge effective de la chaîne déterminée par le paramètre de Manning. Les contre-ions peuvent se déplacer

librement, mais uniquement le long de la chaîne, créant ainsi des petites fluctuations dans la densité de charge le long de la chaîne. Lorsque deux chaînes sont suffisamment proches, ces fluctuations deviennent couplées par interactions électrostatiques pouvant conduire à des attractions entre molécules.

Ce calcul a été introduit en premier lieu par Oosawa¹³. Il calcule l'attraction entre deux chaînes rigides de longueur L , à une distance x , due aux fluctuations des charges le long de la chaîne, et compare cette force attractive à la force répulsive de Coulomb entre chaînes. La distance caractéristique est $x \approx l_b (m / m^* - 1)^2$, de l'ordre de quelques fois la longueur de Bjerrum l_b . En deçà de cette longueur (très courte), les forces attractives sont prédominantes et il est possible de concevoir un dimère polyélectrolyte. Cela ne se produit donc que lorsque les chaînes sont très concentrées, la longueur de Bjerrum est grande (choix du solvant) ou lorsque des contraintes extérieures imposent des distances courtes entre chaînes.

Une approche différente, basée sur l'équation de Poisson-Boltzmann¹⁴⁻¹⁵, c'est-à-dire avant tout sur le profil de concentration des contre-ions, conduit qualitativement aux mêmes résultats, le paramètre important étant ici la longueur d'écran de Debye-Hückel

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{\sqrt{4\pi l_b \sum_i z_i^2 c_i}}$$

où z_i est la valence et c_i la concentration de l'espèce ionique i . κ^{-1} la longueur caractéristique des interactions électrostatiques entre espèces chargées dans le système.

Le terme z_i étant au carré, on voit que la valence du contre-ion joue un rôle important en augmentant le couplage électrostatique.

Une complexation du polymère par un contre-ion multivalent peut même être envisagée¹⁶.

Expérimentalement, de tels résultats ont été observés en premier lieu par les biologistes : des agrégats d'ADN ont été décelés dès 1967 *in vivo*¹⁷ puis reproduits *in vitro* par l'ajout de cations multivalents, amenant la condensation de l'ADN en clusters toroïdaux¹⁸. Depuis, de nombreuses expériences, notamment de SAXS ou de SANS, ont montré l'existence d'agrégats polyélectrolytes pour une grande variété de systèmes en solutions (rigides ou flexibles, synthétiques ou naturels, avec cations mono ou multivalents, sous contrainte...) ¹⁹⁻²⁵. Plusieurs théories ont également été avancées depuis une dizaine d'années, affinant les modèles anciens brièvement exposés ci-dessus, bien qu'à notre connaissance, aucune théorie prenant en compte simultanément tous les effets et résultats expérimentaux n'ait encore été exposée²⁶⁻³².

Des phénomènes similaires de type liaisons par paires d'ions entre charges opposées (polymère et contre-ion) responsables de l'effondrement du réseau lors des échanges de solvants ont été également étudiés récemment dans les hydrogels polyélectrolytes très chargés³³⁻³⁶. Les conséquences de ces « points de réticulation » supplémentaires reliant les chaînes (dans le cas de cations multivalents), le gonflement³⁸⁻⁴¹ et le module élastique^{42, 38} ont également été discutées.

La plupart des autres études, plus anciennes, sur les gels polyélectrolytes portent essentiellement sur l'influence du degré d'ionisation (cas des polyélectrolytes faibles) sur ces mêmes propriétés physiques : gonflement⁴³⁻⁴⁷ et module élastique⁴⁸⁻⁴⁹.

Les applications biomédicales des hydrogels polyélectrolytes (tissus artificiels, croissance de cellules in situ, libération contrôlée de substances actives) font l'objet d'investigations récentes⁵⁰⁻⁵³. Dans le cadre de ces nombreuses applications potentielles, l'évaluation des propriétés mécaniques (adhésion^{54, 50}, résistance à la rupture, grandes déformations) s'avère d'un grand intérêt scientifique.

Dans cet article, nous présentons des résultats obtenus sur des gels polyélectrolytes de poly(acide acrylique) fortement chargés soumis à des taux de compression importants. Nous démontrons la création, induite par la déformation du réseau, de clusters chargés non-permanents, amenant un durcissement important et des phénomènes dissipatifs (forte hystérèse, plateau de déformation lors de la relaxation des contraintes). Ces mécanismes dissipatifs n'ont à notre connaissance jamais été observés et pourraient avoir des conséquences importantes sur les mécanismes de rupture des gels.

Bibliographie

1. Katchalsky A., Lifson S., Mazur J., *Journal of Polymer Science*, **1953**, 11 (5), 409
2. Katchalsky A., *Journal of Polymer Science*, **1951**, 7 (4), 393
3. Katchalsky A., *Progress in biophysics and biophysical chemistry*, **1954**, 4, 1
4. Ohnishi T., *Biophysical Journal*, **1963**, 3 (6), 459
5. Grosberg A.Y., Nguyen T.T., Shklovskii B.I., *Reviews of modern physics*, **2002**, 74 (2), 329
6. Barrat J.L., Joanny J.F., *Adv. Chem. Phys.*, **1996**, 94 (1), 1
7. Flory P.J., *Principles of polymer chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, New York **1953**)
8. Des Cloiseaux J., Jannink J., *Les polymères en solutions, leur modélisation et leur structure* (Editions de physique, Paris, **1985**)
9. Manning G.S., *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 954
10. De Gennes P.G., Pincus P., Velasco R.M., Brochard F., **1976**, *J. Phys.*, 37, 1461
11. Odijk T., *J. Polym. Sci.*, **1977**, 15, 477
12. Skolnick J., Fixman M., *Macromolecules*, **1977**, 10, 944
13. Oosawa F., *Polyelectrolytes*, (Dekker, New York, **1971**)
14. Stevens M.J., Robbins M.O., *Europhys. Lett.*, **1990**, 12, 81
15. Marcelja S., in *Liquids at Interfaces*, (North Holland, Amsterdam, **1990**)
16. Wittmer J., Johner A., Joanny J.F., *J. Phys. II*, **1995**, 5, 635
17. Klimenko S.M., Tikchonenko T.I., Andreev V.M., *J. Mol. Biol.*, **1967**, 23 (3), 523
18. Bloomfield V.A., *Biopolymers*, **1991**, 31 (13), 1471
19. Tang J.X., Ito T., Tao T., Traub P., Janmey P.A., *Biochemistry*, 36, **1997**
20. Zhang Y., Douglas J.F., Ermi B.D., Amis E.J., *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114 (7), 3299
21. Villetti M., Borsali R., Diat O., Soldi V., Fukada K., *Macromolecules*, **2000**, 33, 9418
22. Hammouda B., Horkay F., Becker M.L., *Macromolecules*, **2005**, 38, 2019
23. Wissenburg P., Odijk T., Cirkel P., Mandel M., *Macromolecules*, **1995**, 28, 2315
24. Ermi B.D., Amis E.J., *Macromolecules*, **1998**, 31, 7378
25. Tanahatoe J.J., Kuil M.E., *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, 101 (45), 9233
26. Ha B.Y., Liu A.J., *Phys Rev. Lett.*, **1997**, 79 (7), 1289
27. Shklovskii B.I., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 82 (16), 3268
28. Ray J., Manning G.S., *Macromolecules*, **2000**, 33, 2901

29. Deserno M., Arnold A., Holm C., *Macromolecules*, **2003**, 36, 249
30. Henle M.L., Pincus P.A., *Physical Review E*, **2005**, 71 (6), art. No.060801 part 1
31. Stilck J.F., Levin Y., *Molecular Physics*, **2005**, 103 (21-23), 2951
32. Liverpool T.B., Müller-Nedebock K.K., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2006**, 18, L135
33. Khokhlov, A.R., Philippova, O.E., Sitnikova, N.L., **1995**, *Faraday Discussions*, 101, 125
34. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Y., *Macromolecules*, **1996**, 29, 681
35. Smirnov, V.A., Sukhadolski, G.A., Philippova, O.E., Khokhlov A.R., *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103 (36), 7621
36. Horkay F., Hecht A.M., Basser P.J., Geissler E., *Macromolecules*, **2001**, 34, 4285
37. Minato T., Satoh M., *Journal of Polymer Science Part B*, **2004**, 42 (23), 4412
38. Horkay F., Hecht A.M., Basser P.J., Geissler E., *Macromolecules*, **2000**, 33, 8329
39. Jeon C.H., Makhaeva E.E., Kholkhov A.R., *Macromol. Chem. and Phys.*, **1998**, 199 (12), 2665
40. Kramarenko E.Y., Philippova O.E., Khokhlov A.R., *Polymer Sciences serie C*, **2006**, 48,1
41. Melekaslan D., Okay O., *Polymer*, **2000**, 41, 5737
42. Okay O., Durmaz S., *Polymer*, **2002**, 43, 1215
43. Konak C., Bansil R., *Polymer*, **1989**, 30 (4), 677
44. Skouri R., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J., *Macromolecules* **1995**, 28, 197
45. Okay O., Sariisik S.B., Zor S.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 70, 567
46. Jabbari E., Nozari S., *European Polymer Journal*, **2000**, , 36 (12), 2685
47. Mann B.A., Kremer K., Holm C., *Macromolecular Symposia*, **2006**, 237, 90
48. Nisato G., Skouri R., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J., *Faraday Discuss.*, **1995**, 101, 133
49. Gundogan N., Melekaslan D., Okay O., *European Polymer Journal*, **2003**, 39 (11), 2209
50. Inoue T., Chen G.H., Nakamae K., *Journal of Controlled Release*, **1997**, 49 (2-3), 167
51. Quintanar-Guerrero D., Villalobos-Garcia R., Alvarez-Colin E., *Biomaterials*, **2001**, 22 (9), 957
52. Kwon H.J., Gong J.P., *Current Opinion in colloid and interface science*, **2006**, 11 (6), 345
53. Kwon H.J., Osada Y., Gong J.P., *Polymer Journal*, **2006**, 38 (12), 1211
54. Kagata G., Gong J.P., *Colloids and surfaces B- Bionterfaces*, **2007**, 56 (1-2), 296

Introduction

Polyelectrolytes are among the most studied macromolecular systems since the early works of Katchalsky¹ in the 50's. They are of fundamental importance since most biological systems are, in fact, polyelectrolytes², DNA being the most famous one.

However, several experimental results remain poorly described theoretically. Compared to neutral polymers, the ionisable groups and the counterions create long-range forces (Coulomb type) in the system. In consequence, both long-range and short-range (excluded volume) interactions are present, leading to much more complex systems than for the neutral polymers³.

One of the most astonishing behaviour in polyelectrolytes solutions is the attraction that can occur between macroions. In principle it is counterintuitive to think of attractive interactions between polymers carrying charges with the same sign.

Biologists working on DNA have reported quite a long time ago in vitro condensation of DNA by multivalent cations leading to toroidal bundles of concentrated DNA⁴⁻⁵. Since then, many studies have appeared, reporting condensation or clustering of chains also for a wide range of synthetic polyelectrolytes and experimental conditions⁶⁻¹⁰.

Basically, attraction between two chains of the same charge has been explained by Oosawa¹¹ 35 years ago, using the counterion condensation mechanism introduced by Manning¹². When the polyelectrolyte is strongly charged, the electrostatic potential on the chain is large and in consequence some of the counterions remain “bound” to the chain. This leads to an effective charge for the chain inferior to its “real” one. However, the condensed counterions are not motionless: they can move freely along the chain, and create some fluctuations in the charge density of the chain. When two chains are close enough, a charge fluctuation in the first chain polarizes the second chain and creates a fluctuation of opposite charge. The Coulomb interaction between these charge fluctuations leads to an attractive force between the two chains. Oosawa estimated this force for two rods, using the Debye-Hückel approximation, as a function of the distance between the two chains and compared it to the repulsive force due to the electrostatic interactions.

He showed that for small distances of the order of the Bjerrum length, the attractive interaction is dominant. A lot of more complex models have been presented since¹³⁻¹⁶, but to the best of our knowledge, none of them takes into account all the parameters that seem to have an influence on this phenomenon (valence of the counterion, charge density on the chain, chain flexibility and even chain end effect¹⁷).

Some additional effects due to the charges have been reported in polyelectrolyte hydrogels: the well-known increased swelling ratio, caused by the osmotic pressure induced by the counterions, has been the focus of many studies¹⁸⁻²⁰. The influence of the charges on the elastic modulus of the gel was also investigated both experimentally and theoretically²¹⁻²³. More recently, ion binding processes have been observed for strongly charged polyelectrolytes, affecting the swelling and potentially affecting the modulus (by creating additional crosslinks in the case of multivalent cations) and even leading to a gel collapse²⁴⁻²⁶.

More generally, polyelectrolyte hydrogels are widely used in life sciences (drug delivery, artificial cartilage, contact lenses), food science and engineering (superabsorbants, microfluidics)²⁷⁻²⁸ and the understanding of their macroscopic mechanical properties remains an important challenge.

For all hydrogels, less attention has been paid to their large strain properties (non gaussian elasticity regime and fracture), because they were usually considered as weak materials²⁹. However, newly developed hydrogels displaying truly amazing mechanical properties (modulus, extensibility...³⁰⁻³¹) have sparked a renewed interest for studying systematically and understanding these large strain properties³¹⁻³³.

In this paper we focused on the behaviour of model polyelectrolyte hydrogels using compression tests at large strains and compared their behaviour with that of neutral elastic networks of flexible chains. We demonstrate a strain induced aggregation mechanism due to the attractive interaction between like charges and present some hypotheses for this mechanism.

1. Experimental part

The synthesis of the polymer precursors and hydrogels was described in details in our preceding paper³⁴ and we only summarize the most important steps (voir chapitre 2).

1.1. Materials

1.1.1. Polymer precursor

Poly(acrylic acid) (PAA) was obtained in its acid form from Aldrich.

Its number average molecular weight as characterized by size exclusion chromatography (SEC) was $M_n = 35 \text{ kg/mol}$ ($M_w / M_n \sim 10$).

1.1.2. Modification of PAA precursor

PAA chains were modified by introducing a given proportion of double bonds (allylamine) along the backbone, in order to crosslink the chains afterwards. The reaction was carried out in an organic solvent (N-methyl-2-pyrrolidone, later referred as NMP) at 60°C by grafting amino terminated molecules (allylamine) onto the carboxylic acids of the polyacrylic backbone in the presence of dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) which activate the formation of the amide bond. 10 mole % double bonds were introduced along the backbone following this quantitative and statistical reaction and the resulting polymer, obtained in its sodium salt form after precipitation with a NaOH excess, will be referred as PAA10db.

1.1.3. Synthesis of the hydrogels

The reaction was carried out in water, at room temperature and under atmospheric conditions. Modified PAA, dithioerythritol (bifunctional thiol) and KPS (potassium peroxydisulfate) were separately dissolved in water at the desired concentration (KPS and dithioerythritol are always used in stoichiometric proportions relative to the initial number of double bonds added). All concentrations, for solutions and gels, are expressed in % w/w.

The KPS was then added to the PAA solution under stirring and finally dithioerythritol was quickly added into the solution. After an energetic stirring during a few seconds, the solution was finally left to rest for gelation.

As the pH of a solution of modified PAANa is around 7 in our range of concentrations and the pKa of acrylic acid is 4.2, the proportion of charged monomers along the backbone can be estimated close to 1.

The gels were prepared and mechanically tested at their preparation concentration, far from the equilibrium swelling (for a 6% hydrogel, the swelling ratio $Q \approx 16$ whereas at equilibrium $Q_e \approx 90$). At these concentrations, entanglement effects are negligible³⁴.

Complementary experiments were performed in salted water using the same preparation method for the hydrogels: instead of dissolving the PAA in pure water, it is dissolved in a NaCl solution. Two concentrations of NaCl were used (5 mol/L and 0.2 mol/L), so that in one case the ratio polymer charges/salt charges is roughly 1/5 and in the other case 5/1.

1.2. Mechanical tests

The experiments were performed on a custom designed mechanical tester³⁵ with a force resolution of 0.01 N and a displacement resolution of 0.1 μm , which is adapted to the testing of small and soft samples. The apparatus is displacement controlled but the compression of the gel sample is stopped when a preset value of the compressive force is attained. At that stage the displacement is either kept constant (for relaxation tests) or ramped back to zero (for the standard compression-decompression tests). The displacement rate (crosshead velocity) is always kept the same for the compression and decompression part of the experiment.

1.2.1. Preparation of the samples

A fixed amount of polymer solution was cast in a cylindrical PDMS mould ($d_0 = 5.4$ mm in diameter) for each sample in order to obtain cylinders with identical heights after crosslinking. The solution was then left to react and gelify during one night. To prevent the sample from drying, the mould was put between two glass slides in a closed and humidified chamber.

For the experiments performed with the same polymers in organic solvents, the process is slightly different. The gels were prepared in water first as described before. The poly(acrylic acid) was then converted to its acid form by deswelling it gently in an excess of HCl solution at 0.01 mol/L, and after that in a HCl solution at 0.05 mol/L to prevent any shape modifications or macroscopic fractures in the gel if it is deswelled at a too high acid concentration due to the osmotic pressure. After several rinses with ethanol to eliminate the NaCl salt formed, the gel was then dried slowly at room temperature (the drying was controlled by sample weighing). When the gel was dry, it was swollen in NMP at the desired concentration. We chose NMP because its density (1.03) is close to that of water and its boiling point is high (202°C), preventing the gels from drying. NMP is also chosen to prevent any further ionization of the carboxylic groups which could happen if the uncharged gel was swollen in water, following the self-dissociation equilibrium:



To study identical gel structures in both solvents, the molar concentration of polymer was kept constant for both water and NMP (for a chain density equivalent to that of a 6% w/w hydrogel, $Q_{\text{NMP}} \sim 20$ and $Q_{e \text{ NMP}} \sim 25$).

1.2.2. Compression measurements

Once the gel was formed, it was demolded and its height measured precisely. The gel was placed on a glass slide and brought into contact with a second glass surface to a point of maximum compression before being retracted back to zero displacement. Zero displacement is precisely defined by putting a small initial compression on the gel ($0.03 \text{ N} \pm 0.003 \text{ N}$). To avoid drying and to obtain frictionless boundary conditions between the gel and the glass slides, dodecane (immiscible with water, $T_{eb} = 216^\circ\text{C}$) was put on the gel top and bottom surfaces and on the glass slides. In the case of NMP gels, a silicone lubricant was used instead of dodecane to prevent any exchange of solvent in the gel during the experiment. Drying of the gel was verified in the experimental conditions (gel between two glass slides and surrounded by dodecane) and was found inferior to 2% in terms of mass loss for 30 minutes (i.e. the mean time for an experiment). For a 3600s experiment (relaxation experiments), the mass loss was estimated around 3%. In consequence, drying is assumed as a negligible phenomenon in every further analysis.

Load and displacement data were collected during the experiment, and the contact area and shape of the gel were visually monitored via a microscope (no significant friction is observed during the tests). In this way we could clearly see that slippage occurred at the interface and that the gel deformed at constant macroscopic volume and with an essentially full-slip boundary condition. In these experiments, we performed an uniaxial compression test equivalent to a biaxial deformation in the plane normal to the loading direction. Figure 1 shows a schematic representation of this test set up.

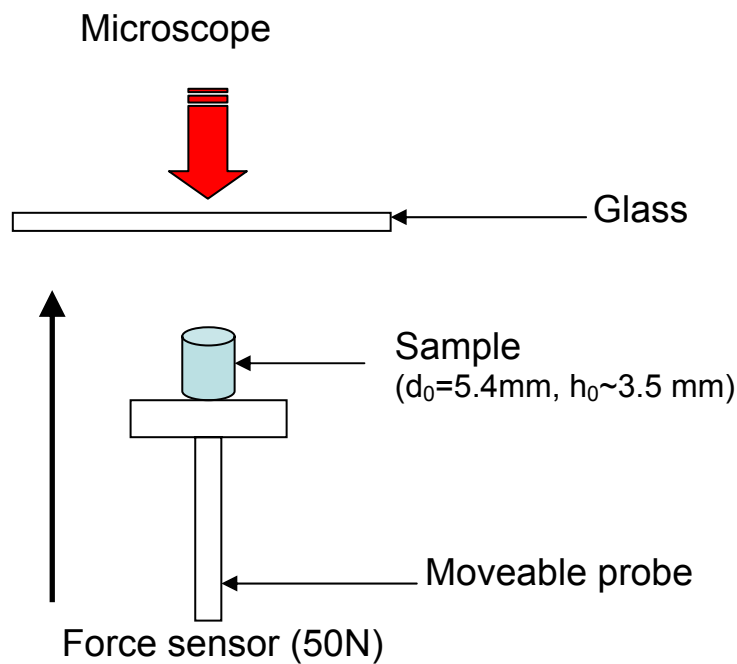


Figure 1: Schematic representation of the compression test apparatus

In this work, a typical compression test consists of an initial compressive contact to -0.03N to ensure a reproducible starting point of complete contact between the gel and glass surfaces. Below this value, the adhesive forces causing jump in contact and the lack of parallelism between the probe and the gel caused irreproducibility of the results. This procedure ensured values of the initial gel modulus in quantitative agreement with the rheological measurements obtained with an AR1000 rheometer (see reference 34) presented in figure 2. This is not surprising since the elastic linear regime for these gels lasts for a large range of deformations (less than 5% variations in the G' value for deformations varying from 1 to 100%).

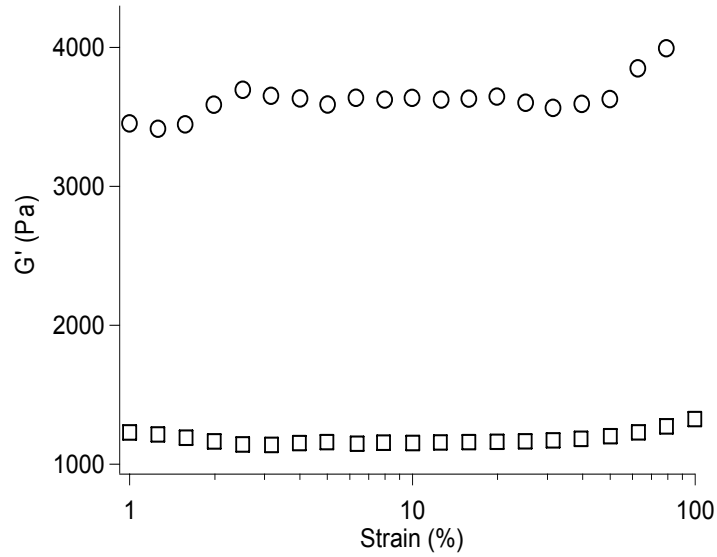


Figure 2: Plateau modulus for the PAA10db 6% (circles) and 5% (5%) as a function of the strain.

Unfortunately, the non-deformed and small deformations data (λ close to 1) are not collected with this procedure and it is only in a later stage that we realized that these data could be important to interpret more fully the hysteresis.

The test then begins with a compression step performed at a constant crosshead speed ($10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ or $200 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, corresponding to an initial strain rate of about $0.29 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $1.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $5.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ for an initial sample height of 3.5mm) to a maximum load (varied between 0.5 and 5 N corresponding to true stresses varying from 6.5 kPa to 37 kPa), followed by immediate retraction to zero displacement at the same speed and a wait time (about 1 minute), until the next cycle of compression. Some experiments were also performed at $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ and $600 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

The samples in deformed and undeformed geometry are schematically shown on figure 3 and in the following discussion we will use the following parameters to characterize the strain: the compression parameter lambda is defined as $\lambda = h/h_0$, where h_0 is the undeformed height of the gel cylinder and h is its deformed height. Since a uniaxial compression results in an equibiaxial extension in the other two directions, it is sometimes convenient to describe the

deformation of the sample in those coordinates. Because of the constraint of deformation at a constant volume the two are simply related by:

$$\lambda_{biax} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \tag{1}$$

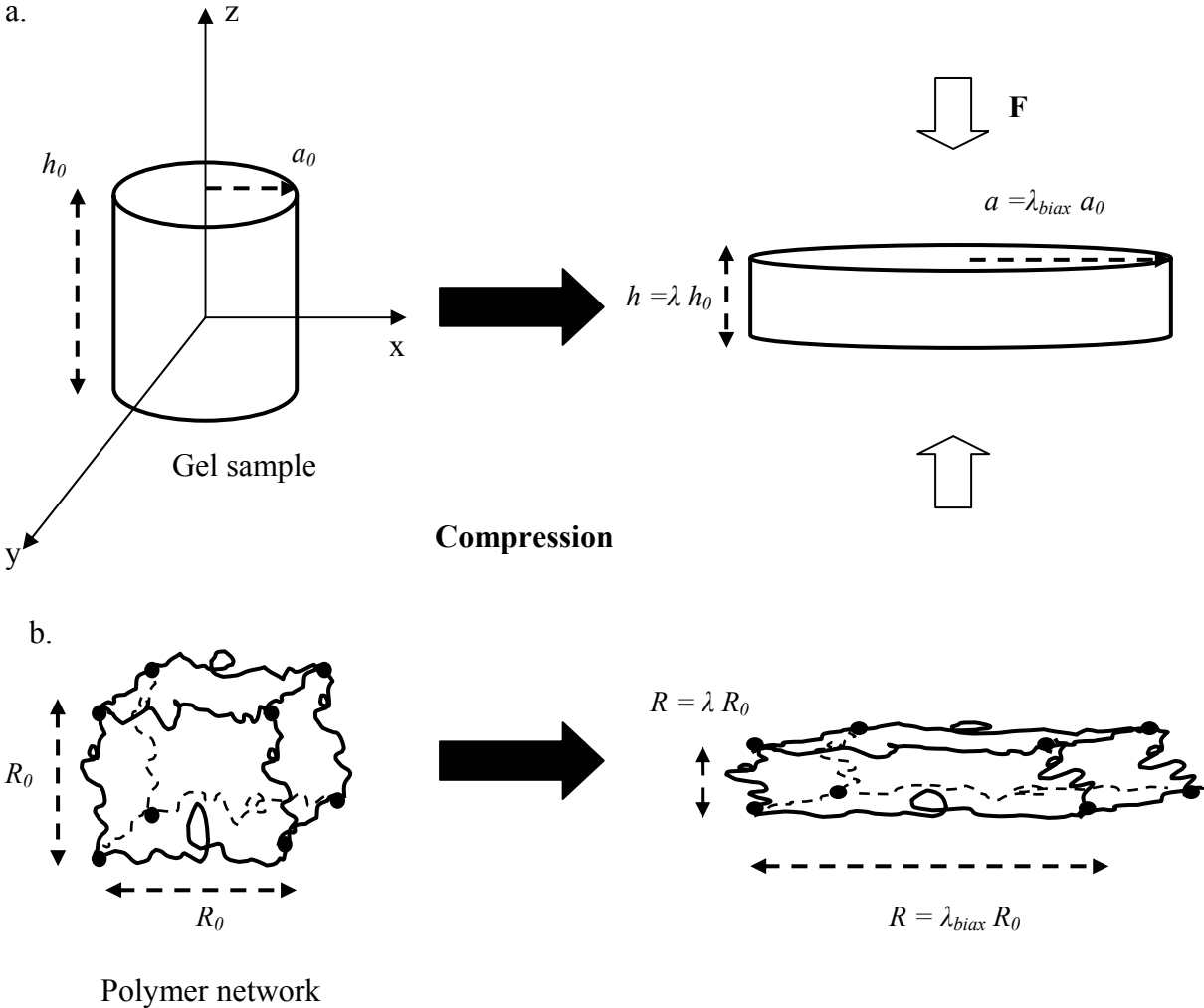


Figure 3: Schematic representation of a compression test a. On a gel sample b. From the molecular point of view (based on an affine deformation).

1.2.3. Relaxation experiments

Relaxation experiments were also performed on the same apparatus: the gel was brought into contact with the glass slide to a point of maximum compression at high speed ($200 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, meaning that it took roughly 5 to 10 seconds to bring the gel to its maximum compression). The displacement was then kept constant for a certain time (typically 3600s), and the gel was left to relax. Force and time data were collected.

Complementary relaxation results were obtained using an ARES rheometer. After gelation directly in the rheometer (as described previously), a 10% deformation was applied to the sample, and the evolution of G' was measured over time.

2. Results

In figure 4, we plotted the true stress defined as $\sigma_{true} = -(F/\pi a_0^2) * \lambda$ versus λ of a full compression cycle (from 1 to 5 N) for a PAA10db 6% hydrogel, where F is the experimental force and a_0 is the initial radius of the gel cylinder (for convenience, true stress is defined as positive). Using the true stress effectively normalizes the data for the slight differences in the initial height of the samples due to preparation.

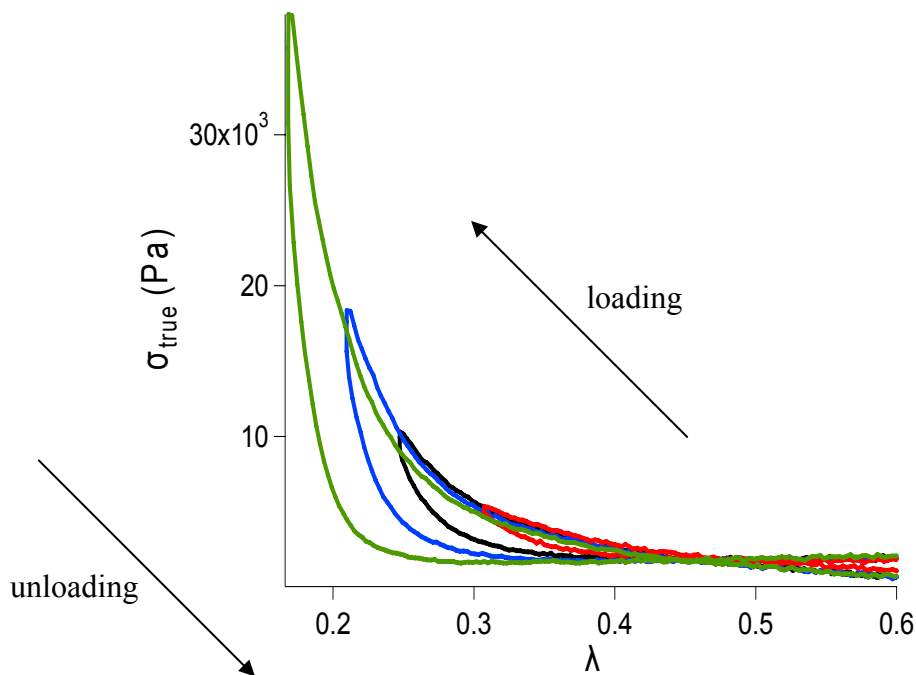


Figure 4: Compressive stress vs compressive lambda for the same PAA10db sample (6% w/w) with increasing maximum force values

Several observations can be made from these results:

1. By fitting the nominal stress $\sigma_{comp} = (F/\pi a_0^2)$ versus ϵ (ϵ is the deformation of the sample defined as $(h-h_0)/h_0$) in the linear regime (for $\epsilon > -0.45$), the elastic modulus can be easily obtained, as shown in figure 5 (slope of the fitting curve).

