



HAL
open science

Collage d'hydrogels par des nanoparticules de silice

Marie Gracia

► **To cite this version:**

Marie Gracia. Collage d'hydrogels par des nanoparticules de silice. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066013 . tel-02053063

HAL Id: tel-02053063

<https://theses.hal.science/tel-02053063>

Submitted on 1 Mar 2019

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.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale Physique et Chimie des Matériaux – ED 397

Laboratoire Matière Molle et Chimie, ESPCI Paris-CNRS, UMR7167

Collage d'hydrogels par des nanoparticules de silice

Par Marie GRACIA

Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Dirigée par Ludwik LEIBLER

Soutenance prévue le 27 février 2017

Devant un jury composé de :

Mme Catherine AMIEL	Rapporteur
M. Jean-Michel GUENET	Rapporteur
Mme Marie-Laure BOCQUET	Examineur
Mme Sylvie COHEN-ADDAD	Examineur
M. Jean-François JOANNY	Examineur
M. Ludwik LEIBLER	Directeur de thèse
M. Michel CLOITRE	Encadrant

*« Il n'y a que deux conduites dans la
vie : ou on la rêve ou on l'accomplit »*

René CHAR

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mon directeur de thèse **Ludwik Leibler** pour m'avoir accueillie au laboratoire, pour ses innombrables conseils, sa passion communicative et surtout pour m'avoir fait confiance en m'offrant l'opportunité de réaliser cette thèse dont le sujet était passionnant et pluridisciplinaire. J'ai eu une chance exceptionnelle d'avoir travaillé à ses côtés et je le remercie encore pour toutes nos réunions qui ont fait avancer le sujet à grand pas.

Je veux faire part de ma plus profonde gratitude à **Michel Cloître** pour ses conseils précieux, sa gentillesse et d'avoir apporté une vision nouvelle au sujet quand j'étais un peu perdue. Merci de m'avoir soutenue au moment où j'en avais le plus besoin et d'avoir été d'une grande disponibilité pendant cette fin de thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à **Laurent Corté** pour son implication enthousiaste dans le sujet. Son aide précieuse dans la conception de dispositifs expérimentaux de pelage a contribué à une meilleure compréhension des phénomènes d'adhésion.

J'adresse également mes plus sincères remerciements à **Alba Marcellan** pour avoir initié le projet, pour ses nombreux conseils, pour son encadrement lors de la première année de thèse sur les hydrogels nanocomposites et pour m'avoir enseigné la mécanique de façon pédagogique.

Je remercie également le projet européen SHINE pour avoir financé cette thèse et m'avoir laissé une grande liberté dans mes recherches.

Je remercie chaleureusement tous les membres du jury qui ont pris le temps de lire et de commenter ce document et pour toutes les questions pertinentes qu'ils ont eu à l'égard de mon travail. Merci en particulier à **Catherine Amiel** et **Jean-Michel Guenet** d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Merci à **Jean-François Joanny** d'avoir présidé le jury. Je remercie également **Sylvie Cohen-Addad** et **Marie-Laure Bocquet** qui ont enrichi la discussion par la pertinence de leurs questions et leurs remarques très judicieuses.

Je souhaite adresser ma reconnaissance à ceux qui ont contribué aux résultats présentés : **Corinne Soulié-Ziakovic** pour son expertise sur les nanoparticules, **François**

Tournilhac pour son aide précieuse en spectroscopie infrarouge. Je voudrais également remercier les autres membres permanents du laboratoire : **Renaud Nicolaÿ**, **Sophie Norvez**, **Zorana Zeravcic**, **Aroul Radja**, **Anne-Claire Dumanois**, **Isabelle Malart** (pour son aide précieuse en informatique), **Sylvie Tencé-Girault** (pour sa bonne humeur quotidienne), **Szilvia Karpati** (pour toutes nos séances d'observations microscopiques) et bien-sûr **Marie-France Boucher** (pour toutes nos discussions cinéma, son aide précieuse au quotidien et sa grande gentillesse).

Lors de cette thèse, j'ai aussi eu la chance de collaborer avec le **Professeur Jian Ping Gong** sur le collage des hydrogels double-réseaux. Je lui exprime toute ma gratitude. Ce fût un grand plaisir de travailler avec elle. Je voudrais également remercier **Marie-Laure Bocquet**, **François-Xavier Coudert** et **Clarisse Pean** avec lesquels j'ai collaboré pour l'analyse des spectres infrarouges. Merci également à **Fabrice Monti** pour les jolies images obtenues en microscopie confocale et à **David Montero** pour les images MEB.

Merci à tous les étudiants qui contribuent à l'ambiance si agréable du MMC. Je garderai un très bon souvenir de toutes nos sorties (escape game, laser game, restaurants) qui resteront de très bons moments de ma vie de thésarde.

Un merci particulier à **Lise** avec qui j'ai commencé et fini cette thèse. Tu as été une superbe partenaire dans les bons moments comme dans les moments difficiles. Ce fût un plaisir de te rencontrer. Nos discussions quotidiennes vont tellement me manquer. Mais je suis sûre que nous garderons contact.

Merci à tous ceux qui ont partagé mon bureau : **Morgane** (je n'ai pas eu la chance de garder mes trois poissons aussi longtemps que Jean-Claude), **Cinzia** (pour ta joie de vivre), **Aggeliki** (pour ta gentillesse infinie), **David** (pour tous nos bons moments), **Vincent et Julien** (pour toutes nos discussions), **André**, **Diep**, **Nick** et **Atika** (pour ta gentillesse infinie, pour le papotage au quotidien, ton aide précieuse quand c'était parfois dur pour moi. Tu vas beaucoup me manquer).

Merci à tous ceux qui ont occupé le bureau voisin, pour les moments partagés, les fous rires, les potins et les chocolats : **Adrien** (pour toutes nos journées passées en traction et nos discussions sur tout et sur rien), **François** (pour avoir réalisé ce superbe powerpoint lors de

mon pot thèse et d'avoir été à l'origine de pleins d'évènements phares du labo), **Coralie** et **Thibault** (pour votre humour et votre joie de vivre).

Merci aux anciens thésards et aux post-docs du laboratoire : **Réda** (pour tes blagues et tes conseils précieux), **Nga** (pour ta gentillesse infinie et nos sorties cinéma pour aller voir les nouveaux films Disney et de princesses), **Francisca** (pour avoir formé avec moi le temps d'une année une superbe team sur les nanoparticules), **Erwan** (pour nos discussions sur le théâtre et tes nombreux conseils sur la traction), **Mikihiro** (pour nos ballades shopping dans Paris et la découverte de nouveaux restaurants japonais), **Tyler** (pour avoir été un super collègue de labo), **Adrien G.**, **Charlotte** et **Lucie** (pour toutes nos discussions).

Merci aux autres thésards de ma génération qui m'ont accompagné dans la rédaction de thèse et pour toutes les discussions passionnantes que l'on a eu : **Rémi**, **Max**, **Fanny** et **Aurélié** (pour leur aide précieuse dans la synthèse des nanoparticules). Merci également aux autres thésards du laboratoire : **Jérémie** (pour nos discussions animées et ton leitmotiv carnage), **Maïssa** (pour nos discussions cosmétiques), **Antoine**, et **Maddalena** (pour toutes nos sorties culturelles et ta bonne humeur quotidienne). Merci également aux post-docs actuels du laboratoire : **Chirine**, **Florent**, **Trystan**, **Rob** et surtout **Raphaël** (pour toutes nos discussions passionnées autour des nanoparticules, ta bonne humeur quotidienne même quand les expériences ne marchaient pas et ta passion communicative). J'ai eu beaucoup de chance de travailler à vos côtés.

Je remercie les stagiaires qui ont également participé à ce travail : **Pascal Matton**, **Blandine Meurisse**, **Marion Dufour** et **Pierre Trinh**. J'ai beaucoup aimé travailler avec vous. Blandine tu as été une stagiaire extraordinaire même si les résultats obtenus n'apparaissent pas dans le manuscrit.

Maintenant je voudrais remercier mes amis qui m'ont épaulé et soutenue pendant ces nombreuses années. Un grand merci à **Alice** pour son soutien infailible pendant toute la période de rédaction et les moments difficiles. Nos sorties régulières à l'opéra, et surtout les cocktails avec les danseurs me changeaient les idées et me faisaient découvrir le monde féérique et merveilleux de la danse classique. Un grand merci à **Dounia** pour toutes nos vacances passées ensemble (Amsterdam, Barcelone, Budapest, Crête) et surtout pour cette semaine à Philadelphie pour relâcher la pression de la thèse. Un grand merci également à mes amies de l'Ecole normale : **Emilie** (merci pour ton soutien sincère, ta gentillesse et nos sorties

massages), **Elodie** (pour tous nos vendredi midi passés au PC Café à papoter), **Clarisse** (ce fût un plaisir de te retrouver et te collaborer avec toi), **Lorraine** (pour avoir été une superbe binôme de projets), **Julien** et **Johanna** (pour tous nos bons moments). Merci également à tous mes autres amis pour m'avoir soutenu dans les moments difficiles, pour toutes nos soirées, sorties culturelles ou nos journées shopping : **Mehdi** (pour toutes nos séances bagel/cinéma du vendredi), **Elena** (d'être venu de Lyon pour assister à ma thèse) **Danila**, **Avi**, **Nive**, **Maroua**, **Stéphanie**, **Laure**, **Pierrick** (mon tatoueur et chanteur préféré), **Marina**, **Pierre-Alexandre**, **Cihan**, **Awa**, **Hajer**, **Uriell**, **Alban**, **Sylvie**, **Orianne**, **Emmanuelle**, **Charlotte**, **Alice**, **Thomas**, **Jérôme**, **Xavier**, **Vichea** et **Paul** (pour ton soutien sincère).

Je finirais par remercier ma famille sur qui je peux compter à tout moment. Quelle joie de vous retrouver dans l'assemblée et un grand merci de m'avoir rassurée avant ma présentation. Votre présence m'a extrêmement touchée. Merci aux amis de mes parents, à mon parrain **Michel** et à sa femme **Laurence**, à **Joseph** et **Véronique**, à mes deux tantes **Véronique P.** et **Véronique G.**, à ma cousine **Elise**. Un grand merci à **Thibaut** que je connais depuis le lycée et qui fait partie de la famille, pour sa gentillesse infinie et son soutien infaillible. Un grand merci à mon frère **Olivier** et à ma sœur **Laure** qui ont été très présents dans les moments difficiles et qui partagent mon quotidien. Enfin, merci à ma **mère** et à mon **père**, qui ont toujours cru en moi.

Liste des abréviations

AAm	Acrylamide
ATR	Réflexion totale atténuée
BET	Brunauer, Emmett et Teller
DLS	Mesure dynamique de la lumière
DMA	N,N-diméthylacrylamide
DOPA	3-4-dihydroxyphénylalanine
EtOH	Ethanol
HLLA	Hydrophobic light-activated adhesive
IR	Spectroscopie Infrarouge
JKR	Johnson, Kendall et Roberts
KPS	Persulfate de potassium
MBA	N,N'-méthylène-bis-acrylamide
MEB	Microscopie électronique à balayage
MeOH	Méthanol
MET	Microscopie électronique à transmission
mol%	Pourcentage molaire
NaCl	Chlorure de sodium
NC	Nanocomposite
NH ₃ (NH ₄ OH)	Solution aqueuse ammoniacale
PA	Polyampholyte
PAA	Poly(acide acrylique)
PAAm	Polyacrylamide
PAMPS	Poly(acide-2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique)
PDEA	Polydiéthylacrylamide
PDI	Polydispersité
PDMA	Poly(N,N-diméthylacrylamide)
PEG	Poly(éthylène glycol)
PGSA	Poly(glycérol sebacate acrylate)
PNIPAAm	Poly(N-isopropylacrylamide)
PS	Polystyrène
PVA	Alcool polyvinylique
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	Complexe de ruthénium (II) tris(bipyridine)
[Ru(phen) ₃] ²⁺	Complexe de ruthénium (II) tris(phenanthroline)
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SLS	Diffusion statique de la lumière
TEMED	N,N,N',N'-tétraméthylènediamine
TEOS	Tétraéthoxysilane ou orthosilicate de tétraéthyle
UV	Ultra-violet
vol%	Pourcentage volumique
wt%	Pourcentage massique

Symboles

d	Diamètre des particules
D_c	Coefficient de diffusion coopératif
E	Module élastique ou module d'Young
F	Force
G	Taux de restitution d'énergie
G_{adh}	Energie d'adhésion
h	Epaisseur
k_B	Constante de Boltzmann
l	Longueur de recouvrement
M	Masse molaire
Q	Degré de gonflement
Q_0	Degré de gonflement à l'état de préparation
Q_e	Degré de gonflement à l'état d'équilibre
R	Vitesse de traverse
R_H	Rayon hydrodynamique
S_{Spec}	Surface spécifique
t	Temps
T	Température
U_E	Energie élastique
U_M	Energie mécanique
U_P	Energie potentielle
v	Vitesse de propagation de fissure
v_{spe}	Volume spécifique
w	Largeur
ε	Déformation
σ	Contrainte nominale
ζ	Taille de la maille
η_s	Viscosité dynamique du solvant
θ	Angle de pelage

Introduction générale	1
Chapitre I : Assemblage d'hydrogels	9
Introduction	13
I. Coller des hydrogels avec des macromolécules	14
I.1. Adhésion par capillarité	14
I.2. Adhésion par des forces faibles.....	15
I.3. Adhésion par des connecteurs	16
I.4. Adhésion par liaisons covalentes sur diverses surfaces.....	18
II. Coller des hydrogels avec des nanoparticules	19
II.1. Etat de l'art.....	19
II.2. Adsorption de polymères sur des surfaces solides	24
II.3. Quelles interactions moléculaires à l'origine de l'adsorption ?.....	25
II.4. Interactions entre les particules de silice	28
III. Adhésion, Fracture & Phénomène de dissipation.....	30
III.1. Théorie de la fracture : Lake & Thomas	30
III.2. Dissipation viscoélastique.....	32
IV. Vers le collage avec les organes	33
IV.1. Coller des organes par des polymères.....	34
IV.2. Assembler des organes avec des nanoparticules	39
Conclusion.....	45
Références	46
Chapitre II : Synthèse et caractérisation des hydrogels et particules	51
Introduction	55
I. Hydrogels étudiés	56
I.1. Matériels & Méthodes	56
I.2. Caractérisation mécanique.....	59
I.3. Propriétés de gonflement	63
II. Particules de silice.....	68
II.1. Matériels & Méthodes	68
II.2. Caractérisation des particules de silice.....	74
Conclusion.....	81
Références	82
Annexe A. Diffusion dynamique de la lumière	85
Annexe B. Détermination de la surface spécifique d'une particule sphérique non poreuse	89
Chapitre III : Comment mesurer l'adhésion entre deux gels ?	91
Introduction	95
I. Notions générales sur la théorie de l'élasticité	96
I.1. Contrainte, déformation et module élastique.....	96
I.2. Rupture et taux de restitution d'énergie.....	97
II. Essai de joint de recouvrement.....	99
II.1. Modèle de Kendall.....	99

II.2. Dispositif expérimental	104
II.3. Interprétation de l'essai et reproductibilité	105
III. Test de pelage à 90°	109
III.1. Modèle de Kendall	109
III.2. Dispositif expérimental	111
III.3. Interprétation de l'essai	112
III.4. Reproductibilité	113
IV. Test de pelage en Y	115
IV.1. Force de pelage et énergie d'adhésion	116
IV.2. Dispositif expérimental	117
IV.3. Interprétation de l'essai	118
IV.4. Effet de l'angle de pelage θ	120
IV.5. Reproductibilité	121
Conclusion	123
Références	125
Annexe A. Détermination de l'énergie d'adhésion pour le pelage en Y	127
Annexe B. Mesure de vitesse de propagation par analyse d'image	133
Chapitre IV : Adhésion entre deux gels neutres	135
Introduction	139
I. Joint de recouvrement	140
I.1. Effet de la vitesse de traverse	140
I.2. Effet du taux de réticulation	143
II. Pelage à 90°	143
II.1. Effet de la vitesse de traverse	144
II.2. Effet du taux de réticulation	145
II.3. Effet du gonflement	147
III. Pelage en Y	147
III.1. Effet de la force appliquée	148
III.2. Effet du taux de réticulation	150
III.3. Effet du gonflement	151
IV. Discussion	153
IV.1. Dépendance en vitesse de propagation de fissure	153
IV.2. Effet du taux de réticulation	155
IV.3. Effet du gonflement	156
Conclusion	158
Références	159
Chapitre V : Etalement de gouttes et adsorption	161
Introduction	165
I. Etalement de goutte de silice et distribution des particules à la surface des hydrogels ..	166
I.1. Matériels et Méthodes	166
I.2. Observation microscopique de la répartition des particules sur des gels	167
I.3. Importance de l'âge du gel	173
II. Caractérisation microscopique de l'adsorption	179
II.1. Principe de la Spectroscopie ATR-IR	179

II.2. Bandes de vibrations caractéristiques de la silice	180
II.3. Etude de goutte de suspension colloïdale	182
II.4. Etalement de goutte à la surface d'un hydrogel.....	185
Conclusion.....	200
Références	201
Chapitre VI : Assemblage d'hydrogels avec des nanoparticules de silice	203
Introduction	207
I. Matériels et Méthodes	209
I.1. Préparation des solutions de nanoparticules de silice	209
I.2. Protocole de collage et mesure d'adhésion par pelage	209
II. Paramètres gouvernant l'adhésion polymère/silice.....	210
II.1. Nature des chaînes de polymères.....	210
II.2. Effet du gonflement	214
II.3. Effet de la concentration de la solution déposée.....	215
II.4. Effet de la vitesse de traverse.....	217
II.5. Influence de la taille des particules.....	218
II.6. Effet de la surface des particules	220
II.7. Interprétation	222
III. Modulation de l'adhésion par la cohésion silice-silice	222
III.1. Effet de deux multicouches de silice sur le collage	222
III.2. De la solution stable à la poudre.....	224
Conclusion.....	226
Références	227
Chapter VII : Adhesion and self-adhesion of hydrogels filled by nanoparticles	229
Abstract.....	233
Introduction	235
I. Experimental Section	238
I.1. Materials	238
I.2. Gel preparation and composition	238
I.3. Swelling measurements	239
I.4. Tensile tests and stress relaxation	239
I.5. Adhesion Tests	240
I.6. Scanning Electron Microscope (SEM)	241
II. Results and Discussion	241
II.1. Bulk properties of nanocomposite gels	242
II.2. Self-adhesion properties of nanocomposite gels NCG.....	243
II.3. Adhesion properties induced by silica nanoparticles	248
II.4. Comparison with CG gels glued by silica nanoparticles.....	251
II.5. Effect of contact time	252
Conclusion.....	254
References	255
Supporting Information	257

Chapter VIII : Tough double-network glued by silica nanoparticles solutions	259
Abstract.....	263
Introduction	265
I. Experimental Section	269
I.1. Materials & Gel preparation.....	269
I.2. Sample preparation	270
I.3. Adhesion Testing	270
I.4. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) coupled with attenuated total reflectance (ATR)	271
I.5. Swelling measurements	271
II. Results.....	271
II.1. Adsorption of silica nanoparticles on DN gel surfaces	271
II.2. Adhesion energy of DN gels glued by silica nanoparticle solutions	273
II.3. Adhesion of prestretched PAMPS/PDMAAm DN gels.....	275
II.4. PDMAAm – PAMPS/PDMAAm DN gels junction glued by silica nanoparticles	277
III. Discussion	278
Conclusion.....	280
References	281
Appendix 1. Effect of batch PAMPS/PDMAAm	283
Appendix 2. Effect of aging PAMPS/PDMAAm (batch no 1)	285
Appendix 3. Effect of the face or the edge (in bulk)	286
 Conclusion générale	 289

Introduction générale

Un hydrogel est un réseau macromoléculaire tridimensionnel composé de chaînes de polymères hydrophiles réticulées qui sont gonflées par une grande quantité d'eau. La réticulation entre les chaînes de polymères peut être de nature chimique (liaisons permanentes) ou physique (liaisons réversibles). Les hydrogels sont des matériaux prometteurs qui sont couramment utilisés, que ce soit dans la vie quotidienne comme lentilles de contact ou superabsorbants dans les couches culottes par exemple, ou dans le domaine médical pour l'ingénierie tissulaire, la libération contrôlée de substances bioactives ou de médicaments, ou la formation de gels injectables. Sur un autre plan, les hydrogels présentent de fortes similarités avec les tissus biologiques tels que la peau, les muscles ou les organes mous. Bien que ces matériaux soient beaucoup plus complexes du point de vue de la structure, des caractéristiques biochimiques, et des propriétés osmotiques que les hydrogels, il est tentant d'utiliser ces derniers comme matériaux modèles pour modéliser certaines propriétés de la matière biologique.