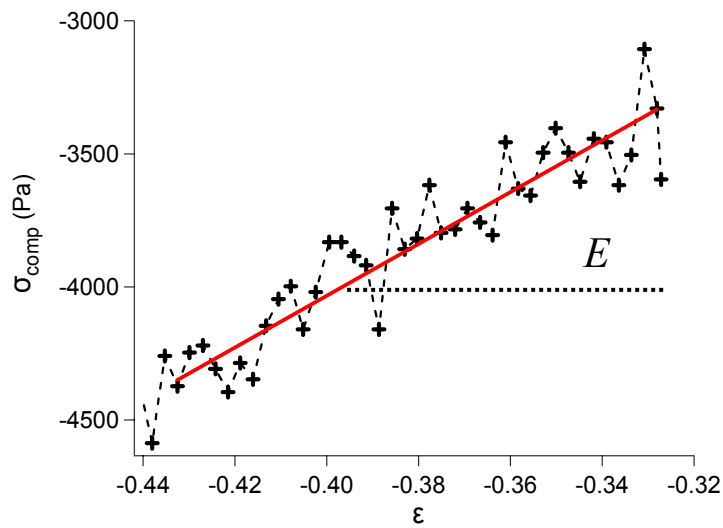


Figure 5: Determination of the hydrogels Young's modulus by compression tests on a PAA10db 6% hydrogel

For a 6% hydrogel, $E \approx 9500 \pm 500$ Pa. For a Poisson's ratio of $\frac{1}{2}$ (small deformations at constant volume), we have $E = 3G$, which gives a shear modulus $G \approx 3$ kPa.

This value is really close to the one obtained by rheological measurements for 6% w/w hydrogels ($G'_{\text{plateau}} \approx 3000\text{-}3500$ Pa)³⁴. This was verified for all concentrations used.

The oscillation of the curve of roughly 500 Pa is due to the force resolution of the experimental apparatus ($\Delta F \approx 0.01$ N gives, with $a_0 = 2.7\text{mm}$, $\Delta\sigma \approx 450$ Pa).

2. The perfect superposition in figure 4 of the loading curves of tests performed in succession on the same sample demonstrates that there is no irreversible fracture of covalent bonds during the loading and unloading experiments, so the process is fully reproducible.

3. There is a strong strain hardening that increases sharply below a certain range of λ .

4. An important hysteresis appears as a certain deformation is reached ($\lambda \approx 0.3$) and increases with increasing deformation which is surprising for such elastic materials.

5. The unloading curve shows a plateau stress around 2 kPa that lasts for a large range of deformations (λ between 0.3 and 0.7)

These results are very surprising since the gels were purely elastic materials in the small deformation regime (on the order of 3 orders of magnitude between the G' and the G'' measured in rheology)³⁴. This behaviour could be due to an inhomogeneous network structure: a percolating structure of short chains between crosslinks would give a stronger hardening than predicted for a homogeneously crosslinked network (since their finite

extensibility is lowered), but it is not clear why such a mechanism would give rise to such a hysteresis. We investigated therefore more systematically the effect of the experimental parameters on both the strain hardening and the hysteresis.

2.1. Strain hardening and maximum extensibility

Focusing on the strain hardening observed in our tests, we can try to fit the loading curve of the hydrogels quantitatively by using a simple nonlinear elastic constitutive equation which includes this effect. In a relatively recent paper³⁶, Gent proposed a simple empirical model for unentangled crosslinked networks undergoing strain hardening at large strains. He proposed the following expression for the elastic strain energy per unit volume:

$$W = -\frac{G}{2} J_m \ln\left(1 - \frac{J_1}{J_m}\right) \quad (2)$$

where G is the shear modulus, J_1 is the first stress invariant, which for uniaxial deformation in the 1-direction is given by:

$$J_1 = \lambda_l^2 + 2\lambda_l^{-1} - 3 \quad (3)$$

where λ_l is the principal stretch ratio in the 1-direction (λ in our tests).

In this model J_m is an adjustable parameter representing finite extensibility as a maximum allowable value for the first stress invariant. Since this model is based on the fact that the maximum extensibility is directly correlated to a maximum value of the first stress invariant (independent of the particular choice of coordinates axes), it should be valid for every types of deformation (simple extension, pure shear, simple shear and equibiaxial extension). This has been discussed by several authors³⁷⁻³⁸.

In consequence, the constitutive equation and equation (1) can be used to predict the true stress as a function of λ_{biax} with two adjustable parameters, G and J_m :

$$\sigma_{true} = G \frac{\lambda_{biax}^2 - \lambda_{biax}^{-4}}{[1 - (J_1/J_m)]} \quad (4)$$

The loading curves are fitted for the three types of hydrogels and for polymer concentrations varying from 5 to 8%. The results for the PAA10db hydrogels are presented in figure 6 at $v=50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($1.4\times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). The fits are shown as full lines. Since we focused on the strain hardening at large strains, our fits attributed a greater weight to the large strain portion and hence to the J_m parameter. In consequence, to obtain the best fits possible on the large strain portion, the fits were always performed on the loading curves of experiments performed with the maximum load that could be applied without breaking the sample.

Nevertheless the G value obtained from the fits always fell within the range of the experimental small-strain values that were found by rheological measurements, as discussed before. An example is given in figure 5 with PAA10db hydrogels where we can see that the Gent equation fits fairly well the strain hardening of our networks.

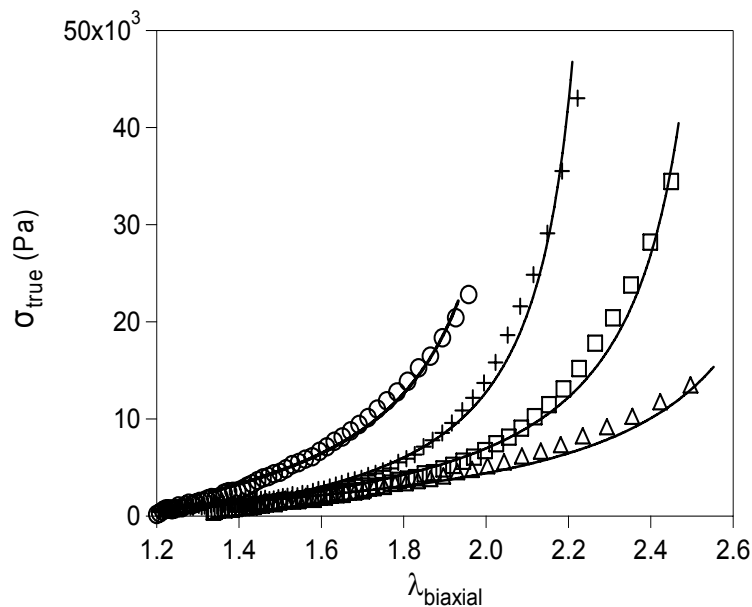


Figure 6: Loading compressive stress for PAA10db hydrogels at 8% (circles), 7% (crosses), 6% (squares) and 5% (triangles). The Gent fits are in black lines.

We can see on these graphs that J_m (which is related to the value of λ_{biax} where the curve diverges) increases with decreasing concentration for both gels.

We can try to compare these experimental results to a theoretical value for the finite extensibility of a single chain based on the theory of polyelectrolytes in solutions and on the molecular theory of rubber elasticity³⁹.

The fitted value of J_m gives us access to the maximal experimental value of the first strain invariant. This value can then be used to estimate the maximum value of the extensibility $\lambda_{max, exp}$ in uniaxial extension which can be compared to molecular models of chain extension. From equation (3) we obtain simply:

$$J_m = \lambda_{max, exp}^2 + 2\lambda_{max, exp}^{-1} - 3 \quad (5)$$

which leads to ($\lambda_{max, exp}^{-1}$ can be neglected since J_m is on the order of 50):

$$\lambda_{max, exp} \approx \sqrt{J_m + 3} \quad (6)$$

The experiments are in biaxial extension, but to compare the data to the theoretical prediction, we are in fact using the corresponding uniaxial extension value (combining equations (1) and (5), we obtain that $\lambda_{biax, m}$, the maximal biaxial lambda value obtained using the Gent fits is

given by $\lambda_{biax, m} \approx \sqrt{\frac{J_m + 3}{2}}$ which leads to $\lambda_{max, exp} \approx \sqrt{2} \lambda_{biax, m}$. This is in good agreement with experimental studies on rubbers⁴⁰⁻⁴¹).

To calculate a theoretical maximum extensibility for the individual chain, the assumption used is the following: in its maximum stretched state, the size of the chain between two crosslinks is $R_{max} = N_c b$ with N_c the number of Kuhn monomers between two crosslinks and b the length of a Kuhn monomer.

For a Gaussian chain, the maximum extensibility λ_{max} is then simply this value divided by the average end-to-end distance of a chain with N_c monomers $\langle R^2 \rangle = N_c^{1/2} b$.

$$\lambda_{max, G} = R_{max} / N_c^{1/2} b = N_c^{1/2} \quad (7)$$

However, if the chain is a polyelectrolyte, the effect of charges has to be taken into account as they affect the chain conformation. The influence of the charges is concentration dependant, with two distinct regimes. In dilute solutions, polyelectrolytes are almost fully stretched due to strong electrostatic intrachain interactions: they can be seen as stretched electrostatic blobs⁴² (an electrostatic blob is defined as the typical distance where the electrostatic

interactions start to affect the chain conformation, i.e., inside an electrostatic blob, the chain is Gaussian, see figure 7).

In order to be quantitative as far as possible, we will take into account the flexibility of the PAA chain by using the equivalent Kuhn chain.

In this case, the typical end-to-end distance of a polyelectrolyte chain is

$$R \approx bN\left(\frac{l_b}{b}k^2\right)^{1/3} \quad (8)$$

where l_b is the Bjerrum length (7,1 Å in water) and k the number of charges carried by a Kuhn segment. Even for a weakly charged polyelectrolyte, the individual chain is close to its fully stretched conformation.



Figure 7: Polyelectrolyte chain in a dilute solution

However, in semidilute solutions, the electrostatic interactions are screened by other chains and counterions, and the chains tend toward their Gaussian conformation (see figure 8). This occurs when the electrostatic blobs start to overlap.

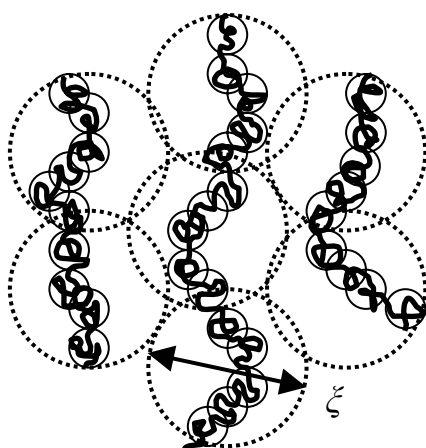


Figure 8: Polyelectrolyte chains in semidilute solutions

In consequence, the two important parameters here are the overlap concentration from dilute to semidilute solutions, C^* , and the concentration at which the electrostatic blobs begin to overlap, C^{**} (concentration at which the concentrated regime begins).

C^* is given by:

$$C^* \approx \frac{N}{R^3}, \text{ with } R \text{ calculated as before} \quad (9)$$

and C^{**} is given by:

$$C^{**} = \frac{\left(\frac{l_b}{b} k^2\right)^{1/3}}{b^3} \quad (10)$$

Between these two regimes (dilute and “Gaussian” when all the electrostatic interactions are screened), the chain has an intermediate conformation: a random walk of correlation blobs (the correlation length ζ which is the average mesh size of the semidilute solution, see figure 7) and the chain size is given³ by:

$$R_e \approx b^{1/4} C^{-1/4} N^{1/2} \left(\frac{l_b}{b} k^2\right)^{1/12} \quad (11)$$

where C is the polymer concentration.

To estimate the Kuhn segment length b , we refer to the literature⁴³: poly(acrylic acid) with a molar mass M of 567000 g/mol in a θ -solvent has a radius of gyration $R_g = 227 \text{ \AA}$ (values obtained by viscometry and confirmed by SAXS measurements).

In consequence, the Kuhn length b and the Flory characteristic ratio C_∞ for poly(acrylic acid) can be estimated:

$$6R_g^2 = 2 \frac{M}{M_0} C_\infty l^2 \quad (12)$$

with M_0 the molar mass of an acrylic acid monomer unit = 72g/mol and l the length of a C-C bond ($l = 1.54 \text{ \AA}$)

which gives

$$C_\infty \approx 8.3 \quad \text{and} \quad b \approx 15.7 \text{ \AA}$$

(The contour length of the chain is given by $R_{max} = Nb = nl\sin(\theta/2)$ where θ is the tetrahedral angle = $109^\circ 28'$ and n the number of C-C bonds)

We assume that these values are the same for the poly(acrylic acid) in its salt form.

In the following, the effective charge k^* due to Manning counterion condensation¹² near the chain will be taken into account instead of k . In consequence, the effect of the charges on the chain conformation is less important than accounted for fully charged polyelectrolytes (roughly $k^* = 1/3 k$).

We can estimate k^* using these data: we consider m , the fraction of charged real monomers. As expressed before, $m = 1$ in our system. However, the condensation threshold is given by $l_b m^* / L = 1$ with L the distance between two monomers, roughly $2 l \sin(54,64) \approx 2.5 \text{ \AA}$ in a zigzag planar conformation, which gives $m^* \approx 0.35$. In consequence, we have $k^* = b m^* / L \approx 1.8$.

Coming back to equation (8), it appears that for our system (and for every systems in the highly charged limit) $R > Nb$ which is physically meaningless. Thus we will use $R = Nb$ (8bis) in the following. This gives the new equations:

$$C^* \approx \frac{1}{N^2 b^3} \quad (9\text{bis})$$

$$C^{**} = \frac{1}{b^3} \quad (10\text{bis})$$

$$R_e \approx b^{1/4} C^{-1/4} N^{1/2} \quad (11\text{bis})$$

To calculate N in the gels (referred as N_c since it is the average number of Kuhn segments between two crosslinks), we use results from our previous work³⁴: titration and rheological measurements gave us the average number of effective crosslinks (-C-S-R-S-C- bonds) for the PAA10db gels, as presented in table 2. The results are presented in terms of percentage of “active” double bonds, i.e. double bonds which gave an effective chemical crosslink (and not an intramolecular loop or a dangling chain). Since, there is on average one double bond each ten monomers, it is easy to estimate the molar mass between crosslinks M_c for all gels, and in consequence, N_c the related average number of Kuhn segments:

$$N_c = \frac{2M_c}{M_0 C_\infty} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (13)$$

For the 5% hydrogel, a gel is formed even if less than 2% of double bonds give an effective crosslink. Since M_n is 35 kg/mol and the number of monomers is roughly 500 for the PAA chain before gelling, we estimated that M_c is the whole chain.

The values of N_c are summarized in table 1.

Table 1. Estimate of the number of Kuhn monomers between two crosslinks for PAA10db hydrogels

C (w/w)	5%	6%	7%	8%
inter -C-S-R-S-C-	<2%	4%	5%	7%
<i>Number of monomers between crosslinks n_m</i>	500	250	200	140
M_c	35000	18000	14500	10000
N_c	80	40	32	23

The overlap concentration C^* is estimated to be close to $0,65 \cdot 10^{-4}$ mol/L $\approx 4 \cdot 10^{-8}$ Å⁻³ (in terms of Kuhn monomers concentration) by using equation (9bis): polyelectrolyte chains start to overlap when the distance between them becomes of the order of their size, and since the dilute chain is in a stretched state, this occurs for really low polymer concentrations.

A 6% concentration corresponds to a molar concentration of Kuhn segments c_K of 0,159 mol/L = $9,6 \cdot 10^{-5}$ Å⁻³ ($M_{AA10dbNa} = 96$ g/mol since the modified monomer is in its sodium salt form, and c_K is the real monomer concentration divided by the ratio (real monomers/Kuhn monomers) in the whole chain, i.e.:

$$c_K = \frac{10^3 C_{(w/w)}}{M_{AA10dbNa} (1 - C_{(w/w)}) C_\infty} \frac{2}{C_\infty} \text{mol/L),}$$

Finally, $C^{**} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ Å⁻³

The different regimes of chain extension are summarized in figure 9:

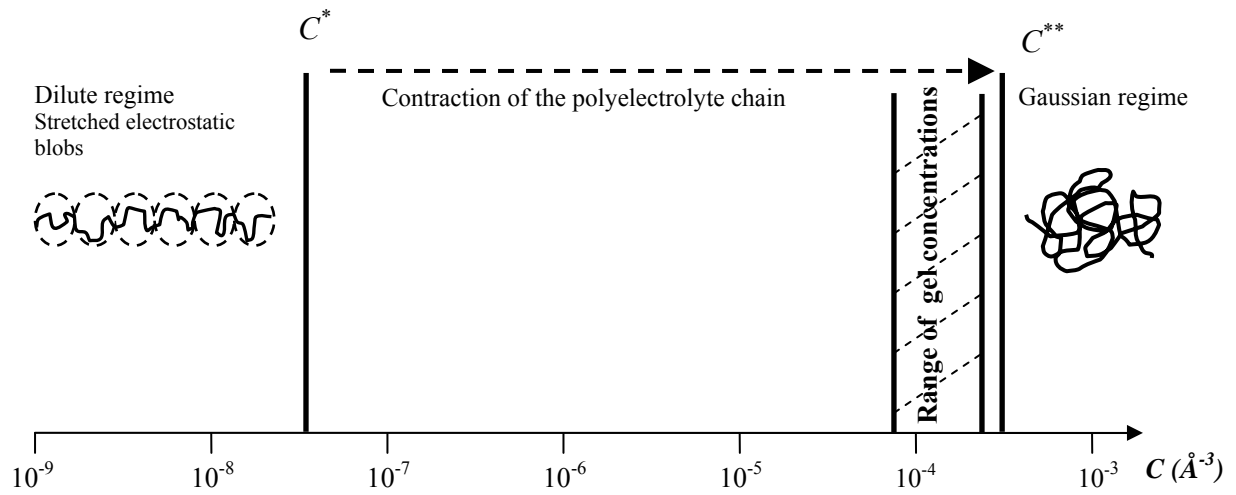


Figure 9: Schematic representation of the conformation of polyelectrolytes chain as a function of the concentration. Experimental gel concentrations used are also presented.

In consequence, the solutions and gels are clearly in the semidilute regime and the chain conformation should be close to Gaussian.

Coming back to the maximum extensibility $\lambda_{max, e}$ for a polyelectrolyte in semidilute solution, using equation (11bis), we have:

$$\lambda_{max, e} = \frac{R_{max}}{R_e} = \frac{N_c b}{b^{1/4} C^{-1/4} N_c^{1/2}} = N_c^{1/2} b^{3/4} C^{1/4} \quad (14)$$

(for $C < C^{**}$)

It is important to note that this value for $\lambda_{max, e}$ is the minimum possible using this model, as we considered a fully stretched polyelectrolyte chain in the dilute solution.

The values obtained for the theoretical and experimental λ_{max} are summarized in table 2. The maximum extensibility of a Gaussian chain is presented, and compared to the theoretical value for a fully charged polyelectrolyte in semidilute solution.

Table 2. Theoretical approximation for the maximum extensibility

C	5%	6%	7%	8%
$\lambda_{\max, e}$	6.7	4.9	4.6	4
$\lambda_{\max, G} = N_c^{1/2}$	8.9	6.3	5.7	4.7
$\lambda_{\max, exp}$ (Gent fits) standard deviations obtained from different samples	4.3 ± 0.3	3.7 ± 0.3	3.3 ± 0.2	3.1 ± 0.2

The experimentally measured values of λ_{max} are significantly lower than the theoretically predicted ones regardless of the model used: considering the Gaussian assumption is the upper limit and the highly charged assumption the lower limit, the experimental results should be between the values obtained with these models. This result is surprising since the detailed discussion of the preceding paragraph and the comparisons between the purely Gaussian prediction and the polyelectrolyte ones, show that our gels should behave as Gaussian chains up to much larger values of λ than they do experimentally (see figure 4). This suggests the existence of another hardening mechanism active at relatively high strains and depending on the network structure since the decreasing trend of λ_{max} with increasing concentration is observed.

2.2. Hysteresis energy and inverse yielding effect

The second important point in the compression experiments presented in figure 4 was the significant hysteresis observed upon unloading and the fact that higher extensions resulted in larger observed hystereses.

The hysteresis, or energy dissipated during a loading/unloading cycle, is calculated according to the following equation:

$$E_{hyst} = \int_{loading} \sigma_{comp} d\varepsilon - \int_{unloading} \sigma_{comp} d\varepsilon \quad (15)$$

with ε as defined before.

This hysteresis was calculated for each sample of the three types of gels at increasing values of the maximum compressive force (the strain rate is kept constant $\approx 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). The results are presented in figure 10.

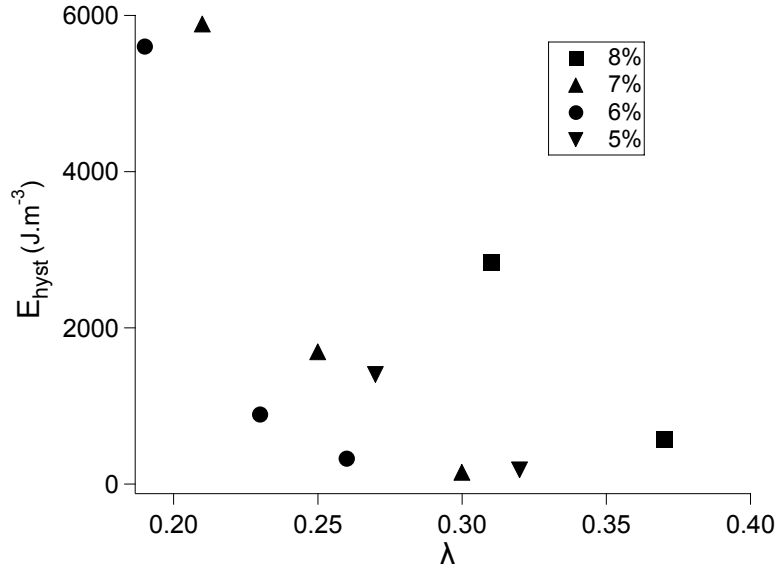


Figure 10: Hysteresis energy as a function of lambda for several concentrations

It appears on figure 10 that the hysteresis increases with maximum achieved strain in the loading step. Since the measured maximum extensibility depends on polymer concentration (see table 2), it is interesting to plot a normalized hysteresis energy versus a reduced lambda, defined as:

$$\lambda_{red} = \frac{\lambda_{biax} - 1}{\lambda_{biax,m} - 1}, \quad E_{norm} = \frac{E_{hyst}}{\int_{loading} \sigma_{comp} d\varepsilon} = 1 - \frac{\int_{unloading} \sigma_{comp} d\varepsilon}{\int_{loading} \sigma_{comp} d\varepsilon} \quad (16)$$

where $\lambda_{biax,m}$ is the maximal biaxial lambda defined before ($\lambda_{biax,m} \approx \sqrt{\frac{J_m + 3}{2}}$)

λ_{red} is 0 in the undeformed state and 1 when the extensibility is equal to its maximum value obtained using the Gent fits and accounts for the concentration effects on the maximum extensibility. E_{norm} is equal to 0 when no significant hysteresis is measured and 1 when the stress falls back immediately to 0 when unloading starts.

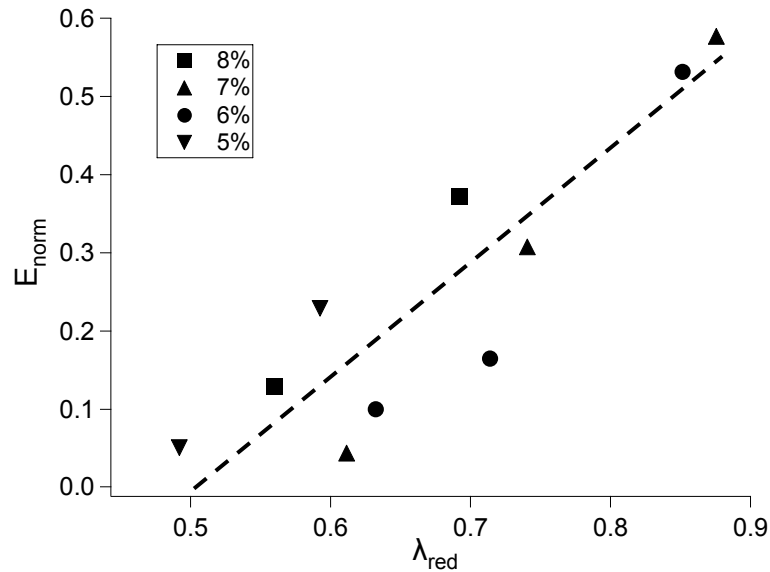


Figure 11: Normalized hysteresis energy as a function of reduced lambda for several concentrations

Although the data is noisy, it is clear on this graph that the hysteresis energy only appears at 50-60% of the maximum extensibility and increase subsequently rather sharply with increasing maximum strain. Since these hysteresis cycles are perfectly repeatable after a minute or so of holding time, this suggests a strain induced mechanism which is not immediately reversible. Further evidence toward such a mechanism is provided by careful analysis of the unloading curve. As shown on figure 12, the force drops rapidly when the strain is reversed and then unloading occurs at nearly constant force. Such an effect is reminiscent of what is observed for strain crystallisation of natural rubber in tension where the unloading occurs at constant force⁴⁴. In the case of natural rubber unloading the effect has been attributed to progressive melting of the crystalline phase as the strain is reduced: as the crystallites melt, there is an equilibrium between two phases, amorphous and crystalline. When all the cystals have melted, the stress falls back to zero. This behaviour during unloading is close to the necking effect observed in amorphous and semi-crystalline materials and has been called inverse yielding effect⁴⁵⁻⁴⁶.

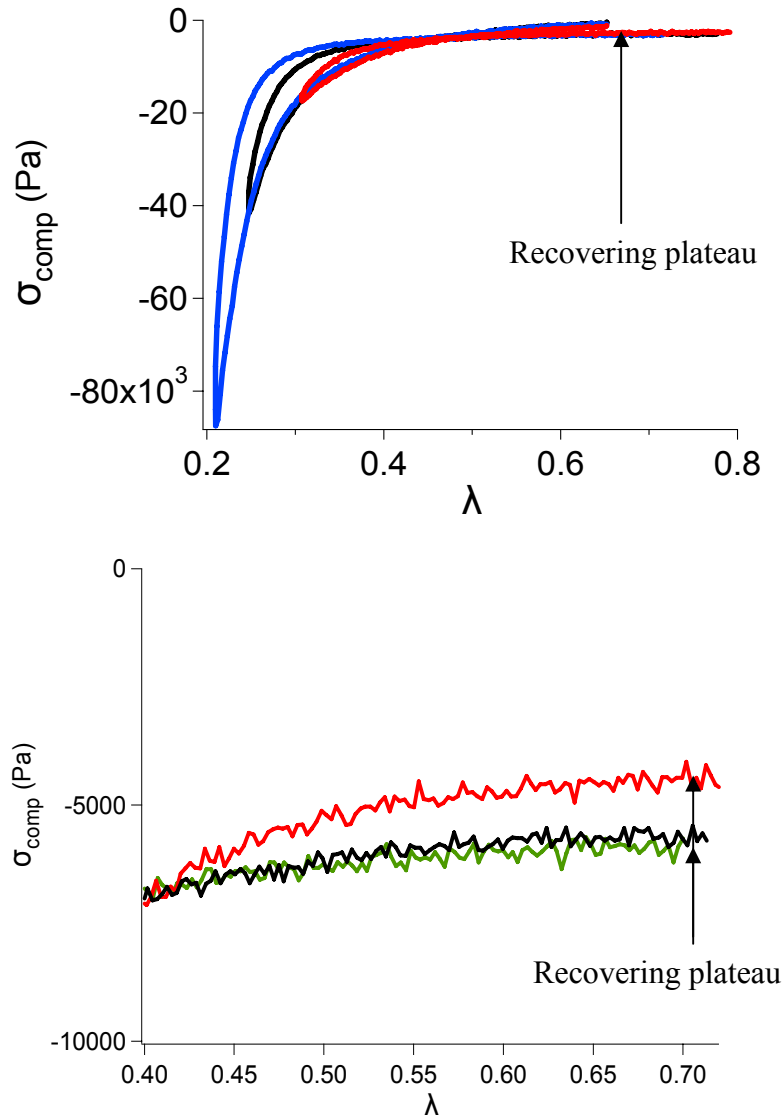


Figure 12: Nominal stress versus deformation for a 6% PAA10db hydrogel at several maximum force values (0.5N: red, 1N: black, 5N: green) and zoom on the unloading curves at small deformations

In the case of our experiments on the hydrogels, it is clear that no crystallization can take place. However, this unloading under a constant force is reversible since a sample tested several times always has the same loading-unloading curve. These experiments would then be consistent with the hypothesis of a strain induced physical phenomenon responsible for the hardening during the loading phase and for the hysteresis and the stress plateau during the unloading.

It is also noticeable that this plateau in force seems to depend on the maximum strain applied to the sample. For the 0.5 N test ($\lambda \sim 0.3$) the plateau is less pronounced (red curve) while it is pronounced and identical for the 1 N and 5 N curves.

In order to test our hypothesis that the hysteresis was related to the aggregation of same charge polymer chains into bundles, we have performed several additional experiments.

2.3. Gels in NMP and in salt water

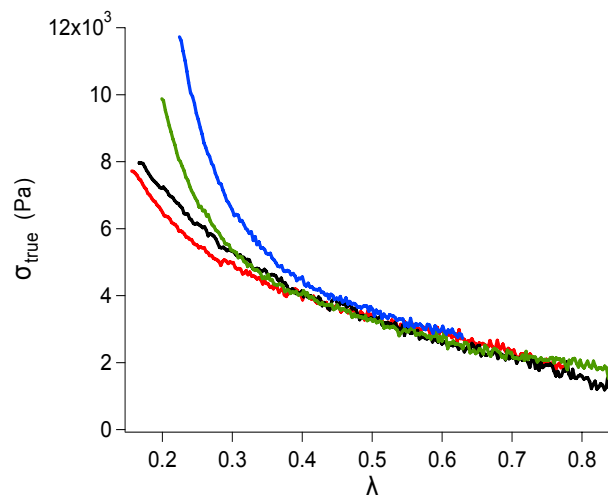
In order to investigate the effect of the presence of charges on the backbone chain, uncharged PAA gels in organic solvents (with PAA chains under acidic form), were prepared as described earlier and the same experiments were performed on these gels swollen in NMP.

Gels prepared in salt water were also studied, at low salt concentration (0.2 mol/L) with respect to the number of charges issued from the polymer backbone and high salt concentration (5 mol/L).

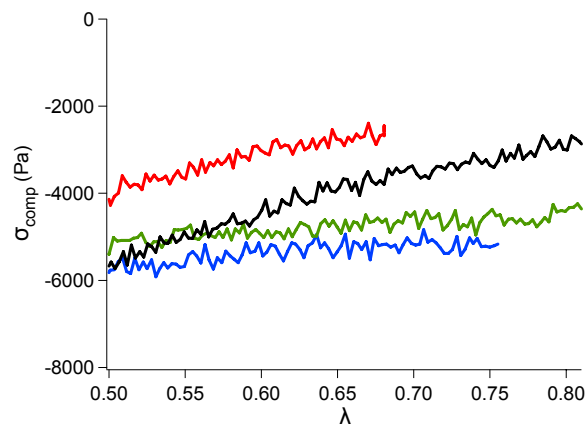
Comparing the large strain behaviour of PAA10db gels in water, in the presence of salt (where charges inside the gel are screened), and in NMP (where the gel has to be swollen in its neutral form) will shed light on the role played by the charges in the abnormal large strain behaviour observed in pure water.

The results for the compression experiments are presented in figure 13. Samples roughly have the same dimensions (3.7 ± 0.1 mm in height, 2.7 mm in radius). The curves show the compressive stress versus λ to display the extensibility (a), the unloading plateau (b) and the hysteresis (c).

a.



b.



c.

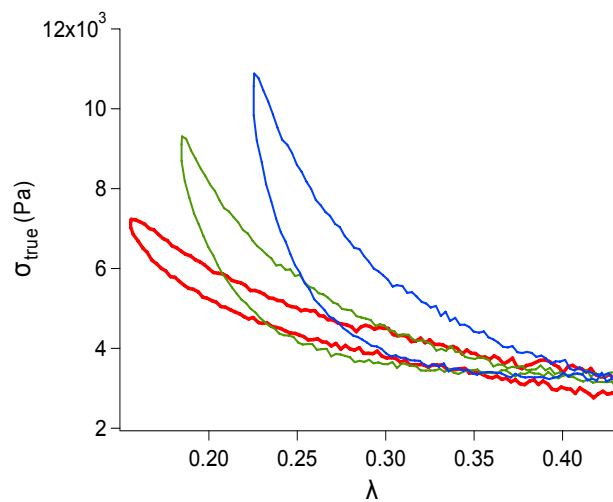


Figure 13: a. effect of the charges on the hardening: true stress versus lambda for NMP 6% gels (red) and hydrogels at the same concentration (blue). NaCl gels are the green (0.2 mol/L) and black curves (5 mol/L). b. Effect of the charges on the recovery plateau: compressive stress versus lambda, same colours. c. Effect of the charges on the hysteresis.

Two important points come out of these graphs.

NMP-gels have really different compression behaviours than the hydrogels. They deform with less hysteresis even at large strains, and the value of J_m is hard to obtain using the Gent fits, as the hardening has become very low (so have the hysteresis and the recovering plateau). However, the best fits give $J_m > 100$, which leads to $\lambda_{max, exp} > 10$, and these values are close to what is expected for a Gaussian network (see table 2). Some further insights come from the experiments performed in salt water. When the salt concentration is low (0.2 mol/L), the stress-strain curve is similar to that obtained in pure water (strong strain hardening, large hysteresis and marked plateau during unloading) whereas at high salt concentrations (5 mol/L) the hydrogel follows closely the stress-strain curve obtained for the gel in NMP. The electrostatic interactions between PAA chains are screened by the salt and the gel behaves almost like a neutral gel. This confirms that the early strain hardening and the hysteresis are clearly related to the presence of charges of the polyelectrolyte chains and not simply due to heterogeneities of the network.

2.4. Stress relaxation and strain rate effects: more insights in the dynamics of the aggregation process

Two types of experiments were performed comparatively on the gels in pure water, in salt water and in NMP in order to investigate the characteristic time scales of the relaxation process and its reversibility.

The graph presented in figure 14 shows the normalized true stress ($\sigma_{true} / \sigma_{true0}$ where σ_{true0} is the true stress at $t = 0$ which is the point when the maximum applied compression, i.e. the maximum deformation –i.e. the minimum lambda λ_{min} is reached) as a function of time for different values of the maximum compressive strain for a PAA10db hydrogel at a concentration of 8%.

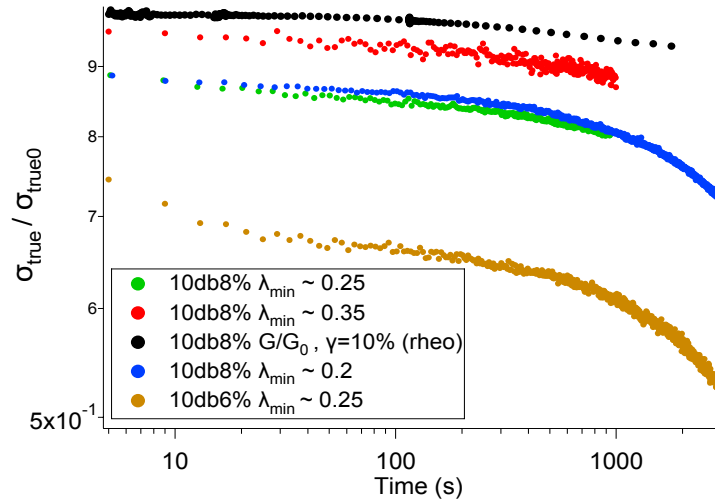


Figure 14: Relaxation experiments: normalized true stress over time for a 10db 6% hydrogel and a 10db8% hydrogel compressed at different maximum strains.

Apparently when $\lambda_{min} > 0.3$, little relaxation is observed and no obvious relaxation time is visible, whereas for lower λ_{min} two relaxation times are observed and the level of relaxation clearly increases (no significant differences are observed for the two curves at $\lambda_{min} \sim 0.2$ and $\lambda_{min} \sim 0.25$). The relaxation curves for $\lambda_{min} < 0.3$ can be fitted reasonably by a double exponential as shown below in figure 15.

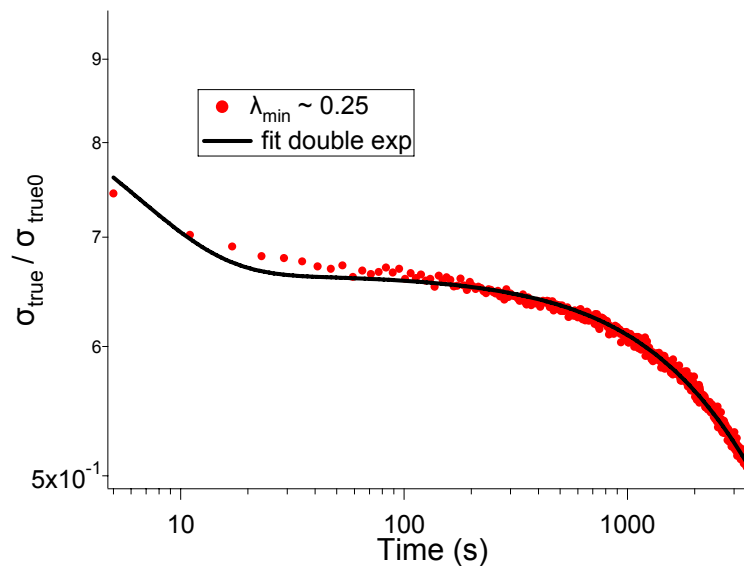


Figure 15: Relaxation for a 10db6% hydrogel at $\lambda_{min} \sim 0.2$ and the fit with a double exponential function

In consequence the system has two characteristic relaxation times. The first one is around 5-10 s, whereas the second is very long, around 1500-2500 s and could be related to the life

time of the stiffening structure formed at high compressions. It is hard to propose a meaningful interpretation of the short characteristic time, since it is close to the duration of the compressive stage before the relaxation starts (see the experimental part).

Repeating the same experiments for several concentrations at increasing values of the maximum deformation applied, it is possible to determine approximately the critical deformation λ_c where two relaxation times are visible, as a function of concentration (see table 3).

Table 3. “Critical compressive” lambda λ_c for PAA10db at several concentrations

C(%)	5%	6%	8%
λ_c	0.2	0.25	0.3

The results presented in table 3 show that λ_c increases with concentration, which means that as the initial and isotropic charge concentration increases in the gel, the level of deformation where two relaxation time appear occurs for a lower level of strain (a higher λ_{min}).

It is also noticeable that the ratio C/λ_c is almost constant $C/\lambda_c \approx 25$. This could be related to a critical normalized concentration, i.e. to a critical chain density (or charge density) in the compression direction at which the additional relaxation time appears.

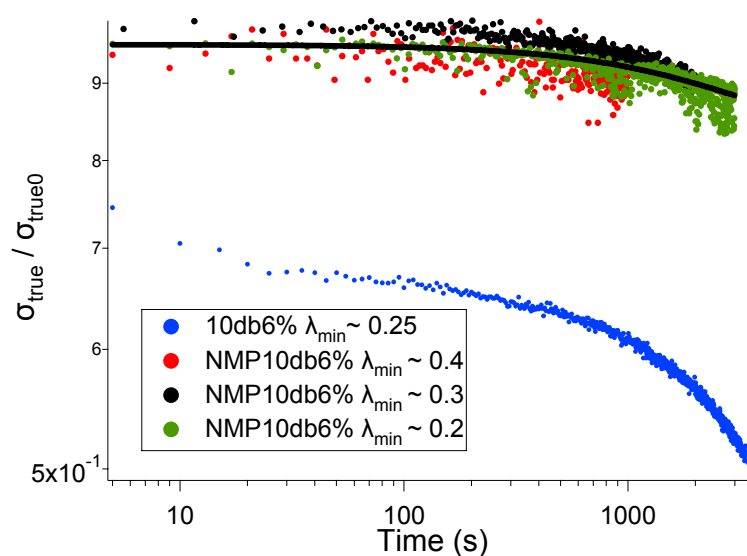


Figure 16: NMP gels relaxation compared to the hydrogels relaxation

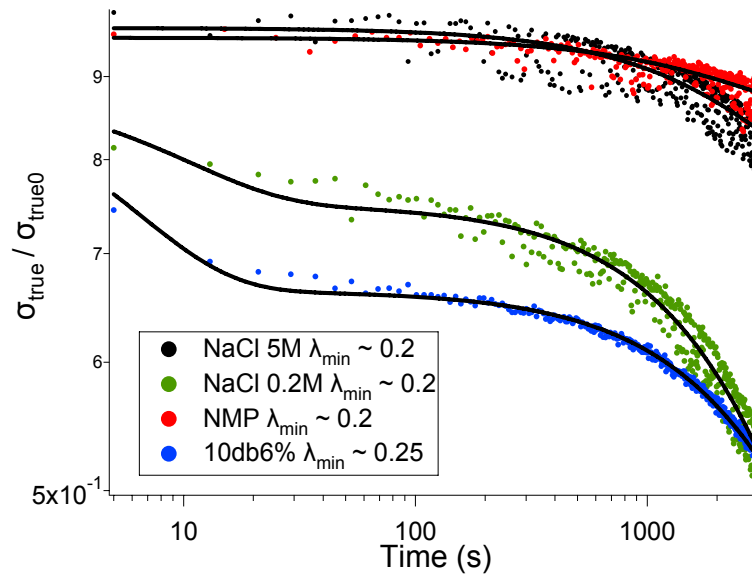


Figure 17: NaCl gels relaxation compared to NMP gels and hydrogels relaxation at 6%

When the relaxation experiments are performed on NMP gels and on gels prepared in salt water the results of the compression experiments are confirmed. It appears that there are no significant dissipative mechanisms in the NMP-gels (Figure 16) even at very long times ($\sigma_{true} / \sigma_{true0} > 0.9$), regardless of the maximum deformation applied, while the gel prepared in a salt solution at low concentration has a relaxation behaviour close to that of the hydrogel in pure water while the gel prepared at very high salt concentrations behaves almost like the gel in NMP (figure 17). The long relaxation time could be related to a typical life time of the clusters when the gel is kept in a deformed state. This is not a drying effect since it is not observed in every case (see for example NaCl 5 mol/L gel in figure 16 where σ / σ_0 falls only from 0.92 to 0.89 between 1000 and 3000 s when it falls from 0.62 to 0.52 during the same time for the 10db hydrogel – see also the drying experiments presented before).

Since the stress relaxes with two distinct time scales, it is interesting to study the strain rate effects on the compression experiments.

According to figure 15, the plateau in relaxation is located between 20 and 700 s. In this range of times, the stress is almost unchanged. But for experiments shorter than 10 s, and for experiments longer than 1000 s, one expects to see some differences in the stress-strain curves, since σ / σ_0 is roughly 0.75 after 5 s but only 0.55 after 2000 s (10db 6% hydrogel). At very long times, if drying of the sample can be avoided, one can expect the polymer chains to rearrange to a more homogeneous distribution of charges and tend toward the behaviour of the uncharged gel.

In consequence, samples of the same material at the same gel concentration were compared at different crosshead velocities, varying from $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ to $600 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ corresponding to initial strain rates of $\dot{\epsilon} =$ varying from $3\cdot 10^{-4}$ to 0.17s^{-1} . The total time of the experiment varied from 3600 s to 5 s. Results are presented in figure 18 for 6% hydrogels.

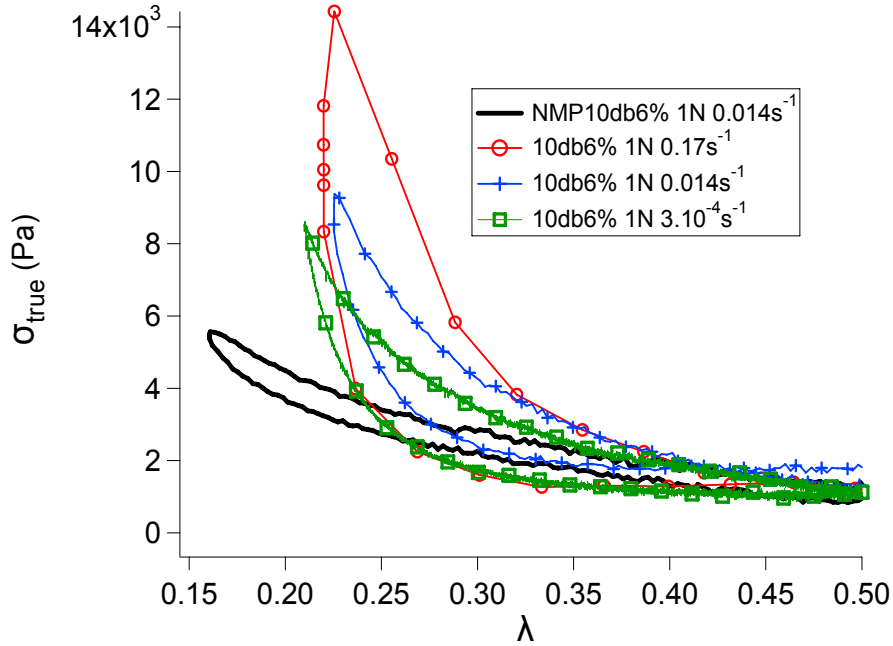


Figure 18: Speed effects on the stress-strain behaviour for 6% hydrogels at several strain rates

Figure 18 shows clearly a rate dependence on the stress-strain behaviour, as it was predicted by the relaxation experiments discussed above. For low strain rates, the strain hardening and the hysteresis diminish.

Using the Gent fits for the loading curves, the maximal values of lambda ($\lambda_{max, exp}$) were obtained for the different initial strain rates and show a slight increase with decreasing strain rate: $\lambda_{max, exp} = 3.6, 3.4$ and 3.3 were found for compressions performed at $3\cdot 10^{-4}$, 0.014 and 0.17 s^{-1} respectively (force applied: 1 N –note that the maximal force applied affects slightly the results of the Gent fits, explaining the small differences between these values and those discussed earlier-) whereas a value of 10 can be estimated for the NMP gels. These results indicate a strain rate effect on the aggregation mechanism.

Coming back to figure 13, it is possible to estimate the extent of stress relaxation for a 5 s experiment ($\dot{\epsilon} = 0.17 \text{ s}^{-1}$). $\sigma_{true} / \sigma_{true0} \sim 0.75$, whereas for a 3600 s experiment ($\dot{\epsilon} = 3\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), $\sigma_{true} / \sigma_{true0} \sim 0.5$.

The two values of maximal stress upon loading obtained at these initial strain rates, for the loading/unloading experiments are 14 kPa and 9 kPa for $600 \mu\text{m.s}^{-1}$ and $1 \mu\text{m.s}^{-1}$ respectively. The ratio $14/9 \approx 1.5$ is close to the relaxation ratio $0.7/0.5 = 1.5$.

3. Discussion

One of the striking results of our study is the large difference between the observed finite extensibilities of the chains relative to the theoretical values. Although we have privileged the hypothesis of the existence of aggregates, this result could in principle be also due by a high level of heterogeneities in the network (high polydispersity of N_c and/or dangling chains): this could lead to a percolating structure of short chains and in that case the experimental limiting extensibility would be controlled by the short chains population rather than the long ones, and the result would be a lower λ_{max} than the theoretical one obtained for a homogeneous value of N_c . The important hysteresis and the fact that the hardening disappears when the same gel is swollen in an organic solvent suggests that this is not due to a heterogeneity effect (such phenomenon should be reversible and solvent independent).

The strain induced hysteresis and the stress plateau during recovery (which is really close to the inverse yielding phenomenon observed on natural rubbers that faces strain-induced crystallisation) effect observed suggests that the aggregate hypothesis is correct.

The results obtained for the gels prepared in salt water, where the hysteresis, stress plateau and hardening are much less pronounced (and decrease with increasing salt concentration, i.e. as the electrostatic interactions are screened), show that the charges along the backbone play a major role in the non-elastic phenomena observed at large strains on these polyelectrolyte hydrogels. This is confirmed by the results in organic solvent: since the gel was prepared first in water, it should have the same chemical structure than the hydrogel, but without any charges. These gels behave like classical soft elastic materials.

Let us discuss this charge effect and make the hypothesis that it creates clustering (bundles). We can make a simple calculation based on the Oosawa's model¹¹ presented in the introduction. Oosawa predicted that the attraction between two charged chains should occur for distances smaller than $l_b (m / m^* - 1)^2$ (same definitions as before). For our systems this gives roughly $3.5l_b \approx 25 \text{ \AA}$.

If we assume that the network is perfectly crosslinked, the distance between two strands is R_e (equation 11).

When the network is compressed, considering an affine deformation, we can simply estimate that, in the 1-direction (i.e. in the compression direction), the distance between two chains becomes λR_e , with λ the macroscopic deformation (see figure 19).

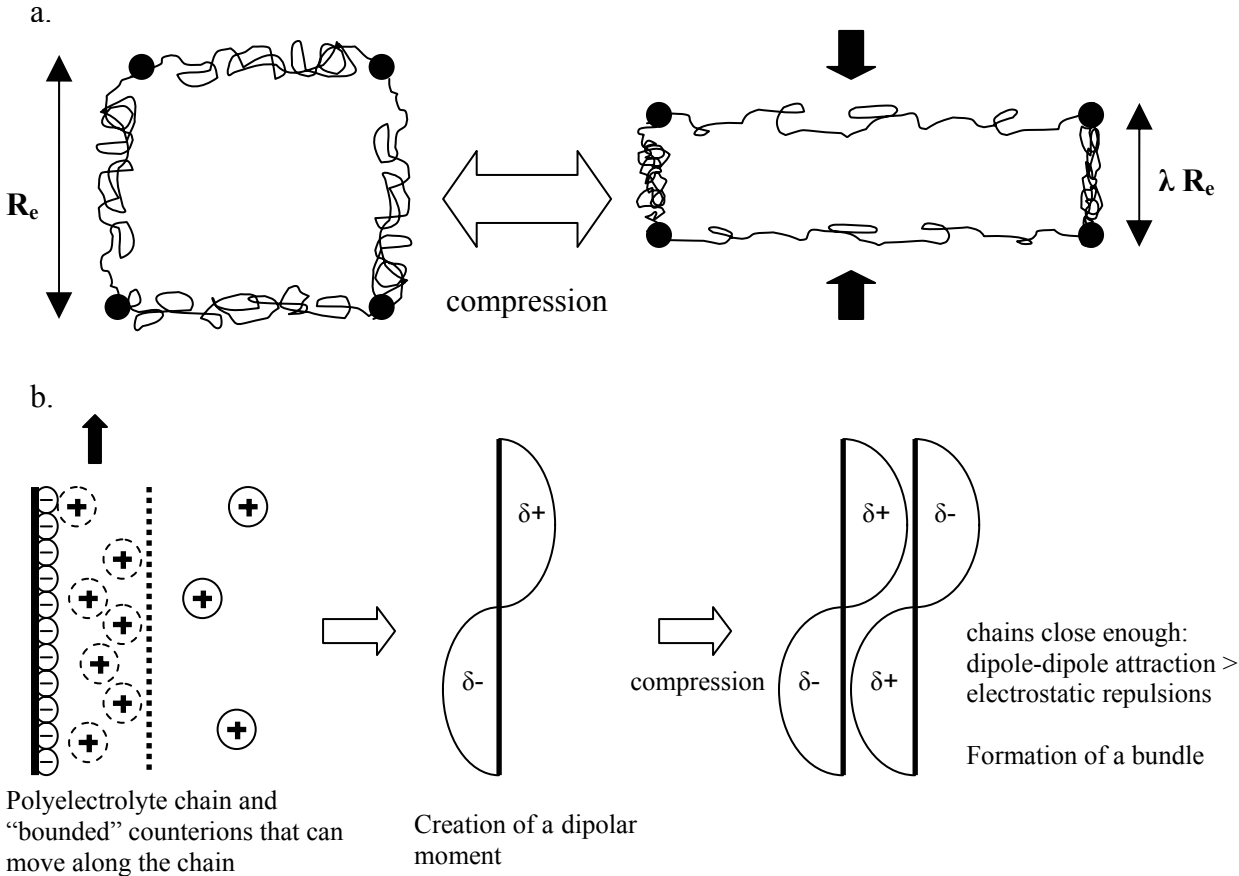


Figure 19: Simple scheme for the estimation of the distance between chains (a.) in the compression direction and the resulting aggregation (b.).

We can estimate, by using the results presented before for R_e , the critical distance between two chains in the 1-direction at the critical deformation λ_c values presented in table 4. We obtain (considering that the experimental λ_c is given with an error of about ± 0.03) a constant value, independent of the concentration and the mesh size of the network, $d \approx 35 \text{ \AA}$. This value is close, although a bit larger, to the simple Oosawa's prediction. However, in this oversimplified calculation, the mesh size distribution is not taken into account. The scheme presented figure 17 also represents a 2 chains aggregation whereas in solutions, the typical

size of a polyelectrolyte bundle was estimated close to 1000 Å (with our calculation, roughly 30 chains).

The results presented also suggest a continuous transition rather than an abrupt one: it seems that aggregates are created all across the network till they form a “percolating” structure which then begins to affect the macroscopic properties of the gel. This progressively percolating structure is responsible for the increase in stiffness and progressively traps elastic chains between stiffer connected structures as shown schematically on figure 20.

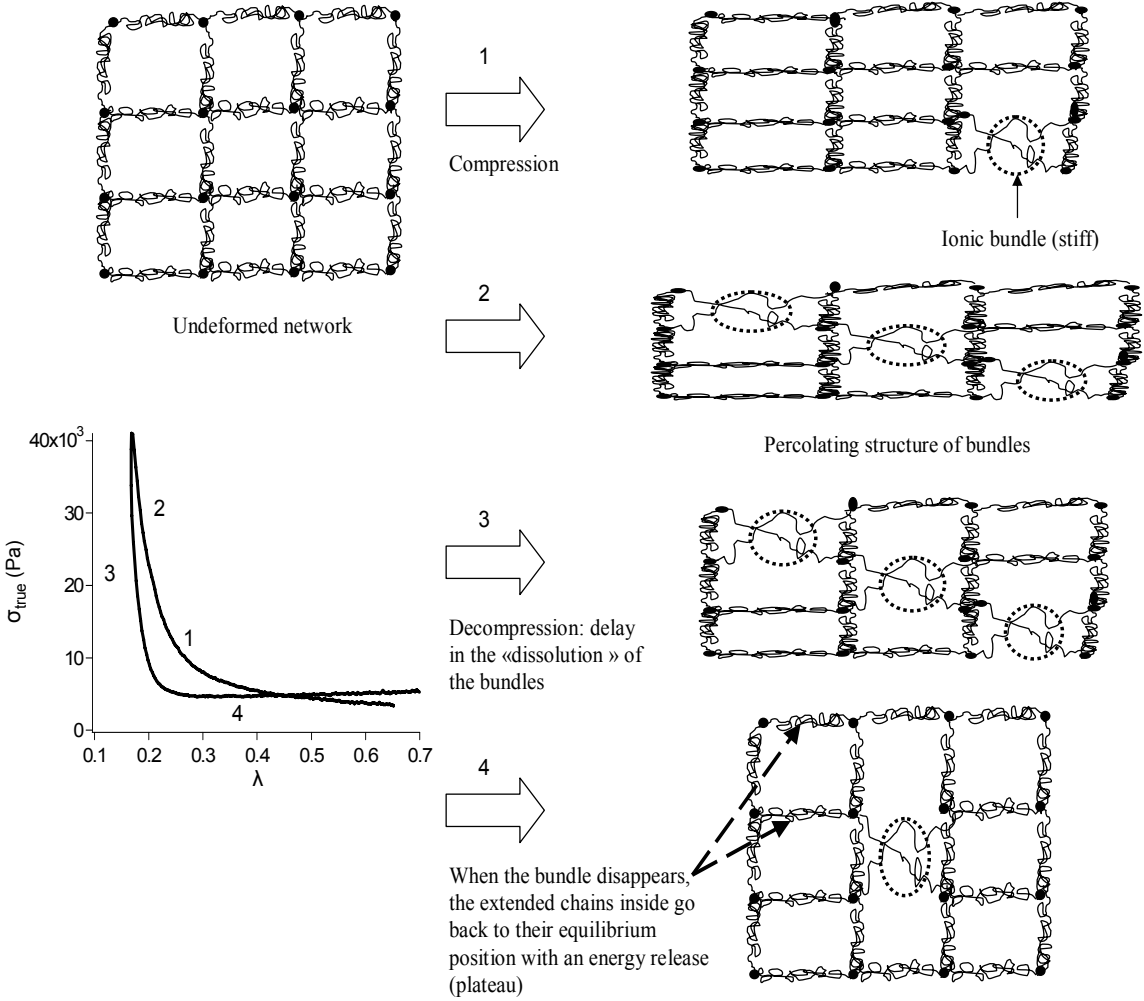


Figure 20: Schematic of the proposed formation and dissolution of the bundled structure. 1-2) During the compression, progressive formation of ionic bundles which stiffen the structure. As the bundle structure percolates the Gaussian chains are trapped in various states of extension between stiffer structures. 3-4) During unloading the bundles melt progressively, freeing therefore the elastic chains which release their elastic energy with a delay. On the left, the corresponding regions on a stress-strain curve.

Another interesting feature of the phenomenon is its dynamics. As long as the macroscopic deformation is maintained, the high stiffness is relatively stable. Stress only relaxes over rather long times and we have no evidence that the structure responsible for the higher stiffness disappears; it could simply rearrange. However when the deformation is removed the high stiffness disappears completely over times that are much shorter (consecutive experiments after 100s waiting times are fully reproducible). These results are confirmed by compressions made at very low speeds, which seem to indicate that the gel is less and less sensitive to the ionic effects if a very low compression rate is applied. At very long times, if drying could be avoided, one can expect to obtain the same behaviour for the polyelectrolyte gels than for the NMP gels. This behaviour is completely different from for example the crystallisation in natural rubbers which is a thermodynamically stable process, i.e. if the deformation is maintained, the crystals are permanent. If they exist, the ionic associations between chains seem here a dynamic process. The size and/or the number of clusters shall be rate dependent and the system reorganizes over time, relaxing energy during this process.

A very puzzling result is the crossing of the loading and unloading curves at low deformations, which is apparent in figure 10. At values of $\lambda > 0.5$, the unloading curve is higher than the loading curve. In other word there is more elastic energy stored during unloading than during loading. This suggests the existence of a mechanism to trap elastic energy and release it with a time lag. The proposed mechanism is described in figure 18.

An important question which we have to address is the possible origin of the aggregation. Some studies have shown that hydrophobic chain ends could significantly modify the same charge attraction between polyelectrolytes⁸. To convince ourselves that the thiol-ene chemistry used for crosslinking the gel was not the reason for the aggregation we carried out some complementary experiments on a PAA hydrogel synthesised by simple radical reaction (crosslinker: N,N'-Methylenebisacrylamide, redox: KPS and NNN'N'-tétraméthyléthylènediamine) and they showed qualitatively the same effects, suggesting that this dynamic strain-induced ionic aggregation in highly charged polyelectrolyte hydrogels may be a general phenomenon.