Dans beaucoup d'applications il est crucial d'assembler des hydrogels entre eux ou de les faire adhérer à des surfaces comme le verre, les céramiques ou les tissus biologiques relèvent donc du défi. De tels assemblages interviennent par exemple dans la réalisation de superstructures complexes par impression additive.¹ L'adhésion sur des surfaces solides a aussi été très étudiée pour les applications en microfluidique notamment.² Enfin la conception de gels capables d'adhérer sur des tissus biologiques constitue un défi important en médecine réparatrice par exemple pour l'élaboration de cartilage artificiel.

De par la nature des hydrogels, leur assemblage constitue donc un grand défi. Entre autres, les hydrogels sont gonflés de liquide (jusqu'à plus de 90 % en masse), souvent mous, glissants et fragiles. Quelques méthodes d'assemblage d'hydrogels ont alors été proposées dans la littérature comme l'utilisation de connecteurs^{3,4} ou de polymères électrolytes.⁵ Mais ces méthodes sont parfois difficile à mettre en œuvre^{3,4} et peuvent dépendre de paramètres tels qu'un changements de pH⁵ ou de l'application d'un champ électrique.⁶

En 2013, Leibler, Marcellan et leurs collaborateurs⁷, puis Hara et ses collaborateurs⁸ ont proposé une méthode de collage de gels très innovante : elle consiste à utiliser des particules inorganiques comme adhésifs pour coller ensemble deux réseaux polymères. Cette méthode s'appuie sur la capacité des nanoparticules à s'adsorber sur les chaînes de polymères et à agir comme connecteurs entre les chaînes de polymères. De plus, les chaînes polymères ont la capacité de se réorganiser et de dissiper de l'énergie sous l'application d'une contrainte

lorsque ces dernières sont adsorbées sur les nanoparticules. Ainsi, la jonction créée entre deux hydrogels par des nanoparticules résiste à de grandes déformations.⁷ Cette méthode de collage de gels a été étendue *in vivo* à la réparation de tissus biologique mous.

Néanmoins il reste de nombreuses questions à résoudre d'une part pour consolider la méthode et d'autre part pour comprendre mieux le mécanisme mis en jeu au niveau microscopique. L'objectif principal de cette thèse a été d'identifier et de contrôler les paramètres permettant le collage de deux hydrogels en utilisant des nanoparticules. Des paramètres tels que la taille, la morphologie, la charge et l'état de dispersion dans le temps des particules ont été étudiés. Afin de pouvoir mieux répondre aux problématiques posées par cette technologie émergente, de nouveaux tests de pelage pour mesurer l'énergie d'adhésion des systèmes étudiés gel/silice/gel ont été mis en place.

Le premier chapitre bibliographique est consacré à une présentation générale des techniques déjà existantes pour permettre l'adhésion de deux hydrogels. Nous verrons notamment l'intérêt et les potentialités de la technique de collage par des nanoparticules en regard des autres techniques proposées dans la littérature.

Le second chapitre est dédié à la préparation des hydrogels modèles et des solutions de nanoparticules de silice qui constituent le système d'étude mis en œuvre dans cette thèse. Nous caractérisons et discutons les propriétés mécaniques et de gonflement des hydrogels. Nous décrivons également la synthèse, l'état de dispersion et la caractérisation du rayon des nanoparticules utilisées ultérieurement pour le collage.

La résistance d'un collage est généralement mesurée par la force ou l'énergie nécessaire pour rompre l'assemblage. Le troisième chapitre est motivé par la nécessité de développer des dispositifs expérimentaux et des méthodes originales capables de mesurer avec confiance des forces d'adhésion éventuellement faibles entre des objets mous, fragiles et nécessitant une grande dextérité dans la manipulation. Nous décrivons trois méthodes. La méthode dite de joint de recouvrement consiste à assembler latéralement deux bandes de matériaux qui sont ensuite séparés par traction. Elle est connue et très souvent utilisée pour mesurer les performances des colles structurales. Nous montrons qu'elle possède des limitations intrinsèques lorsqu'il s'agit de mesurer les énergies d'adhésion entre deux hydrogels. Ce constat nous a amené à développer et à mettre au point deux dispositifs : le pelage à 90° qui est un dispositif à vitesse imposé, et le pelage à Y où la force est imposée.

Nous décrivons ces deux méthodes et comparons leurs limitations et avantages respectifs. Ces expériences idéalisées correspondent à des tests pratiques et à des sollicitations rencontrées dans la vie courante.

Dans le quatrième chapitre, nous quantifions l'adhésion entre deux hydrogels neutres en fonction du taux de gonflement et de réticulation des hydrogels. A notre connaissance ce problème n'a jamais été abordé de façon systématique dans la littérature en dépit de son intérêt fondamental et appliqué. Cette partie constitue aussi un préalable à l'étude du collage des gels par des nanoparticules dans la mesure où les résultats permettront de définir un état de référence.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des films de nanoparticules déposés à la surface des gels afin de réaliser l'adhésion. Cette étude est effectuée à deux échelles spatiales différentes. Nous commençons par utiliser la microscopie confocale à fluorescence pour caractériser la distribution des particules à la surface des gels ; nous mettons en évidence l'existence de défauts à faible densité de particules dans la répartition des particules notamment pour des suspensions très diluées ; à plus fortes concentrations le film de nanoparticules apparaît continu. Ensuite nous décrivons la mise au point et l'utilisation d'une technique par spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée. Cette technique permet de mettre en évidence la présence d'interactions entre les polymères du gel et les nanoparticules de silice. Une analyse plus fine permet aussi d'estimer la fraction de surface effectivement recouverte par des particules. Ce chapitre décrit avec précision la distribution des particules sur les gels et démontre l'importance de l'étape de préparation du film de collage avant assemblage.

Une fois ces résultats obtenus et interprétés, nous sommes armés au chapitre six pour aborder l'étude mécanique de l'adhésion des gels proprement dite. Pour cela nous appliquons avec succès les dispositifs expérimentaux mis au point au chapitre III. Après avoir décrit et analysé les expériences réalisées en variant de nombreux paramètres tels que la concentration, la taille et la nature des nanoparticules, nous sommes capables de fournir une interprétation physico-chimique de l'origine du collage de deux gels par des nanoparticules.

Dans le chapitre sept, le concept de collage est élargi à des gels nanocomposites constitués d'une matrice polymère renforcée en volume par des nanoparticules de silice.^{9,10} Ces gels nanocomposites adhèrent entre eux mais peuvent également être collés sur des

hydrogels simples à condition de contrôler le temps de contact. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article à soumettre.

Le huitième et dernier chapitre est consacré au collage d'un autre type de gels très rigides, doubles réseaux. Ce travail a fait l'objet d'une collaboration avec l'équipe du professeur Gong, à l'université d'Hokkaido, qui synthétise et étudie ces gels constitués d'un réseau rigide sacrificiel et d'un réseau souple.¹¹ Nous sommes parvenus à coller ces gels avec une solution aqueuse de particules de silice à la condition que les chaînes de polymères du deuxième réseau s'adsorbent sur les particules. Fort de nos études, nous avons pu alors sélectionner les gels doubles réseaux présentant la meilleure adhésion avec les nanoparticules. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article à soumettre.

Références

- (1) Duoss, E. B.; Twardowski, M.; Lewis, J. A. Sol-Gel Inks for Direct-Write Assembly of Functional Oxides. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (21), 3485–3489.
- (2) Yuk, H.; Zhang, T.; Lin, S.; Parada, G. A.; Zhao, X. Tough Bonding of Hydrogels to Diverse Non-Porous Surfaces. *Nat. Mater.* **2015**.
- (3) Sahlin, J.; Peppas, N. Enhanced Hydrogel Adhesion by Polymer Interdiffusion: Use of Linear Poly (Ethylene Glycol) as an Adhesion Promoter. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **8** (6), 421–436.
- (4) Saito, J.; Furukawa, H.; Kurokawa, T.; Kuwabara, R.; Kuroda, S.; Hu, J.; Tanaka, Y.; Gong, J. P.; Kitamura, N.; Yasuda, K. Robust Bonding and One-Step Facile Synthesis of Tough Hydrogels with Desirable Shape by Virtue of the Double Network Structure. *Polym Chem* **2011**, *2* (3), 575–580.
- (5) Tamagawa, H.; Takahashi, Y. Adhesion Force Behavior between Two Gels Attached with an Electrolytic Polymer Liquid. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *107* (1), 164–170.
- (6) Techawanitchai, P.; Ebara, M.; Idota, N.; Asoh, T.-A.; Kikuchi, A.; Aoyagi, T. Photo-Switchable Control of pH-Responsive Actuators via pH Jump Reaction. *Soft Matter* **2012**, *8* (10), 2844.
- (7) Rose, S.; PrevotEAU, A.; Elzière, P.; Hourdet, D.; Marcellan, A.; Leibler, L. Nanoparticle Solutions as Adhesives for Gels and Biological Tissues. *Nature* **2013**, *505* (7483), 382–385.
- (8) Abe, H.; Hara, Y.; Maeda, S.; Hashimoto, S. Adhesion of Gels by Silica Particle. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (9), 2518–2522.
- (9) Hourdet, D.; Rose, S.; Marcellan, A.; Narita, T.; Cousin, F.; Boué, F. Structure Investigation of Nanohybrid PDMA/silica Hydrogels at Rest and under Uniaxial Deformation. *Soft Matter* **2015**.
- (10) Carlsson, L.; Rose, S.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Nano-Hybrid Self-Crosslinked PDMA/silica Hydrogels. *Soft Matter* **2010**, *6* (15), 3619.
- (11) Gong, J. P. Why Are Double Network Hydrogels so Tough? *Soft Matter* **2010**, *6* (12), 2583.

Chapitre I

Assemblage d'hydrogels

Introduction	13
I. Coller des hydrogels avec des macromolécules	14
I.1. Adhésion par capillarité	14
I.2. Adhésion par des forces faibles	15
I.3. Adhésion par des connecteurs	16
I.4. Adhésion par liaisons covalentes sur diverses surfaces	18
II. Coller des hydrogels avec des nanoparticules	19
II.1. Etat de l'art	19
II.2. Adsorption de polymères sur des surfaces solides	24
II.3. Quelles interactions moléculaires à l'origine de l'adsorption ?	25
II.3.1. Liaison hydrogène et interaction hydrophobe	25
II.3.2. Interactions ioniques	27
II.4. Interactions entre les particules de silice	28
III. Adhésion, Fracture & Phénomène de dissipation	30
III.1. Théorie de la fracture : Lake & Thomas	30
III.2. Dissipation viscoélastique	32
IV. Vers le collage avec les organes	33
IV.1. Coller des organes par des polymères	34
IV.1.1. Les colles biologiques	34
IV.1.2. Les colles semi-synthétiques	35
IV.1.3. Les colles synthétiques	36
IV.2. Assembler des organes avec des nanoparticules	39
IV.2.1. Principe du collage par les nanoparticules et premiers résultats	39
IV.2.2. Encapsulation de principe actif	43
Conclusion	45
Références	46

Introduction

La plupart des hydrogels synthétiques résistants ne sont pas adhésifs.¹ Des méthodes ont été développées pour augmenter leurs propriétés adhésives et les faire adhérer sur diverses surfaces comme le verre, les métaux ou les tissus biologiques.^{1,2} De nombreuses applications nécessitent l'assemblage d'hydrogels par collage entre eux ou sur des surfaces. Cependant ces méthodes sont souvent complexe à mettre en œuvre et les performances variables.^{3,4,5} Dans ce chapitre, nous présentons l'état de l'art sur le sujet en décrivant les différentes méthodes mises en œuvre dans la littérature et en discutant les problématiques sous-jacentes.

Dans une première partie, nous aborderons les nombreuses méthodes développées pour améliorer les performances adhésives des hydrogels et comment il est possible de se rapprocher des hydrogels collants que l'on trouve dans la nature.¹ Nous identifierons alors les interactions chimiques et physiques responsables de l'adhésion macroscopique observée.

Dans une deuxième partie, nous présenterons une méthode simple pour assembler deux hydrogels avec des nanoparticules en quelques minutes mise au point par Leibler et ses collaborateurs.⁶ Cette adhésion est dû à un phénomène d'adsorption des chaînes polymères sur les nanoparticules⁶ et elle peut être renforcée par des interactions entre les particules.⁷

Enfin dans une dernière partie, nous ferons un état de l'art des adhésifs chirurgicaux déjà existant pouvant se substituer ou venir en complément des sutures et les agrafes. Nous finirons ce chapitre par les nombreuses applications que pourraient avoir les nanoparticules en chirurgie : colle chirurgicale, agent hémostatique, pansement antimicrobien ou encore méthode d'encapsulation de principe actif.^{8,9}

I. Coller des hydrogels avec des macromolécules

I.1. Adhésion par capillarité

Deux hydrogels mis en contact dans l'air peuvent présenter une certaine adhésion.^{10,11} Plusieurs auteurs ont expliqué cette adhésion par des effets de mouillage et de capillarité.^{10,11} Le phénomène de mouillage concerne les forces intersurfaciques et décrit la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface solide fournissant un travail d'adhésion qui compense l'énergie de cohésion du liquide. Il peut s'appliquer dans le cas de l'étalement d'un gel sur une surface.¹² Le coefficient d'étalement (S_{AB}) peut être calculé à partir des tensions de surface du solide et du liquide selon l'expression :

$$S_{AB} = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB} \quad (\text{I. 1})$$

où γ_A est la tension de surface du liquide A, γ_B est l'énergie surfacique du solide B et γ_{AB} l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide. Nous notons que le terme énergie surfacique s'utilise principalement pour les solides et il est donné en énergie par unité de surface (J/m^2). Inversement le terme de tension de surface s'utilise pour les liquides et il est mesuré en unité de force par unité de longueur (N/m). Cependant, les deux termes sont dimensionnellement et numériquement équivalents.¹³ S_{AB} doit être positif pour que le liquide s'étale sur la surface. Cependant pour les hydrogels, même dans le cas où le coefficient d'étalement est positif, la contrainte élastique due à la déformation du gel s'oppose à l'étalement du gel sur la surface.¹²

Le travail thermodynamique d'adhésion (W_{adh}) est une propriété intrinsèque interfaciale d'un matériau ayant pour origine les forces de Van der Waals et d'autres forces intermoléculaires. Il représente le travail nécessaire pour séparer complètement deux surfaces en contact et il est donné par l'expression suivante :^{10,14,15}

$$W_{adh} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (\text{I. 2})$$

Pour deux matériaux identiques $\gamma_A = \gamma_B = \gamma$, alors $W_{adh} = 2\gamma$ est aussi appelée le travail de cohésion ou l'énergie de Dupré. Dans le cas de l'adhésion de deux hydrogels gonflés d'eau, ne présentant pas d'autres interactions entre eux, l'énergie d'adhésion obtenue devrait être égale à deux fois la tension de surface de l'eau en contact avec l'air, soit aux alentours de 0.14

J/m^2 (énergie de surface de l'eau: $\gamma_{\text{eau}}=0.07 \text{ J/m}^2$). Nous verrons que cette énergie thermodynamique ne peut être atteinte que dans la limite des déformations réversibles.

I.2. Adhésion par des forces faibles

Interactions électrostatiques

Deux hydrogels présentant à leur surface des charges opposées peuvent adhérer entre eux par interactions électrostatiques attractives. Ainsi, pour coller deux hydrogels de même charge, l'idée de Tamagawa *et al.* a été d'utiliser un liquide composé d'électrolytes polymères de charges opposés aux hydrogels à coller. Par exemple, deux hydrogels ioniques de poly(acrylamide-co-acide acrylique) (PAAm-co-AAc) présentant des charges négatives portées par les groupes carboxyliques peuvent être collés par un liquide comprenant des polymères chargés positivement présentant des groupes ammoniums. Cette adhésion s'explique par la formation de ponts salins de type $-\text{COO}^- \cdots \text{NH}_3^+ \cdots \text{NH}_3^+ \cdots \text{COO}^-$ entre les électrolytes polymères et les surfaces des gels. Néanmoins, l'adhésion obtenue dans l'air est relativement faible de l'ordre de 2 kPa. La valeur de cette contrainte représente la force d'adhésion mesurée divisé par la surface collée dans un test de tack.⁴ L'immersion dans une solution aqueuse entraîne le détachement des deux gels due à un changement de pH, modifiant les charges des groupes à la surface des hydrogels.

Reprenant un principe similaire, Abe *et al.* ont mis au point une méthode pour coller deux gels cationiques en solution aqueuse en utilisant un polymère chargé négativement.¹⁶ L'adhésion maximum mesurée est autour de 5 kPa dans ce cas.

Plus récemment, Gong *et al.* ont mis au point des hydrogels neutres polyampholyte (PA) auto-adaptables, adhérant aussi bien sur des gels polyélectrolytes que sur des tissus biologiques en milieu humide grâce à des interactions électrostatiques attractives.¹⁷ L'énergie d'adhésion mesurée d'un PA sur un gel polyélectrolyte peut atteindre 30 J/m^2 et 3 J/m^2 sur la peau de cochon. Cette différence d'adhésion pourrait s'expliquer par une densité surfacique de charge plus faible dans le cas d'un tissu biologique que dans le cas d'un gel polyélectrolyte.

I.3. Adhésion par des connecteurs

Interdiffusion des chaînes de polymères à une interface du gel

Pour augmenter l'adhésion de deux hydrogels, Peppas *et al.* ont greffé à la surface d'hydrogels de poly(acide acrylique) des chaînes pendantes de poly(éthylène glycol) susceptibles de diffuser plus facilement à la surface et d'ainsi créer des enchevêtrements.^{18,19} L'adhésion résulte ainsi de l'interdiffusion et de l'interpénétration des chaînes de polymères à l'interface créant une interface diffuse ou « interphase » entre les deux matériaux comme le montre la Figure I. 1. Cette interdiffusion favorise à la fois le nombre d'interactions entre les chaînes de polymères et la possibilité de former des enchevêtrements, ce qui entraîne une augmentation de l'énergie d'adhésion.^{10,11,20}

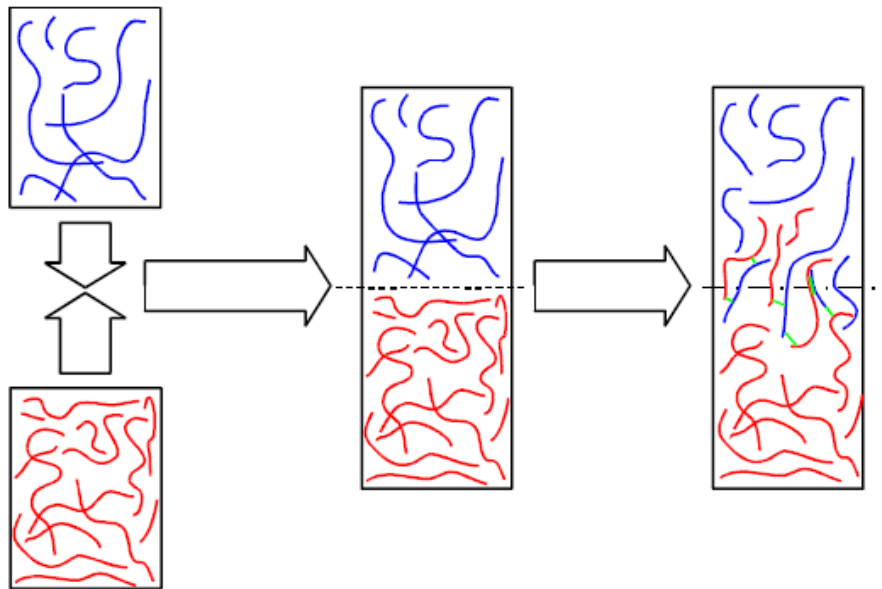


Figure I. 1. Représentation schématique de la théorie de diffusion de l'adhésion. (a) Surface supérieure (bleu) et inférieure (rouge) d'un gel avant contact. (b) Mise en contact des deux surfaces. (c) Création d'une interface après un temps de contact long.^{10,21}

L'interdiffusion a largement été étudiée en mucoadhésion, où l'une des deux surfaces adhésives est un tissu vivant. Ainsi, Jabbari *et al.* ont mis en évidence par spectroscopie ATR-IR la présence d'interpénétration entre les chaînes d'un film de poly(acide acrylique) et des protéines, les mucines.²²

Un phénomène de succion osmotique contribue également à la mucoadhésion d'un gel polyélectrolyte tel que le poly(acide acrylique) sous gonflé sur une muqueuse.^{10,22} Un gel polyélectrolyte possède une forte affinité avec l'eau, une pression osmotique élevée et une

capacité à gonfler importante. Dès lors qu'il est en contact avec une muqueuse, une déshydratation de la muqueuse est observée jusqu'à atteindre l'équilibre comme le montre la Figure I. 2. Un mouvement d'eau de la muqueuse vers l'intérieur du gel de poly(acide acrylique) a été en effet observé par Jabbari *et al.*²² Cependant, cet effet est négligeable dès lors que les hydrogels sont gonflés à l'équilibre.¹⁰

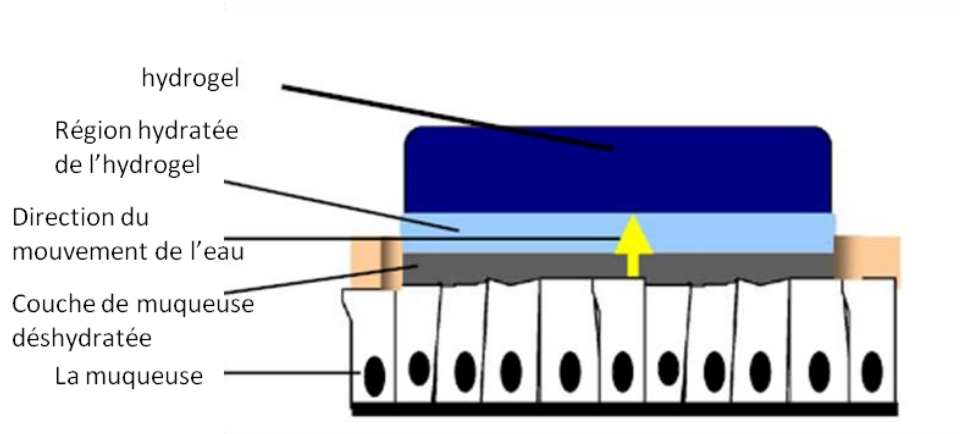


Figure I. 2. Représentation schématique de la théorie de succion osmotique dans le cas de la mucoadhésion d'un gel polyelectrolyte à la surface d'une muqueuse.¹⁰

Polymérisation à l'interface

Gong *et al.* ont mis au point une méthode de polymérisation pour assembler deux hydrogels de type double-réseau.³ Nous rappelons qu'un hydrogel en double-réseau est constitué d'un premier réseau polyelectrolyte fortement réticulé et d'un second réseau neutre faiblement réticulé. Dans l'exemple présenté ici, le premier réseau est le poly(acide-2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique) (PAMPS) et le second réseau est le polyacrylamide (PAAm).²³ Bien que ces hydrogels soient composés à 90 wt% en eau, ils présentent des performances mécaniques impressionnantes en termes de module d'Young (~ 0.3 MPa) et d'énergie de rupture (~ 1000 J/m²).^{3,24} L'assemblage de deux hydrogels en double-réseau est réalisée par la polymérisation du second réseau PAAm à l'interface et à l'intérieur des deux films d'hydrogels du premier réseau le PAMPS comme le montre la Figure I. 3.³

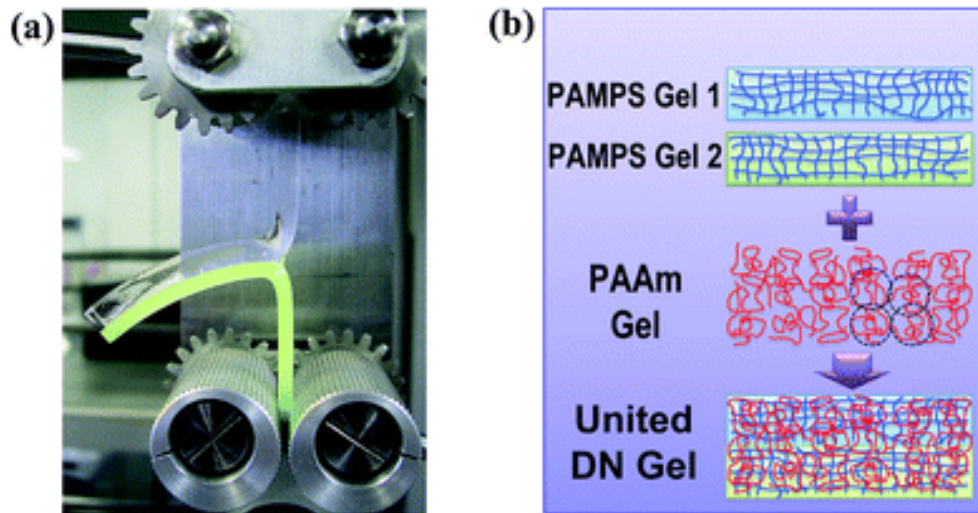


Figure I. 3. (a) Photographie de l'assemblage de deux hydrogels double-réseaux. L'hydrogel inférieur fut coloré avec un colorant vert pour une meilleure visualisation. (b) Illustration schématique de la formation d'une structure double-réseau entre deux films d'hydrogels PAMPS en synthétisant le second réseau PAAm à l'interface de deux gels de PAMPS³

L'énergie d'adhésion de ces deux hydrogels double-réseaux ainsi assemblés est du même ordre de grandeur que l'énergie de rupture dans le volume d'un gel double-réseau, c'est-à-dire autour de 1000 J/m^2 .

I.4. Adhésion par liaisons covalentes sur diverses surfaces

Les hydrogels peuvent adhérer à différentes surfaces en formant des liaisons covalentes avec celles-ci. Strehin *et al.* ont développé un polyéthylène glycol (PEG) modifié par des groupements sulfates de chondroïtine pouvant adhérer irréversiblement aux tissus en formant des liaisons amides. La contrainte d'adhésion de deux morceaux de cartilage bovin collés par cet hydrogel est de 50 kPa soit 10 fois supérieure à la colle tissulaire commerciale de référence.²⁵ Grinstaff *et al.* ont augmenté la contrainte d'adhésion de ces hydrogels de PEG pouvant atteindre 700 kPa en les réticulant en présence de dendrimères pour une concentration en polymère de 50%.²⁶ Ces hydrogels peuvent être aussi bien utilisés pour la réparation de la cornée que du cartilage.^{26,27,28} Néanmoins, l'adhésion de ces hydrogels de PEG à des tissus biologiques reste difficile en milieu humide. Une des idées a été d'incorporer une protéine riche en un acide aminé appelé DOPA (3-4-dihydroxyphénylalanine).¹ Cet acide aminé est à l'origine de l'adhésion des moules à des surfaces en milieu humide. Brubaker *et al.* ont ainsi mis au point un pansement d'hydrogel constitué d'un PEG branché modifié DOPA présentant de bonnes propriétés d'adhésion sur des surfaces humides et dont la dégradation par des enzymes est contrôlable.²⁹

Récemment, Zhao *et al.* ont mis au point un hydrogel synthétique composé à 90% d'eau, qui adhère fortement sur des surfaces non poreuses diverses telles que le verre, le silicone, les céramiques ou des surfaces métalliques.² L'énergie d'adhésion de cet hydrogel sur ces surfaces a été mesurée aux alentours de 1000 J/m^2 et elle est comparable aux cartilages et aux ligaments unissant les os entre eux. La méthode consiste à créer des liaisons covalentes entre les longues chaînes polymères constituant l'hydrogel et les surfaces solides par un procédé de silanisation de ces dernières. Ainsi, l'hydrogel est un copolymère composé de deux blocs : un bloc qui crée des liaisons covalentes aux silanes de la surface à coller et un bloc composé de liaisons réversibles, qui permet une forte dissipation d'énergie lors du décollement de l'hydrogel à la surface solide.²

II. Coller des hydrogels avec des nanoparticules

II.1. Etat de l'art

Nanoparticules à l'interface

En 2013, Leibler et ses collaborateurs ont développé un concept adhésif inédit : une colle à base de nanoparticules (silice ou oxyde de fer) et d'eau pouvant aussi bien coller deux hydrogels entre eux que des tissus biologiques.^{6,30} Ce type de collage repose sur l'adsorption des chaînes de polymères sur les particules. Après étalement d'une goutte d'une solution de silice Ludox TM50[®] sur la surface d'un hydrogel de polymère neutre, le Poly(N,N-diméthylacrylamide) (PDMA) et après avoir pressé une autre bande de PDMA pour former une jonction, une forte adhésion est observée après quelques secondes de mise en contact comme le montre la Figure I. 4. Cette énergie d'adhésion a été mesurée à $6.6 \pm 1.6 \text{ J/m}^2$.⁶

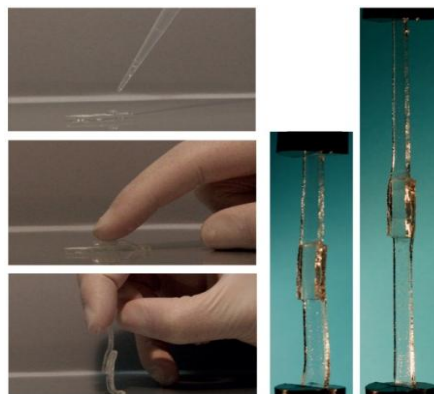


Figure I. 4. A gauche : par étalement d'une goutte d'une solution de silice Ludox TM50[®] à la surface du gel, les deux bandes de PDMA sont collées entre elles après seulement une mise en contact de quelques secondes. A droite. La jonction ainsi collée par une solution de nanoparticules est capable de subir de grande déformation.⁶

La Figure I. 5 illustre le principe de collage de deux hydrogels par une solution de nanoparticules par adsorption des macromolécules des gels sur les particules. Les flèches noires indiquent la pression exercée sur le système gel/particules/gel pour obtenir une jonction. Les particules jouent le rôle de connecteurs entre les chaînes de polymères et ces dernières forment des ponts entre les particules (Figure I. 5). Etant donné que le diamètre des particules étudiées dans cette thèse est supérieure à la taille moyenne de la maille du réseau, plusieurs unités monomères peuvent s'adsorber sur la même particule.^{31,32} Ainsi, à l'échelle de la chaîne macromoléculaire, l'adsorption est irréversible, elle est due à une multitude de points d'ancrage à la surface des particules (Figure I. 5). La jonction collée par des particules va alors résister au gonflement dans l'eau, étant donné que les chaînes de polymères ne peuvent pas se détacher totalement des particules de silice.⁶

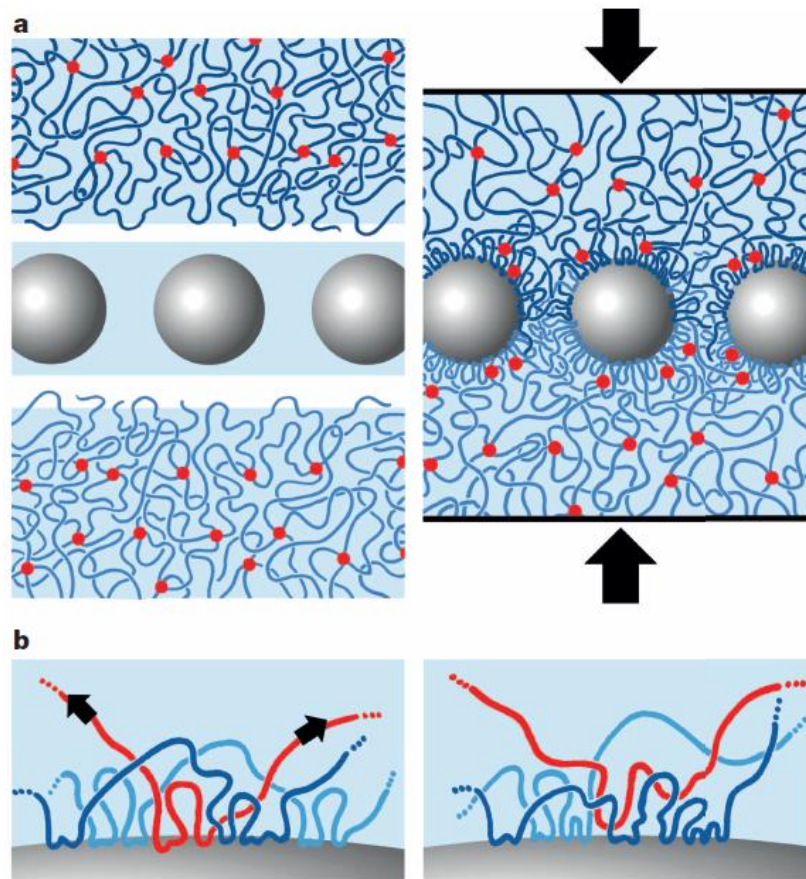


Figure I. 5. Collage d'hydrogels par une solution de nanoparticules. **(a)** Schéma : le diamètre des nanoparticules est comparable à la taille moyenne de la maille du réseau. Les particules jouent le rôle de connecteurs entre les surfaces des gels et les chaînes de polymères forment des ponts entre les particules. Les flèches noires indiquent la pression appliquée pour mettre les deux gels en contact. **(b)** L'adsorption des chaînes de polymères sur les particules est irréversible, car les particules présentent plusieurs points d'ancrage pour les chaînes polymères. A l'équilibre ou sous tension (indiqué par des flèches noires), si un monomère (brin rouge) se détache de la surface de la particule, il peut être remplacé par un autre monomère (bleu foncé) appartenant à la même ou à une différente chaîne. De tels processus d'échanges et de réarrangements permettent à la jonction de dissiper de l'énergie et de résister à de grandes déformations.⁶

Quand la jonction collée est déformée, les chaînes adsorbées sont sous tension. Si une unité monomère (brin rouge, Figure I. 5 (b)) se détache de la surface de la particule, elle peut être remplacée par une autre unité monomère (brin bleu foncé) de la même ou d'une chaîne de polymères différente. A l'échelle d'une unité monomère, de nombreux échanges dynamiques et de réarrangements entre la surface des particules et les chaînes de polymères se produisent. Dans la couche adsorbée, les unités monomères alternent entre l'état adsorbé/désorbé.³³ Grâce à ces processus d'échanges, la jonction collée peut subir de grandes déformations en dissipant de l'énergie.^{6,34} Ce mécanisme d'adsorption est aussi présent dans les gels nanocomposites et permet d'expliquer leur haute résistance à la fracture.^{35,36}

Abe *et al.* ont utilisé une solution de nanoparticules et sont parvenus à coller deux hydrogels interpénétrés constitués d'un premier réseau chargé positivement et d'un second réseau de PAAM.⁷ La contrainte d'adhésion a été estimée à 15kPa par un test de traction où les deux surfaces sont séparées verticalement à une vitesse de 200 mm/min. Néanmoins cette procédure de collage est plus complexe que le simple étalement de nanoparticules de silice à la surface de l'hydrogel à coller. En effet, elle nécessite six étapes dont une étape de séchage des gels après immersion (étape 1) et une étape d'immersion dans une solution à pH=3 (étape 5) comme le montre la Figure I. 6.

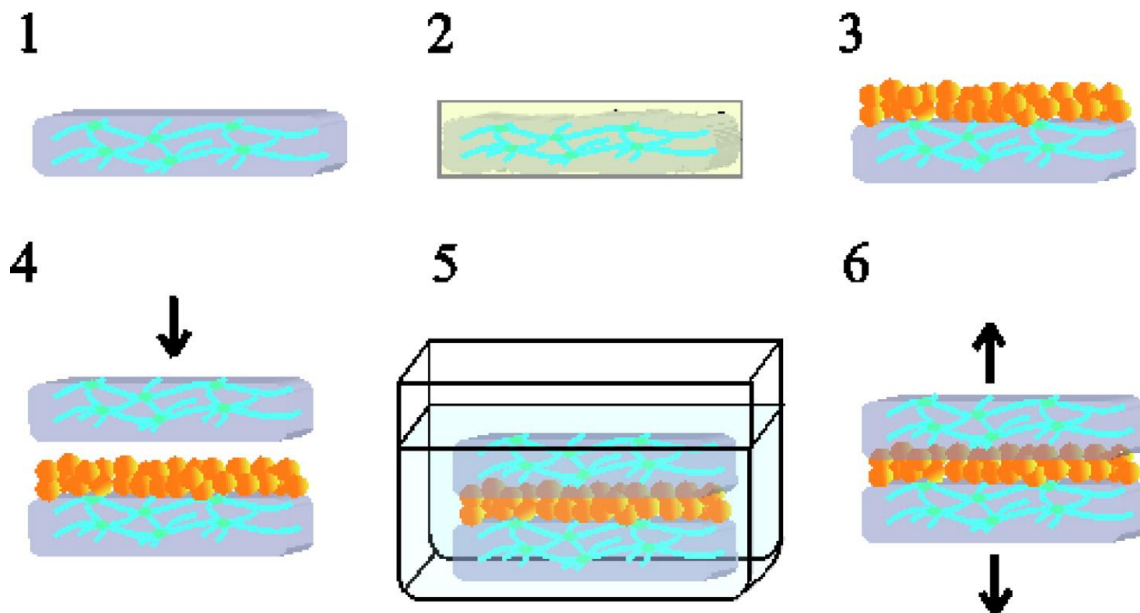


Figure I. 6. Etapes de la procédure de collage utilisée par Abe *et al.*⁷ (1) Les gels sont immergés dans une solution aqueuse de pH 3, puis ils sont laissés sécher à 65 wt%. (2) Les gels sont stockés ensuite pendant 1 semaine dans du film étirable (3) Une dispersion de particules de silice à une concentration de 20 wt% est appliquée à la surface du gel. (4) Un second gel est mise en contact du premier gel sous une pression de 0.2 MPa pendant 10 min. (5) Le système gel/silice/silice est ensuite immergé dans une solution aqueuse pendant 2 jours. (6) Les gels sont ensuite séparés verticalement à une vitesse de 200 mm/min. La force d'adhésion est définit comme étant la force mesurée juste avant le détachement.

Reprenant la méthode de collage mise au point par Leibler et ses collaborateurs,⁶ Suo *et al.* ont montré que les nanoparticules de silice permettaient aussi l'adhésion entre hydrogels et élastomères. Les nanoparticules présentes à l'interface hydrogel/élastomère s'adsorbent sur les chaînes de polymères de l'hydrogel et de l'élastomère, formant des liaisons physiques liant l'interface comme le montre la Figure I. 7 (a).³⁷ Cette adhésion entre hydrogel et élastomère est d'autant plus élevée que les interactions polymère/particule sont grandes. Une solution de silice Ludox TM50[®] a été étalée à la surface d'un élastomère acrylique puis l'élastomère a ensuite été lié à différents types d'hydrogels présentant le même taux de réticulation et un module d'Young identique. En l'absence de nanoparticules, l'énergie d'adhésion est plutôt faible sûrement à cause des faibles interactions de Van der Waals entre les interfaces. La présence de nanoparticules augmente l'énergie d'adhésion entre l'élastomère et tous les hydrogels, sauf dans le cas des hydrogels constitués de poly(acide acrylique) (PAA) comme le montre la Figure I. 7 (b).³⁷ L'explication de cette absence d'adhésion sera donnée dans la suite de cette partie. Nous notons que l'énergie d'adhésion entre le PDMA et l'élastomère est estimée à 2.5 J/m².