Of course we did not perform any scattering experiments on our gels under strain to prove the existence of these structural changes occurring during deformation. However, one should keep in mind that the phenomena observed are dynamic with a life time (roughly 2000 s)

quite short compared to the times needed in neutron scattering for example. In consequence, the structures in the gel will probably change with a time shorter than the experimental time. In conclusion, although we do not have a direct proof that these ionic bundles exist or what their shape or structure actually is, we have strong concurring evidence that our model of ionic aggregation is plausible and could potentially be general.

Conclusion

In this article, we demonstrated for the first time an unexpected behaviour that could potentially be general for highly charged polyelectrolyte hydrogels undergoing large strain compressions.

Important strain hardening, high hysteresis and a stress plateau during unloading were clearly observed. These phenomena are time and strain-dependant and were not observed for gels deionised after gelation (NMP gels) or decrease when the backbone charges are screened by the presence of salt. We proposed that these effects are due to a mechanisms of reversible strain induced polyelectrolyte associations due to attractive forces between identically charged polyions in hydrogels. These associations form progressively a stiffer percolating structure which can then be dissolved with a time lag during unloading.

If this mechanism is correct it would demonstrate that, for polyelectrolyte hydrogels, i.e. materials which cannot flow, applying a strong external constraint (compression) can lead to the same chain aggregation effects as when the polymer concentration is increased or the Bjerrum length is increased (by changing the solvent or increasing the valence of the counterion)³.

It would also show that these associations can occur in the presence of monovalent cations (Na^+), as observed and predicted theoretically in polyelectrolyte solutions^{6,14,16,17}, so the valence of the counterions is not the only relevant parameter to describe this phenomenon.

Bibliography

1. Katchalsky A., Lifson S., Mazur J., *Journal of Polymer Science*, **1953**, 11 (5), 409
2. Grosberg A.Y., Nguyen T.T., Shklovskii B.I., *Reviews of modern physics*, **2002**, 74 (2), 329
3. Barrat J.L., Joanny J.F., *Adv. Chem. Phys.*, **1996**, 94 (1), 1
4. Klimenko S.M., Tikchonenko T.I., Andreev V.M., *J. Mol. Biol.*, **1967**, 23 (3), 523
5. Bloomfield V.A., *Biopolymers*, **1991**, 31 (13), 1471
6. Zhang Y., Douglas J.F., Ermi B.D., Amis E.J., *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114 (7), 3299
7. Tanahatoe J.J., Kuil M.E., *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, 101 (45), 9233
8. Hammouda B., Horkay F., Becker M.L., *Macromolecules*, **2005**, 38, 2019
9. Wissenburg P., Odijk T., Cirkel P., Mandel M., *Macromolecules*, **1995**, 28, 2315
10. Ermi B.D., Amis E.J., *Macromolecules*, **1998**, 31, 7378
11. Oosawa F., *Polyelectrolytes*, (Dekker, New York, **1971**)
12. Manning G.S., *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 954
13. Shklovskii B.I., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 82 (16), 3268
14. Ray J., Manning G.S., *Macromolecules*, **2000**, 33, 2901
15. Henle M.L., Pincus P.A., *Physical Review E*, **2005**, 71 (6), art. No.060801 part 1
16. Liverpool T.B., Müller-Nedebock K.K., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2006**, 18, L135
17. Horkay F., Hecht A.M., Basser P.J., Geissler E., *Macromolecules*, **2001**, 34, 4285
18. Skouri R., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J., *Macromolecules* **1995**, 28, 197
19. Okay O., Sariisik S.B., Zor S.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 70, 567
20. Jabbari E., Nozari S., *European Polymer Journal*, **2000**, , 36 (12), 2685
21. Nisato G., Skouri R., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J., *Faraday Discuss.*, **1995**, 101, 133
22. Gundogan N., Melekaslan D., Okay O., *European Polymer Journal*, **2003**, 39 (11), 2209
23. Rubinstein M., Colby R.H., Dobrynin A.V., Joanny J.F., *Macromolecules*, **1996**, 29 (1), 398
24. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Y., *Macromolecules*, **1996**, 29, 681
25. Smirnov, V.A., Sukhadolski, G.A., Philippova, O.E., Khokhlov A.R., *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103 (36), 7621
26. Minato T., Satoh M., *Journal of Polymer Science Part B*, **2004**, 42 (23), 4412

27. 'Hydrogels in Medicine and Pharmacy', Vol. 1 et 2, N. A. Peppas Ed., CRC Press Inc., **1986**
28. Kwon H.J., Osada Y., Gong J.P., *Polymer Journal*, **2006**, 38 (12), 1211
29. Clark A.H., Ross-Murphy S.B., *Advances in Polymer Science*, **1987**, 83, 57
30. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y. *Adv. Mater.*, **2003**, 15 (14), 1155
31. Haraguchi K., Li H.J., *Macromolecules*, **2006**, 39, 1898
32. Webber R.E., Creton C., Brown H.R., Gong J.P., *Macromolecules*, **2007**, 40, 2919
33. Baumberger T., Caroli C., Martina D., *European Physical Journal E*, **2006**, 21(1), 81
34. Miquelard-Garnier G., Demoures S., Creton C., Hourdet D., *Macromolecules*, **2006**, 39, 8128
35. Josse, G., Sergot, P., Dorget, M., Creton, C., *J. Adhes.* **2004**, 80, 87
36. Gent, A. N., *Rubber Chem. Tech.* **1996**, 69, 59
37. Gent A. N., *J. Rheol.*, **2005**, 49 (1), 271
38. Horgan C.O., Schwartz J.G., *Journal of the Mechanics and Physics of solids*, **2005**, 53, 545
39. Treloar L.R.G., *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd edition (Clarendon Press, Oxford, **1975**)
40. Dickie R.A., Smith T.L., *Journal of Polymer Science A-2*, **1969**, 7, 687
41. Boyce M.C., Arruda E.M., *Rubber Chem. Technol.*, **2000**, 73, 504
42. Dobrynin A.V., Rubinstein M., *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 1049
43. Taylor T.J., Stivala S.S., *Polymer*, **1996**, 37, 5, 715
44. Albouy P.A., Marchal J., Rault J., *Eur. Phys. J. E*, **2005**, 17, 247
45. Toki S., Sics I., Ran S., Liu L., Hsiao B.S., Murakami S., Senoo K., Kohjiya S., *Macromolecules*, **2002**, 35, 6573
46. Trabelsi S., Albouy P.A., Rault J., *Macromolecules*, **2003**, 36, 6462

Chapitre 4

Comportement à forts taux de déformation dans les gels
modifiés par des groupements hydrophobes

Dans le premier chapitre, nous avons exposé la synthèse d'hydrogels hydrophobiquement modifiés. Nous avons montré notamment que le rendement de la réticulation chimique était faible (5 à 10%), dépendant de la concentration initiale en polymères mais indépendant de la présence de groupements hydrophobes.

D'autre part, les hydrogels synthétisés, bien qu'ayant des modules « classiques » (1-10 kPa), présentent des propriétés intéressantes et aisément contrôlables expérimentalement : ainsi, le module élastique ne dépend pas de la présence des clusters et est contrôlé (à taux de réticulant constant) uniquement par la concentration en polymère dans le gel.

Les clusters hydrophobes augmentent le module de perte de deux ordres de grandeur par rapport aux hydrogels non modifiés, donnant ainsi un caractère viscoélastique au gel. Ce module de perte augmente linéairement avec la densité de clusters au sein du gel.

Dans le deuxième chapitre, nous avons mis en évidence l'existence d'un phénomène d'agrégation dû aux charges et induit par la déformation dans les hydrogels polyélectrolytes.

Dans ce troisième chapitre, nous avons cherché à étudier l'impact des agrégats hydrophobes dans le régime des grandes déformations et leurs interactions éventuelles avec les agrégats ioniques, la viscoélasticité linéaire suggérant l'apparition de mécanismes dissipatifs au sein du matériau.

Ainsi, H. Brown a proposé récemment un modèle de fracture pour les gels de type double réseau (premier réseau hétérogène et fortement réticulé, dispersé au sein du deuxième réseau, faiblement réticulé¹), dans lequel le second réseau permet d'isoler les unes des autres les fissures se propageant dans le premier réseau très réticulé².

En ce qui concerne nos hydrogels, on peut notamment raisonner par analogie avec un élastomère, c'est-à-dire un réseau polymère réticulé en absence de solvant. Les élastomères naturels ont généralement des propriétés mécaniques peu intéressantes (modules faibles et fracture à faibles extensions), à l'exception notable du caoutchouc naturel qui cristallise lorsqu'il est soumis à une déformation³⁻⁴. Cependant, lorsque des nanoparticules sont dispersées dans la matrice polymère (montmorillonite, argile, noir de carbone...), la résistance à la fracture augmente notablement⁵⁻⁷. La principale interprétation de ce mécanisme de renforcement est l'existence d'un réseau percolant d'interactions entre particules dans la matrice. Casser les interactions entre particules s'avère très coûteux en énergie, et augmente largement l'énergie à fournir pour propager une fissure macroscopique au sein du matériau.

Nous avons voulu dans ce chapitre montrer que de tels phénomènes pouvaient être induits par les agrégats hydrophobes.

Comme exposé dans l'introduction du premier chapitre, les réseaux polymères amphiphiles constituent une famille relativement récente de matériaux macromoléculaires. Diverses méthodes de synthèse ont été proposées⁸⁻⁹ (voir également la revue de Patrickios et Georgiou, référence 40 dans l'introduction à l'article 1). La structure de ces gels (agrégation des groupements hydrophobes)¹⁰⁻¹¹ et l'influence des groupements hydrophobes sur le gonflement¹²⁻¹⁴ ont été largement étudiées. Ainsi, à fort taux de charge, le gonflement global est peu affecté par la présence des groupements hydrophobes, mais à faible taux de charge, on peut observer des phénomènes de gonflement discontinus, très dépendants d'un léger changement des conditions expérimentales, du pH notamment. Ce sont cependant surtout les applications biomédicales de ces matériaux qui ont attiré l'attention. Celle qui a suscité le plus de travaux est sans conteste le relargage contrôlé de substances actives¹⁵⁻²⁰. En effet, les réseaux modifiés hydrophobes présentent l'avantage, comparé aux hydrogels classiques, de pouvoir absorber des substances hydrosolubles mais aussi organiques²¹.

Les propriétés bioadhésives, utiles pour la réparation de tissus, ont également été testées²²⁻²³, mais les propriétés mécaniques, aux petites et aux grandes déformations, comparativement à des hydrogels classiques n'ont que peu été évaluées²⁴⁻²⁵.

Dans cet article, nous comparons, par des expériences de compression à grands taux de déformations (suivant le même protocole expérimental que pour le chapitre précédent), les gels modifiés synthétisés suivant la méthode proposée dans l'article 1, avec les gels « modèles ». Deux effets couplés se produisent lors de la déformation : une formation d'agrégats ioniques due aux charges de la chaîne polymère (voir chapitre précédent), et des réarrangements de clusters hydrophobes transitoires. Nous montrons que les deux effets interagissent fortement, la présence des clusters hydrophobes perturbant notamment la formation des agrégats ioniques. Ainsi qu'escompté, les clusters hydrophobes améliorent les propriétés mécaniques du matériau, notamment en terme de résistance à la rupture.

Bibliographie

1. Tsukeshiba, H., Huang, M., Na, Y. H., Kurokawa, T., Kuwabara, R., Tanaka, Y., Furukawa, H., Osada, Y., Gong, J. P., *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*, 16304
2. Brown H.R., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 3515
3. Mark J.E., Erman B., *Rubber Elasticity a Molecular Primer* (Wiley Interscience, N.Y.), **1988**
4. Mark J.E., Erman B., Eirich F.R., *Science and technology of rubber* (Academic Press, San Diego), **1994**
5. Medalia A.I., *Rubber Chemistry and Technology*, **1978**, *51* (3), 437
6. Rigbi Z., *Advances in Polymer Science*, **1980**, *36*, 21
7. Huczko A, *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, **2000**, *70* (4), 365
8. Rimmer S., Tattersall P., Ebdon J.R., Fullwood N., *Reactive and functional polymers*, **1999**, *41* (1-3), 177
9. Huval C.C., Holmes-Farley S.R., Mandeville W.H., Sacchiero R., Dhal P.K., *European Polymer Journal*, **2004**, *40* (4), 693
10. Tian Q., Zhao X., Tang X.Z., *Journal of applied polymer science*, **2003**, *87* (14), 1258
11. Tian Q., Zhao X., Tang X.Z., *Journal of applied polymer science*, **2003**, *89* (5), 2406
12. Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A.R., *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8278
13. Yin Y.H., Tang Y.J., Xu H.B., *European Polymer Journal*, **2002**, *38* (11), 2305
14. Liu Y.Y., Liu W.Q., Chen W.X., *Polymer*, **2007**, *48* (9), 2665
15. Yu H., Grainger D.W., *Journal of controlled release*, **1995**, *34* (2), 117
16. Lowe T.L., Virtanen J., Tenhu H., *Polymer*, **1999**, *40* (10), 2595
17. Yi Y.Y., Kermasha S., L'Hocine L., *Journal of molecular catalysis B- Enzymatic*, **2002**, *19*, 319
18. Cleary J., Bromberg L.E., Magner E., *Langmuir*, **2003**, *19* (22), 9162
19. Leonard M., De Boisseson A.R., Hubert P., Dallencon F., Dellacherie E., *Journal of controlled release*, **2004**, *98* (3), 395
20. Mullarney M.P., Seery T.A.P., Weiss R.A., *Polymer*, **2006**, *47* (11), 3845
21. Dagani R., *Chem. Eng. News*, 268 (5), **1997**
22. Inoue T., Chen G.H., Hoffman A.S., *Journal of bioactive and compatible polymers*, **1998**, *13* (1), 50

23. Bromberg L., Temchenko M., Alakhov V., *International Journal of Pharmaceutics*, **2004**, 282 (1-2), 45
24. Mitsumata T., Gong J.P., Osada Y., *Polymers for advanced technologies*, **2001**, 12 (1-2), 136
25. Nair S.H., Pawar K.C., Jog J.P., Badiger M.V., *Journal of applied polymer science*, **2007**, 103 (5), 2896

Cet article va être soumis très prochainement.

Introduction

Hydrogels are particularly common in life sciences, food science and can be used for a wide range of applications in engineering^{1,2}. They are typically non-toxic and can be manufactured with a variety of different chemistries giving rise to a wide range of physical and mechanical properties.

Although a significant amount of literature is dedicated to the synthesis and swelling properties of hydrogels³⁻⁷ and to the control of their elastic modulus⁸⁻¹¹, much less attention has been paid to their large strain properties¹²⁻¹³ and their resistance to fracture¹⁴⁻¹⁵. Although most hydrogels are soft and fragile materials new routes have been proposed over the past five years for the synthesis of highly swollen and yet remarkably tough gels¹⁶⁻¹⁸. Theoretical arguments based on the behaviour of crosslinked elastomers suggest that for the tougher “double network” gels, finely tuned dissipative mechanisms at the crack tip cause this enhanced toughness at high deformation¹⁹⁻²⁰. However a general explanation for the toughness of hydrogels is still lacking.

One of the possible route to synthesize those gels with dissipative mechanisms can be inferred from the behaviour of nanomaterials such as rubbers filled with inorganic particles. Pure well-crosslinked rubbers are typically not very tough and fail at relatively low extensions. However, when small filler particles, such as carbon black, are added to the rubbers, their fracture toughness increases significantly²¹. It is widely believed that this toughening mechanism is due to the existence of a percolating network of weaker interactions between the particles that can break at large strains before any covalent bond is broken.

This idea can be transposed to hydrogels¹⁷ by several methods. One of them is the use of associating-water soluble polymers, which have received a lot of attention over the past 20 years for both environmental and economic reasons²²⁻²³. These amphiphilic macromolecules contain a main hydrophilic part that maintains the solubility of polymer chains in water as well as hydrophobic moieties which provide the associative behaviour. Once dissolved in water, these polymers self-assemble and form a transient network with hydrophobic clusters connecting hydrophilic chains²⁴. These temporary associations of hydrophobic groups

dramatically increase the viscosity of the solution²⁵ and have been modelled as polymer chains carrying a small amount of sticker groups²⁶.

By chemically crosslinking water-soluble associating polymers²⁷, a hydrogel with both permanent and reversible junctions can be formed²⁸⁻²⁹. The hydrophobic clusters, with a characteristic lifetime are expected to induce dissipative mechanisms in the hydrogel, so that its mechanical properties and especially loss modulus and hysteresis should be increased.

In a first article³⁰ we described a possible route to prepare such materials by chemically crosslinking with dithiols hydrophobically modified poly(sodium acrylate) functionalized with double bonds³¹⁻³². The rheological behaviour of these systems was also reported and we showed that the elastic and the loss modulus could be independently controlled by the gel concentration and by the density of hydrophobic groups, respectively. G'' was increased by two orders of magnitude compared to the unmodified hydrogel showing dissipation, due to the hydrophobic clusters, at small strains, i.e. in the elastic region.

In a companion paper³³, we presented results of uniaxial compression-decompression experiments at large strains for “model” polyelectrolyte hydrogels (without alkyl groups) synthesized by the method presented previously. We identified for these hydrogels strong dissipative mechanisms that are caused by strain-induced polyelectrolyte physical aggregation.

In the present paper we focus on the large strain properties of hydrophobically modified polyelectrolyte hydrogels using the same uniaxial compression tests. Since the presence of these hydrophobic clusters markedly increased the viscoelastic behaviour of the gel in the linear regime of deformation, it was plausible that their presence would also enhance dissipative processes in the large strain regime.

1. Experimental part

The synthesis of the polymer precursors and hydrogels as well as the preparation of the samples for the mechanical tests was described in details in previous papers^{30, 33} so we will only summarize the most important steps here (voir chapitres 2 et 3).

1.1. Materials

1.1.1. Polymer precursor

Poly(acrylic acid) (PAA) was obtained in its acid form from Aldrich.

Its number average molecular weight as characterized by size exclusion chromatography (SEC) was $M_n = 35$ kg/mol ($M_w / M_n \approx 10$).

1.1.2. Modification of PAA

PAA chains were submitted to different chemical modifications. All the polymer chains were initially modified by introducing a given proportion of double bonds (allylamine) along the backbone, in order to crosslink the chains afterwards, while some of them were also submitted to additional modification with different proportions of short hydrophobic chains (dodecylamine). Both reactions were carried out in NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) by grafting amino terminated molecules (allylamine and dodecylamine) onto the carboxylic acids of the polyacrylic backbone in the presence of dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) which activate the formation of amide bonds. These reactions are quantitative and the distribution of the grafts can be considered as random. Three different polymers were synthesized with 10 mole % of double bonds and various molar amounts of C_{12} : 0, 3 and 5%. These three polymers, obtained under sodium salt form, will be referred to as PAA10db, PAA3C12 and PAA5C12, respectively.

1.1.3. Chemically crosslinked hydrogels

The reaction was carried out in water, at room temperature and under atmospheric conditions. Modified PAA, dithioerythritol (bifunctional thiol) and KPS (potassium

peroxodisulfate) were separately dissolved in water at the desired concentration (KPS and dithioerythritol are always used in stoichiometric conditions compared to the initial number of double bonds added). All concentrations, for solutions and gels, are expressed in % w/w.

The KPS was then added to the PAA solution under stirring and finally dithioerythritol was quickly added into the solution. After an energetic stirring during a few seconds, the solution was finally left to rest for gelation.

The gels were tested at their preparation concentration, far from the equilibrium swelling (for a 6% hydrogel, $Q \approx 16$ whereas $Q_e \approx 90$. These values do not depend on the presence of alkyl groups).

As the pH of a solution of modified PAA_{Na} is around 7 in our range of concentrations and the pK_a of acrylic acid is 4.2, the proportion of charged monomers along the backbone can be estimated close to 1.

Complementary experiments were made with NMP gels prepared as described elsewhere (the preparation is the same for both gels, modified or not)³³.

1.2. Mechanical tests

While the large strain properties of the PAA10db hydrogels were the focus of our previous paper³³, the aim of the present article is to investigate the behaviour of the hydrophobically modified hydrogels (PAA3C12 and PAA5C12) using the same experiments (uniaxial compression and decompression tests, stress relaxation experiments and solvent exchange) in order to emphasize the role of the hydrophobic stickers on the mechanical properties of the hydrogels.

The experiments were performed on a custom designed mechanical tester³⁴ with a force resolution of 0.01 N and a displacement resolution of 0.1 μm , which is adapted to the testing of small and soft samples. In order to avoid adhesion between the gel and the surfaces, a thin layer of dodecane was present on the surfaces of the gel and on the glass slides. Figure 1 schematically describes this test set up.

The details of the sample preparation and geometry were as previously described.

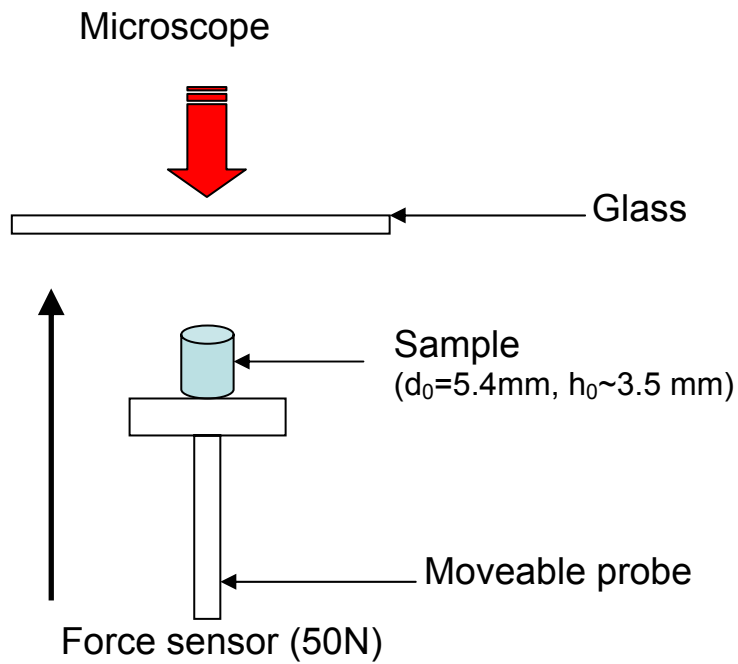


Figure 1: Compression test apparatus

2. Results

2.1. Structure of the hydrogels

Cette partie reprend rapidement les résultats importants du chapitre 2.

The structure of the hydrophobically modified hydrogel is schematically described in figure 2³⁵.

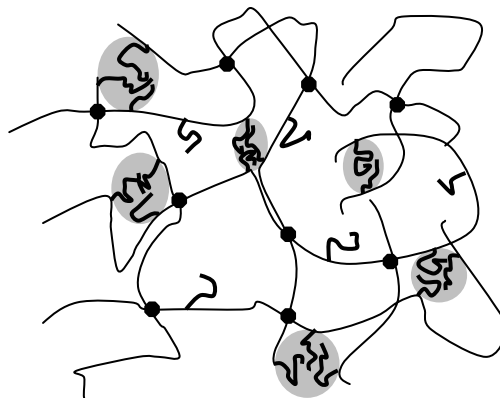


Figure 2: Schematic structure of the hydrophobically modified hydrogel.

PAA chains are chemically crosslinked (small filled circles) and these crosslinks can be assumed to be small since the size of the dithioerythritol is about 5 Å. This scheme is oversimplified since self-associating polymers are known to form “flower-like” micelles²⁴. Thiol titration experiments developed to investigate the effectiveness of the crosslinking showed that the thiol-ene reaction was far from complete (40% of thiols remain free in the gel as dangling ends). By comparing the experimental modulus obtained rheologically to the small strain shear modulus of an unentangled network in the linear regime as proposed by Obukhov et al.³⁶, it appears that depending on the polymer concentration in the gel, only between 1 and 10% of the double bonds give rise to interchain crosslinks (whereas roughly 40% create intramolecular loops). In consequence, assuming a Gaussian conformation of the chains (voir chapitre 1, partie 4.3 et chapitre 3, 2.2.) the distance between two crosslinks can be roughly estimated to 100-200 Å, depending on the polymer concentration. Hydrophobic micelles (grey) are dispersed along the network, whereas some C₁₂ chains (bold) remain in a non aggregated state. The ratio aggregated/free alkyl groups increases with increasing concentration of polymer and increasing concentration of alkyl groups (i.e. at the same polymer concentration, PAA5C12 hydrogels have a higher fraction of embedded C₁₂ than PAA3C12, and the same holds when increasing the polymer concentration in the gel). The hydrophobic clusters were characterized by SANS and ¹³C-NMR and their radius were estimated around 18 Å (aggregation number ~ 70).

We showed by DSC (Differential Scanning Calorimetry) and titration measurements that the kinetics and the yield of the chemical gelation process were not affected by the presence of the hydrophobic groups.

At small deformations (1%, 1Hz), the hydrophobically modified hydrogels (PAA3C12 and PAA5C12) displayed identical elastic moduli G' (controlled only by the total polymer concentration in the gel) than the unmodified reference PAA10db. On the contrary, a large increase of the loss moduli G'' (by two orders of magnitude) is observed with hydrophobically modified hydrogels. G'' is controlled by the density of hydrophobic clusters inside the network as shown in figure 3 and the loss modulus increases linearly with the density of clusters.

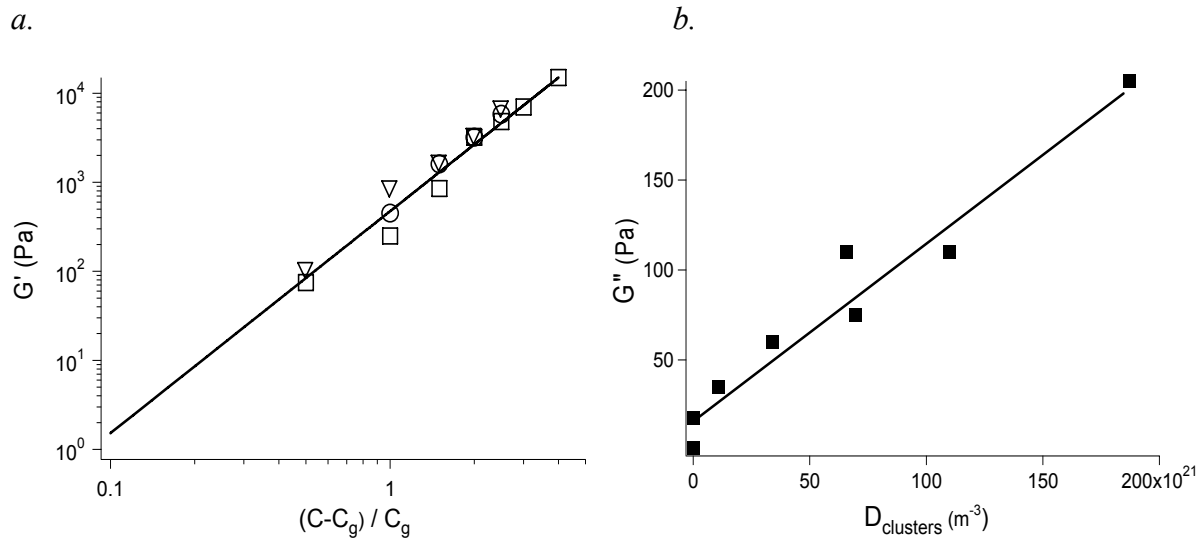


Figure 3: a. Evolution of the storage modulus for PAA10db (\square), PAA3C12 (\circ) and PAA5C12 (∇) as a function of the reduced concentration. C_g is the gel concentration at the percolation threshold ($C_g = 2\%$) b. Evolution of the loss modulus with the density of hydrophobic clusters in the gel ($\gamma = 1\%$, $f = 1\text{Hz}$).

2.2. Strain hardening and maximum extensibility

Dans cette partie et les suivantes, un certain nombre d'analyses sur les gels modifiés sont identiques à celles présentées dans le chapitre 3 sur les gels polyélectrolytes.

The goal of this paper is to investigate the role of the hydrophobic clusters in the dissipative mechanisms that occur in the gel at large compressive strains, as they compete with dissipative mechanisms induced by strain-induced physical aggregation identified for the PAA10db hydrogels.

As for the experiments on PAA10db hydrogels, the same modus operandi is applied³³: a typical compression test consists of initial compressive contact to -0.03 N . The test then begins with a compression step performed at a constant crosshead speed ($10\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $50\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ or $200\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) to a maximum load (varied between 0.5 and 10 N corresponding to true stresses varying from 6.5 kPa to 75 kPa), followed by immediate retraction to the zero displacement at the same speed and a wait time (about 1 minute), until the next cycle of compression. Some experiments were also performed at $1\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ and $600\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figure 4 shows the compression test on the gel sample and from the molecular point of view. a_0 is the initial radius of the gel cylinder. The parameter lambda is defined as the

compression ratio in the z-direction, $\lambda = h/h_0$, where h_0 is the initial height of the gel cylinder and h its current height.