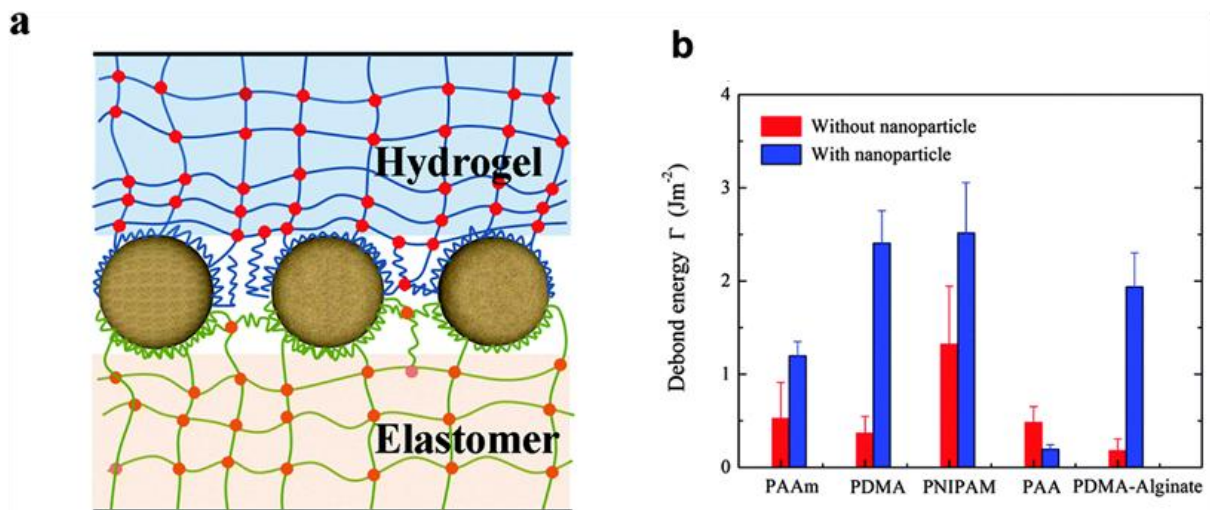


Figure I. 7. Les nanoparticules augmentent l'adhésion entre un élastomère et un hydrogel. (a) Les chaînes polymères s'adsorbent sur la surface des nanoparticules. (b) L'effet des nanoparticules de silice (Ludox TM50[®]) sur l'énergie de rupture d'une jonction composée d'un élastomère acrylique commercial et différents hydrogels incluant le Poly(N,N-diméthylacrylamide) (PDMA), le polyacrylamide (PAAm), le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM), le poly(acide acrylique) (PAA) et un hydrogel hybride de PDMA et d'alginate.³⁷

Nanoparticules dans le volume

Lorsque des particules inorganiques (silice, plaquettes d'argile,...) sont incorporés à l'intérieur des hydrogels, ces hydrogels nommés hydrogels nanocomposites (NC gels)

peuvent présenter des propriétés de cicatrisation^{38,39} et des propriétés adhésives sur des surfaces solides.^{1,40}

Ainsi, Schmidt *et al.* ont synthétisé des hydrogels nanocomposites pouvant aussi bien adhérer sur des surfaces humides que sur du plastique, du verre ou de la peau.^{1,41,42} Certains de ces hydrogels sont des PEG-diacrylate réticulés chimiquement et physiquement par des nanoparticules de silice et présentent une énergie d'adhésion de 40 J/m^2 avec une peau de cochon humide.⁴¹ Les hydrogels nanocomposites de Baït *et al.* comportant des nanoparticules de polystyrène (PS) peuvent présenter quand à eux une adhésion de l'ordre de 180 J/m^2 sur une surface mimétique de la peau.⁴³ L'origine de l'adhésion n'est néanmoins pas très bien comprise et elle est attribuée à des interactions non covalentes, incluant des interactions de Van der Waals et aussi la formation de liaisons hydrogène.^{1,41}

Haraguchi *et al.* ont montré quant à eux que des hydrogels nanocomposites (NC) de Poly(N,N-diméthyl-acrylamide) (PDMA) comportant des plaquettes d'argiles présentaient des propriétés de cicatrisation. En effet une réparation de ces hydrogels NC est obtenue soit en accolant les deux parties coupées à 37°C pendant plusieurs heures comme le montre la Figure I. 8 (a) ou à 80°C pendant quelques minutes. Haraguchi *et al.* expliquent cette cicatrisation par la diffusion des chaînes de polymères des deux parties coupées à l'interface et par l'interaction de ces chaînes avec les plaquettes d'argiles par liaisons hydrogène comme le montre la Figure I. 8 (b). La nature réversible de la liaison entre les chaînes de polymères et les plaquettes d'argile explique la reconstruction des hydrogels NC après coupure. Au contraire, les mêmes hydrogels sans particules ne cicatrisent pas.³⁸ De plus, Haraguchi *et al.* ont constaté que les hydrogels NC montrent une cicatrisation identique dans le cas où les deux surfaces sont fraîchement coupées et dans le cas où les deux surfaces sont coupées depuis longtemps ($\sim 120 \text{ h}$).³⁸ Ce résultat laisse alors supposer que les hydrogels NC présentent aussi des propriétés d'auto-adhésion. Dans le chapitre VII, nous reviendrons sur ce problème et nous étudierons les propriétés auto-adhésives des hydrogels nanocomposites de PDMA où des particules de silice sont incorporées dans le volume.

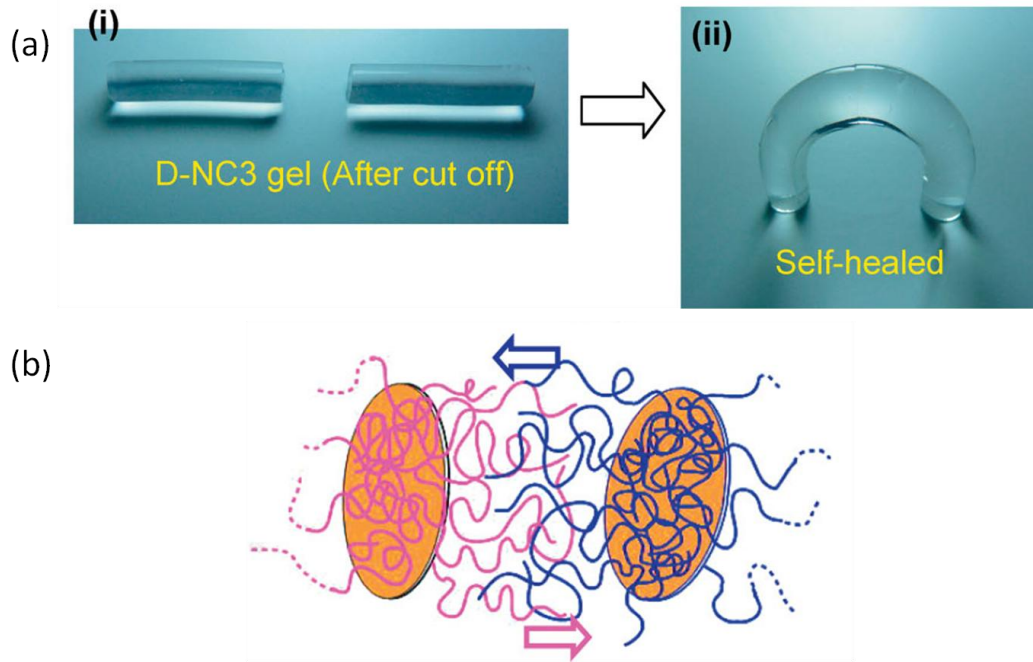


Figure I. 8. Cicatrisation de deux parties coupées d'un hydrogel NC. **(a)** (i) Les sections coupées de l'hydrogel NC sont séparées (ii) l'hydrogel NC est assemblé en accolant les deux surfaces coupées à 37°C pendant 100 h. Aucun agent de cicatrisation n'a été utilisé. Le dommage mécanique a été complètement réparé par simple accollement des deux parties coupées. **(b)** Représentation schématique de la diffusion des chaînes de polymères vers les plaquettes d'argiles lors de la cicatrisation³⁸

II.2. Adsorption de polymères sur des surfaces solides

L'assemblage de deux hydrogels par des nanoparticules est expliqué par l'adsorption des chaînes de polymères à la surface des particules.⁶ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les chaînes polymères se fixent sur une surface solide, ici la surface de particules de silice ou d'oxyde de fer. L'adsorption met en jeu des interactions faibles surfaciques telles que les interactions de Van der Waals ou la formation de liaisons hydrogène.⁴⁴ L'adsorption d'une solution de polymère sur une surface solide peut se décomposer en trois étapes : (i) la diffusion des chaînes de polymères du volume vers la surface, (ii) l'adsorption de la chaîne sur la surface solide responsable de l'adhésion observée, (iii) la relaxation de la chaîne et le réarrangement de la couche adsorbée par désorption. Les deux premières étapes se produisent relativement rapidement contrairement à la dernière étape comprenant la désorption qui possède un temps caractéristique long.³³ L'adsorption dépend de la concentration en polymère. Pefferkorn *et al.* ont défini une concentration critique. En dessous de cette concentration, les polymères s'adsorbent sur la surface solide en formant une monocouche et la quantité de polymère adsorbée reste constante. Au delà de cette concentration, un phénomène de réarrangement de la couche adsorbée de polymère est observée.^{45,46} Comme montré en Figure I. 9, la structure de la couche adsorbée se compose

alors de brins (ou queues), de boucles, d'enchevêtrements (*i.e.* entremêlement de boucles par d'autres boucles), de trains (*i.e.* une séquence de monomères adjacents tous attachés à la surface) et d'ancrages (*i.e.* enchevêtrement d'un train par un autre train ou une boucle).³³ Le nombre d'unités monomères adsorbées sur la surface solide et impliquées dans les processus d'échanges augmente avec la concentration de polymères en solution.⁴⁶

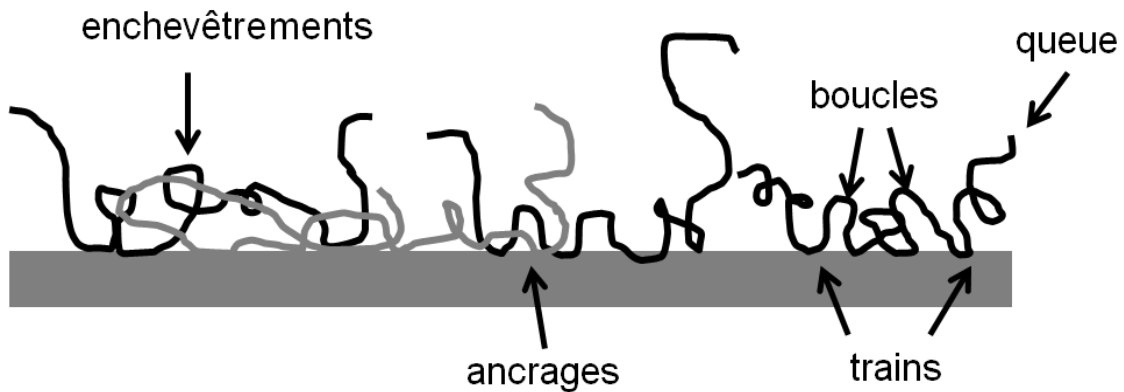


Figure I. 9. Couche de polymères faite de queues, boucles ou trains adsorbées sur une surface solide.³³

Dans le chapitre V, nous étudierons l'adsorption des chaînes polymères d'hydrogels à la surface des particules de silice. La surface des particules doit présenter une affinité avec les chaînes de polymères pour obtenir une adhésion, c'est-à-dire que le gain d'énergie libre ε , provenant de l'adsorption d'une unité monomère sur la surface doit être comparable ou supérieure à l'énergie thermique kT .³¹

II.3. Quelles interactions moléculaires à l'origine de l'adsorption ?

Pour obtenir une forte adhésion entre deux gels, l'adsorption des chaînes de polymères sur les particules est une condition nécessaire.⁶ Cependant, les mécanismes d'adsorption des chaînes de polymères sur la surface de la silice sont encore mal connus. Pour des chaînes de polymères neutres, l'adsorption est-elle due à la formation de liaisons hydrogène⁴⁷ entre le polymère et la surface solide, à la présence d'interactions hydrophobes ou à une combinaison des deux interactions.^{48,49}

II.3.1. Liaison hydrogène et interaction hydrophobe

Rose *et al.* ont observé expérimentalement qu'une solution de particules de silice ne permet pas de coller des hydrogels de PAAm, car les chaînes de PAAm ne s'adsorbent pas à la surface des particules de silice.⁶ D'après Griot et Kitchener, la condition nécessaire pour

l'adsorption du PAAm est obtenue pour des silices non hydratées présentant des groupements silanol libres à leur surface.^{47,50} Un groupement silanol libre est un groupement hydroxyle d'un atome de silicium, qui n'interagit pas avec son environnement par liaison hydrogène. Il n'a donc à proximité ni molécules d'eau, et ni autres groupements silanol.^{47,50,45} Or dans notre cas, nous utilisons toujours des solutions de particules de silice où les groupes silanol interagissent avec les molécules d'eau. Cette absence d'adsorption s'expliquerait alors par une plus faible probabilité de former de liaisons hydrogène entre la surface de la silice et les chaînes de PAAm qu'entre la surface de la silice hydratée et les molécules d'eau.⁴⁷

Doherty *et al.* et Zhang *et al.* suggèrent quant à eux que les interactions hydrophobes sont plus importantes que la formation de liaisons hydrogène pour expliquer l'adsorption de certains polymères et leurs conformations sur la surface de silice.^{48,49} Zhang *et al.* ont présenté un modèle de l'adsorption des chaînes polymères sur la surface de silice pour des polymères tels que le polydiméthylacrylamide (PDMA) ou le polydiéthylacrylamide (PDEA) comme illustrée en Figure I. 10. Dans ce modèle, les chaînes de polymères s'adsorbent sur la silice par formation de liaisons hydrogène entre l'atome d'oxygène du groupe carbonyle et le groupe hydroxyle de la surface de silice. Cependant la capacité d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sont aussi bien dépendantes de la force de la liaison hydrogène que de la force de l'interaction hydrophobe. En effet les groupes alkyles hydrophobes présents à la surface des atomes d'azotes de la chaîne polymère peuvent renforcer la formation de liaison hydrogène par effet de conjugaison p,π entre les atomes d'azote et les groupes hydroxyles.⁴⁹ Quand les chaînes de polymères sont adsorbées sur la surface de silice, les groupes alkyles hydrophobes vont tenter d'approcher la surface de la silice, ce qui va libérer des molécules d'eau et ces groupes hydrophobes pourront empêcher les molécules d'eau de venir remplacer les chaînes polymères adsorbées sur la surface de la silice.^{49,48,51} Dans le cas d'un gel de PAAm, l'absence de groupements alkyles sur l'atome d'azote et donc d'interaction hydrophobe, explique alors l'absence d'adsorption donc d'adhésion par une solution de particules de silice.^{48,49}

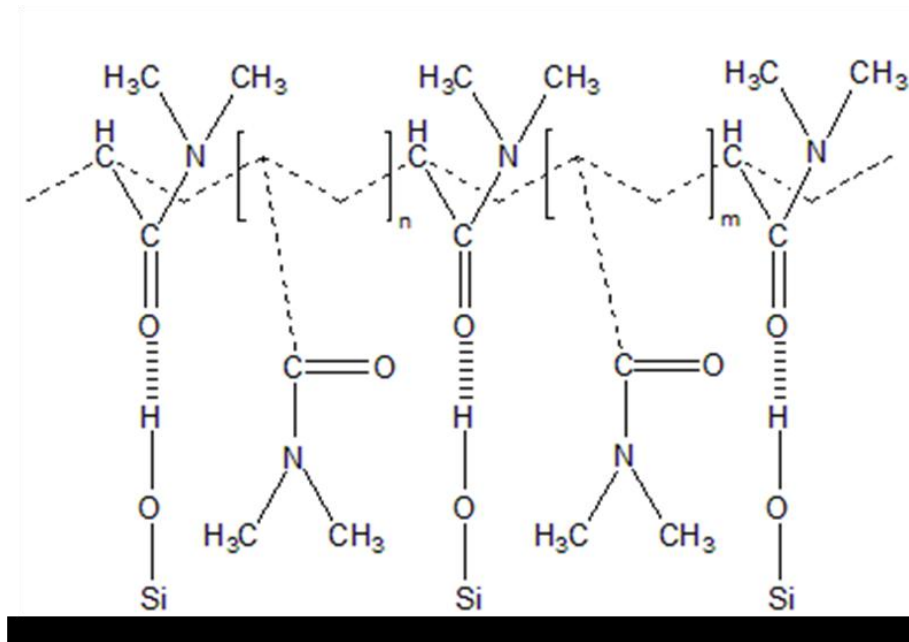


Figure I. 10. Modèle d'adsorption de polymères PDMA à la surface de silice⁴⁹

D'autres hydrogels peuvent s'adsorber sur les particules de silice, c'est le cas notamment du polyéthylène glycol (PEG) qui interagit avec la surface par liaisons hydrogène ($-\text{SiOH}\cdots\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) et interactions hydrophobes grâce aux groupes $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.^{52,53}

Au chapitre V et VI, nous étudierons en détail, l'adsorption du PDMA et l'absence d'adsorption du PAAm à la surface des nanoparticules de silice par une technique de spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée et grâce à des mesures d'énergie d'adhésion par des tests de pelage.

II.3.2. Interactions ioniques

Des hydrogels ioniques chargés positivement interagissent par interactions électrostatiques avec les particules de silice de charge opposées. Au contraire dans le cas de gels chargés négativement, aucune adhésion avec des nanoparticules de silice ne serait observée.

C'est le cas dans la méthode de Abe *et al.*, qui consiste à coller deux hydrogels interpénétrés (référence au paragraphe II.1).⁷ Cette méthode ne marche seulement que pour des gels interpénétrés possédant un premier réseau chargé positivement. Aucune adhésion en présence de nanoparticules de silice n'a été observée dans le cas de gels interpénétrés où le premier réseau était chargé négativement.⁷ Les auteurs attribuent alors l'adhésion à deux types d'interactions : (i) une force électrostatique attractive entre les surfaces des gels chargés

positivement et les surfaces des nanoparticules chargées négativement et (ii) une force cohésive due à la formation de liaisons hydrogène entre les particules de silice. Ces interactions sont représentées schématiquement en Figure I. 11. L'obtention d'une bonne adhésion entre les deux gels dépend alors fortement des conditions de pH d'où l'importance des deux étapes d'immersion dans leur procédure de collage décrit précédemment. L'adhésion maximum a été trouvée pour un pH=3 comme le montre la Figure I. 11.⁷ A ce pH, la formation d'un gel de silice par liaisons hydrogène ou ponts siloxanes est observée comme nous le verrons juste après.

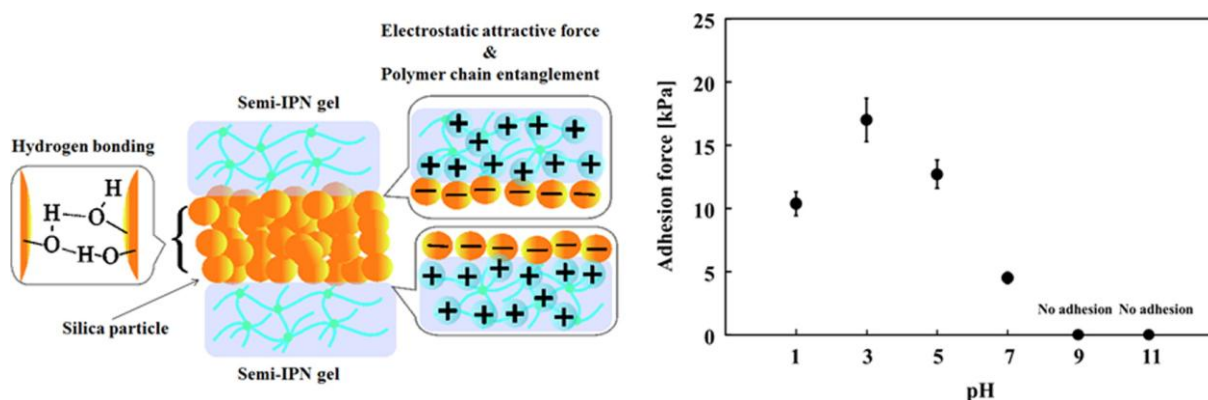


Figure I. 11. Représentation schématique du modèle d'adhésion entre deux gels double-réseaux cationiques avec des particules de silice.⁷ La force d'adhésion entre les deux gels double-réseaux est représentée en fonction du pH.

Suo *et al.* ont remarqué quant-à-eux que les particules de silice ne permettent pas de coller un élastomère acrylique avec un poly(acide acrylique) (PAA). Le PAA contient en effet un grand nombre de charges négatives sur son squelette lorsqu'est déposée une solution commerciale de nanoparticules de silice (Ludox TM50[®]) à sa surface, car les particules de Ludox possèdent un pH élevée (pH~9) entraînant la déprotonation des fonctions carboxyliques du PAA.³⁷

II.4. Interactions entre les particules de silice

Un autre paramètre à prendre en compte est la possibilité des particules de silice de s'agréger entre elles.⁷ Une possibilité pour obtenir une cohésion entre particules de silice est de changer le pH et de se rapprocher du point isoélectrique de la silice (pH=2-3).⁵⁴ La densité surfacique de charges (groupements : $-\text{SiOH}_2^+$, $-\text{SiOH}$, $-\text{SiO}^-$) est gouvernée par le pH. Pour un pH=9-10, les particules de silice sont stables et dispersées, dues aux interactions électrostatiques répulsives engendrées par les groupements silanolate. Comme le montre la Figure I. 12, la courbe 'no salt' a une asymptote verticale pour un pH de l'ordre de 8

traduisant la stabilité de la suspension. Pour $\text{pH} > 8$, les suspensions restent stables. Leur stabilité diminue par diminution du pH de la solution. A $\text{pH} = 3$, la solution est métastable. Cette métastabilité est attribuée à la présence d'une couche hydratée à la surface de la silice empêchant les collisions entre particules.⁵⁴ A ce pH , proche du point isoélectrique de la silice, le potentiel électrostatique de surface est quasi nul et les contacts entre particules nombreux. La surface des particules est neutre et elle est couverte par des groupes silanol. La force d'hydratation répulsive peut alors empêcher l'agrégation en solution. Néanmoins, cette répulsion n'est plus suffisante dès lors que les particules sont forcées de se rapprocher lors de l'évaporation de la goutte déposée sur un gel par exemple. Les particules de silices peuvent former un gel physique par liaisons hydrogène ou ponts siloxane (Si-O-Si).⁵⁵ A des pH plus faibles que 3, les particules de silice se chargent positivement (SiOH_2^+) et il existe une répulsion électrostatique entre les particules de silice.

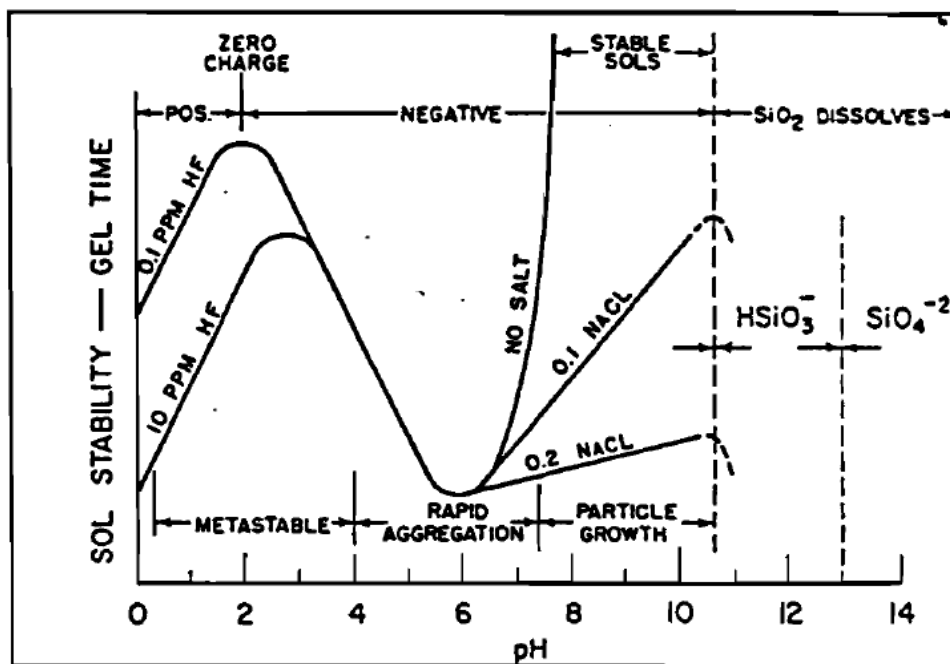


Figure I. 12. Influence de pH et de la concentration en NaCl sur la stabilité d'une suspension colloïdale ou le temps de gélification d'après Iler⁵⁴

Abe *et al.* ont montré que l'adhésion la plus forte entre deux gels interpénétrés cationiques par une solution de particules de silice se trouvait pour un pH aux alentours de 3 et qu'aucune adhésion n'était observée pour un $\text{pH} = 9$ (Figure I. 11).⁷ Ils ont observé par microscopie électronique par balayage (MEB) la surface pelée de leurs gels à ce pH et ont remarqué que la couche de silice entre les deux gels était une multicouche d'épaisseur $8 \mu\text{m}$ pour des particules individuelle de diamètre $4\text{-}6 \text{ nm}$. Ils n'ont pas observé des particules

individuelles mais bien des plaques de silice comme le montrent les images en microscopie à balayage (MEB) de la Figure I. 13.⁷

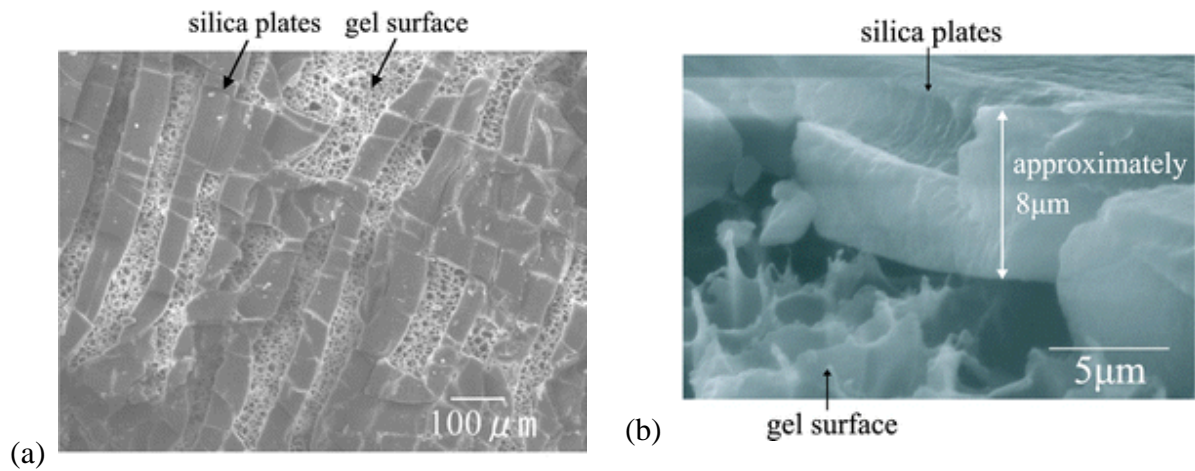


Figure I. 13. Images MEB après pelage de la surface d'un DN gel cationique collée par des particules de silice : (a) vue de dessus de la surface adhérente (b) vue de côté de la surface adhérente⁷

La condition nécessaire pour obtenir une adhésion entre les deux gels par des nanoparticules est une bonne interaction entre la surface du gel et les particules. Mais cette adhésion semble renforcer par une bonne cohésion des particules entre elles. Ces hypothèses seront vérifiées dans cette thèse au chapitre VI. Nous étudierons le dépôt de la silice à la surface des hydrogels

III. Adhésion, Fracture & Phénomène de dissipation

Lorsque deux surfaces d'hydrogels sont en contact, des liaisons physiques ou chimiques peuvent se créer. Lors de la séparation de ces deux surfaces, ces liaisons ainsi créées vont s'étirer jusqu'à ce que l'énergie fournie soit suffisante pour les rompre. Cette rupture des liaisons affecte l'adhésion du système. En effet l'étirement d'une liaison nécessite l'extension des monomères se trouvant autour de cette liaison. Lorsque la liaison se rompt, l'énergie élastique de nature entropique stockée dans les monomères se libère de façon irréversible. Ainsi l'adhésion entre les deux surfaces sera d'autant plus grande que l'énergie accumulée lors de la sollicitation à la rupture est importante.

III.1. Théorie de la fracture : Lake & Thomas

Dans les années 1960, Lake et Thomas ont développé une théorie qui permet de déterminer l'énergie de rupture des élastomères en l'absence de dissipation viscoélastique. Le

modèle de Lake et Thomas⁵⁶ postule que la rupture de liaisons covalentes dans un élastomère réticulé entraîne la libération de l'énergie stockée Γ_0 dans les N unités monomères d'une chaîne de façon irréversible. Si l'énergie nécessaire pour rompre une unité monomère est égale à U , alors l'énergie nécessaire pour rompre une chaîne de polymères contenant N unités monomères sera égale à NU , bien qu'une seule unité monomère soit rompue en réalité. Dans le cas d'un réseau parfait où toutes les chaînes contiennent le même nombre d'unités monomères N et ont la même longueur de déplacement à la rupture L , l'énergie de rupture de liaisons covalentes Γ_0 peut alors s'exprimer de la façon suivante :⁵⁷

$$\Gamma_0 = \Sigma NU = \frac{1}{2} L \vartheta NU \quad (\text{I. 3})$$

avec ν la concentration en chaînes élastiquement actives ou encore le nombre de chaînes par unité de volume. Le terme $\Sigma \approx L\nu$ représente alors la densité surfacique de chaînes coupant le plan de fracture. La longueur L sur laquelle l'énergie est dissipée irréversiblement peut être déterminée par des expériences de fracture et elle est souvent de l'ordre de la maille du réseau moléculaire.⁵⁷ L peut s'exprimer de la façon suivante : $L \approx aN^{1/2}$ où a est la taille d'une unité monomère. L'énergie de rupture peut s'écrire de la façon suivante :

$$\Gamma_0 = \frac{1}{2} a N^{3/2} \vartheta U = \frac{a\rho}{2M_0} N^{1/2} U \quad (\text{I. 4})$$

Avec M_0 la masse molaire d'un monomère, ρ la concentration volumique en polymère, a la taille d'un monomère et N le nombre de monomères entre points de réticulation.

Un autre point intéressant à souligner c'est que l'énergie de rupture est inversement proportionnelle à la rigidité. Le module d'Young E est relié à la masse molaire entre points de réticulation M_c qui est relié à N le nombre de monomères entre points de réticulation.

$$E = \frac{3\rho RT}{M_c} \propto \frac{1}{N} \quad (\text{I. 5})$$

$$\text{D'où} \quad \Gamma_0 \propto E^{-1/2} \quad (\text{I. 6})$$

Dans le cadre de notre étude du système gel/silice/gel, ce modèle peut être appliqué à la désorption des chaînes de polymères de la surface des nanoparticules. Ce n'est pas la rupture des liaisons qui est responsable du relâchement de la contrainte et de l'énergie

dissipée mais la désorption.⁶ De plus contrairement, à la rupture de liaisons, qui est un phénomène irréversible, dans la couche de polymère adsorbée à la surface des particules, les unités monomères alternent entre l'état adsorbé/désorbé.³³ Ces processus d'échanges permettent à la jonction collée de subir de grandes déformations et de dissiper de l'énergie.^{6,34}

III.2. Dissipation viscoélastique

Dans le cas des matériaux polymères présentant des propriétés viscoélastiques, une contribution dissipative supplémentaire doit être prise en compte.⁵⁸ En effet, le modèle de Lake & Thomas ne prend pas en compte l'énergie dissipée par la friction et l'étirement lors de la relaxation des chaînes de polymères ne coupant pas le plan de fracture.^{59,60,61,62}

Baumberger *et al.* ont étudié le comportement viscoélastique dans les gels physiques, plus précisément dans la gélatine lors de la propagation de fissure.^{63,64} Ils font l'hypothèse que dans les gels physiques contrairement aux gels chimiques, les chaînes qui croisent le plan de fracture s'extirpent du volume de polymère existant en glissant. La propagation de fissure se fait alors par un processus d'extraction des chaînes et non par leur scission si la densité en polymère dans l'hydrogel est faible. Cette extraction conduit à un mouvement des chaînes de polymères par rapport au solvant qui entraîne une dissipation visqueuse en pointe de fissure. Ce modèle n'est valable qu'à des vitesses de déformation faible. A grande vitesse de déformation, la scission domine car les chaînes n'ont plus le temps de s'extraire.⁶³

Un autre exemple de gels physiques où les mécanismes de dissipation sont dépendants de la vitesse de sollicitation sont les hydrogels nanocomposites.^{35,36} Tang *et al.* ont étudié les propriétés dissipatives sous traction uniaxial d'hydrogels de poly(N-isopropylacrylamide) dans lesquels ont été incorporés des plaquettes d'argile. Ils ont montré qu'à de petites déformations, la dissipation d'énergie est due à l'orientation des plaquettes d'argile et qu'aux grandes déformations, elle est due au détachement des chaînes de polymères des surfaces des plaquettes d'argiles comme le montre la Figure I. 14.^{59,65}

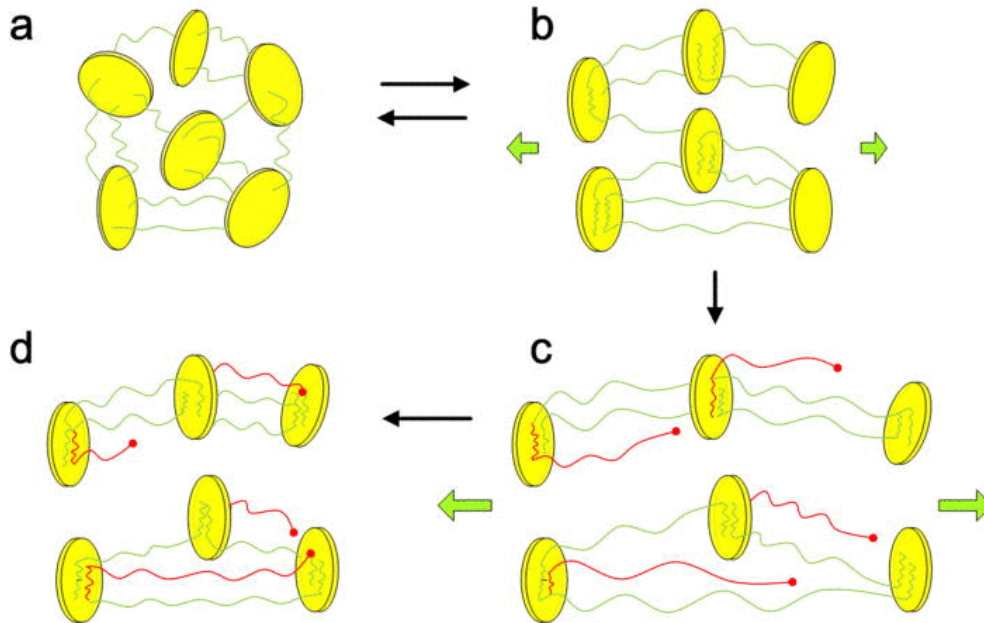


Figure I. 14. L'évolution de la structure des chaînes de polymères lors des processus de charge décharge. (a) Les plaquettes d'argiles sont distribuées aléatoirement dans les hydrogels et jouent le rôle de points de réticulation. (b) A petite déformation, les plaquettes d'argiles s'orientent selon une direction uniaxiale (représenté par les flèches vertes) et retrouvent leurs orientations initiales après décharge. (c) A grande déformation, des chaînes de polymères se détachent de la surfaces des plaquettes d'argiles (courbes rouges). (d) Lors de la décharge, une petite fraction de chaînes de polymères désorbées va se réabsorber à la surface des plaquettes d'argiles.⁵⁹

La dissipation d'énergie pour les gels viscoélastiques peut contribuer de façon importante à l'énergie d'adhésion. Il est important de garder à l'esprit que l'énergie d'adhésion augmente fortement avec la vitesse de déformation de l'échantillon.⁵⁸

IV. Vers le collage avec les organes

Dans cette thèse, les hydrogels ont été utilisés comme milieu modèle très simplifié des tissus biologiques susceptibles d'être collés avec des nanoparticules. Les hydrogels présentent de fortes similitudes avec les tissus biologiques tels que la peau, les muscles ou les organes mous, bien que ces derniers soient plus complexes du point de vue de leur structure et de leurs propriétés osmotiques. Dans cette dernière partie, nous avons fait un état de l'art des colles chirurgicales.

De nombreux adhésifs chirurgicaux, aussi dits colles chirurgicales ont été développés dans le but de se substituer ou de venir en complément aux points de suture et aux agrafes. Leurs applications sont nombreuses et variées que ce soit la fermeture de plaies cutanées ou l'obturation des fuites liquides (chirurgie cardiaque, chirurgie du foie,...) ou gazeuses (chirurgie thoracique). En chirurgie, les deux objectifs essentiels du collage sont : (1) « le maintien du contact de deux berges de tissus biologiques *in vivo* par adhérence mécanique du

film formé par la colle (2) l'aide à l'hémostase* locale en favorisant la coagulation et une cicatrisation rapide ». ⁶⁶ Aujourd'hui, il existe sur le marché un grand nombre de colles chirurgicales qui présentent de nombreuses perspectives intéressantes : application rapide, atraumatique et moins douloureuse pour le patient, favorisation de l'hémostase locale, bon résultat cosmétique. ⁶⁷ Néanmoins ces colles présentent certains inconvénients incluant une cytotoxicité (faiblement biocompatible), une dégradation lente, un mode d'application compliqué (couche fine et support sec), un temps de séchage parfois long, un processus de polymérisation *in situ* complexe à contrôler et une faible adhésion aux surfaces humides. ^{67,8}

Une solution alternative à ces colles polymères réside en un concept totalement inattendu d'adhésion à l'aide de nanoparticules. Cette méthode novatrice a été développée par Leibler *et al.* ⁶ Appliquée au pinceau, cette solution de nanoparticules a permis de fermer des blessures chez le rat en quelques minutes simplement en accolant les berges de la plaie. ³⁰

IV.1. Coller des organes par des polymères

Les colles polymères peuvent être classées en trois catégories: les colles biologiques, les colles synthétiques et les colles semi-synthétiques. ^{66,67,68}

IV.1.1. Les colles biologiques

Les colles biologiques sont composées de protéines retrouvées dans le corps humain et animal. Les plus répandues sont les colles à base de fibrine, qui ont été les premières colles chirurgicales mises sur le marché. Elles sont constituées essentiellement de fibrinogène* et de thrombine* provenant de donneurs humains. Le mode d'action de la colle simule le stade final de la coagulation. En général, l'application de cette colle se déroule à l'aiguille ou par pulvérisation. La seringue ou le pulvérisateur contient généralement deux compartiments : l'un contient une solution de fibrinogène tandis que l'autre contient une solution de thrombine humaine. La mise en contact et le mélange des deux solutions dans des proportions appropriées entraîne la polymérisation du fibrinogène en fibrine insoluble sous l'action de la thrombine en quelques minutes. ⁶⁷ La fibrine ainsi formée adhère aux tissus traités, puis se résorbe en quelques jours en favorisant la reformation du réseau de collagène et donc la

* Hémostase : ensemble des phénomènes physiologiques qui concourent à la prévention et à l'arrêt des saignements.

* Fibrinogène : protéine du plasma sanguin qui se transforme en fibrine lors de la coagulation

* Thrombine : enzyme possédant la capacité de transformer le fibrinogène en fibrine

cicatrisation.⁶⁶ A titre indicatif, 1 ml de colle de fibrine permet de traiter une surface de 25 à 100 cm² par application en pulvérisation et 10 cm² par application en goutte à goutte.⁶⁶ La colle doit être appliquée en couche mince pour éviter la formation d'une quantité excessive de tissu de granulation et obtenir une bonne résorption de la fibrine formée.⁶⁶ La polymérisation est lente environ 70% en 10 min et complète en 2 heures pour une colle de fibrine de type Tissucol[®] ou Quixil[®].^{66,68}

D'autres colles biologiques à base de gélatine (gel issu du collagène des os) et de thrombine bovine (Flo seal[®]) ou à base de polysaccharides (alginate, chitosane,..) ont été développées ces dernières années.⁶⁷ Toutes ces colles présentent de nombreux avantages : elles sont parfaitement biocompatibles et résorbables, elles favorisent la cicatrisation des plaies et ne possèdent aucune toxicité. De plus, elles ont une action hémostatique en déclenchant la coagulation.