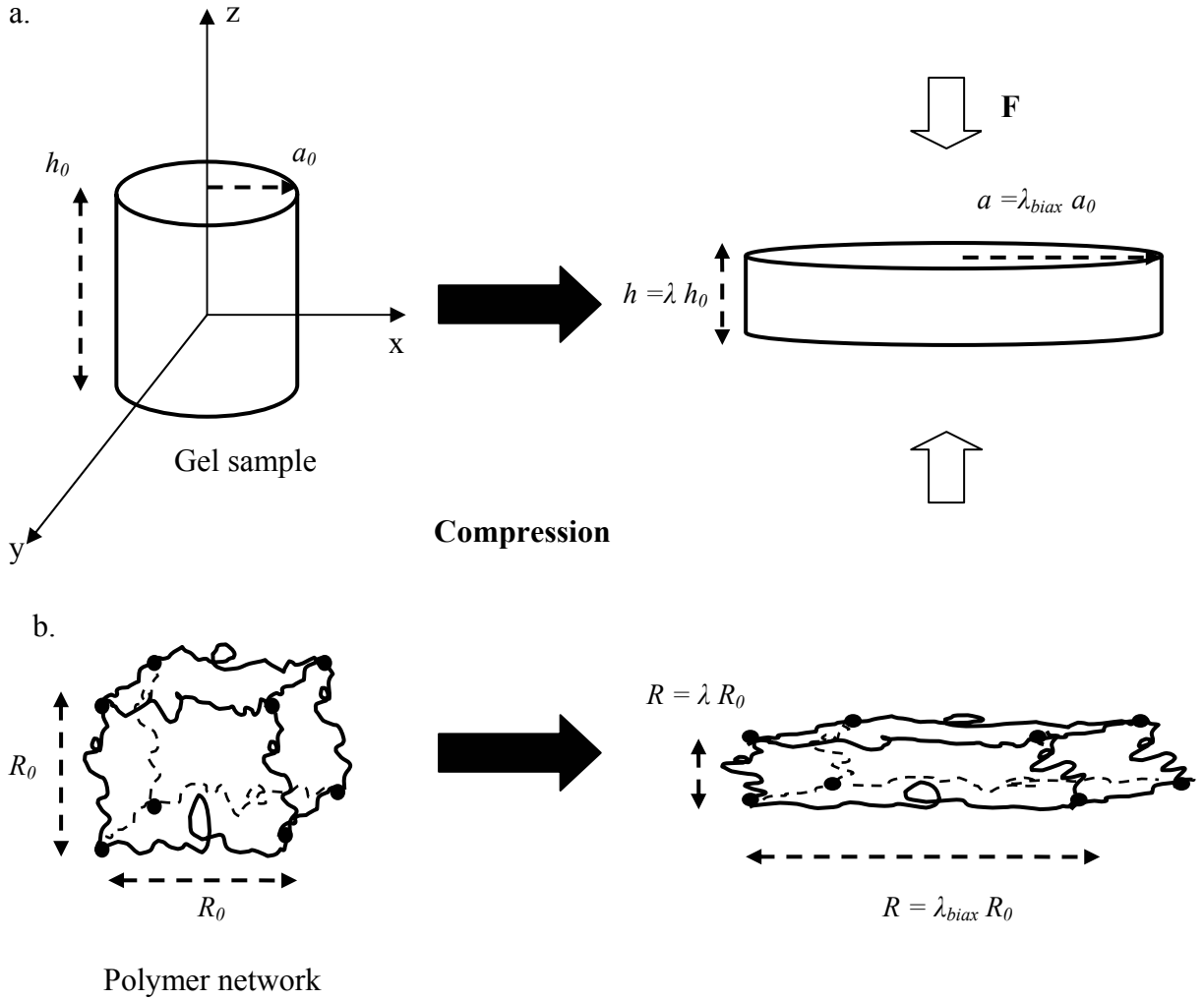


Figure 4: a. Schematic representation of a compression test on a gel sample b. Schematic representation of a compression test on the polymer network based on an affine deformation.

Using the volume conservation of the sample during the test ($V_0 = h_0 \pi a_0^2 = V = h \pi a^2$) and the circular symmetry of the axes x-y, we obtain, with the notations presented in figure 4,

$$\lambda \lambda_{biax}^2 = 1 \text{ (third strain invariant), so } \lambda_{biax} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}. \quad (1)$$

Assuming an affine deformation for the network, we can see that compression in the z-direction is causing an extension of the chains in the x-y directions ($\lambda_{biax} > 1$) whereas they are bringing closer (and shortened) in the z-direction ($\lambda < 1$).

With these experiments, we are performing a uniaxial compression test equivalent to a biaxial extension in the plane normal to the loading direction.

In the following, some of the results obtained can be explained by an extension of the chains in the x-y directions, while others are consecutive to the compression in the z-direction. In consequence, depending on their molecular origin, the effects observed will be presented as a function of the most relevant parameter λ or λ_{biax} .

Figure 5 shows a typical stress-lambda curve from a compression test trial at 5N for PAA10db, PAA3C12 and PAA5C12 gels at 6% but similar results were obtained at other concentrations. When comparisons are needed, in most cases, the 6% concentration will be used since it is the best compromise for the three systems (for concentrations higher than 7%, the viscosity of the PAA5C12 solutions is too high to synthesize homogeneous hydrogels, whereas for concentrations below 5%, the systems are too close to their percolation concentration). Some other comparisons were still made at 5%.

We plotted as before the true stress defined as $\sigma_{true} = -(F/\pi a_0^2) * \lambda$, where F is the experimental force (negative in case of compression).

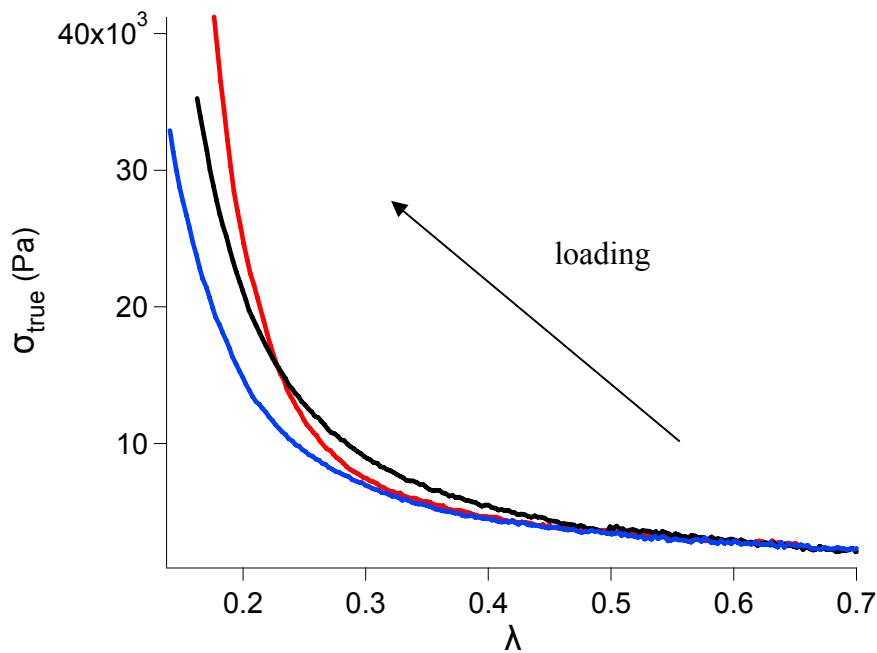


Figure 5: True compressive stress versus compressive lambda for PAA10db (red), PAA3C12 (black) and PAA5C12 6% (blue) gels (maximum force applied = 5 N, crosshead speed $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

The following observations can be made from Figure 5.

1. The three gels roughly have the same elastic modulus, consistent with the values obtained by rheology³⁰. By fitting the nominal stress $\sigma_{comp} = (F/\pi a_0^2)$ versus ε (where ε is the deformation of the sample defined as $(h-h_0)/h_0$) in the linear regime (for $\varepsilon > -0.45$) (see figure 6), G can be estimated for the three gels (same slope) around 3 kPa which is really close to the values obtained by rheological measurements for 6% hydrogels.

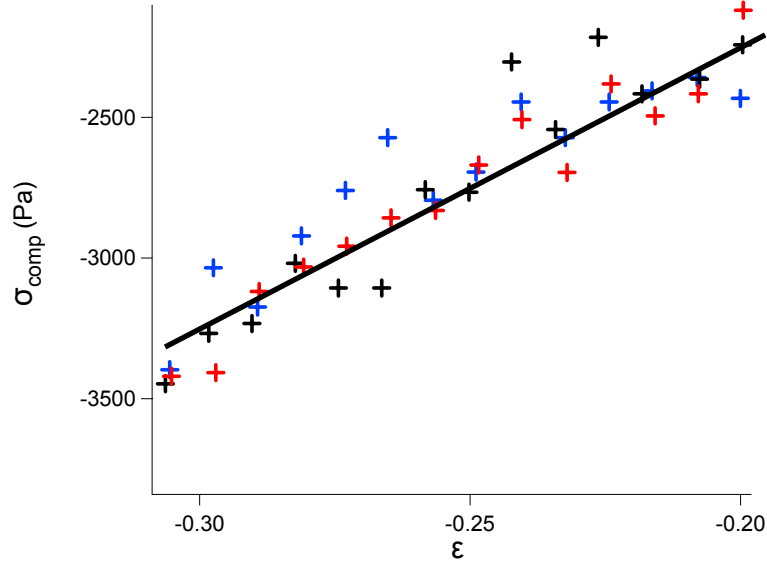


Figure 6: σ_{comp} versus ε for the three types of gel at 6% (same colour code as in figure 5). Fit is in full line.

2. The strain hardening observed at large strains is more progressive for the hydrophobically modified gels compared to the unmodified gels where it appears suddenly and increases very sharply. In consequence the maximum extensibility is higher for hydrophobically modified hydrogels than for the PAA10db ones. This effect is increased with increasing quantity of micelles in the gel (since there are more hydrophobic micelles in the PAA5C12 than in the PAA3C12 at same polymer concentration). In order to separate the material's non-linear elastic behaviour from the geometrically induced one, it is more insightful to use the Mooney Stress representation classically used for rubbers at large strains. The Mooney stress, defined below, can be plotted as a function of $1/\lambda$:

$$\sigma_{Mooney} = -\frac{\sigma_{true}}{\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}}. \quad (2)$$

The Mooney representation of the 6% gels is shown in figure 7. Since the value of the Mooney stress is very sensitive to the small experimental inaccuracies when λ is close to 1, and the interesting point in this graph is the slope of the curves, this initial value is assumed equal to the elastic modulus here. These curves show clearly stronger hardening for unmodified gels since the slope increases a lot for $1/\lambda > 4$.

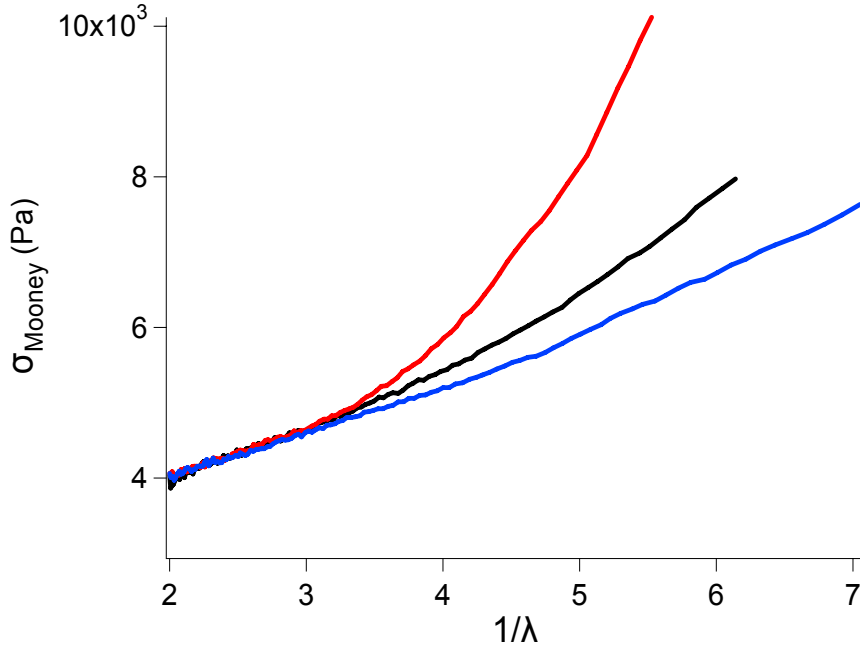


Figure 7: Mooney representation of loading curves for the three types of gels at 6% (same colour code as in figure 5)

The large strain behavior of elastic networks can be analyzed with an empirical model developed by Gent for unentangled crosslinked networks undergoing strain hardening at large strains³⁷. Since a maximum extensibility of the network chains is a counterintuitive concept for uniaxial compression tests, we have represented the data of figure 5 as a function of the biaxial strain in the plane normal to the compression direction. The governing equation relating true stress and biaxial stretching is:

$$\sigma_{true} = G \frac{\lambda_{biax}^2 - \lambda_{biax}^{-4}}{[1 - (J_1/J_m)]} \quad (3)$$

where G is the shear modulus, J_1 is the first stress invariant for simple extension in the 1-direction (equal to $\lambda_1^2 + 2\lambda_1^{-1} - 3$, with $\lambda_1 = \lambda$ in our tests), and J_m is an adjustable parameter representing finite extensibility as a maximum allowable value for the first stress invariant.

G and J_m are the two adjustable parameters for the fits.

The loading curves are fitted for the three types of hydrogels and for concentrations varying from 5 to 8% at constant crosshead speed ($50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, corresponding to a roughly constant strain rate varying between 0.013 s^{-1} and 0.016 s^{-1} depending on the height of the samples). The results comparing the three hydrogels at two concentrations are presented in figure 8 and show that the Gent model fits fairly well the strain hardening for our hydrogels, hydrophobically modified or not.

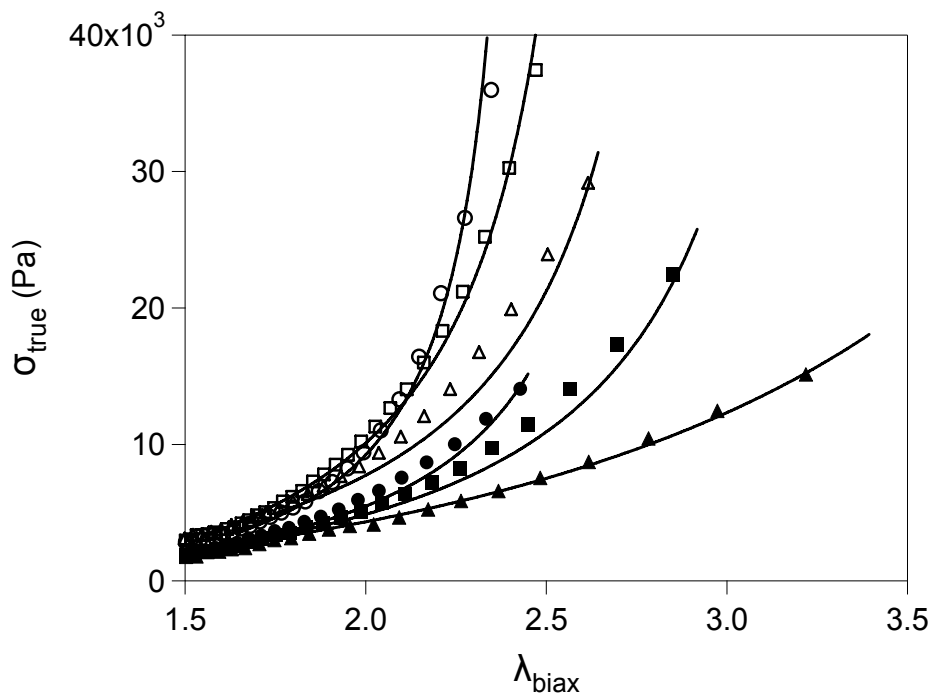


Figure 8: True stress versus biaxial lambda for PAA10db (circles), PAA3C12 (squares) and PAA5C12 (triangles) hydrogels at 5% (full symbols) and 6% (open symbols) with corresponding Gent fits (full lines) ($v = 50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

We can see on this graph that the finite extensibility (directly related to the value of λ_{biax} where the true stress diverges, see equation (3)) increases with decreasing concentration for both gels.

J_m is directly related to the maximal experimental extensibility expected in uniaxial extension by $J_m = \lambda_{max, exp}^2 + 2\lambda_{max, exp}^{-1} - 3$ so:

$$\lambda_{\max,\text{exp}} \approx \sqrt{J_m + 3} \quad (4)$$

Combining some results from the polyelectrolyte theory and experimental measurements of the PAA radius of gyration, these results can be compared to theoretical predictions. In the regime of concentration studied (i.e. in the semidilute regime of polyelectrolyte solutions), the size of the chain between two crosslinks, for a highly charged chain, can be estimated³⁸⁻³⁹ by the following equation:

$$R_e \approx b^{1/4} C^{-1/4} N_c^{1/2} \quad (5)$$

where C is the polymer concentration, N_c the number of Kuhn monomers between two crosslinks and b the length of a Kuhn monomer ($b \approx 15.7 \text{ \AA}$ for the PAA in its acid form⁴⁰).

To calculate N_c in the gels, we use results from our previous work: titration and rheological measurements gave us the average number of effective crosslinks (-C-S-R-S-C- bonds) for the three types of gels. Since, due to the synthesis method, there is on average one double bond every ten monomers on a chain, we can estimate roughly the molar mass between crosslinks M_c for all gels, and in consequence, N_c the related average number of Kuhn monomers.

It is then assumed that the theoretical maximum extensibility is the ratio of the chain size between crosslinks in its unstretched state over its size in the maximally stretched state ($R_{\max} = N_c b$).

We present in table 2 the maximal extensibility values obtained in Gaussian conditions, i.e. with $R_G = N_c^{1/2} b$ so:

$$\lambda_{\max,G} = R_{\max} / N_c^{1/2} b = N_c^{1/2} \quad (6)$$

and the results obtained using the polyelectrolyte theory:

$$\lambda_{\max,e} = N_c^{1/2} b^{3/4} C^{1/4} \quad (7)$$

compared to the experimental values obtained using the Gent fits.

Table 2. Theoretical approximation for the maximum extensibility

C	5%			6%			7%		8%	
$\lambda_{\max, e}$	6.7			4.9			4.6		4	
$\lambda_{\max, G}$	8.9			6.3			5.7		4.7	
$\lambda_{\max, \text{exp}}$ (Gent fits)	10db	3C12	5C12	10db	3C12	5C12	10db	3C12	10db	3C12
	4.4 ± 0.3	5 ± 0.3	7 ± 0.5	3.8 ± 0.2	4.2 ± 0.3	5.1 ± 0.3	3.4 ± 0.2	3.7 ± 0.2	3.2 ± 0.2	3.5 ± 0.2

These data are summarized in figure 9.

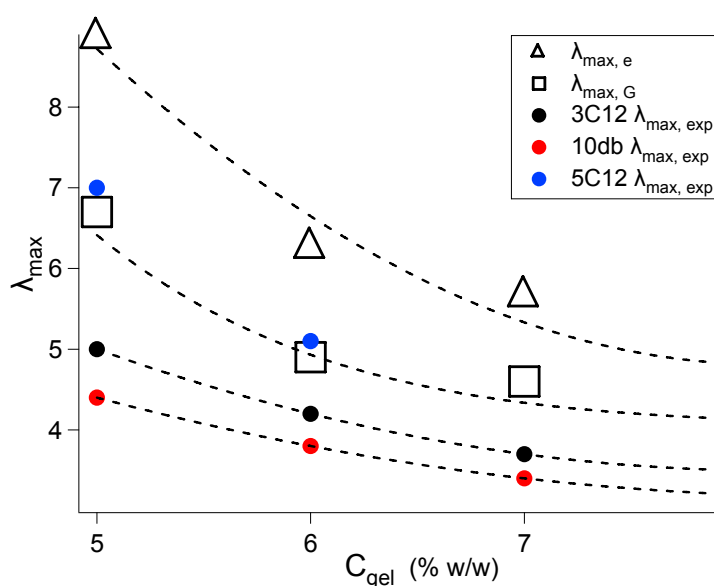


Figure 9: Maximal extensibility versus concentrations for the three types of gels and the two theoretical models.

For unmodified gels, the experimental values are much lower than the theoretical ones whatever the theoretical model is. These differences between theory and experiment for unmodified hydrogels were interpreted in our preceding paper by a strain-induced formation of ionic clusters acting like additional physical crosslinks in the course of deformation.

Interestingly, the hydrophobically modified gels are closer to the theoretical predictions, especially the PAA5C12 which give values really close to the ones predicted by the

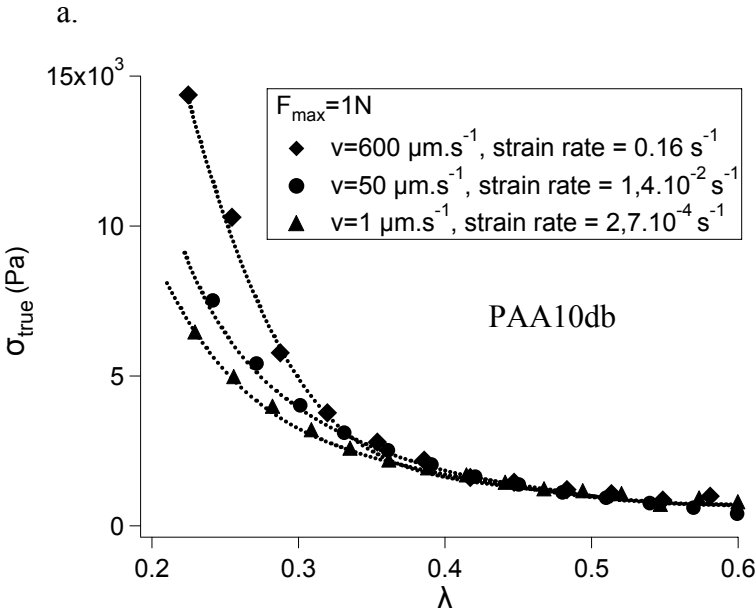
polyelectrolyte model. This suggests that the presence of hydrophobic clusters inhibits the formation of ionic aggregates between charged chains.

2.3. Strain rate effects on the stress-strain behaviour

It is interesting to compare the strain rate effects on the loading behaviour of the modified and non modified gels.

In consequence, samples of the same material at the same polymer concentration were compared at different actuator speeds, varying from 1 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ to 600 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, corresponding to an initial strain rate varying from $0.29 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ to $1.7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectively, for an initial sample height of 3.5mm.

Considering a sample compressed from $\lambda = 0.85$ to $\lambda = 0.3$, the time of the experiment is consequently varying roughly from 3600 s to 5 s. Results are presented in figure 10 for both modified and unmodified hydrogels at different polymer concentrations.



b.

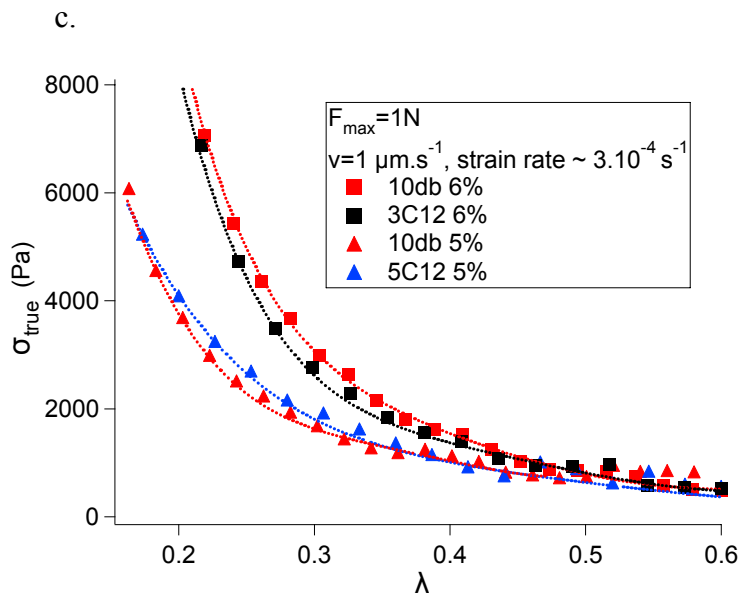
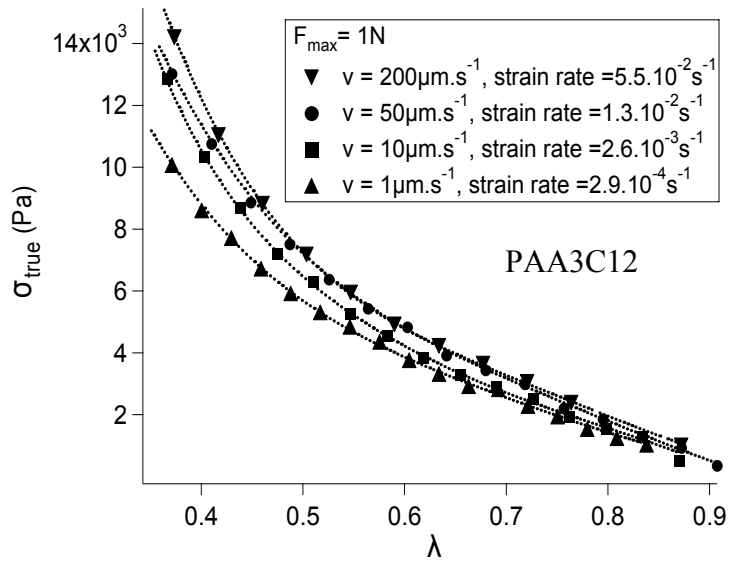


Figure 10: Strain rate effects on the stress-strain behaviour of hydrogels:

- a. PAA10db 6% at $v = 1, 50$ and $600 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.
- b. PAA3C12 8% at $v = 1, 10, 50$ and $200 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.
- c. PAA10db, PAA3C12 and PAA5C12 gels ($C = 5$ and 6%) at $v = 1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figure 10a and 10b show clearly a rate dependence of the stress-strain behaviour for both modified and unmodified gels. As the strain rate is reduced, the strain hardening decreases. Figure c is particularly interesting since it clearly evidences that at very long time scales, the behaviour of the unmodified gels become similar to the modified ones. These graphs suggest dynamic processes of clustering for both gels, i.e. for both ionic and hydrophobic clusters.

Repeating the experiments presented in figure 10 for several systems and concentrations, it is possible, using the Gent fits, to obtain the maximal lambda ($\lambda_{max, exp}$) for different strain rates. Whatever the system and the concentration studied, the maximal lambda show a slight increase with decreasing strain rates, as presented in figure 11.

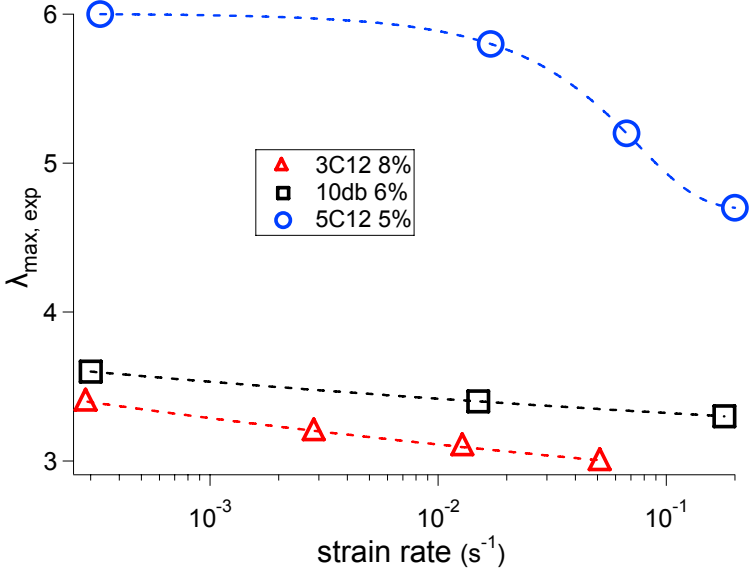


Figure 11: $\lambda_{max, exp}$ as a function of the strain rate for several systems (maximum force applied: 1 N for PAA10db and PAA3C12, 2 N for PAA5C12).

2.4. Hysteresis energy

The third important point in the set of compression experiments was the significant hysteresis observed between the loading and the unloading curves.

a.

b.

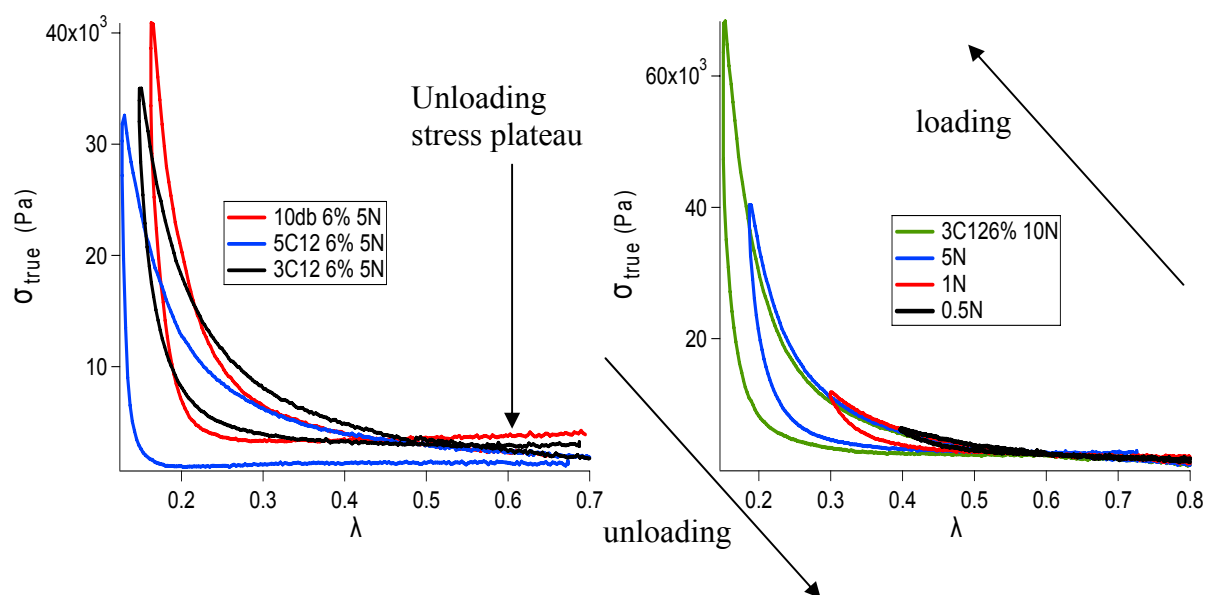


Figure 12: a. True stress versus compressive lambda for PAA10db (red), PAA3C12 (black) and PAA5C12 (blue) 6% gels (maximum force applied = 5 N, crosshead speed $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 b. True stress versus compressive lambda for PAA3C12 6% at different maximum force values

Figure 12 shows that hysteresis becomes significant only when a critical deformation is reached ($\lambda_{3\text{C}12 \text{ 6\%}} \sim 0.4$ from graph 12b). This was already identified for unmodified polyelectrolyte hydrogels³³. For a same sample, hydrophobically modified or not, higher extensions result in larger observed hystereses.