Néanmoins étant donné qu'elles sont d'origine humaine ou animale, une possibilité de transmission d'un agent infectieux (*i.e.* hépatite A (VHA)) ne peut pas être écartée et elles peuvent présenter un risque allergique. Un autre désavantage est une résistance mécanique limitée les rendant inutilisables pour certaines opérations chirurgicales. Elles sont alors souvent utilisées en complément des sutures.^{8,67}

IV.1.2. Les colles semi-synthétiques

Pour améliorer la tenue mécanique des colles naturelles et augmenter la force d'adhésion aux tissus biologiques, certaines colles utilisent un composé naturel (gélatine, polysaccharides,...) et un composé synthétique (aldéhyde, résorcine,...) comme agent de polymérisation.⁸ C'est le cas par exemple de la colle commercialisée BioGlue[®], qui est la colle de référence dans la dissection aortique pour assurer la reconstruction tissulaire.^{66,8} Elle est constituée d'un mélange de gélatine et de glutaraldéhyde. Les composants sont contenus dans une seringue avec deux compartiments distincts pour éviter le contact direct entre le glutaraldéhyde toxique et les tissus.⁶⁶ La colle polymérise rapidement en 2 minutes et forment des liaisons amides stables avec les fonctions amines des tissus biologiques quelle que soit la nature du milieu (humide ou sec).⁶⁹ Néanmoins le produit est très peu dégradé et la colle est très rigide ce qui peut bloquer le processus de régénération tissulaire.^{67,66}

IV.1.3. Les colles synthétiques

Présentant une meilleure tenue mécanique et étant plus simple à utiliser, les colles chirurgicales synthétiques sont de plus en plus nombreuses sur le marché. Elles sont constituées uniquement d'éléments étrangers au corps humain. Elles permettent la formation d'un film solide imperméable aux fluides et donc la prévention du risque hémorragique. Les plus utilisées sont les colles cyanoacrylates (Dermabond[®], Omnex[®]) et les polyéthylènes glycols (CoSeal[®]).^{66,67} La polymérisation de ces colles est très rapide et varie de 60 à 120 secondes. En revanche leur mécanisme et leur temps de dégradation sont très variables selon leur classe chimique. Ce temps de dégradation peut varier de 30 jours à 24 mois.⁶⁹

Les colles cyanoacrylate

Les colles cyanoacrylates utilisées dans le milieu médical sont des esters d'acide cyanoacrylique de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})-\text{COOR}$ présentant une chaîne alkyle longue contrairement aux dérivés de colles industrielles. En effet, plus la longueur de ce groupe alkyle est courte, plus la polymérisation est rapide mais plus la toxicité est importante. En effet les chaînes alkyles courtes se dégradent rapidement en formant du cyanoacétate et du formaldéhyde dont l'accumulation dans les tissus entraîne une réponse inflammatoire.⁶⁶ Au contraire, une chaîne alkyle longue entraîne une dégradation lente par hydrolyse de ces produits de dégradations cytotoxiques (formaldéhyde notamment) qui sont alors plus facilement éliminés par l'organisme notamment dans les urines et les poumons.⁶⁶

Ces colles sont constituées d'un liquide de monomères, qui est déposé sur la peau, va former un film flexible rapprochant les berges de la plaie en quelques secondes. La polymérisation anionique survient par simple contact avec des bases faibles telles que l'eau et le sang.^{67,8} La réticulation des chaînes de polymères est réalisée en même temps que la formation de liaisons peptidiques grâce aux groupement « cyano » ($-\text{C}\equiv\text{N}$) avec les protéines de la peau. Pour obtenir une adhésion optimale au tissu, la surface doit être sèche et la colle appliquée en couche fine. En effet, ces adhésifs polymérisent trop rapidement en présence d'eau et de sang rendant l'adhésion avec les tissus faible.^{70,71,72,68} Ces colles sont caractérisées par leur facilité d'application par rapport à d'autres adhésifs chirurgicaux et par leur rapidité de prise, de quelques secondes à deux minutes pour une polymérisation complète.⁶⁶ Notamment les colles composées de 2-octyl-cyanoacrylate, plus connues sous les noms de Dermabond[®] ou Omnex[®] ont déjà fait leurs preuves et sont largement utilisées en chirurgie

esthétique pour resserrer les plaies et favoriser la cicatrisation de coupures, lacérations et petites plaies. Néanmoins l'utilisation de ces colles se limite surtout à la surface des tissus superficiels car elles peuvent induire une réponse inflammatoire, être toxique pour les tissus mous internes et sont non résorbables. Leur dégradation par l'organisme peut prendre jusqu'à 2 ans.^{69,66}

Les colles à base de polyéthylène glycol (PEG)

Les colles à bases de polyéthylène glycol (PEG) sont des agents hémostatiques et forment des membranes imperméables aux fluides une fois polymérisée.⁶⁷ En Europe, CoSeal[®] est l'un des PEG les plus utilisés en chirurgie vasculaire en prévention de saignement.^{8,66} Il est composé de deux types de PEG synthétiques : l'un présentant une fonction carbonyle et l'autre présentant une fonction thiol. Ces deux fonctions réagissent entre elles pour former des liaisons covalentes par polymérisation *in situ*.⁸ Un hydrogel adhérent aux tissus biologiques est obtenu après 30 secondes. L'application de la colle se fait en couche fine sur une surface sèche, le plus souvent sous clampage après avoir épongé les surfaces. Les colles de PEG se dégradent par phagocytoses au bout d'un mois.^{66,69} Un des inconvénients des colles à base de PEG est leur capacité à fortement gonfler dans un milieu humide. Ces colles se dilatent jusqu'à quadrupler de volume dans les heures suivant leur application : les tissus avoisinants peuvent être endommagés par la compression.⁶⁶ Pour limiter le gonflement du gel, une application sur surface sèche est préconisée.

Nouvelle colle polymère hydrophobe photoactivable

En 2014, Lang *et al.* ont développé une nouvelle colle chirurgicale hydrophobe photoactivable ('*hydrophobic light-activated adhesive*': HLAA) qui est biocompatible, biodégradable, et facilement manipulable en milieu humide. Cette colle est à base de poly(glycérol sebacate acrylate) (PGSA), qui combiné à un photoinitiateur va former un gel par polymérisation au bout de quelques secondes par exposition au rayonnement ultraviolet (UV).⁷³ Ainsi, après avoir étalé le liquide sur la plaie, le chirurgien a une maîtrise totale du déclenchement de la polymérisation. Le film ainsi obtenu est hydrophobe, élastique et il reste intact face à un débit sanguin intense. Un temps d'exposition de 5 secondes aux rayons UV est optimal pour obtenir une bonne adhésion sur les tissus biologiques comme le montre la Figure I. 17. Dans ces conditions, la colle HLAA présente de bonnes performances d'adhésion sur tissu biologique, trois fois plus importante que la colle de fibrine commerciale mais deux fois plus faible que la colle cyanoacrylate.

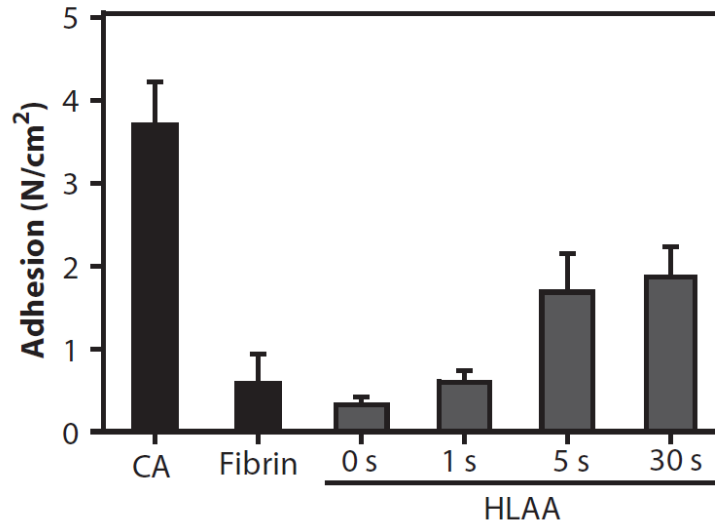


Figure I. 15. Mesure de la force d'adhésion d'une colle de cyanoacrylate (CA), de fibrine (Fibrin) et de la colle formulée (HLLA) à différents temps d'expositions aux UV (0, 1, 5 ou 30 s) sur un tissu épicaire (sac membraneux qui enveloppe le cœur)⁷³.

L'interaction entre la colle HLLA et les tissus biologiques a été évaluée *ex vivo* par des images de microscopie optique à l'aide d'un colorant et par des images de microscopie électronique à balayage (MEB) comme le montre la Figure I. 16. D'après les deux techniques, l'adhésif HLLA semble pénétrer dans les couches superficielles du tissu biologique et s'enchevêtrer avec les fibres de collagène comme le montre le cliché MEB, expliquant ainsi sa bonne adhésion sur les tissus biologiques.⁷³

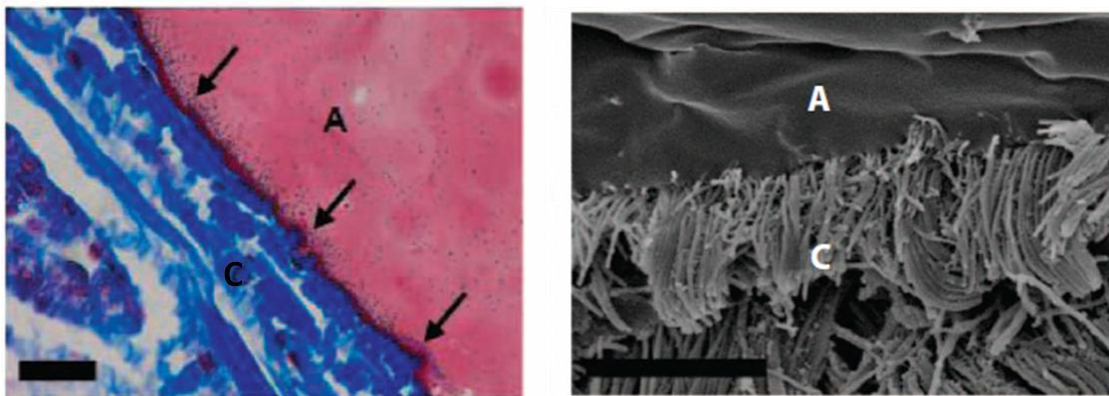


Figure I. 16. Interactions entre la colle HLLA et le substrat de collagène. **A gauche :** Un patch enduit de la colle HLLA (A) a été appliqué *ex vivo* sur un épicaire porcine composé de collagène. L'échantillon a été coloré par le trichrome de Masson. (C). La colle HLLA semble être enchevêtrée avec les fibres de collagène (flèches noires). Echelle 20µm. **A droite :** Cliché MEB d'une coupe de l'interface gelée colle HLLA-tissu biologique. Echelle 2 µm.⁷³

Cette colle représente une véritable opportunité pour la chirurgie mini-invasive. Notamment, Lang *et al.* ont enduit un patch de PGSA et l'ont collé sur un cœur de porc vivant et ce patch est resté en place malgré les contractions du cœur et un flux sanguin important.

Cet adhésif chirurgical a aussi permis de refermer immédiatement une plaie interne au niveau de l'artère carotide d'un porc sans aucune fuite comme le montre la Figure I. 17.⁷³

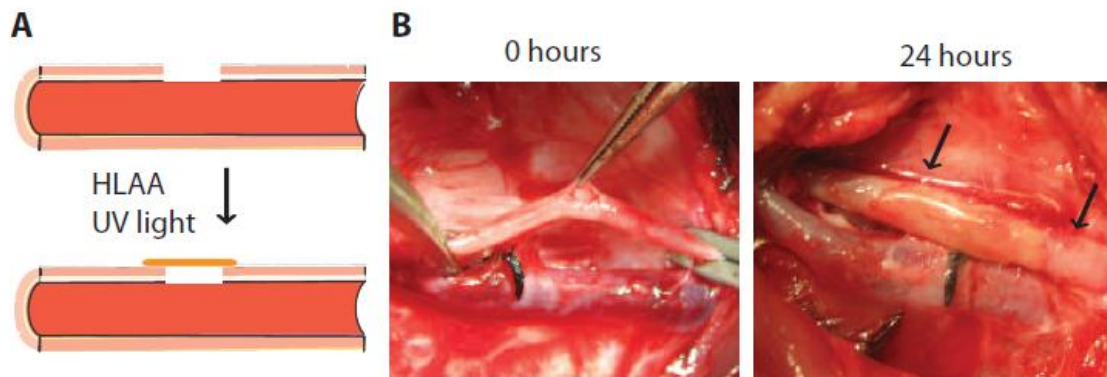


Figure I. 17. La colle HLAA peut être utilisée pour la reconstruction des vaisseaux sanguins. (A) Une incision de 2 mm dans une artère carotide *ex vivo* fut fermée avec le HLAA sans l'utilisation d'un patch. (B) Clichés de l'artère carotide juste après l'incision et 24h après avoir que l'incision ait été refermée par la colle HLAA.⁷³

Cette colle sera commercialisée par la start-up Gecko dès 2017 et pourra être utilisée pour la reconstruction vasculaire et des vaisseaux sanguins en Europe et aux Etats-Unis.⁷⁴

IV.2. Assembler des organes avec des nanoparticules

Au cours de ces dernières décennies, les adhésifs synthétiques ont été largement utilisés en support ou en remplacement des points de sutures ou des agrafes particulièrement dans le cas de chirurgies non invasives.⁸ Ils représentent souvent le dernier recours du chirurgien pour stopper un saignement chirurgical. Cependant en tant qu'agent hémostatique leur efficacité et leur utilité restent discutables.⁶⁶

Des avancées majeures en nanotechnologie ont été faites dans le domaine médical qui pourraient se substituer ou améliorer les adhésifs présents sur le marché que ce soit par l'introduction de nouvelles fonctionnalités (*i.e.* hémostatique ou antibactérien) ou l'amélioration des propriétés mécaniques ou encore et surtout le collage de tissus biologiques.^{67,8}

IV.2.1. Principe du collage par les nanoparticules et premiers résultats

Un premier essai parfaitement réussi a consisté en l'adhésion de deux morceaux de foie de veau par une solution de nanoparticules de silice commerciale de Ludox[®] TM-50.⁶ Après avoir étalé cette solution entre les deux morceaux de foie et après avoir pressé

manuellement pendant 30 secondes le joint ainsi formé, une énergie d'adhésion de $25 \pm 5 \text{ J/m}^2$ a été mesurée.

Cette technique innovante a ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine médical et a été testée dans des conditions *in vivo* sur des rats de laboratoire en partenariat avec des médecins de l'Hôpital Bichat.³⁰ Cette technique est simple, car elle ne nécessite pas de polymérisation *in situ* comme les colles polymères.⁸ La Figure I. 18 illustre le principe du collage de tissus biologiques par les nanoparticules: une solution de nanoparticules est étalée à la surface de la blessure à l'aide d'une micropipette puis les deux berges de la plaie sont accolées manuellement. Après quelques minutes, une adhésion entre les deux tissus est obtenue.³⁰

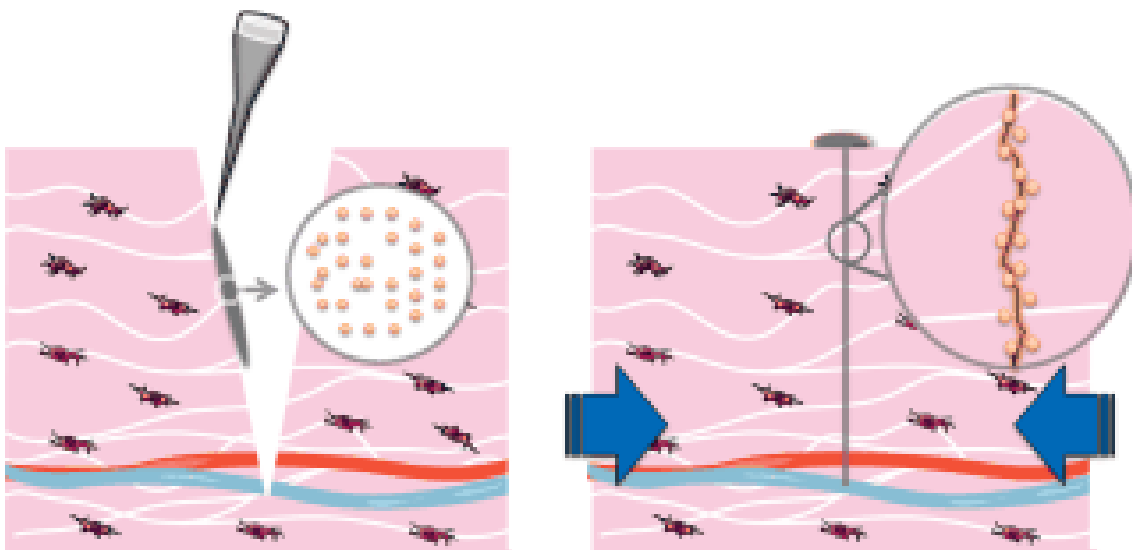


Figure I. 18. Le concept de collage par des nanoparticules de silice. A gauche : une solution de nanoparticules est étalée avec une micropipette ou un pinceau à la surface du tissu biologique à réparer. A droite : Les bords de la blessure sont maintenues en contact quelques minutes par pression manuelle (flèches bleues).³⁰

La Figure I. 19 compare l'utilisation d'une solution de nanoparticules de silice pour refermer une plaie chez un rat à la suture classique (fil de suture non résorbable Ethicon) et à une colle commerciale cyanoacrylate très utilisée (Dermabond®). L'expérience a consisté à pratiquer des incisions de 1,5 cm de longueur et de 3 mm de profondeur sur la peau du dos de rats.³⁰ Les solutions de nanoparticules ont été étalées avec une brosse ou une micropipette ($V=2$ à $15 \mu\text{L}$) et l'excès de solution a été retiré à l'aide d'une compresse. Les bords de la plaie ont été maintenus manuellement pendant moins d'une minute. Pour tous les rats, les plaies ne se sont pas réouvertes dans les trois cas de figure. La Figure I. 19 montre que la cicatrisation par nanoparticules est comparable à la suture classique et est bien supérieure à la cicatrisation par colle cyanoacrylate. En effet les adhésifs cyanoacrylates provoquent des réactions locales

(toxicité ou inflammation) et forment une couche rigide qui empêche un contact entre les deux berges comme le montrent les coupes histologiques.³⁰ De plus la cicatrice obtenue, 3 jours après l'application de nanoparticules est plus esthétique que les deux autres cicatrices.

Le collage de tissus biologiques a aussi été réalisé par des nanoparticules d'oxyde de fer, présentant l'avantage d'être métabolisé par l'organisme. En effet les macrophages (globules blancs) présents dans les tissus biologiques peuvent assimiler le fer dont ils assurent le stockage et le recyclage.⁷⁵ L'autre avantage de ces nanoparticules de fer est leur utilisation comme agents de contraste en imagerie par résistance magnétique.^{30,75}

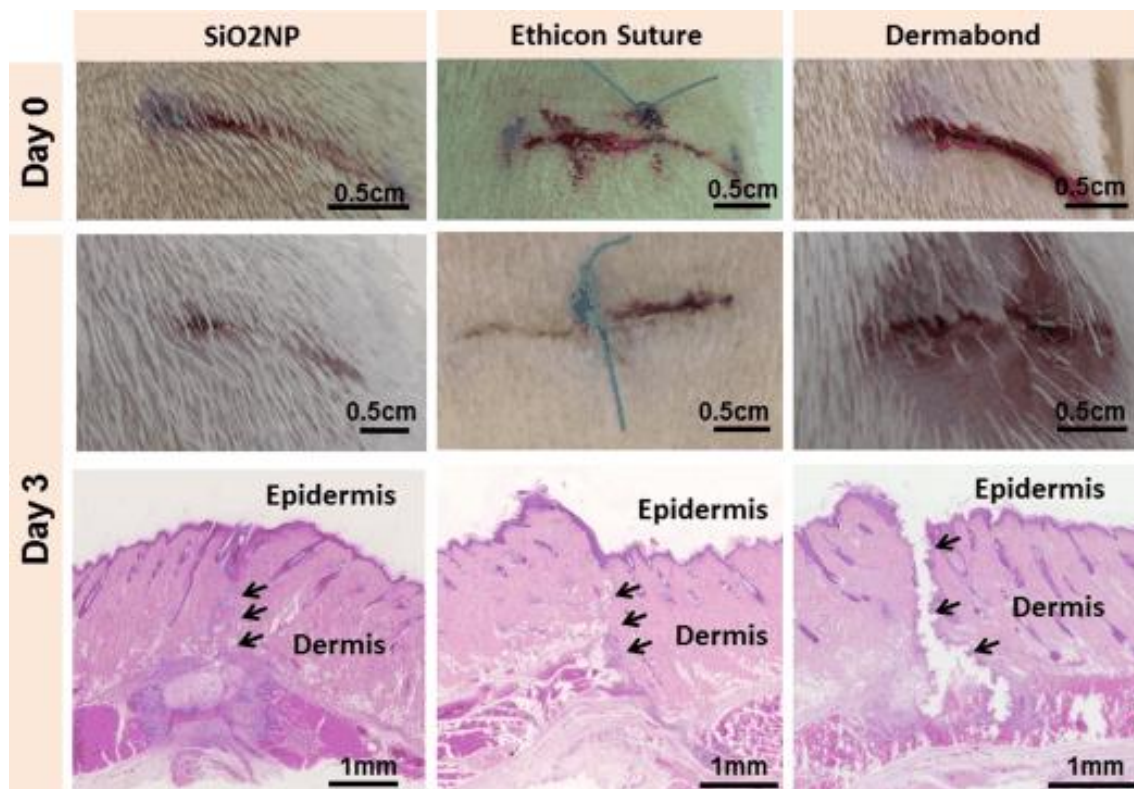


Figure I. 19. Comparaison *in vivo* de réparations de la peau du dos du rat par des nanoparticules de silices, par suture avec du fil non résorbable ou par colle cyanoacrylate (Dermabond®). Après 3 jours, les cicatrifications de la peau sont identiques par suture ou par utilisation d'une solution de nanoparticules. Pour la colle Dermabond®, les bords de la blessure ne sont pas joints correctement. Les coupes histologiques sont données pour comparaison.³⁰ Les coupes histologiques sont des tranches d'organes assez fines pour être observées au microscope.