From Figure 12a, we can see that the hysteresis increases with the density of clusters, but this phenomenon is important even for the non hydrophobically modified gels which are fully elastic ($G'' \ll G'$) in the linear viscoelastic regime. The conditions under which the hysteresis is observed and its magnitude provide useful clues on the dissipative mechanisms which act at the molecular level.

In consequence, this hysteresis will be investigated separately for each system at several concentrations, and also as a function of the strain rate (since the dissipative mechanisms due to the hydrophobic groups and to the ionic clusters should have different characteristic times).

The first question is related to the possible permanent damage caused to the gel by the large deformation. As shown in figure 13 where two successive compressions have been applied to a PAA3C12 hydrogel ($C = 6\%$, $F = 5 \text{ N}$) this hypothesis can be ruled out. This result is in sharp contrast with the tough hydrogels developed by the Gong group^{12, 16}.

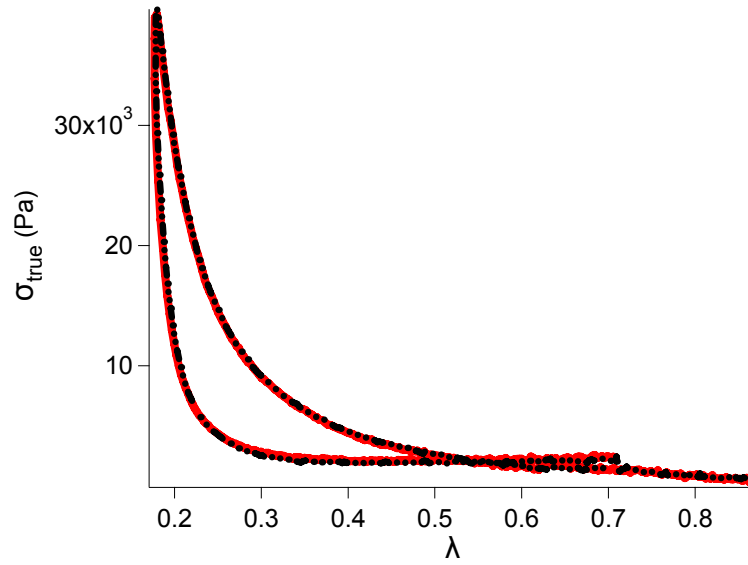


Figure 13: Successive compressions (first: red curve, second: black dotted line) for a PAA3C12 6% hydrogel ($F = 5$ N).

2.4.1. Hysteresis for each type of gel

The hysteresis, or energy dissipated, was then calculated according to the following equation:

$$E_{hyst} = \int_{loading} \sigma_{comp} d\varepsilon - \int_{unloading} \sigma_{comp} d\varepsilon \quad (8)$$

with ε as defined above.

This hysteresis was first calculated for each sample at decreasing minimum compressive lambda λ_{min} reached.

In this section, the strain rate is constant ($v = 50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, strain rate $\approx 0.015 \text{ s}^{-1}$). The results are shown in figure 14 for the three systems at two concentrations.

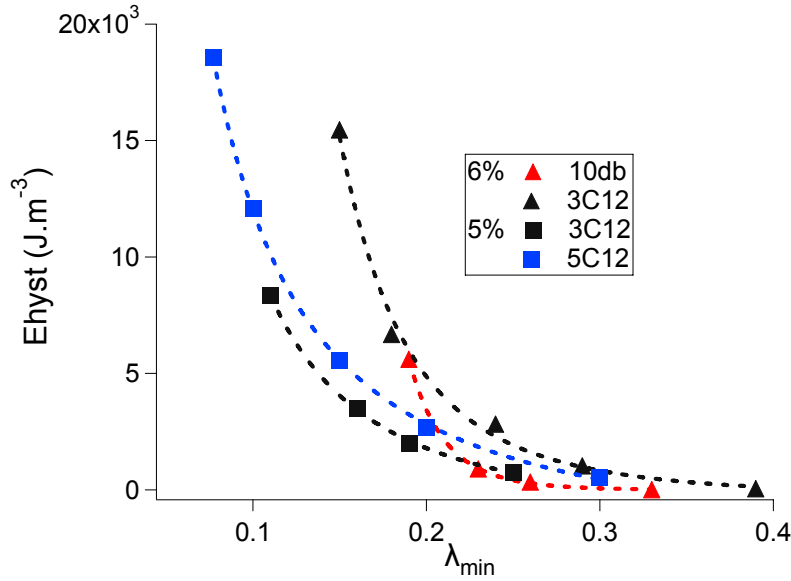


Figure 14: Hysteresis energy versus λ_{min} for PAA10db, PAA3C12 and PAA5C12 gels at 5 and 6%

While all gels display an increasing hysteresis with decreasing value of λ_{min} it is difficult to extract a more quantitative comparison since the hysteresis is due to the reversible formation of ionic and hydrophobic clusters and the results will depend on strain rate.

Since we showed in the strain hardening section, that the maximum measured extensibility (for a given strain rate) depends on the presence or not of the clusters, it is reasonable to define a reduced deformation as:

$$\lambda_{red} = \frac{\lambda - 1}{\lambda_{biax,m} - 1} \quad (9)$$

where $\lambda_{biax,m}$ is the maximal biaxial lambda value obtained from the Gent fits

$$(\lambda_{biax,m} \approx \sqrt{\frac{J_m + 3}{2}}, \text{ voir chapitre 3, 2.2.})$$

The reduced deformation λ_{red} , which is 0 in a non-deformed state and 1 when the extensibility is equal to its maximum value obtained using the Gent fits, is used here to separate the effect of ionic aggregates from that of the hydrophobic clusters on the dissipative processes in the gel.

Plotting the hysteresis as a function of λ_{red} (see figure 15), two contributions can be clearly identified with this graph. The first one appears at high strains ($\lambda_{red} > 0.6$) for non

hydrophobic gels. As these gels are fully elastic ($G' \sim 10^3 G''$) at small strains, this hysteresis is attributed to a strain induced formation of ionic clusters in the gel³³.

Another dissipative process appears at lower strains ($\lambda_{red} \sim 0.3$ for PAA5C12, $\lambda_{red} \sim 0.4$ for PAA3C12) and seems to be related to the density of clusters in the gel.

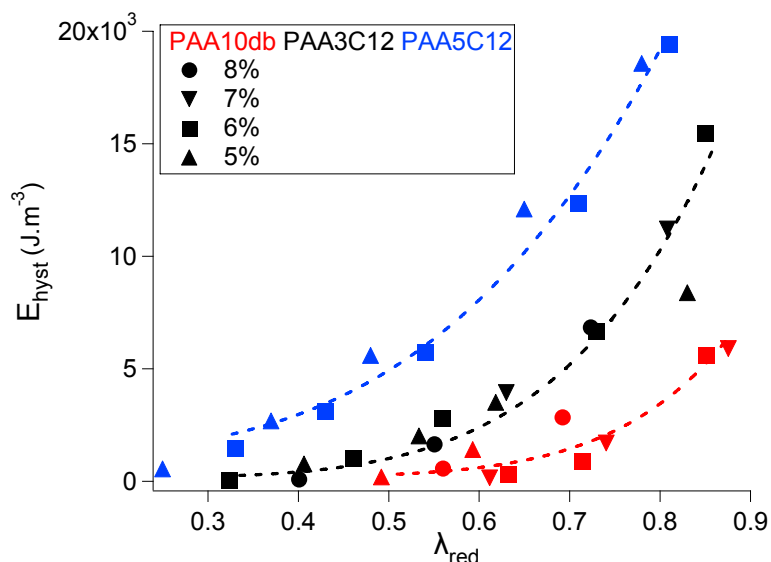


Figure 15: Hysteresis versus λ_{red} for PAA5C12 gels (blue symbols) PAA3C12 (black) and PAA10db (red) at several concentrations.

2.4.2. Speed effects on the hysteresis

Similarly to the observed strain hardening, the hysteresis is also influenced by the strain rate, but the unloading curves are much less strain rate sensitive than the loading curves as shown in figure 16.

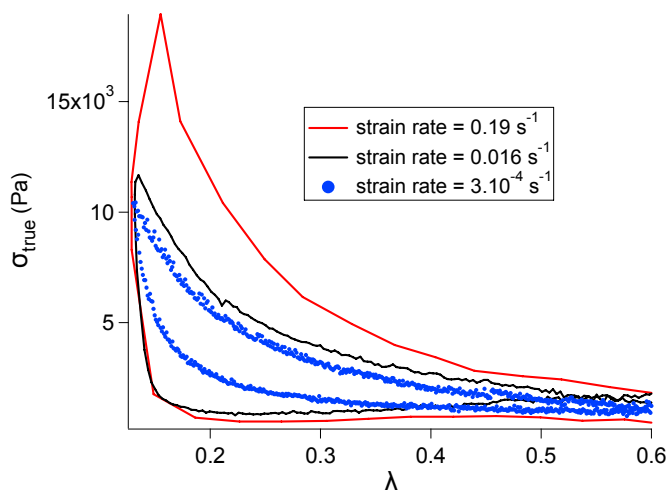


Figure 16: Loading-unloading curves for PAA5C12 5% hydrogels at different strain rates.

Figure 16 shows clearly that hysteresis increases with increasing strain rate. This was observed for both types of gels³³. In consequence, the hysteresis was studied at different strain rates, in order to identify how it affects the relaxation behaviours of the two types of clusters. The same compression experiments were performed for various gel concentrations at increasing initial strain rates ($10 \mu\text{m.s}^{-1}$, $50 \mu\text{m.s}^{-1}$ or $200 \mu\text{m.s}^{-1}$ corresponding to $\approx 3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $1,4.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $5,6.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ respectively) and hystereses were measured. These experiments were carried out at several maximum force values for PAA10db and PAA3C12 hydrogels at 6%. The values obtained for the hysteresis energy as a function of the reduced lambda are presented in figure 17a.

In figure 17b, several samples were brought to the same λ_{min} at different strain rates and hysteresis was measured.

Figure 17a suggests an important rate effect on the hydrophobic clusters deformation although the polyelectrolyte contribution to the hysteresis is far less sensitive to the speed of the compression measurement: significant differences between measured dissipated energies only appears at sufficiently low strain rates ($10 \mu\text{m.s}^{-1}$).

Figure 17b shows clearly that this rate effect is very important in the case of the PAA5C12.

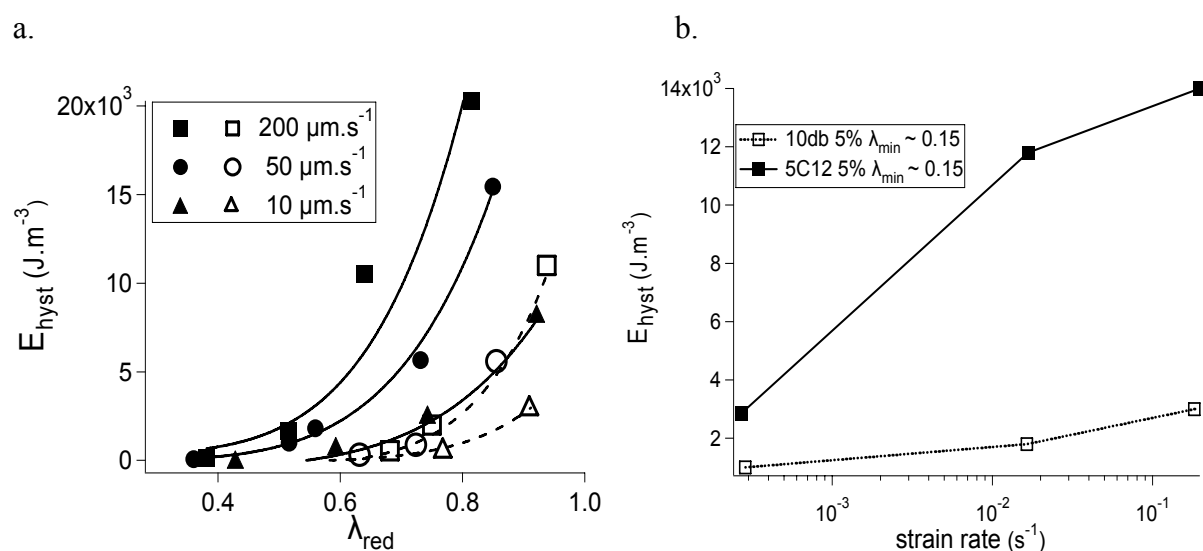


Figure 17: a. Hysteresis energy versus reduced lambda for 6% gels (PAA10db: open symbols, PAA3C12: full symbols) at several compression rate values b. Hysteresis energy versus strain rates for a given minimum lambda (PAA10db: open squares, PAA5C12: full squares)

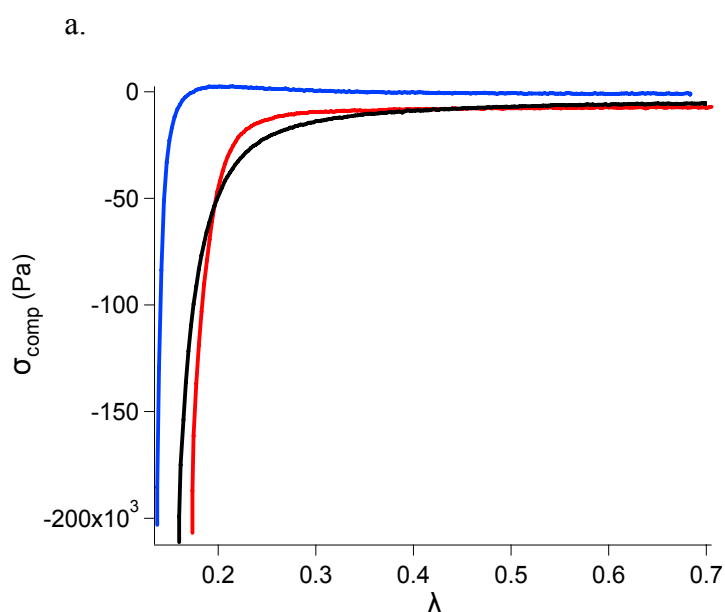
These two graphs suggest strongly that the two dissipative mechanisms identified are both strain rate dependent but with very different characteristic time scales.

2.5. Analysis of the unloading process

Coming back to figure 12, it is noteworthy that most of the unloading occurs under conditions of nearly constant force. This plateau lasts for a wide range of elongations (at least from $\lambda = 0.4$ to $\lambda = 0.7$). In the unmodified gels we interpreted this effect as the signature of an equilibrium between two phases in the material, by analogy with the recently reported analysis of the melting of stress-induced crystallisation in natural rubber during unloading³⁹ (melting of the crystallites in equilibrium with the amorphous phase during recovery). The presence of this constant nominal stress may be due to the long lifetime of the ionic clusters and tends to disappear when preparing the sample in salt water or in its acid form in an organic solvent (NMP-gel).

Figure 18 displays the unloading part of the compressive stress as a function of lambda. It appears that the stress plateau observed around 8000 Pa for PAA10db hydrogels is less pronounced for PAA3C12 samples (non-zero slope) and disappear for PAA5C12 hydrogels. For these gels, the stress goes back to 0 almost instantaneously as the loading stops, reminiscent of plastic deformation, which however recovers completely in due time.

These results suggest that while the presence of hydrophobic clusters hinders the formation of ionic associations, it also causes a hysteresis with its own characteristic lifetime.



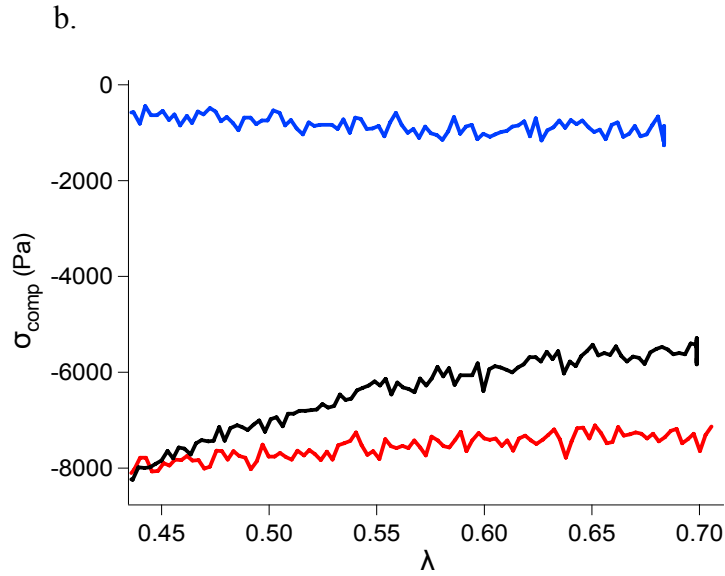


Figure 18: Unloading compressive stress for PAA10db (red), PAA3C12 (black) and PAA5C12 (blue) hydrogels (6%) at 5 N (b: zoom in the small deformation region)

2.6. Stress Relaxation

Since the compression/decompression tests have shown marked strain rate effects, it is worthwhile to perform proper stress relaxation experiments to possibly identify well-defined relaxation times.

Two characteristic relaxation times were observed for the pure PAA (PAA10db) hydrogels³³. The first one was found around 10 s, whereas the second one was of the order of 1500-2500 s and could be related to the life time of the transient “polyelectrolyte aggregates” formed at high compressions.

The graph presented in figure 19 shows the normalized true stress ($\sigma_{true} / \sigma_{true0}$) as a function of time for different maximum compressive strains for the three types of gels. σ_{true0} is the true stress at $t = 0$ which is the point when the minimum compressive lambda λ_{min} is reached).

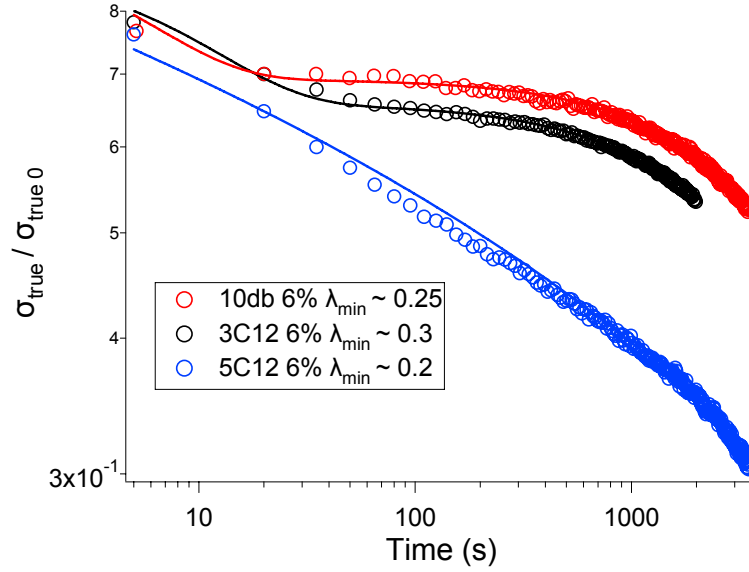


Figure 19: Relaxation curves for PAA10db, PAA3C12 and PAA5C12 hydrogels

The relaxation modes are quite different for the modified and unmodified gels. This difference increases with the density of hydrophobic clusters. Qualitatively, the same behaviour is observed for PAA3C12 hydrogels and PAA10db ones, whereas for PAA5C12 hydrogels, the plateau between 50 and 1000 s disappears.

As discussed before, several experiments tend to confirm that the architecture of the network is not significantly modified by the presence of hydrophobic groups³⁰ (voir chapitre 2). In consequence, as a first approximation, we can make the strong assumption that the polyelectrolyte cluster relaxation should be the same in all the gels (although the two aggregation processes seem to be coupled, see the hardening and the unloading sections). In consequence, the difference between the normalized stresses (at same λ_{min} values) should give a rough idea of the hydrophobic clusters contribution to the relaxation processes. The results are presented in figure 20.

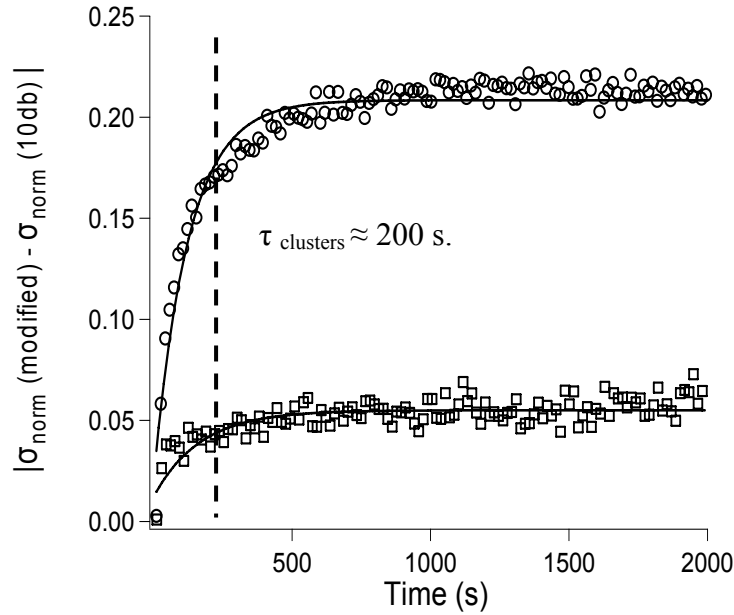


Figure 20: Qualitative estimate of the hydrophobic clustering contribution to the relaxation process in the hydrophobically modified hydrogels (5C12: circles, 3C12: squares)

First, it is clear by looking at figure 19 and 20 that the contribution of the hydrophobic clusters in the relaxation processes increases with increasing hydrophobic content. But the most important feature is that the life times of the two types of clusters are very different, higher than 1000 s for the ionic clusters and around 150-200 s for the hydrophobic ones. This was already suggested by the different strain rate effects observed on the hystereses.

The other important point is that for both gels, below a critical deformation (or above a certain value of λ_{min}) strongly depending on the polymer concentration, no significant relaxation is observed, even at very long times. This critical value of λ_{min} increases with increasing concentration. Some results are presented in table 3.

Table 3. Critical lambda λ_c for 10db, 3C12 and 5C12 hydrogels at several concentrations

	5%	6%	8%
PAA10db	0.2	0.25	0.35
PAA3C12		0.3	0.4
PAA5C12	0.4	0.45	

It is noticeable that the ratio between the polymer concentration C in the gel and the critical value of λ_{min} is almost constant. $C / \lambda_c \approx 25$ for PAA10db when this value falls to 20 for PAA3C12 and 10-15 for PAA5C12. This suggests the existence of a critical interchain distance in the compression direction at which clustering (hydrophobic and/or ionic) and hence dissipative mechanisms occur, and that this concentration decreases with increasing hydrophobic content.

2. 7. Charge effects

In order to clarify the role played by the presence of the clusters in the mechanical behaviour, gels in organic solvents were prepared as described before. The same experiments were performed on gels swollen in NMP since both PAA under acid form and C_{12} groups are soluble in these conditions.

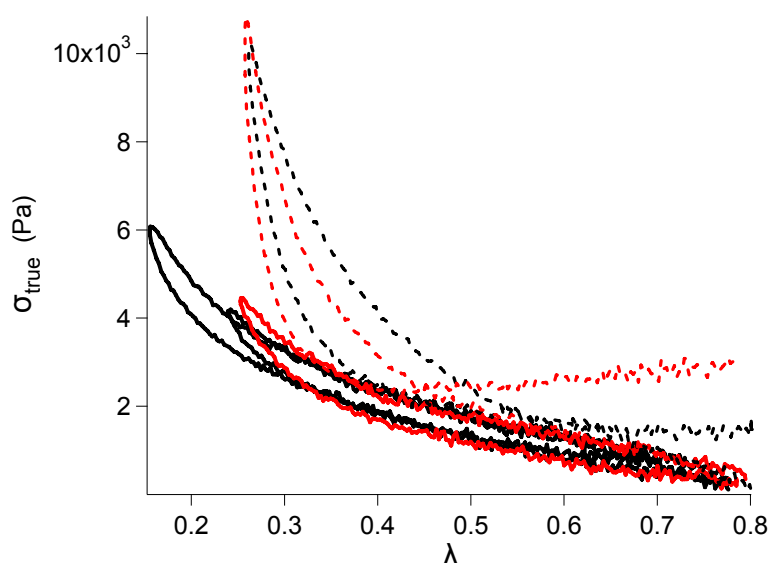


Figure 21: True compressive stress versus lambda for NMP 6% gels (straight lines, red: 10db, black: 3C12). In dotted lines, the same gels in water.

As shown on figure 21, the modified and non modified gels display no significant differences once swollen in NMP. This is in good agreement with previous conclusions based on other experimental evidence³⁰.

Secondly, strain hardening and hysteresis are much less pronounced for the NMP-gels, suggesting a classical elastic network behaviour ($\lambda_{max, exp}$ close to the gaussian value) with no more strain-induced charge clustering nor effects due to the hydrophobic clusters.

2.8. Enhanced mechanical strength in compression

Dissipative mechanisms induced by the hydrophobic clusters enhanced the mechanical strength for the hydrophobically modified hydrogels compared to the PAA10db ones. Table 4 summarizes the maximal true stress $\sigma_{true\ max} = -(F_{min}/\pi a_0^2) * \lambda_{min\ exp}$ for several concentrations (F_{min} the minimal negative compressive force applied, $\lambda_{min, exp}$ as calculated with the Gent fits).

Table 4. Limit compressive properties for the three types of gels at several concentrations

	5%		6%		7%		8%	
	$\sigma_{true\ max}$ (kPa)	$\frac{\sigma_{true\ max}}{E}$	$\sigma_{true\ max}$ (kPa)	$\frac{\sigma_{true\ max}}{E}$	$\sigma_{true\ max}$ (kPa)	$\frac{\sigma_{true\ max}}{E}$	$\sigma_{true\ max}$ (kPa)	$\frac{\sigma_{true\ max}}{E}$
10db	10	11	35	11	50	10	35	5
3C12	25	20	75	21	65	11	70	10
5C12	25	17	75	21				

The maximum compressive stress that can be sustained by the gel without fracture increases by a factor 2 for the hydrophobically modified hydrogels relative to the unmodified ones. The dissipative mechanisms evidenced, caused by the hydrophobic micelles, act as reinforcement for the gel.

However, the effect is not spectacular and no significant differences are observed between PAA3C12 and PAA5C12 hydrogels, on the contrary of the other experiments presented in this work. A better understanding of the role played by the hysteresis processes at the crack tip will be needed to conclude further on this point.

3. Discussion

Hydrophobically modified polyelectrolyte hydrogels display important dissipative mechanisms when submitted to large deformations. By analysing the experiments, it appears that these dissipative mechanisms are at least of two types.

The first one is due to the polyelectrolyte network which can create ionic aggregates when a critical deformation is reached. These strain-induced clustering of ionic aggregates causes important strain hardening, large hysteresis and a stress plateau during unloading. These clusters have a long relaxation time. The second one is due to the transient network of hydrophobic micelles formed in the hydrogel. These two phenomena are strongly coupled and difficult to study separately.

What can be said by analyzing the loading/unloading compression curves is that the presence of the hydrophobic clusters seems to inhibit, or slow the formation of the polyelectrolyte clusters. At a given strain rate, the strain hardening is more progressive for the modified gels, leading to a higher maximal extensibility. The stress plateau during unloading is also less pronounced for the PAA3C12 hydrogels, and even doesn't exist for the PAA5C12 hydrogels where the stress falls down to zero almost immediately.

This can be explained by the high density of hydrophobic clusters in the modified gels³⁰ (voir chapitre 2, 2.3.4. et la figure 3b de ce chapitre). Assuming an isotropic distribution of these clusters, the distance between two micelles should be roughly 200 Å. Since the typical chain size between two crosslinks is 150 Å, the structure of the network can be schematized as in figure 22.

However the hystereses and relaxation experiments suggest that this inhibition is not complete but increases with increasing concentration of hydrophobic clusters. The long relaxation time, attributed to the ionic clusters, is identified for all systems.

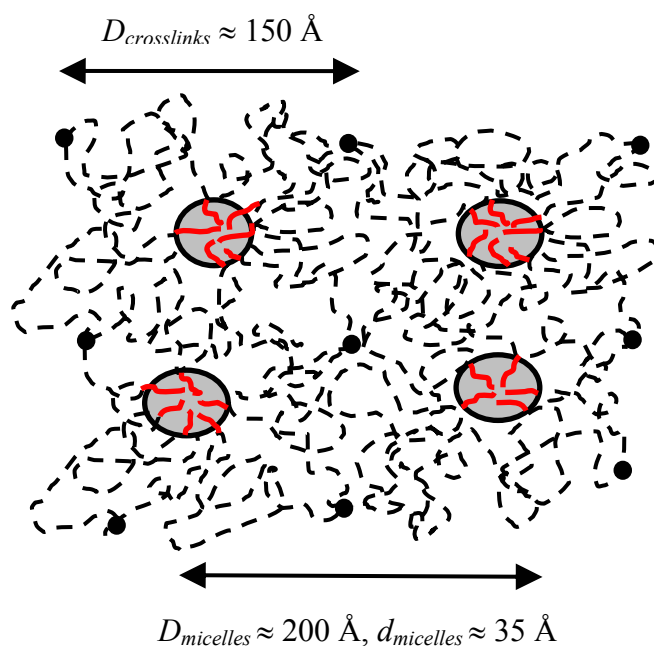


Figure 22: Structure of the hydrophobic network with the typical distances between chemical crosslinks and clusters (D). $d_{micelles}$ is the average diameter of the hydrophobic cluster

From the results presented it seems also clear that the two dissipative processes have important strain rate dependences within the time scale of the experiment. However, the characteristic relaxation times of the two phenomena are quite different: hydrophobic clusters relax faster than the polyelectrolyte ones (the characteristic time is about 150 s compared to 1000 s). In consequence, within the range of strain rates studied here, the dissipative mechanisms due to the hydrophobic clusters are far more rate dependent, whereas the formation of the polyelectrolyte clusters and their associated dissipative mechanisms are quite rate insensitive except at very low strain rates.

From the results of all the experiments, we can suggest a possible molecular mechanism for these hydrophobically modified hydrogels undergoing compression. The fact that λ_c is shifted to higher values in the hydrophobically modified hydrogels could be explained by the fact that hydrophobic micelles are acting as additional crosslinks when the sample is deformed (this is confirmed by the fact that at very low strain rates, no significant difference is observed during loading of both gels, since the time of the experiment is very long compared to the life time of the hydrophobic clusters).

On the other hand, the presence of these hydrophobic groups perturb the formation of the ionic clusters observed in the polyelectrolyte hydrogels, leading to an increase in the maximum extensibility of the modified hydrogels.

Our initial motivation for introducing the hydrophobic clusters was to explore a potential mechanism of mechanical reinforcement of the gel and in particular a higher fracture toughness. Preliminary compression experiments do not suggest spectacular effects and it may be that the characteristic time scales at which the dissipative processes occur during the formation and breakup of the clusters is not active at the tip of a propagating crack where strain rates are typically high. It would be however surprising that the nearly plastic deformation observed at large strains for the PAA5C12 hydrogel did not slow down a propagating crack by relaxing the high stresses present at its tip. Further proper fracture toughness experiments¹⁴ are in progress to elucidate this point.

Conclusion

In this paper we demonstrated the existence of two strongly coupled dissipative mechanisms during the large strain deformation of hydrophobically modified polyelectrolyte hydrogels. One mechanism is inherent to the main polymer network and is due to the aggregation of backbone chains whereas the second one is induced by the formation of hydrophobic clusters. This dissipative mechanism due to the hydrophobic clusters strongly affects the macroscopic behaviour of these materials, both in the linear regime of deformation (great increase in the loss modulus) and at large strains. While the dissipative mechanism is independent of strain when the deformation is approximately below 100%, it becomes very strongly strain and strain rate dependent above this limit. Furthermore, both mechanisms due to clustering are strain rate dependent but the lifetime of the ionic clusters is much longer so that at very low strain rates only the effect of ionic clusters at very large strains is felt, while at high strain rates, both dissipative mechanisms are active.

We also showed that the presence of hydrophobic clusters improves the ultimate strength of the gel without changing its elastic modulus.

Bibliography

1. 'Hydrogels in Medicine and Pharmacy', Vol. 1 et 2, N. A. Peppas Ed., CRC Press Inc., **1986**
2. Hoffman A.S., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2002**, 43, 3
3. Durmaz S., Okay O., *Polymer*, **2000**, 41, 3693.
4. Cicek H., Tuncel A., *Journal of Polymer Science Part A*, **1998**, 36, 527.
5. Skouri R., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J., *Macromolecules*, **1995**, 28, 197.
6. Jabbari E., Nozari S., *European Polymer Journal*, **2000**, 36, 2685.
7. Okay O., Sariisik S.B., Zor S.D., *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, 70, 567.
8. Breedveld V., Nowak A.P., Sato J., Deming T.J., Pine D.J., *Macromolecules*, **2004**, 37, 3943.
9. Muniz E.C., Geuskens G., *Macromolecules*, **2001**, 34, 4480.
10. Orkay O., Durmaz S., *Polymer*, **2002**, 43, 1215.
11. Van den Bulcke A.I., Bogdanov B., De Rooze N., Schacht E.H., Cornelissen M., Berghmans H., *Biomacromolecules*, **2000**, 1, 31.
12. Webber R.E., Creton C., Gong J.P., Brown H.R., *Macromolecules*, **2007**, 40, 2919
13. Van Vliet T., Walstra P., *Faraday Discussions*, **1995**, 101, 359
14. Baumberger T., Caroli C., Martina D., *European Physical Journal E*, **2006**, 21(1), 81
15. McEvoy H., Ross-Murphy S.B., Clark A.H., *Polymer*, **1985**, 26, 1483
16. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y., *Advanced Materials*, **2003**, 15, 1153.
17. Haraguchi K., Li H.-J., *Macromolecules*, **2006**, 39, 1898
18. Tsukeshiba H., Huang M., Na Y.H., Kurokawa T., Kuwabara R., Tanaka Y., Furukawa H., Osada Y., Gong J.P., *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109 (34), 16304
19. Brown H.R., *Macromolecules*, **2007**, 40, 3515
20. Tanaka Y., *EPL*, **2007**, 78 (5), Art. No. 56005
21. Mark J.E., Erman B., Eirich F.R., *Science and technology of rubber* (Academic Press, San Diego), **1994**
22. Shalaby S., McCormick C., Butler G.G., *Water Soluble Polymers, Synthesis, Solution Properties and Applications*, ACS Symposium Series 467, **1991**
23. Iliopoulos I., Wang T.K., Audebert R., *Langmuir*, **1991**, 7, 617
24. Hashidzume A., Morishima Y., in *Handbook of Polyelectrolytes and their applications*, Tripathy S.K., Kumar J., Nalwa H.S. Ed. (ASP, California) **2002**

25. Dobrynin, A.V., Colby, R.H., Rubinstein, M., *Macromolecules*, **1995**, 28, 1859.
26. Dobrynin A.V., Rubinstein M., *Macromolecules*, **2000**, 33, 8097.
27. Patrickios C.S., Georgiou T. K., *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **2003**, 8, 76.
28. Gholap S.G., Jog J. P., Badiger M. V., *Polymer*, **2004**, 45, 5863.
29. Cram S. L., Brown H. M., Spinks G.M., Creton C., Hourdet D., *Macromolecules*, **2005**, 38, 2981.
30. Miquelard-Garnier G., Demoures S., Creton C., Hourdet D., *Macromolecules*, **2006**, 39, 8128
31. Magny B., Lafuma F., Iliopoulos I., *Polymer* **1992**; 33, 3151.
32. Boileau S., Mazeaud-Henri B., Blackborow R., *European Polymer Journal*, **2003**, 39, 1395.
33. Miquelard-Garnier G., Creton C., Hourdet D., *submitted to Macromolecules* (chapitre 3)
34. Josse, G., Sergot, P., Dorget, M., Creton, C., *J. Adhes.* **2004**, 80, 87
35. Miquelard-Garnier G., Creton C., Hourdet D., *Macromolecular Symposia*, **2007**, 257, 189
36. Obukhov S.P., Rubinstein M., Colby R.H., *Macromolecules*, **1994**, 27, 3191.
37. Gent, A. N., *Rubber Chem. Tech.* **1996**, 69, 59
38. Barrat J.L., Joanny J.F., *Adv. Chem. Phys.*, **1996**, 94 (1), 1
39. Dobrynin A.V., Rubinstein M., *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 1049
40. Taylor T.J., Stivala S.S., *Polymer*, **1996**, 37, 5, 715
41. Albouy P.A., Marchal J., Rault J., *Eur. Phys. J. E*, **2005**, 17, 247

Chapitre 5

Quelques résultats préliminaires sur la fracture dans les hydrogels modifiés

Nous nous sommes inspirés dans cette partie des travaux de Baumberger et al.¹⁻²
 Les bases théoriques ont été exposées dans le chapitre 1 (parties 1.7.3. et 1.7.4.).
 La géométrie utilisée est dite de type « cisaillement pur »³ (figure 1)

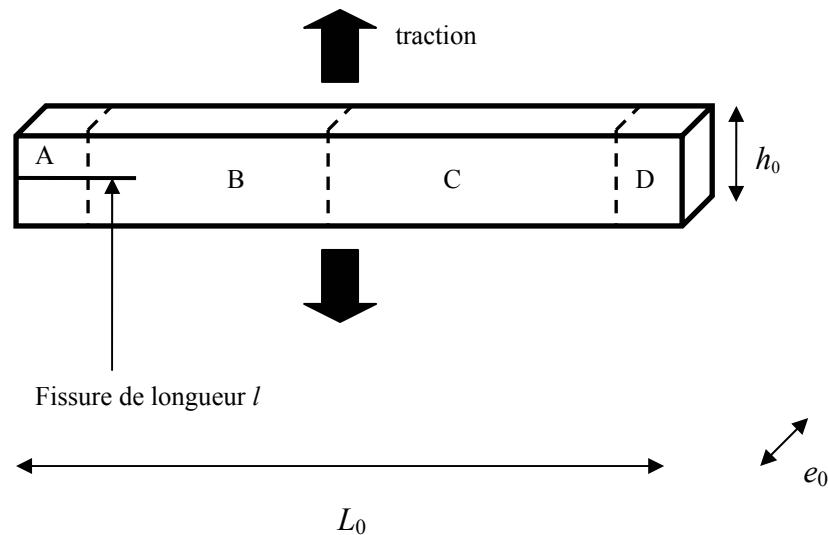


Figure 1: Echantillon en géométrie « cisaillement pur » ($e_0 \ll h_0 < L_0$)

Dans ce type de montage, l'échantillon peut être divisé en quatre régions A, B, C, D. La région A est dans l'état non-déformé, la région B est dans un état complexe de déformation, et la région C soumise à un cisaillement pur, avec une déformation $\lambda (l + h_0/h)$. La région D est dans un état proche de la traction uniaxiale à son extrémité externe, et en cisaillement pur à la frontière avec C.

Dans cette géométrie, pour la région C, les rapports d'extension dans les trois directions sont λ , l/λ (dans l'épaisseur) et 1 (dans la longueur).

En considérant une propagation de la fissure d'une longueur dl , la région B est déplacée parallèlement à la fissure. Ainsi, la région A augmente aux dépens de la région C. On a donc un volume $h e dl$ qui passe d'un état de cisaillement pur à un état non-déformé.

L'énergie élastique stockée par unité de volume dans le matériau est alors donnée par l'intégration de la courbe charge déformation obtenue.

La principale difficulté expérimentale était d'adapter le montage de l'équipe de Baumberger pour nos systèmes, notamment en réduisant le volume de l'échantillon (passage de 100 mL à 2-3 mL environ). En effet, les polymères précurseurs étant synthétisés dans des quantités de

l'ordre de quelques grammes, il était impératif de miniaturiser le montage utilisé pour des gels de gélatine commerciale.

La construction du moule a donc été effectuée en partenariat avec Denis Vallet (PMMH, ESPCI).

Le moule consiste en un parallélépipède rectangle de plexiglas dont les 6 faces peuvent être indépendamment séparées les unes des autres grâce à des vis de serrage.

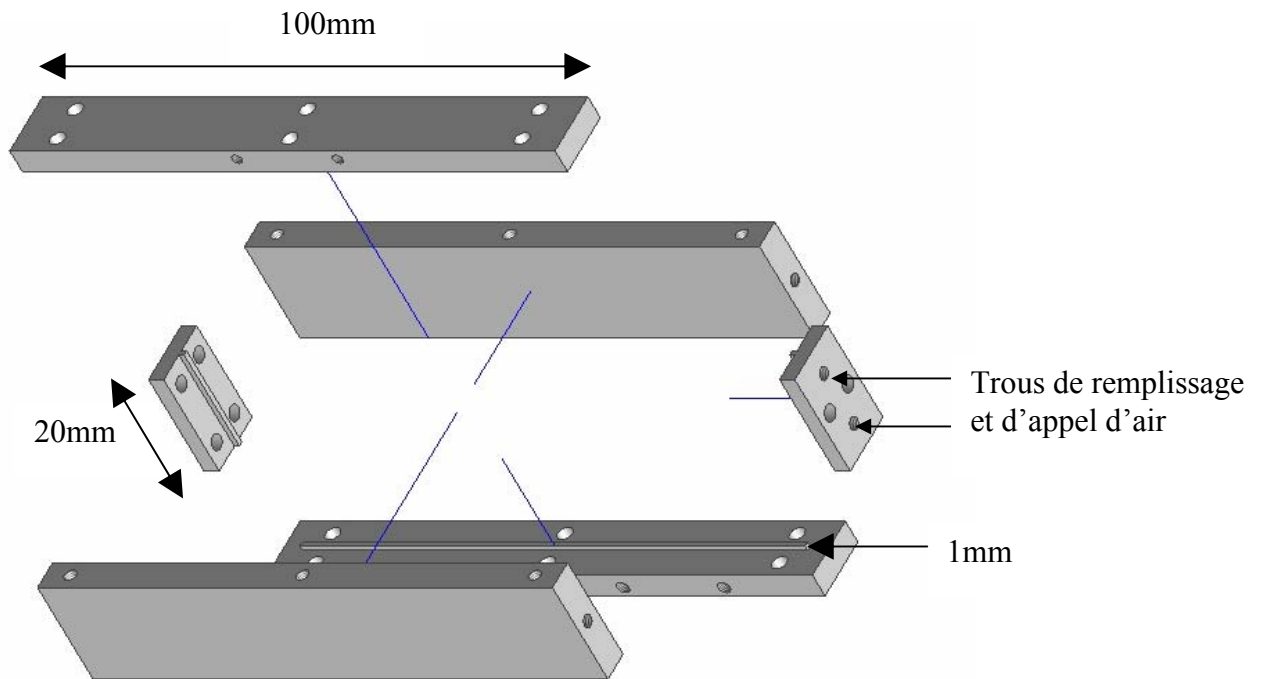


Figure 2: Schéma « éclaté » du moule

Sur les faces supérieures et inférieures, une bande de velcro (d'épaisseur 1 mm) est collée (d'où $h_0 = 1.8$ mm). La solution de PAA est introduite avant gélification dans le moule par un orifice pratiqué sur l'une des faces latérales (voir figure 2). Un deuxième orifice permet d'éviter la formation de bulles d'air dans l'échantillon. La transparence du moule permet de vérifier le respect de ce critère de remplissage, puis les trous sont bouchés pour éviter tout séchage.

Lorsque la solution gélifie, le gel se forme au sein du velcro et est donc attaché sur ces deux faces.

Du lubrifiant silicone (immiscible avec l'eau) déposé avant le remplissage du moule sur les quatre autres faces permet le démoulage de l'échantillon, effectué après que le moule soit fixé

par les faces inférieures et supérieures sur la machine de traction. La face inférieure est vissée sur un socle, la face supérieure vissée à une pince reliée à la tige servant à la traction. Cette partie est sur un plan pratique extrêmement délicate, la finesse de l'échantillon le rendant très fragile.

Les essais sont réalisés avec une machine de traction JFC TC3. La course maximale de la machine est de 400 mm et la cellule de force reliée au mors supérieur peut supporter jusqu'à 10 N pour une précision de 0.5 mN. Le déplacement du mors supérieur se fait à vitesse constante, déterminée par l'utilisateur, la précision étant de 0.01 mm. L'enregistrement des données et leur traitement sont effectués par une interface Igor.

Les essais sont également filmés et enregistrés. Les enregistrements peuvent être ensuite traités pour déterminer la vitesse de propagation de la fissure.

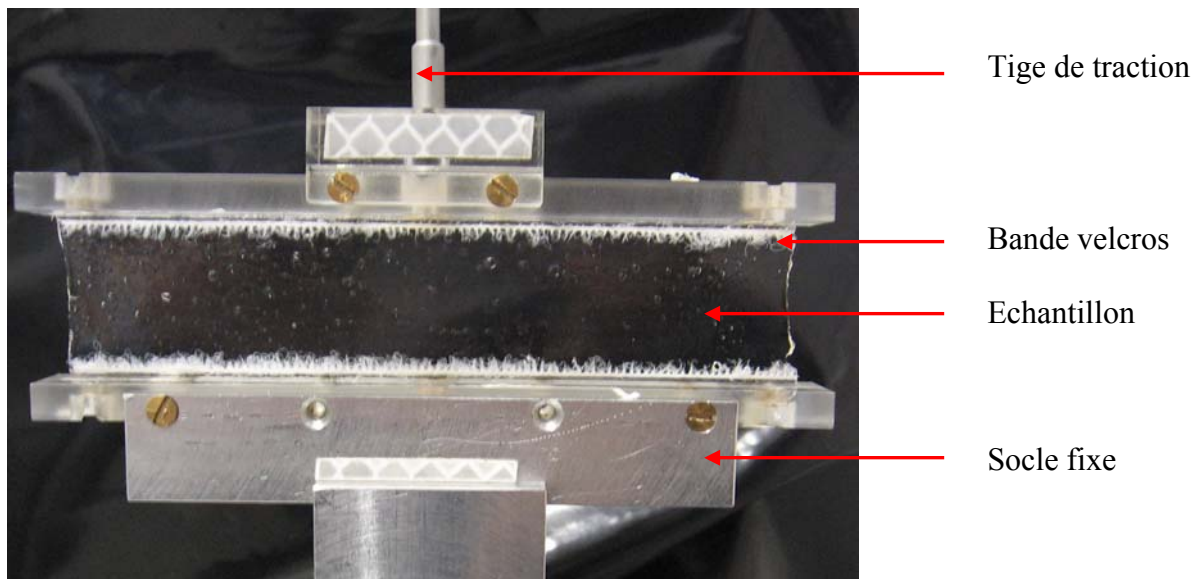


Figure 3: Montage expérimental

Les premiers résultats obtenus sont de type propriétés limites. Les essais ont été effectués à $v \approx 15 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\dot{\epsilon} \approx 7.5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$), vitesse minimale de la machine de traction.

On remarque sur tous les essais effectués une rupture fragile de l'échantillon, avec propagation immédiate de la fissure.

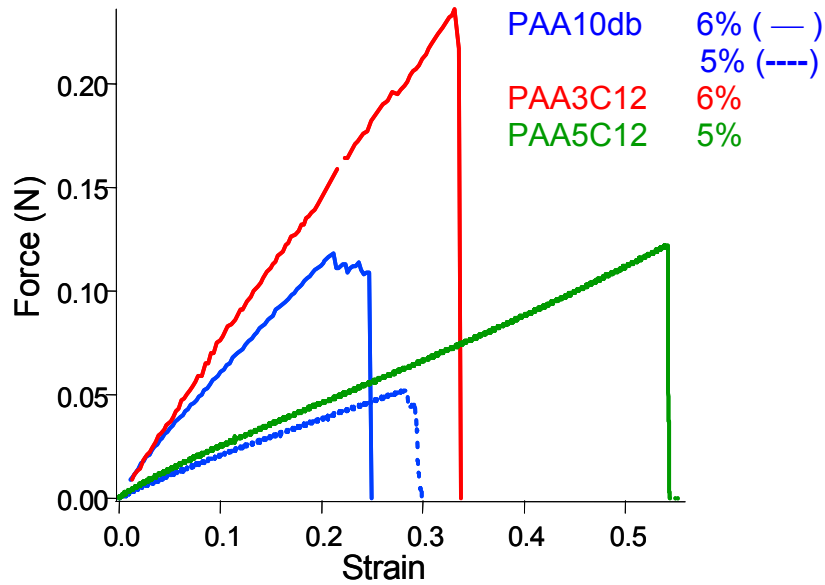


Figure 4: Premiers résultats expérimentaux ($v \approx 15 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\dot{\epsilon} \approx 7.5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$)

On remarque encore que les modules élastiques mesurés dans cette géométrie sont peu affectés par la présence des groupements hydrophobes.

En cisaillement pur, en reprenant l'équation (24) du chapitre 1 :

$$\Delta F_{\text{réseau}} = -T\Delta S_{\text{réseau}} = \frac{nk_B T}{2}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \text{ et les rapports d'extension } \lambda, 1/\lambda \text{ et } 1,$$

on obtient, pour la contrainte nominale :

$$\sigma_{\text{nominal}} = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^3}\right) \quad (1)$$

ce qui conduit, aux petites déformations, à $E = 4G$.

On calcule donc, d'après la figure 4, G de l'ordre de 1.5 kPa et 2 kPa respectivement pour le 10db et le 3C12 à 6%, à comparer aux 3 kPa et 3.5 kPa mesurés en rhéologie. Pour les échantillons à 5%, on trouve 0.7 et 0.8 kPa pour le PAA10db et le PAA5C12, à comparer au 0.9 et 1.5 kPa mesurés en rhéologie.

Ces différences peuvent être expliquées par des effets géométriques d'une part, et d'autre part car l'hypothèse faite ici est que l'échantillon est dans sa globalité en cisaillement pur, ce qui n'est pas le cas (voir figure 1). Or, la zone de la préfissure (A) et les effets de bord (D) ont tous les deux pour effet de baisser le module. Les effets de bord se font en effet sentir sur une

longueur comparable à la hauteur initiale de l'échantillon, donc sur au moins la moitié de sa longueur totale¹⁻².

On remarque également que les propriétés limites des gels modifiés sont améliorées comparativement aux hydrogels non modifiés.

En intégrant les courbes obtenues, on obtient l'énergie nécessaire pour déformer l'échantillon jusqu'au point de rupture. La longueur initiale de la fissure étant dans notre cas faible (1 mm), cela permet d'utiliser cette courbe pour estimer l'énergie stockée à la rupture dans l'échantillon :

$$G_c = \frac{h_0}{L_0 e_0} \int F d\varepsilon = h_0 \int \sigma_{nominal} d\varepsilon \quad (2)$$

Ce qui conduit aux résultats suivants pour les essais présentés figure 4 :

PAA10db 5%: $G_c \approx 1.5 \text{ J/m}^2$

PAA5C12 5%: $G_c \approx 6.5 \text{ J/m}^2$

PAA10db 6%: $G_c \approx 2.5 \text{ J/m}^2$

PAA3C12 6%: $G_c \approx 7.5 \text{ J/m}^2$

La encore, le calcul effectué donne une approximation basse, en supposant que l'énergie stockée dans l'échantillon dans son ensemble est égale à celle de la partie C. L'intégrale de la courbe force déformation est ici une moyenne sur tout l'échantillon.

Pour donner une approximation haute, on peut utiliser deux méthodes qui conduisent aux mêmes ordres de grandeur : utiliser le G obtenu en rhéologie au lieu du G expérimental ici, tout en gardant la même valeur limite pour la déformation maximale. Cela donne un facteur 2 pour les valeurs de G_c du PAA10db et un facteur 1.7 dans le cas des hydrogels modifiés.

Dans le cas d'un échantillon en traction uniaxiale (région D), on aurait $E = 3G$. En supposant que les pentes de la figure 4 reflètent surtout les effets de bord, on peut appliquer un facteur correctif de 4/3.

Les estimations hautes des énergies stockées à la rupture sont donc :

PAA10db 5%: $G_{c h} \approx 2-3 \text{ J/m}^2$

PAA5C12 5%: $G_{c h} \approx 8.5-11 \text{ J/m}^2$

PAA10db 6%: $G_{c h} \approx 3.5-5 \text{ J/m}^2$

PAA3C12 6%: $G_{c h} \approx 10-12 \text{ J/m}^2$

Quelle que soit l'estimation choisie, les augmentations des propriétés limites à la rupture corroborent les résultats obtenus en compression (l'augmentation de la contrainte vraie maximale en compression était de l'ordre d'un facteur 2-3, pour un facteur 3-4 ici).

Il est possible de comparer les valeurs précédentes à celles obtenues en utilisant le modèle moléculaire de Lake et Thomas en supposant qu'aucune dissipation viscoélastique n'a lieu pendant la fracture. Dans ce cas le modèle de Lake-Thomas permet d'estimer l'énergie minimum nécessaire à fracturer un réseau élastique de polymères.

$$G_{cLT} = \frac{\rho N_a a}{2M_0 N_c^{1/2}} N_c U = \frac{\rho a}{2M_0} N_c^{1/2} U_{molaire} \quad (3)$$

On obtient pour un gel à 6%, $G_{cLT} \approx 1 \text{ J/m}^2$ et pour un gel à 5% $G_{cLT} \approx 0.9 \text{ J/m}^2$

Le modèle moléculaire de Lake et Thomas étant une estimation basse de l'énergie de fracture, il est difficile de dire si les écarts observés avec les résultats expérimentaux sont dus à la formation des agrégats ioniques observés en compression. Il semble que cela puisse être le cas, dans la mesure où le G_c mesuré pour le gel à 6% est quasiment deux fois plus élevé que celui du gel à 5%, cet écart de concentration étant censé peu affecter la valeur calculée par le modèle de Lake et Thomas. Or, nous avons vu dans le chapitre 3 que la déformation critique (à laquelle les agrégats ont un effet significatif sur les propriétés macroscopiques du gel) diminuait lorsque la concentration augmentait. Il est donc probable que le facteur (2.5 à 5 selon l'approximation) entre le G_c expérimental et G_{cLT} pour le PAA10db à 6% révèle la signature des agrégats ioniques.

Quant aux différences entre gels modifiés et non modifiés, elles révèlent l'effet des agrégats hydrophobes.

Toutefois, les effets semblent moins remarquables qu'en compression. Il se peut que les phénomènes dissipatifs induits par les agrégats ioniques ou hydrophobes restent très localisés autour de la tête de fissure où les concentrations de contrainte sont importantes et les déformations élevées, contrairement aux expériences en compression où ils sont répartis sur tout l'échantillon. D'autre part notre test est un test de déformation plus uniaxial que biaxial

en particulier en tête de fissure et il est possible que les effets des agrégats n'interviennent que pour de plus grandes déformations dans le cas uniaxial.

Il reste à effectuer des essais en fonction de la profondeur de la fissure initiale, afin de pouvoir contrôler plus aisément la propagation de la fissure. Cela permettra de comparer les vitesses de propagation entre gels modifiés ou non. Il sera également intéressant d'étudier les effets de la vitesse de traction, pour déterminer son influence sur les mécanismes dissipatifs des agrégats.

Bibliographie

1. Baumberger T., Caroli C., Martina D., *Nature Materials*, **2006**, 5, 552
2. Baumberger T., Caroli C., Martina D., *European Physical Journal E*, **2006**, 21(1), 81
3. Rivlin R.S., Thomas A.G., *Journal of Polymer Science*, **1952**, 10 (3), 291

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, nous avons synthétisé des hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes. L'objectif de ce travail était double : comparer ces systèmes à des hydrogels polyélectrolytes « classiques » afin d'étudier les mécanismes dissipatifs induits par les agrégats hydrophobes et de façon plus générale, nous avons souhaité développer des méthodes d'études systématiques pour les comportements aux grandes déformations de ces systèmes complexes.

Nous avons développé dans ce travail des gels contenant aussi bien des points de réticulation physique, en empruntant une méthode de synthèse basée sur la chimie des polymères associatifs, et des points de réticulation chimiques, par une chimie de couplage thiol-ène.

Nous avons ainsi synthétisé trois polymères précurseurs, à même taux de fonctions ène (10% molaire) et à taux croissants de greffons hydrophobes (0, 3 et 5%), afin de pouvoir comparer les effets des agrégats hydrophobes à diverses concentrations, mais aussi par rapport à un hydrogel polyélectrolyte non modifié.

La méthode de réticulation chimique choisie pour la synthèse des gels présente notamment l'avantage d'être faite directement dans l'eau, sans passer par une étape échange de solvant qui peut s'avérer problématique dans le cadre d'analyses mécaniques. Il est également avantageux de travailler à température ambiante et sans atmosphère inerte.

A contrario, les propriétés associatives des greffons hydrophobes réduisent les champs d'investigation en termes de concentrations (concentration du polymère et taux de greffons).

Des caractérisations chimiques et physico-chimiques ont permis de définir avec précision la structure des systèmes au niveau moléculaire et microscopique, aussi bien en ce qui concerne la réticulation chimique que le réseau transitoire formé par les agrégats hydrophobes. Ces caractérisations ont permis des comparaisons quantitatives entre les trois systèmes.

Nous avons notamment montré que la réticulation chimique était peu influencée par la présence des agrégats hydrophobes et que les associations thiol-ène se faisaient majoritairement de façon intrachaine ; les gels synthétisés étant finalement faiblement réticulés. La taille caractéristique des micelles et leur densité volumique ont été déterminées.

Nous avons enfin identifié deux temps caractéristiques lors de la gélification, l'un lié à la densité d'agrégats hydrophobes, l'autre relié à la réticulation chimique.

Dans le régime des petites déformations, nous avons mis en évidence l'introduction d'une composante viscoélastique importante due aux micelles hydrophobes (augmentation d'un facteur 100 du module de perte), alors que le module élastique des gels est contrôlé quasi-uniquement par la réticulation chimique. Les modules élastiques obtenus sont de l'ordre de 1-10 kPa, dû au faible rendement de la réaction de réticulation.

En ce qui concerne les hydrogels polyélectrolytes non modifiés, les expériences aux grandes déformations ont mis en évidence des phénomènes dissipatifs inattendus (hystérèse et contrainte résiduelle transitoire à la décharge notamment), ainsi qu'un fort durcissement sous contrainte. Ces résultats ont été attribués à un mécanisme d'agrégation, induit par la déformation et causé par des interactions attractives entre chaînes chargées. Nous avons identifié pour ce mécanisme un temps caractéristique long, indiquant le caractère dynamique de cette transition.

Dans le cas des hydrogels modifiés, ce phénomène s'avère fortement couplé à la dissipation d'énergie induite par les réorganisations des agrégats hydrophobes soumis à une déformation importante. Ces derniers perturbent la formation des agrégats ioniques tout en induisant une forte composante dissipative. Ces réorganisations ont également un caractère dynamique, avec un temps caractéristique beaucoup plus court.

Ces agrégats hydrophobes améliorent également de façon non négligeable les capacités de résistance du réseau comparativement aux gels non modifiés.

Enfin, des résultats préliminaires de fracture ont conforté cette observation.

Il est finalement intéressant de discuter quelques perspectives ouvertes par ce travail de thèse. D'un point de vue expérimental, l'analyse systématique des échantillons en compression mise en place pourrait être aisément appliquée à d'autres types de gel. Ainsi, pour étudier l'influence des agrégats seuls sur les propriétés mécaniques, les expériences de compression pourraient être effectuées sur des gels de polymères associatifs neutres. Du point de vue structural, ces expériences pourraient être complétées par des expériences de diffusion de neutrons sous contrainte, afin de déterminer l'évolution possible de leur taille caractéristique en fonction de la déformation.

Le lecteur restant un peu sur sa faim sur l'aspect fracture qui était un des buts initiaux de ce travail, il est évident que cette étude devra être complétée par des expériences de fracture plus systématiques. Les mécanismes dissipatifs restent-ils localisés en tête de fissure ou s'étendent-ils dans tout le volume de l'échantillon, comme en compression? Quel est le rôle joué par les agrégats ioniques et hydrophobes sur les mécanismes de déformation et rupture des chaînes en tête de fissure ?

Du point de vue mécanique, nous nous sommes concentrés par simplicité sur la compression mais dans l'idée d'interpréter la fracture, des expériences de traction uniaxiale pourraient apporter des informations complémentaires et confirmer/infirmer l'existence des mécanismes d'agrégation dans cette géométrie uniaxiale..