Les solutions de particules peuvent être aussi utilisées comme agent hémostatique. Elles présentent un réel potentiel pour des organes mous tels que le foie ou les poumons qui sont des organes humides et difficiles à suturer en raison de leur grande fragilité. Une coupure de 1.5 cm de long et de 6 mm de profondeur a été pratiquée sur le foie de rats vivants. Par application d'une solution de nanoparticules et par un rapprochement manuel des deux berges de la plaie, l'arrêt du saignement est obtenu au bout d'une minute. Trois jours après

l'opération, les rats étaient en bonne santé. L'activité du foie était normale et la cicatrisation était bonne comme le montre la Figure I. 20.a.³⁰

D'autres expériences chirurgicales *in vivo* ont consisté à utiliser des nanoparticules pour attacher des membranes sur une section de foie pour stopper le saignement. Une ablation de 2/3 du lobe droit du foie a été pratiquée, puis une membrane d'alcool polyvinylique (PVA) recouverte de nanoparticules de silice a été appliquée sur la plaie pendant quelques secondes afin de stopper le saignement.³⁰ L'hémostase a été obtenue immédiatement et aucune inflammation n'a été observée trois jours après l'opération. Une expérience de contrôle a été réalisée avec une membrane de PVA sans nanoparticules de silice et a confirmé l'absence d'hémostase (Figure I. 20.b). Suivant le même protocole expérimental, une pastille de polysaccharide poreuse et biodégradable a été collée sur le cœur d'un rat vivant. Après 3 jours, cette pastille était toujours en place malgré les contractions du cœur et l'immersion en milieu humide (Figure I. 20.b). De tels systèmes pourraient permettre la délivrance d'un médicament *in situ*.³⁰

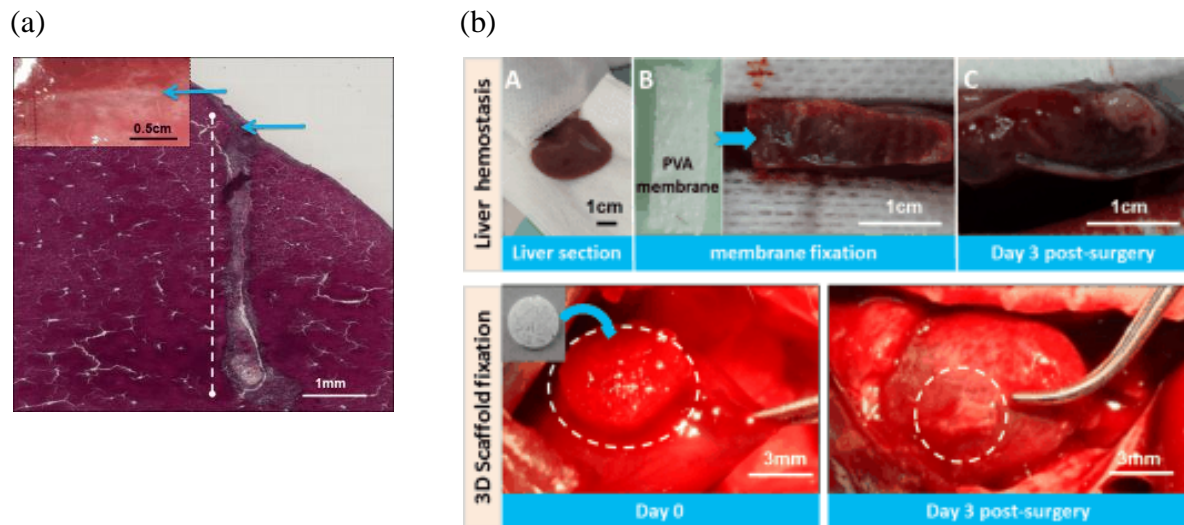


Figure I. 20. (a) Réparation d'une blessure au foie avec des nanoparticules de silice. Une incision de 6 mm de profondeur et de 1.5 cm de long a été pratiquée, puis a été appliquée une solution de nanoparticules Ludox TM50® sur la plaie saignante et les deux berges de la blessure ont été rapprochées. Au bout d'une minute, on obtient l'arrêt du saignement. L'image principale (coupe histologique) montre la formation de tissus de réparation à partir de la surface après trois jours.³⁰ (b) En haut : Hémostase après une résection du foie. Le lobe droit du foie d'un rat a été sectionné (A) et le foie a ensuite été couvert par une membrane de PVA saupoudrée de nanoparticules de silice. (B) Le saignement s'est arrêté après 30 secondes. Après trois jours, le foie a été explanté et la membrane était toujours présente sur le foie. (C) En bas : Une solution de particules de silice Ludox® TM50 a été appliquée à l'aide d'une brosse sur la surface d'un cœur de rat vivant. Une pastille de polysaccharide poreuse et biodégradable a été posée sur la surface du cœur vivant. Trois jours après l'opération, la pastille était toujours attachée à la surface du cœur.³⁰

En résumé, les nanoparticules peuvent jouer le rôle de colle chirurgicale et ainsi se substituer aux points de suture sans aucune préparation préalable. Les nanoparticules peuvent être aussi utilisées comme agent hémostatique afin de contrôler les saignements dans les chirurgies du foie et du cœur. Le principe illustré ici ne se limite pas seulement aux particules de silice et d'oxyde de fer, mais il peut s'étendre à des particules de différentes tailles, de différentes formes ou de différentes chimies de surface. En particulier, l'utilisation de nanoparticules présentant des effets biologiques intrinsèques comme la libération d'agent médicamenteux pourrait ouvrir de nouvelles perspectives.

IV.2.2. Encapsulation de principe actif

De nombreux travaux de recherche se sont intéressés à l'encapsulation de principes actifs à l'intérieur de particules.⁸ Notamment, une approche pour prolonger l'activité antimicrobienne a été d'encapsuler à l'intérieur de particules de silices des antibiotiques (gentamicine et rifamycine) ayant des fortes activités microbiennes. Ces particules ont ensuite été incorporées à l'intérieur d'un hydrogel de collagène sans modification de sa structure fibrillaire et sans impact sur son comportement rhéologique. Ces hydrogels nanocomposites ont permis le relargage d'antibiotiques sur une période de 7 jours. Au contraire, si l'antibiotique est directement incorporé dans la matrice de collagène, le relargage de l'antibiotique est complet après seulement 24 h. Un autre avantage des nanoparticules de silice est de ralentir la dégradation enzymatique du collagène augmentant ainsi la durée de vie de l'hydrogel nanocomposite utilisé comme un pansement.^{76,9}

Dans une autre étude, des nanoparticules de silice ont été utilisées pour relarguer l'oxyde nitrique (NO) en présence d'eau. L'oxyde nitrique est connu pour faciliter le processus de cicatrisation par déposition de collagène et favorisation de l'angiogenèse lors de blessures.^{9,77,78} L'angiogenèse est le processus de croissance de nouveaux vaisseaux sanguins à partir de vaisseaux préexistants. Pour étudier l'efficacité de ces NO-nanoparticules, une entaille de 5 mm de circonférence a été effectuée par un trépan sur le dos d'une souris après avoir collé un patch en silicone stérile (Figure I. 21). Ensuite, on applique chaque jour sur la blessure une solution de nanoparticules puis on la recouvre par un pansement occlusif pour éviter les risques d'infection. Les blessures traitées avec les NO-nanoparticules montrent une complète cicatrisation 12 jours après l'opération. Dès le 7^{ème} jour, le pourcentage de la blessure comparé à la taille initiale de la blessure est significatif par rapport aux références : sans traitement et nanoparticules vides comme le met en évidence la Figure I. 21.

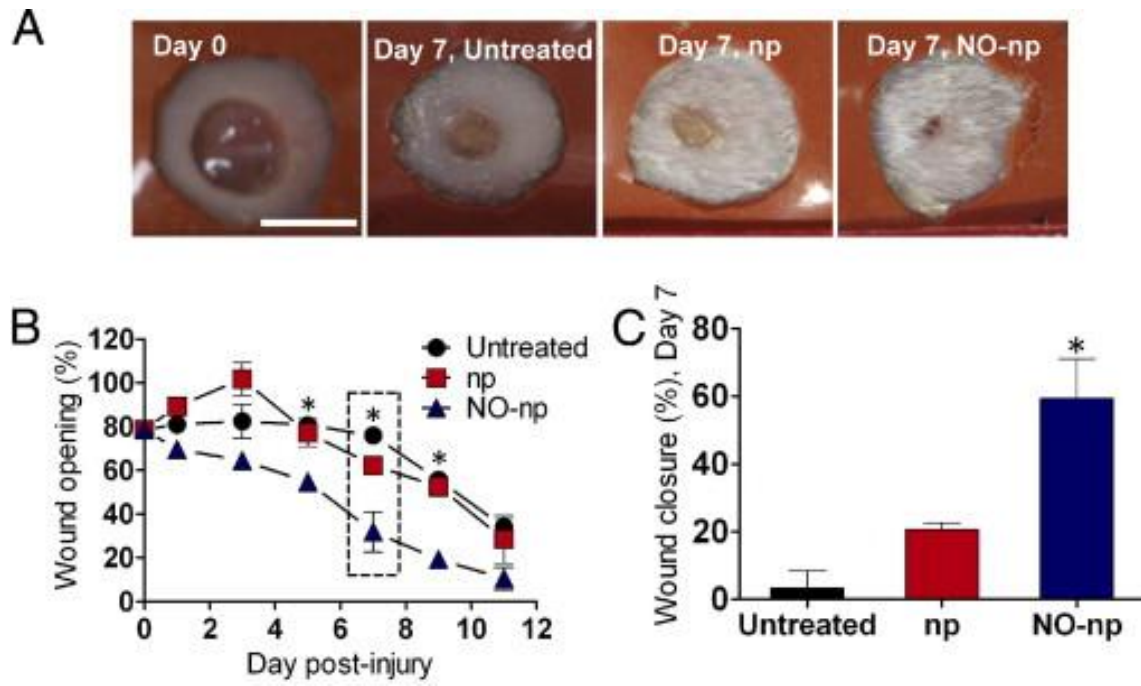


Figure I. 21. Les NO-nanoparticules augmentent la cicatrisation (A) Entailles effectués sur le dos de souris 7 jours après l'opération (Echelle=5 mm). Les souris ont subi aucun traitement ou un traitement uniquement par des nanoparticules sans NO ou un traitement avec des nanoparticules relarguant du NO. (B) Analyse de l'ouverture de la blessure en fonction des jours après l'opération (C) Pourcentage de fermeture de la blessure de 5 mm 7 jours après l'opération.⁷⁸

Conclusion

Comme évoqué dans ce chapitre, l'adhésion par les nanoparticules de silice est un mécanisme complexe. Plusieurs paramètres sont à prendre à compte lorsque l'on cherche à comprendre à l'échelle moléculaire l'adhésion de deux hydrogels par des nanoparticules et à identifier les mécanismes moléculaires responsables de cette adhésion. Le dépôt d'une solution de silice à la surface d'hydrogel sera observé microscopiquement afin de déterminer comment se répartissent les particules de silice en fonction de la concentration. Une technique de spectroscopie à infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR-IR) sera mise au point pour quantifier le nombre de particules déposées. Une fois la caractérisation de surface du gel/silice effectué, l'énergie d'adhésion du système hydrogel/silice/hydrogel sera mesurée à la fois pour des silices de différentes tailles et présentant des surfaces de nature différentes et des hydrogels de différentes natures et dans un état de gonflement différent.

Références

- (1) Peak, C. W.; Wilker, J. J.; Schmidt, G. A Review on Tough and Sticky Hydrogels. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291* (9), 2031–2047.
- (2) Yuk, H.; Zhang, T.; Lin, S.; Parada, G. A.; Zhao, X. Tough Bonding of Hydrogels to Diverse Non-Porous Surfaces. *Nat. Mater.* **2015**.
- (3) Saito, J.; Furukawa, H.; Kurokawa, T.; Kuwabara, R.; Kuroda, S.; Hu, J.; Tanaka, Y.; Gong, J. P.; Kitamura, N.; Yasuda, K. Robust Bonding and One-Step Facile Synthesis of Tough Hydrogels with Desirable Shape by Virtue of the Double Network Structure. *Polym Chem* **2011**, *2* (3), 575–580.
- (4) Tamagawa, H.; Takahashi, Y. Adhesion Force Behavior between Two Gels Attached with an Electrolytic Polymer Liquid. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *107* (1), 164–170.
- (5) Techawanitchai, P.; Ebara, M.; Idota, N.; Asoh, T.-A.; Kikuchi, A.; Aoyagi, T. Photo-Switchable Control of pH-Responsive Actuators via pH Jump Reaction. *Soft Matter* **2012**, *8* (10), 2844.
- (6) Rose, S.; Prevoteau, A.; Elzière, P.; Hourdet, D.; Marcellan, A.; Leibler, L. Nanoparticle Solutions as Adhesives for Gels and Biological Tissues. *Nature* **2013**, *505* (7483), 382–385.
- (7) Abe, H.; Hara, Y.; Maeda, S.; Hashimoto, S. Adhesion of Gels by Silica Particle. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (9), 2518–2522.
- (8) Annabi, N.; Tamayol, A.; Shin, S. R.; Ghaemmaghami, A. M.; Peppas, N. A.; Khademhosseini, A. Surgical Materials: Current Challenges and Nano-Enabled Solutions. *Nano Today* **2014**, *9* (5), 574–589.
- (9) Parani, M.; Lokhande, G.; Singh, A.; Gaharwar, A. K. Engineered Nanomaterials for Infection Control and Healing Acute and Chronic Wounds. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (16), 10049–10069.
- (10) Smart, J. The Basics and Underlying Mechanisms of Mucoadhesion. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57* (11), 1556–1568.
- (11) Huang, Y.; Leobandung, W.; Foss, A.; Peppas, N. A. Molecular Aspects of Muco- and Bioadhesion: Tethered Structures and Site-Specific Surfaces. *J. Controlled Release* **2000**, *65* (1), 63–71.
- (12) Joanny, J. F.; Johner, A.; Vilgis, T. A. Gels at Interfaces. *Eur. Phys. J. E* **2001**, *6*, 201–209.
- (13) Ponce, S. Adhesion of Thin Structures: Frictional Peeling and Adhesive Shells, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- (14) Ponce, S.; Bico, J.; Roman, B. Effect of Friction on the Peeling Test at Zero-Degrees. *Soft Matter* **2015**.
- (15) Petitet, G.; Barquins, M. *Matériaux Caoutchouteux*, 1st ed.; Presses polytechniques et universitaires romandes; 2008.
- (16) Abe, H.; Hara, Y.; Maeda, S.; Hashimoto, S. Surface Modification Method for Adhesion of Gels. *Chem. Lett.* **2014**, *43* (2), 243–245.
- (17) Roy, C. K.; Guo, H. L.; Sun, T. L.; Ihsan, A. B.; Kurokawa, T.; Takahata, M.; Nonoyama, T.; Nakajima, T.; Gong, J. P. Self-Adjustable Adhesion of Polyampholyte Hydrogels. *Adv. Mater.* **2015**, n/a-n/a.
- (18) Sahlin, J.; Peppas, N. Enhanced Hydrogel Adhesion by Polymer Interdiffusion: Use of Linear Poly (Ethylene Glycol) as an Adhesion Promoter. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **8** (6), 421–436.
- (19) Huang, Y.; Szleifer, I.; Peppas, N. A. Gel–gel Adhesion by Tethered Polymers. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (8), 3809.

- (20) Peppas, N. A.; Sahlin, J. J. Hydrogels as Mucoadhesive and Bioadhesive Materials: A Review. *Biomaterials* **1996**, *17*, 1553–1561.
- (21) Macron, J. Hydrogels En Milieu Immérgés: De L'adhésion Macroscopique Aux Mécanismes Moléculaires, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- (22) Jabbari, E.; Wisniewski, N.; Peppas, N. A. Evidence of Mucoadhesion by Chain Interpenetration at a Poly (Acrylic Acid)/mucin Interface Using ATR-FTIR Spectroscopy. *J. Controlled Release* **1993**, *26* (2), 99–108.
- (23) Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (14), 1155–1158.
- (24) Gong, J. P. Why Are Double Network Hydrogels so Tough? *Soft Matter* **2010**, *6* (12), 2583.
- (25) Strehin, I.; Nahas, Z.; Arora, K.; Nguyen, T.; Elisseeff, J. A Versatile pH Sensitive Chondroitin sulfate-PEG Tissue Adhesive and Hydrogel. *Biomaterials* **2010**, *31* (10), 2788–2797.
- (26) Oelker, A. M.; Berlin, J. A.; Wathier, M.; Grinstaff, M. W. Synthesis and Characterization of Dendron Cross-Linked PEG Hydrogels as Corneal Adhesives. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (5), 1658–1665.
- (27) Wathier, M.; Grinstaff, M. W. Hydrogel Sealants for Wound Repair in Ophthalmic Surgery. *Biomater. Regen. Med. Ophthalmol.* **2009**, 411–432.
- (28) Mintzer, M. A.; Grinstaff, M. W. Biomedical Applications of Dendrimers: A Tutorial. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (1), 173–190.
- (29) Brubaker, C. E.; Messersmith, P. B. Enzymatically Degradable Mussel-Inspired Adhesive Hydrogel. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (12), 4326–4334.
- (30) Meddahi-Pellé, A.; Legrand, A.; Marcellan, A.; Louedec, L.; Letourneur, D.; Leibler, L. Organ Repair, Hemostasis, and In Vivo Bonding of Medical Devices by Aqueous Solutions of Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (25), 6369–6373.
- (31) Netz, R. R.; Andelman, D. Neutral and Charged Polymers at Interfaces. *Phys. Rep.* **2003**, *380* (1–2), 1–95.
- (32) Rose, S. Interactions Polymère/silice: De La Structure Locale Au Renforcement Mécanique D'hydrogels Hybrides, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- (33) Santore, M. Dynamics in Adsorbed Homopolymer Layers: Understanding Complexity from Simple Starting Points. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *10* (3–4), 176–183.
- (34) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **2011**, *334* (6058), 965–968.
- (35) Carlsson, L.; Rose, S.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Nano-Hybrid Self-Crosslinked PDMA/silica Hydrogels. *Soft Matter* **2010**, *6* (15), 3619.
- (36) Rose, S.; Dizeux, A.; Narita, T.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Time Dependence of Dissipative and Recovery Processes in Nanohybrid Hydrogels. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 4095–4104.
- (37) Tang, J.; Li, J.; Vlassak, J.; Suo, Z. Adhesion between Highly Stretchable Materials. *Soft Matter* **2015**.
- (38) Haraguchi, K.; Uyama, K.; Tanimoto, H. Self-Healing in Nanocomposite Hydrogels. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (16), 1253–1258.
- (39) Thakur, V. K.; Kessler, M. R. Self-Healing Polymer Nanocomposite Materials: A Review. *Polymer* **2015**, *69*, 369–383.
- (40) Haraguchi, K. Nanocomposite Hydrogels. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, *11* (3–4), 47–54.
- (41) Wu, C.-J.; Wilker, J. J.; Schmidt, G. Robust and Adhesive Hydrogels from Cross-Linked Poly(ethylene Glycol) and Silicate for Biomedical Use: Robust and Adhesive

- Hydrogels from Cross-Linked Poly(ethylene Glycol) *Macromol. Biosci.* **2013**, *13* (1), 59–66.
- (42) Gaharwar, A. K.; Rivera, C. P.; Wu, C.-J.; Schmidt, G. Transparent, Elastomeric and Tough Hydrogels from Poly(ethylene Glycol) and Silicate Nanoparticles. *Acta Biomater.* **2011**, *7* (12), 4139–4148.
- (43) Baït, N.; Grassl, B.; Derail, C.; Benaboura, A. Hydrogel Nanocomposites as Pressure-Sensitive Adhesives for Skin-Contact Applications. *Soft Matter* **2011**, *7* (5), 2025.
- (44) Kinloch, A. J. The Science of Adhesion. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15* (9), 2141–2166.
- (45) Pefferkorn, E.; Haouam, A.; Varoqui, R. Thermodynamic and Kinetic Factors in Adsorption of Polymers on a Plane Lattice. *Macromolecules* **1988**, *21* (7), 2111–2116.
- (46) Haouam, A.; Pefferkorn, E. Adsorption and Desorption of Macromolecules at a Solid-Liquid Interface. *Colloids Surf.* **1988**, *34*, 371–379.
- (47) Griot, O.; Kitchener, J. A. Role of Surface Silanol Groups in the Flocculation of Silica Suspensions by Polyacrylamide. Part 2. Surface Changes of Silica Suspensions on Ageing. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 1032.
- (48) Doherty, E. A. S. ; Berglund, K. D.; Buchholz, B. A.; Kourkine, I. V.; Przybycien, T. M.; Tilton, R. D.; Barron, A. E. Critical Factors for High-Performance Physically Adsorbed (Dynamic) Polymeric Wall Coatings for Capillary Electrophoresis of DNA. *Electrophoresis* **2002**, *23*, 2766–2776.
- (49) Zhang, P.; Ren, J. Study of Polydimethylacrylamide- and Polydiethylacrylamide-Adsorbed Coatings on Fused Silica Capillaries and Their Application in Genetic Analysis. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *507* (2), 179–184.
- (50) Pefferkorn, E.; Nabzar, L.; Carroy, A. Adsorption of Polyacrylamide to Na Kaolinite: Correlation between Clay Structure and Surface Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *106* (1), 94–103.
- (51) Inomata, H.; Goto, S.; Saito, S. Phase Transition of N-Substituted Acrylamide Gels. *Macromolecules* **1990**, *23* (22), 4887–4888.
- (52) Glomann, T.; Schneider, G. J.; Allgaier, J.; Radulescu, A.; Lohstroh, W.; Farago, B.; Richter, D. Microscopic Dynamics of Polyethylene Glycol Chains Interacting with Silica Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110* (17).
- (53) Rubio, J.; Kitchener, J. A. The Mechanism of Adsorption of Poly (Ethylene Oxide) Flocculant on Silica. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *57* (1), 132–142.
- (54) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerisation, and Surface Properties and Biochemistry*; Wiley: New York, 1979.
- (55) Boulogne, F. Atténuation Des Aspects Morphologiques Induite Par La Physico-Chimie de Fluides Complexes, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- (56) Lake, G. J.; Thomas, A. G. The Strength of Highly Elastic Materials. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1967**, *300* (1460), 108–119.
- (57) Creton, C.; Ciccotti, M. Fracture and Adhesion of Soft Materials: A Review. *Rep. Prog. Phys.* **2016**, *79* (4), 46601.
- (58) Leger, L.; Creton, C. Adhesion Mechanisms at Soft Polymer Interfaces. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2008**, *366* (1869), 1425–1442.
- (59) Tang, J.; Xu, G.; Sun, Y.; Pei, Y.; Fang, D. Dissipative Properties and Chain Evolution of Highly Strained Nanocomposite Hydrogel. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116* (24), 244901.
- (60) Klein, A.; Whitten, P. G.; Resch, K.; Pinter, G. Nanocomposite Hydrogels: Fracture Toughness and Energy Dissipation Mechanisms. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2015**, n/a-n/a.
- (61) Gent, A. N. Adhesion and Strength of Viscoelastic Solids. Is There a Relationship between Adhesion and Bulk Properties? *Langmuir* *12*, 4492–4496.