Finalement, les propriétés mécaniques du même gel pourraient être comparées à différents taux de gonflement (taux de réticulation constante) ou à différents taux de réticulation (taux de gonflement constant).

La synthèse peut également amener des voies d'investigations supplémentaires (recherche d'un autre réticulant par exemple : chaîne plus longue, ou fonctionnalité plus importante), pour aboutir à de meilleures propriétés mécaniques. Il est également possible d'envisager l'utilisation de thermoassociatifs : la réticulation chimique ne serait plus tributaire de la viscosité des solutions de précurseurs, en travaillant en dessous de la température d'associations (en choisissant un système tel que cette température est proche de la température ambiante). De plus, de tels systèmes offriraient l'avantage de pouvoir étudier un même gel en présence ou en l'absence d'associations physiques (expériences réalisées à différentes températures).

Dans un autre registre, nous travaillons actuellement, en collaboration avec Tetsuharu Narita, sur des expériences de diffusion multiple de la lumière sur des gels modifiés où des particules de latex ont été introduites. Les résultats préliminaires laissent penser qu'il est possible de caractériser par le biais de cette rhéologie « microscopique » le caractère « mixte » du réseau (nœuds physiques et chimiques).

Annexe et Index bibliographique

ANNEXE 1 : Modèle utilisé pour les données SANS

Les travaux récents effectués sur les polymères associatifs en solution ont montré que la diffusion des neutrons aux petits angles était l'une des méthodes les plus appropriées pour étudier les micro-domaines formés par les groupements hydrophobes.

Il nous a paru intéressant d'effectuer ces expériences sur nos gels « physico-chimiques ».

Nous donnerons ici quelques détails sur le modèle théorique utilisé pour traiter les données expérimentales obtenues en collaboration avec Annie Brûlet. Le protocole expérimental est détaillé dans le chapitre 2).

Modèle utilisé pour l'exploitation des données

Dans le cas de particules sphériques monodisperses et homogènes immergées dans un milieu continu, l'intensité SANS peut-être exprimée par l'équation :

$$I(q) = N_m (\Delta\rho)^2 F(q)S(q) \quad (1)$$

Le facteur de forme $F(q)$ caractérise la forme des particules et le facteur de structure $S(q)$ les interactions entre particules.

N_m désigne le nombre de particules ou micelles par unité de volume et $\Delta\rho$ la longueur de contraste.

Cette équation est souvent utilisée comme point de départ au développement de modélisations pour différents systèmes micellaires¹⁻².

Nous avons utilisés pour nos systèmes le modèle suivant³, schématisé figure 1:

Un modèle micellaire simple faisant l'hypothèse de cœurs sphériques et polydisperses de groupements hydrophobes C_{12} au sein d'une solution homogène de PAANa dans l'eau. L'éventuelle pénétration de l'eau au sein du cœur hydrophobe de la micelle est négligée.

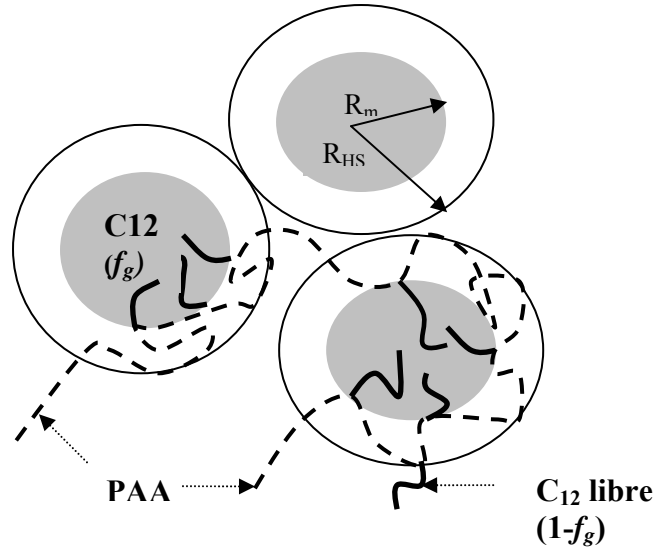


Figure 1: Représentation schématique du modèle micellaire simple

Les micelles interagissent entre elles. Ces interactions sont souvent modélisées dans le facteur de structure par des répulsions de type sphères. En utilisant l'approximation de Percus-Yevick pour la résolution de l'équation de Ornstein-Zernicke, le facteur de structure pour des sphères dures de rayon R_{HS} est donné par :

$$S(q) = \frac{1}{1 + \frac{24\phi_{HS} G(2qR_{HS})}{2qR_{HS}}} \quad (2)$$

où Φ_{HS} est la fraction volumique de sphère dure donné par :

$$\phi_{HS} = \left(\frac{4}{3} \pi R_{HS}^3 \right) N_m$$

et $G(\xi)$ la fonction trigonométrique :

$$G(\xi) = \frac{\alpha(\sin \xi - \xi \cos \xi)}{\xi^2} + \frac{\beta(2\xi \sin \xi - (2 - \xi^2) \cos \xi - 2)}{\xi^3} + \frac{\gamma(-\xi^4 \cos \xi + 4((-6 + 3\xi^2) \cos \xi + (-6\xi + \xi^3) \sin \xi + 6)}{\xi^5}$$

avec $\xi = 2qR_{HS}$

$$\alpha = \frac{(1 + 2\phi_{HS})^2}{(1 - \phi_{HS})^4}$$

et

$$\beta = \frac{-6\phi_{HS}(1 + \phi_{HS}/2)^2}{(1 - \phi_{HS})^4}$$

$$\alpha = \frac{\phi_{HS}}{2} \frac{(1 + 2\phi_{HS})^2}{(1 - \phi_{HS})^4}$$

Le rayon moyen des micelles est noté R_m et la polydispersité est estimée par une distribution gaussienne $\omega(r)$. On notera s la déviation standard et $f(q,r)$ le facteur de forme d'une sphère de rayon r .

Dans ce cas:

$$F(q) = \int_{R_m-s}^{R_m+s} f(q,r)\omega(r)dr \quad (3)$$

avec $f(q,r) = \left[\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{3J_1(qr)}{qr} \right]^2$

où J_1 est la première fonction de Bessel, $J_1 = \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^2}$

$\omega(r)$ est donné par :

$$\omega(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}s} \exp\left(-\frac{(r - R_m)^2}{2s^2}\right)$$

Nous considérons que seule une partie des greffons C_{12} participe à l'agrégation et le paramètre f_g , fraction des greffons dans les micelles, est donc un paramètre d'ajustement.

Le modèle micellaire simple fait donc appel à quatre paramètres d'ajustement : R_m , R_{HS} , s et f_g et permet de modéliser de manière satisfaisante les courbes expérimentales $I(q)$.

Ce modèle permet d'accéder au rayon moyen de la micelle R_m .

Ensuite, le nombre de greffons hydrophobes par agrégats N_{ag} peut alors être déterminé, ainsi que la densité d'agrégats $D_{clusters}$, c'est-à-dire le nombre d'agrégats par unité de volume au sein du gel.

$$N_{ag} = \frac{\frac{4}{3}\pi R_m^3}{V_{C_{12}}} \quad (4)$$

avec $V_{C_{12}}$ le volume moléculaire du greffon C_{12} .

$$D_{clusters} = \frac{C_{PAAxC_{12}}\rho\tau_{C_{12}}f_{C_{12}}N_{AV}}{M_{PAAxC_{12}}N_{Ag}} \quad (5)$$

avec $C_{PAAxC_{12}}$ la concentration en polymère dans le gel (w/w), ρ la densité du gel, $\tau_{C_{12}}$ la fraction massique de greffons dans le copolymère, N_{AV} le nombre d'Avogadro, $M_{PAAxC_{12}}$ la masse molaire du polymère.

Bibliographie

1. Barbier V., Hervé M., Sudor J., Brulet A., Hourdet D., Viovy J.L., *Macromolecules*, **2004**, 37, 5682
2. Hourdet D., Gadgil J., Podhajecka K., Badiger M.V., Brulet A., Wadgaonkar P.P., *Macromolecules*, **2005**, 38, 8512
3. Hervé, M., *Polymères greffés thermoassociatifs : de l'organisation en solution aux propriétés macroscopiques*, **2002**, Thèse, UPMC Paris

Index bibliographique des références utilisées dans le manuscrit
(ordre alphabétique)

1. Albouy P.A., Marchal J., Rault J., *Eur. Phys. J. E*, **2005**, 17, 247
2. Annable T., Buscall R., Ettelaie R., Whittlestone D., *J. Rheo.*, **1993**, 37 (4), 695
3. Annable T., Ettelaie R., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 93, 899
4. Arruda E.M., Boyce M.C., *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **1993**, 41(2), 389
5. Axelos M.A.V., Kolb M., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 64 (12), 1457
6. Barbier V., Hervé M., Sudor J., Brulet A., Hourdet D., Viovy J.L., *Macromolecules*, **2004**, 37, 5682
7. Barrat J.L., Joanny J.F., *Advances in chemical physics*, **1996**, 94, 1
8. Baumberger T., Caroli C., Martina D., *European Physical Journal E*, **2006**, 21(1), 81
9. Baumberger T., Caroli C., Martina D., *Nature Materials*, **2006**, 5, 552
10. Bloomfield V.A., *Biopolymers*, **1991**, 31 (13), 1471
11. Boileau S., Mazeaud-Henri B., Blackborow R., *European Polymer Journal*, **2003**, 39, 1395
12. Boyce M.C., Arruda E.M., *Rubber Chem. Technol.*, **2000**, 73, 504
13. Breedveld V., Nowak A.P., Sato J., Deming T.J., Pine D.J., *Macromolecules*, **2004**, 37, 3943
14. Bromberg L., *Macromolecules*, **1998**, 31, 6148
15. Bromberg L., Temchenko M., Alakhov V., *International Journal of Pharmaceutics*, **2004**, 282 (1-2), 45
16. Brown H.R., *Macromolecules*, **2007**, 40, 3515
17. Caputo M.R., Selb J., Candau F., *Polymer*, **2004**, 45, 321
18. Chambon F., Winter H.H., *Journal of Rheology*, **1986**, 30, 367
19. Chambon F., Winter H.H., *Journal of Rheology*, **1987**, 31, 683
20. Cicek H., Tuncel A., *Journal of Polymer Science Part A*, **1998**, 36, 527
21. Clark A.H., Ross-Murphy S.B., *Advances in Polymer Science*, **1987**, 83, 59
22. Cleary J., Bromberg L.E., Magner E., *Langmuir*, **2003**, 19 (22), 9162
23. Corkhill P.H., Hamilton C.J., Tighe B.J., *Biomaterials*, **1989**, 10 (1), 3

24. Cotton J.P., In *Neutron, X-Ray and Light scattering*; Lindner, P., Zemb T.; Elsevier, North-Holland, **1991**, *1*
25. Cram S.L., Brown H.R., Spinks G.M., Creton C., Hourdet D., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 2981
26. Cramer N.B., Davies T., O'Brien A.K., Bowman C.N., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4631
27. Cramer N.B., Scott J. P., Bowman C. N., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 5361
28. Dagani R., *Chem. Eng. News*, 268 (5), **1997**
29. Davies M.L., Tighe B.J., *Selective Electrode Reviews*, **1991**, *13* (2), 159
30. De Gennes P.G., *Scaling concepts in polymer physics* (Cornell University Press, Ithaca, New York **1979**)
31. De Gennes P.G., Pincus P., Velasco R.M., Brochard F. , **1976**, *J. Phys.*, *37*, 1461
32. Des Cloiseaux J., Jannink J., *Les polymères en solutions, leur modélisation et leur structure* (Editions de physique, Paris, **1985**)
33. Deserno M., Arnold A., Holm C., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 249
34. Dickie R.A., Smith T.L., *Journal of Polymer Science A-2*, **1969**, *7*, 687
35. Djonlagic J., Petrovic Z.S., *Journal of Polymer Science Part B*, **2004**, *42*, 3987
36. Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1859
37. Dobrynin A.V., Rubinstein M., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8097
38. Dobrynin A.V., Rubinstein M., *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, *30*, 1049
39. Doi M., *Introduction to Polymer Physics* (Clarendon Press, Oxford, **1996**)
40. Dubin P., Bock J., Davis R., Schutz D.N., Thies C., *Macromolecular complexes in chemistry and biology* (Berlin, Springer-Verlag, **1994**)
41. Durand D., *Les réseaux macromoléculaires et les gels* (GFP, 8, chap. V, 21, **1990**)
42. Durmaz S., Okay O., *Polymer*, **2000**, *41*, 3693
43. Edwards S.F., Vilgis T.A., *Reports on Progress in Physics*, **1988**, *51*, 243
44. Erdodi G., Kennedy J.P., *Progress in polymer science*, 31 (1), **2006**
45. Ermi B.D., Amis E.J., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 7378
46. Faraday Discussions, *Gels*, (Londres, Royal Society of chemistry, **1995**)
47. Flory P.J., *Principles of polymer chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, New York **1953**)
48. Flory P.J., *Statistical Mechanics of chain molecules* (Wiley, New York, **1969**)
49. Fontanille M., Gnanou Y., *Chimie et physico-chimie des polymères* (Dunod, **2002**)
50. Gehrke, S.H., *Advances in Polymer Science*, **1993**, *110*, 81
51. Gent A. N., *Rubber Chem. Tech.*, **1996**, *69*, 59

52. Gent A. N., *J. Rheol.*, **2005**, 49 (1), 271
53. Gholap S.G., Jog J.P., Badiger M.V., *Polymer*, **2004**, 45, 5863
54. Glass J.E., *Water-soluble polymers* (Washington, ACS, **1986**)
55. Glass J.E., *Polymers in aqueous media: performance through association* (Washington, ACS, **1989**)
56. Glass J.E., *Associative polymers in aqueous solutions* (Washington, ACS, **2000**)
57. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y., *Advanced Materials*, **2003**, 15 (14), 1155
58. Grosberg A.Y., Nguyen T.T., Shklovskii B.I., *Reviews of modern physics*, **2002**, 74 (2), 329
59. Gundogan N., Melekaslan D., Okay O., *European Polymer Journal*, **2003**, 39 (11), 2209
60. Gupta N., Srivastava A.K., *Polymer International*, **1994**, 35 (2), 109
61. Ha B.Y., Liu A.J., *Phys Rev. Lett.* , **1997**, 79 (7), 1289
62. Hammouda B., Horkay F., Becker M.L., *Macromolecules*, **2005**, 38, 2019
63. Haraguchi K., Li H.J., *Macromolecules*, **2006**, 39, 1898
64. Haraguchi K., Takehisa T., Fan S., *Macromolecules*, **2002**, 35, 10162
65. Hashidzume A., Morishima Y. in *Handbook of polyelectrolytes and their application* (ASP, North Lewis Way), **2002**
66. Henle M.L., Pincus P.A., *Physical Review E*, **2005**, 71 (6), art. No.060801 part 1
67. Hennink W.E., Van Nostrum C.F., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2002**, 54 (1), 13
68. Hervé M., *Polymères greffés thermoassociatifs : de l'organisation en solution aux propriétés macroscopiques*, **2002**, Thèse, UPMC Paris
69. Hill A., Candau F., Selb J., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1991**, 84, 61
70. Hoffmann A.S., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2002**, 43, 3
71. Horgan C.O., Schwartz J.G., *Journal of the Mechanics and Physics of solids*, **2005**, 53, 545
72. Horkay F., Hecht A.M., Basser P.J., Geissler E., *Macromolecules*, **2000**, 33, 8329
73. Horkay F., Hecht A.M., Basser P.J., Geissler E., *Macromolecules*, **2001**, 34, 4285
74. Hourdet D., *Propriétés de gonflement des hydrogels GFP*, **2001**
75. Hourdet D., Gadgil J., Podhajecka K., Badiger M.V., Brulet A., Wadgaonkar P.P., *Macromolecules*, **2005**, 38, 8512
76. Huczko A., *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, **2000**, 70 (4), 365
77. Huval C.C., Holmes-Farley S.R., Mandeville W.H., Sacchiero R., Dhal P.K., *European Polymer Journal*, **2004**, 40 (4), 693

78. 'Hydrogels in Medicine and Pharmacy', Vol. 1 et 2, N. A. Peppas Ed., CRC Press Inc., **1986**
79. Iliopoulos I., Wang T.K., Audebert R., *Langmuir*, **1991**, 7, 617
80. Inoue T., Chen G.H., Hoffman A.S., *Journal of bioactive and compatible polymers*, **1998**, 13 (1), 50
81. Inoue T., Chen G.H., Nakamae K., *Journal of Controlled Release*, **1997**, 49 (2-3), 167
82. Jabbari E., Nozari S., *European Polymer Journal*, **2000**, 36 (12), 2685
83. James H.M., Guth E.J., *Journal of Chemical Physics*, **1943**, 11(10), 455
84. Jeon C.H., Makhaeva E.E., Kholkhov A.R., *Macromol. Chem. and Phys.*, **1998**, 199 (12), 2665
85. Josse, G., Sergot, P., Dorget, M., Creton, C., *J. Adhes.* **2004**, 80, 87
86. Kagata G., Gong J.P., *Colloids and surfaces B- Biointerfaces*, **2007**, 56 (1-2), 296
87. Katchalsky, A., *Journal of Polymer Science*, **1951**, 7 (4), 393
88. Katchalsky, A., *Progress in biophysics and biophysical chemistry*, **1954**, 4, 1
89. Katchalsky, A., Lifson S., Mazur J., *Journal of Polymer Science*, **1953**, 11 (5), 409
90. Kazanskii K.S., Dubrovskii S.A., *Advances in Polymer Science*, **1992**, 104, 97
91. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Y., *Macromolecules*, **1996**, 29, 681
92. Khokhlov, A.R., Philippova, O.E., Sitnikova, N.L., **1995**, *Faraday Discussions*, 101, 125
93. Kim S.W., Bae Y.H., Okano T., *Pharmaceutical Research*, **1992**, 9 (3), 283
94. Klimenko S.M., Tikchonenko T.I, Andreev V.M., *J. Mol. Biol.*, **1967**, 23 (3), 523
95. Koike A., Nemoto N., Watanabe Y., Osaki K., *Polym. J.*, **1996**, 28, 942
96. Konak C., Bansil R., *Polymer*, **1989**, 30 (4), 677
97. Kong H-J., Lee K.Y., Mooney D.J., *Polymer*, **2002**, 43, 6239
98. Kong H.J., Wong E., Mooney D. J. *Macromolecules*, **2003**, 36, 4582
99. Kramarenko E.Y., Philippova O.E., Khokhlov A.R., *Polymer Sciences serie C*, **2006**, 48,1
100. Kwon H.J., Gong J.P., *Current Opinion in colloid and interface science*, **2006**, 11 (6), 345
101. Kwon H.J., Osada Y., Gong J.P., *Polymer Journal*, **2006**, 38 (12), 1211
102. Lake G.J., Thomas A.G., *Proc. R. Soc. London A*, **1967**, 300, 108
103. Lee J., Macosko C.W., Urry D.W., *Macromolecules*, **2001**, 34, 5968
104. Leibler L., Rubinstein M., Colby R., *Macromolecules*, **1991**, 24, 4701
105. Leonard M., De Boisseson A.R., Hubert P., Dallencon F., Dellacherie E., *Journal of controlled release*, **2004**, 98 (3), 395
106. Li L., Aoki Y., *Macromolecules*, **1998**, 31, 740

107. Liao Q., Frank C.W., Kingsbury K., Hawker C.J., *Chemical Communication*, **2006**, 26, 2774
108. Liverpool T.B., Müller-Nedebock K.K., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2006**, 18, L135
109. Liu Y.Y., Liu W.Q., Chen W.X., *Polymer*, **2007**, 48 (9), 2665
110. Lowe T.L., Virtanen J., Tenhu H., *Polymer*, **1999**, 40 (10), 2595
111. Magny B., *Polyélectrolytes associatifs: méthode de synthèse, comportement en milieu dilué et semi-dilué*, **1992**, Thèse, UPMC Paris
112. Magny B., Iliopoulos I., Audebert R., Piculell L, Lindman B., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1992**, 89, 118
113. Magny B., Lafuma F., Iliopoulos I., *Polymer*, **1992**, 33, 3151
114. Malkoch M., Vestberg R., Gupta N., Mespouille L., Dubois P., Mason A.F., Hedrick J.L., Liao Q., Frank C.W., Kingsbury K., Hawker C.J., *Chem. Comm.*, **2006**, 26, 2774
115. Mann B.A., Kremer K., Holm C., *Macromolecular Symposia*, **2006**, 237, 90
116. Manning G.S., *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 954
117. Marcelja S., in *Liquids at Interfaces*, (North Holland, Amsterdam, **1990**)
118. Mark J.E., Erman B., Eirich F.R., *Science and technology of rubber* (Academic Press, San Diego), **1994**
119. Martin J.E., Adolf D., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1991**, 42, 311
120. Martin J.E., Adolf D., Wilcoxon J.P., *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, 2620
121. Mathur A.M., Moorjani S.K., Scranton A.B., *Journal of Macromolecular Science – Reviews in macromolecular Chemistry and Physics*, **1996**, C36 (2), 405
122. Mc Evoy H., Ross-Murphy S.B., Clark A.H., *Polymer*, **1985**, 26 (10), 1483
123. Mc Evoy H., Ross-Murphy S.B., Clark A.H., *Polymer*, **1985**, 26 (10), 1493
124. Medalia A., *Rubber Chemistry and Technology*, **1978**, 51 (3), 437
125. Meissner B., *Polymer*, **2000**, 41, 7827
126. Melekaslan D., Okay O., *Polymer*, **2000**, 41, 5737
127. Miquelard-Garnier G., Demoures S., Creton C., Hourdet D., *Macromolecules*, **2006**, 39, 8128
128. Miquelard-Garnier G., Creton C., Hourdet D., *Macromolecular Symposia*, **2007**, 257, 189
129. Minato T., Satoh M., *Journal of Polymer Science Part B*, **2004**, 42 (23), 4412
130. Mitsumata T., Gong J.P., Osada Y., *Polymers for advanced technologies*, **2001**, 12 (1-2), 136
131. Mooney M., *Journal of Applied Physics*, **1940**, 11, 582

132. Mullarney M.P., Seery T.A.P., Weiss R.A., *Polymer*, **2006**, 47 (11), 3845
133. Muniz E.C., Geuskens G., *Macromolecules*, **2001**, 34, 4480
134. Nair S.H., Pawar K.C., Jog J.P., Badiger M.V., *Journal of applied polymer science*, **2007**, 103 (5), 2896
135. Nisato G., Skouri R., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J., *Faraday Discussion*, **1995**, 101, 133
136. Nouri M., Thesis, University of Montpellier, **1990**
137. Obukhov S.P., Rubinstein M., Colby R.H., *Macromolecules*, **1994**, 27, 3191
138. Odijk T., *J. Polym. Sci.*, **1977**, 15, 477
139. Ohnishi T., *Biophysical Journal*, **1963**, 3 (6), 459
140. Okay O., Durmaz S., *Polymer*, **2002**, 43, 1215
141. Okay O., Sariisik S.B., Zor S.D., *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, 70, 567
142. Okumura Y., Ito K., *Advanced Materials*, **2001**, 13, 485
143. Oosawa F., *Polyelectrolytes*, (Dekker, New York, **1971**)
144. Panyukov S.V., *Sov. Phys.-Jetp (English translation)*, **1990**, 71, 372
145. Patrickios C.S., Georgiou T.K., *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **2003**, 8, 76
146. Peppas N.A., Bures P., Leobandung W., Ichikawa H., *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **2000**, 50 (1), 27
147. Petit F., Iliopoulos I., Audebert R., Szonyi S., *Langmuir*, **1997**, 13 (16), 4229
148. Petit-Agnely F., Iliopoulos I., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4803
149. Philippova O.E., Andreeva A.S., Khokhlov A.R., Islamov A.K., Kuklin A.I., Gordelyi V.I., *Langmuir*, **2003**, 19, 7240
150. Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R., Kholkhov A.R., *Macromolecules*, **1997**, 30, 8278
151. Qiu Y., Park K., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2001**, 53 (3), 321
152. Quintanar-Guerrero D., Villalobos-Garcia R., Alvarez-Colin E., *Biomaterials*, **2001**, 22 (9), 957
153. Ray J., Manning G.S., *Macromolecules*, **2000**, 33, 2901
154. Reddy S.K., Okay O., Bowman C.N., *Macromolecules*, **2006**, 39 (25), 8832
155. Regalado E.J., Selb J., Candau F., *Macromolecules*, **1999**, 32, 8580
156. Rigbi Z., *Advances in Polymer Science*, **1980**, 36, 21
157. Rimmer S., Tattersall P., Ebdon J.R., Fullwood N., *Reactive and functional polymers*, **1999**, 41 (1-3), 177

158. Rivlin R.S., *Journal of Applied Physics*, **1947**, 18, 44
159. Rivlin R.S., Thomas A.G., *Journal of Polymer Science*, **1952**, 10 (3), 291
160. Romani F., Passaglia E., Aglietto M., Ruggeri G., *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, 524
161. Rubinstein M., Colby R.H., *Macromolecules*, **1994**, 27, 3184
162. Rubinstein M., Colby R.H., *Polymer Physics* (University Press, Oxford, **2003**)
163. Rubinstein M., Colby R.H., Dobrynin A.V., Joanny J.F., *Macromolecules*, **1996**, 29 (1), 398
164. Rubinstein M., Semenov A. N., *Macromolecules*, **2001**, 34, 1058
165. Schapman F., Courcevelle J.P., Bunel C., *Polymer*, **2000**, 41, 17
166. Semenov A.N., Joanny J.F., Khokhlov A.R., *Macromolecules*, **1995**, 28, 1066
167. Semenov A. N., Rubinstein M., *Macromolecules* **2002**, 35, 4821
168. Shalaby S., McCormick C., Butler G.G., *Water Soluble Polymers, Synthesis, Solution Properties and Applications*, ACS Symposium Series 467, **1991**
169. Shklovskii B.I., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 82 (16), 3268
170. Skolnick J., Fixman M., *Macromolecules*, **1977**, 10, 944
171. Skouri R., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J., *Macromolecules* **1995**, 28, 197
172. Smirnov V.A., Sukhadolski G.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R., *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103 (36), 7621
173. Stauffer D., Aharony A., *Introduction to percolation theory*, 2^{ème} edition (Taylor and Francis, **1992**)
174. Stevens M.J., Robbins M.O., *Europhys. Lett.* , **1990**, 12, 81
175. Stilck J.F., Levin Y., *Molecular Physics*, **2005**, 103 (21-23), 2951
176. Tam K.C., Jenkins R.D., Winnik M.A., Bassett D.R., *Macromolecules*, **1998**, 31, 4149
177. Tam K.C., Farmer M.L., Jenkins R. D., Bassett D.R., *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 36, 2275
178. Tanaka Y., *EPL*, **2007**, 78 (5), Art. No. 56005
179. Tanaka Y., Kuwabara R., Na Y.H., Kurokawa T., Gong J.P., Osada Y., *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109 (23), 11559
180. Tanahatoe J.J., Kuil M.E., *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, 101 (45), 9233
181. Tang J.X., Ito T., Tao T., Traub P., Janmey P.A., *Biochemistry*, 36, **1997**
182. Taylor T.J., Stivala S.S., *Polymer*, **1996**, 37, 5, 715
183. Tian Q., Zhao X., Tang X.Z., *Journal of applied polymer science*, **2003**, 87 (14), 1258
184. Tian Q., Zhao X., Tang X.Z., *Journal of applied polymer science*, **2003**, 89 (5), 2406

185. Toki S., Sics I., Ran S., Liu L., Hsiao B.S., Murakami S., Senoo K., Kohjiya S., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 6573
186. Trabelsi S., Albouy P.A., Rault J., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 6462
187. Treloar L.R.G., *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd edition (Clarendon Press, Oxford, **1975**)
188. Tripathy S.K., Kumar J., Nalwa H.S., *Handbook of Polyelectrolytes and their applications*, (ASP, California, **2002**)
189. Tsukeshiba H., Huang M., Na Y.H., Kurokawa T., Kuwabara R., Tanaka Y., Furukawa H., Osada Y., Gong J.P., *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109* (34), 16304
190. Van den Bulcke A.I., Bogdanov B., De Rooze N., Schacht E.H., Cornelissen M., Berghmans H., *Biomacromolecules*, **2000**, *1*, 31
191. Van Vliet T., Walstra P., *Faraday Discussions*, **1995**, *101*, 359
192. Villetti M., Borsali R., Diat O., Soldi V., Fukada K., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 9418
193. Vogel A.I., *A textbook of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis*, 3rd edition; Longmans, **1961**
194. Volpert E., Selb J., Candau F., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1452
195. Volpert E., Selb J., Candau F., *Polymer*, **1998**, *39*, 5, 1025
196. Ward I.M., Sweeney J., *The mechanical properties of solid polymers* (Wiley, **2004**)
197. Webber R.E., Creton C., Gong J.P., Brown H.R., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 2919
198. Webber R.E., Shull K.R., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 6153
199. Winter H.H., Mours M., *Advances in Polymer Science*, **1997**, *134*, 165
200. Wissenburg P., Odijk T., Cirkel P., Mandel M., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 2315
201. Wittmer J., Johner A., Joanny J.F., *J. Phys. II*, **1995**, *5*, 635
202. Yekta B.X., Duhamel J., Adiwidjaja H., Winnik M.A., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 956
203. Yi Y.Y., Kermasha S., L'Hocine L., *Journal of molecular catalysis B- Enzymatic*, **2002**, *19*, 319
204. Yin Y.H., Tang Y.J., Xu H.B., *European Polymer Journal*, **2002**, *38* (11), 2305
205. Yu H., Grainger D.W., *Journal of controlled release*, **1995**, *34* (2), 117
206. Zhang Y., Douglas J.F., Ermi B.D., Amis E.J., *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114* (7), 3299
207. Zhu M., Liu Y., Sun B., Zhang W., Liu W., Yu H., Zhang Y., Kuckling D., Adler H-J P., *Macromol. Rapid. Comm.*, **2006**, *27*, 1023