- (62) Derail, C.; Allal, A.; Marin, G.; Tordjeman, P. Relationship between Viscoelastic and Peeling Properties of Model Adhesives. Part 1. Cohesive Fracture. *J. Adhes.* **1997**, *61* (1–4), 123–157.
- (63) Baumberger, T.; Caroli, C.; Martina, D. Fracture of a Biopolymer Gel as a Viscoplastic Disentanglement Process. *Eur. Phys. J. E* **2006**, *21* (1), 81–89.
- (64) Baumberger, T.; Caroli, C.; Martina, D. Solvent Control of Crack Dynamics in a Reversible Hydrogel. *Nat. Mater.* **2006**, *5* (7), 552–555.
- (65) Yang, J.; Zhu, L.; Yan, X.; Wei, D.; Qin, G.; Liu, B.; Liu, S.; Chen, Q. Hybrid Nanocomposite Hydrogels with High Strength and Excellent Self-Recovery Performance. *RSC Adv* **2016**, *6* (64), 59131–59140.
- (66) Perrin, B.; Brichon, P.-Y.; Bracini, M.; Derail, C.; Leterrier, Y.; Papon, É.; Barrandon, Y.; Sessa, C.; Chavanon, O. Une Revue Des Colles Utilisées En Chirurgies Cardiaque, Thoracique et Vasculaire. *Chir. Thorac. Cardio-Vasc.-2012* **2012**, *16* (1), 33–42.
- (67) Duarte, A. P.; Coelho, J. F.; Bordado, J. C.; Cidade, M. T.; Gil, M. H. Surgical Adhesives: Systematic Review of the Main Types and Development Forecast. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (8), 1031–1050.
- (68) Badie, L. Adhésion Sur Les Tissus Biologiques, Pau, 2016.
- (69) Abaut, A.-Y.; Basle, B. Les Agents Hémostatiques Chirurgicaux. *Pharm. Hosp.* **2008**, *43*, 2–8.
- (70) Pocius, A. V. *Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction*, 3rd ed.; Hanser Publishers ; Hanser Publications: Munich : Cincinnati, 2012.
- (71) Singer, A. J.; Thode, H. C. A Review of the Literature on Octylcyanoacrylate Tissue Adhesive. *Am. J. Surg.* **2004**, *187* (2), 238–248.
- (72) Vera, L.; Benzerroug, M.; Gueudry, J.; Varin, R.; Haghghat, S.; Gérard, G.; Muraine, M. Mise Au Point Sur L'utilisation Des Colles Tissulaires En Ophtalmologie. *J. Fr. Ophtamologie* **2009**, *32*, 290–305.
- (73) Lang, N.; Pereira, M. J.; Lee, Y.; Friehs, I.; Vasilyev, N. V.; Feins, E. N.; Ablasser, K.; O'Ceirbhail, E. D.; Xu, C.; Fabozzo, A.; Padera, R.; Wasserman, S.; Freudenthal, F.; Ferreira, L. S.; Langer, R.; Karp, J. M.; del Nido, P. J. A Blood-Resistant Surgical Glue for Minimally Invasive Repair of Vessels and Heart Defects. *Sci. Transl. Med.* **2014**, *6* (218), 218ra6-218ra6.
- (74) Dechaux, D. Gecko, La Start-up Qui a Inventé Une Super Glue Révolutionnaire. *Challenge* **2016**.
- (75) Lévy, M.; Lagarde, F.; Maraloiu, V.-A.; Blanchin, M.-G.; Gendron, F.; Wilhelm, C.; Gazeau, F. Degradability of Superparamagnetic Nanoparticles in a Model of Intracellular Environment: Follow-up of Magnetic, Structural and Chemical Properties. *Nanotechnology* **2010**, *21* (39), 395103.
- (76) Alvarez, G. S.; Hélarly, C.; Mebert, A. M.; Wang, X.; Coradin, T.; Desimone, M. F. Antibiotic-Loaded Silica Nanoparticle–collagen Composite Hydrogels with Prolonged Antimicrobial Activity for Wound Infection Prevention. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2* (29), 4660.
- (77) Shin, J. H.; Metzger, S. K.; Schoenfish, M. H. Synthesis of Nitric Oxide-Releasing Silica Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (15), 4612–4619.
- (78) Han, G.; Nguyen, L. N.; Macherla, C.; Chi, Y.; Friedman, J. M.; Nosanchuk, J. D.; Martinez, L. R. Nitric Oxide–Releasing Nanoparticles Accelerate Wound Healing by Promoting Fibroblast Migration and Collagen Deposition. *Am. J. Pathol.* **2012**, *180* (4), 1465–1473.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des hydrogels et particules

Introduction	55
I. Hydrogels étudiés	56
I.1. Matériels & Méthodes	56
I.1.1. Réactifs Chimiques	56
I.1.2. Synthèse des hydrogels.....	57
I.2. Caractérisation mécanique.....	59
I.2.1. Principe du test de traction	59
I.2.2. Propriétés mécaniques des hydrogels	60
I.2.2.1. Reproductibilité des synthèses	60
I.2.2.2. Effet de la vitesse de traverse.....	61
I.2.2.3. Effet du taux de réticulation.....	62
I.3. Propriétés de gonflement	63
II. Particules de silice.....	68
II.1. Matériels & Méthodes	68
II.1.1. Silice de précipitation commerciale : Ludox [®] TM50.....	68
II.1.2. Particules de silice de type Stöber	69
II.1.2.1. Réactifs chimiques	69
II.1.2.2. Procédé Stöber.....	70
II.1.3. Synthèse de particules fluorescentes	70
II.1.3.1. Etat de l'art	70
II.1.3.2. Synthèse des particules fluorescentes	72
II.1.4. Mode de traitement des suspensions colloïdales	73
II.1.4.1. Centrifugation : obtention d'une poudre.....	73
II.1.4.2. Dialyse : obtention d'une dispersion colloïdale stable	73
II.2. Caractérisation des particules de silice.....	74
II.2.1. Détermination du rayon des particules et de l'état de la solution.....	74
II.2.1.1. Etude par microscopie électronique à transmission	74
II.2.1.2. Etude par diffusion dynamique de la lumière.....	75
II.2.1.3. Etude par microscopie optique	77
II.2.2. Détermination de la surface spécifique par analyse BET	78
II.2.3. Etude du pH des différentes solutions.....	79
Conclusion	81
Références	82
Annexe A. Diffusion dynamique de la lumière	85
Annexe B. Détermination de la surface spécifique d'une particule sphérique non poreuse	89

Introduction

Ce premier chapitre expérimental a pour but d'introduire les systèmes étudiés, qu'il s'agisse des hydrogels ou des particules utilisés dans les différents collages.

Dans un premier temps, nous décrivons la synthèse des hydrogels de Poly(N,N-diméthyl-acrylamide) (PDMA) et de Polyacrylamide (PAAm) qui constituent les hydrogels modèles de cette thèse. Nous étudions leurs caractéristiques mécaniques et leurs cinétiques de gonflement.

Dans un second temps, nous présentons deux types de particules : les particules commerciales de type Ludox[®] et les particules Stöber. La synthèse des particules de silice selon le procédé Stöber est décrite et nous verrons comment varier certains paramètres pour obtenir différentes tailles de particules. Ensuite nous discutons l'importance de l'état de dispersion des différentes suspensions colloïdales et nous mettons en évidence l'importance de dialyser le milieu réactionnel pour obtenir à la fois des solutions purifiées et stables. Le contrôle de l'état de dispersion des particules pour l'étude des mécanismes de l'adhésion, qui sont entrepris dans la suite, est primordial.

I. Hydrogels étudiés

I.1. Matériels & Méthodes

I.1.1. Réactifs Chimiques

Les réactifs chimiques utilisés pour synthétiser les hydrogels de Poly(N,N-diméthyl-acrylamide) (PDMA) et de Polyacrylamide (PAAm) sont répertoriés dans le Tableau II. 1.

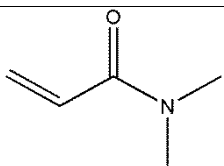
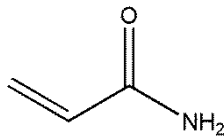
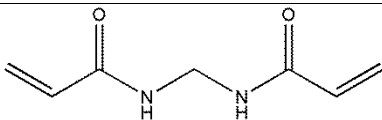
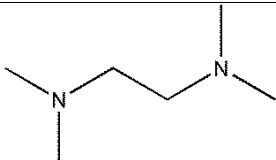
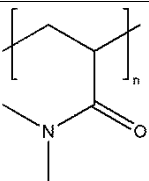
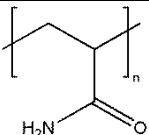
Notation	Nom Chimique	Formule semi-développée	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté	Origine
DMA	N,N-diméthyl-acrylamide		99	99%	Aldrich
AAm	Acrylamide		71	99%	Aldrich
MBA	N,N'-méthylène-bis-acrylamide		154	99%	Aldrich
KPS	Persulfate de potassium	K ₂ S ₂ O ₈	270		Acros
TEMED	N,N,N',N'-tétraméthyl-éthylènediamine		116	99%	Aldrich
PDMA	Poly(N,N-diméthyl-acrylamide)		Mn 100 00 D=2-3		Synthétisé au labo
PAAm	Polyacrylamide		Mn 100 00 D=2-3		Synthétisé au labo

Tableau II. 1. Réactifs chimiques

Tous les réactifs chimiques sont utilisés sans autre purification. Pour toutes les synthèses d'hydrogels, l'eau est purifiée avec un système Millipore. Les protocole de synthèse

des hydrogels de PDMA et PAAm sont issus de travaux précédents réalisés par Séverine Rose.¹

I.1.2. Synthèse des hydrogels

La synthèse des différents hydrogels se fait dans un réacteur sous atmosphère inerte pour éviter la réaction des radicaux avec l'oxygène de l'air. Les hydrogels de Poly(N,N-diméthylacrylamide) (PDMA) et de polyacrylamide (PAAm) sont synthétisés à température ambiante par polymérisation radicalaire du N,N-diméthylacrylamide (DMA) ou de l'acrylamide (AAm) en présence du N,N'-méthylène-bis-acrylamide (MBA) jouant le rôle de réticulant chimique. La polymérisation est amorcée par la décomposition radicalaire du persulfate de potassium (KPS), induite par réaction redox à température ambiante grâce à un agent réducteur tel que le N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TEMED). Les quantités introduites de KPS et TEMED sont de 1 mol% par rapport à la quantité de monomère. Après dissolution du monomère (DMA ou AAm), du MBA dans l'eau Milli-Q, la solution est agitée sous azote pendant 30 min avant d'ajouter le KPS puis le TEMED, qui débute la réaction de polymérisation. La solution est alors injectée rapidement dans des moules d'épaisseur contrôlée (2 mm) dans un réacteur fermé et préalablement mis sous azote (Figure II. 1.a). Les moules consistent en deux plaques de verre, séparées par une entretoise en acier comme le montre le schéma de la Figure II. 1.b. Les hydrogels restent dans le réacteur pendant 24 h afin de s'assurer que la polymérisation est complète. Ils sont ensuite conservés à température ambiante dans leur moule étanche pour éviter le séchage. Les tests de caractérisation et d'adhésion ont été principalement effectués avec des hydrogels dans leur état de préparation, qui correspond à un pourcentage massique total en polymère de 12 wt%. Les hydrogels sont nommés en tenant compte du pourcentage molaire en réticulant défini dans leur état de préparation par l'équation suivante :

$$R\% = 100 \frac{[MBA]}{[monomère]} \quad (\text{II. 1})$$

Par exemple un hydrogel de PDMA à l'état de préparation réticulé à 0.2 mol% en MBA sera noté PDMA_R0.2.

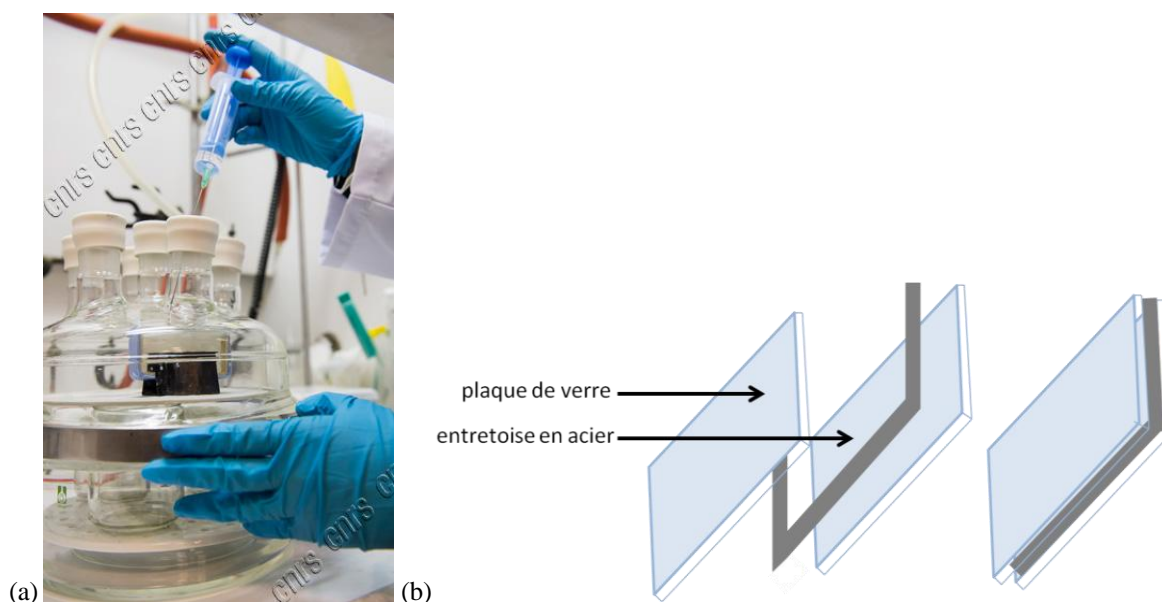


Figure II. 1. (a) Photographie du réacteur sous azote dans lequel se déroule la synthèse des différents hydrogels. La solution comprenant le monomère (DMA), le réticulant (MBA), les amorceurs (KPS, TEMED) est injectée à l'aide d'une seringue dans un moule se trouvant dans le réacteur sous azote. (b) Représentation schématique d'un moule d'épaisseur contrôlée de 2 mm dans lequel est injecté un hydrogel.

Afin d'étudier l'adhésion des hydrogels avec des nanoparticules, nous avons synthétisé à température ambiante plusieurs types d'hydrogels en faisant varier la nature des fonctions chimiques (PAAm ou PDMA) ou le taux de réticulation. Leurs différentes compositions sont répertoriées dans le Tableau II. 2. La quantité de TEMED pour synthétiser les gels de PAAm a été divisée par deux par rapport à celle utilisée pour les hydrogels de PDMA pour ralentir la réaction de polymérisation. En effet la polymérisation des hydrogels de PAAm se déroule très rapidement. Certains auteurs n'ajoutent pas de TEMED, mais placent le milieu réactionnel à l'étuve à 60° pendant 10 h, pour permettre la décomposition chimique du KPS et amorcer la réaction de polymérisation.^{1,2}

Echantillons	Monomère (g)	MBA (mg)	KPS (mg)	TEMED (μL)	H ₂ O
PDMA_R0.1	1.485	2.3	0.041	22.5	10.7
PDMA_R0.2	1.485	4.6	0.041	22.5	10.7
PDMA_R0.5	1.485	11.6	0.041	22.5	10.7
PAAm_R0.2	1.07	4.6	0.041	13	10.7

Tableau II. 2. Compositions des différents hydrogels de PDMA et de PAAm

En l'absence de réticulant chimique ajouté, les hydrogels sont légèrement réticulés. La réticulation est due à la présence de réactions de transfert entre monomères. Cependant ces hydrogels obtenus sont trop mous et collants pour être étudiés mécaniquement.^{1,3}

Dans sa thèse, Séverine Rose a noté que la structure locale des réseaux ainsi obtenus présente de nombreux défauts topologiques (chaînes pendantes ou boucles) et une distribution hétérogène de la taille des chaînes élastiques.¹ Notamment la présence de chaînes de PDMA extractibles, c'est-à-dire non attachées de manière covalente au réseau tridimensionnelle, en faible quantité (< 1 wt%) a été constatée.¹ Dans le cas d'un hydrogel de PDMA_R0.1 où le pourcentage molaire en réticulant théorique est de 0.1 mol%, Séverine Rose a montré que la densité réelle de réticulation est seulement de 0.042 mol%, et le nombre moyen d'unités monomères entre deux points de réticulations est 1200 au lieu de 500.^{1,2} Nous verrons par la suite, que ces hétérogénéités peuvent avoir une influence sur les propriétés mécaniques et adhésives des hydrogels.

I.2. Caractérisation mécanique

I.2.1. Principe du test de traction

Les mesures de traction sont réalisées sur une machine de traction Instron modèle 5565. Le matériau est disposé verticalement et fixé entre deux mors solidaires d'un socle et d'une traverse supérieure mobile. La déformation est mesurée à partir du déplacement de la traverse supérieure (déformation nominale) ou par extensomètre vidéo à partir du déplacement de deux repères placés au centre de l'éprouvette (déformation vraie). Nous avons vérifié que les deux quantités sont différentes de l'ordre de 1% pour les éprouvettes que nous avons utilisées. Dans la suite de cette thèse, les données présentées utilisent la déformation vraie sauf indication contraire. La machine est équipée d'un capteur de force de 10 N. L'incertitude sur la mesure de la force est de 0.1 mN.

Les hydrogels étudiés sont des bandes parallélépipédiques, que nous appelons lanières dans la suite, d'épaisseur $h = 2$ mm, de largeur $w = 5$ mm et de longueur $L_0 = 30$ mm. Les gels sont fixés dans les mors et sont marqués de deux points blancs qui servent de repère pour mesurer la déformation avec l'extensomètre vidéo. Afin de s'assurer de la reproductibilité, trois échantillons par lot synthétisé sont testés à température ambiante. Durant les tests de tractions, la force F et le déplacement sont enregistrés tandis que la contrainte nominale $\sigma = F/S$ (S =section initiale de l'éprouvette) et la déformation ε sont calculées. La représentation classique des tests de traction est une courbe qui donne la valeur de la contrainte en fonction de la déformation vraie comme montré en Figure II. 2.

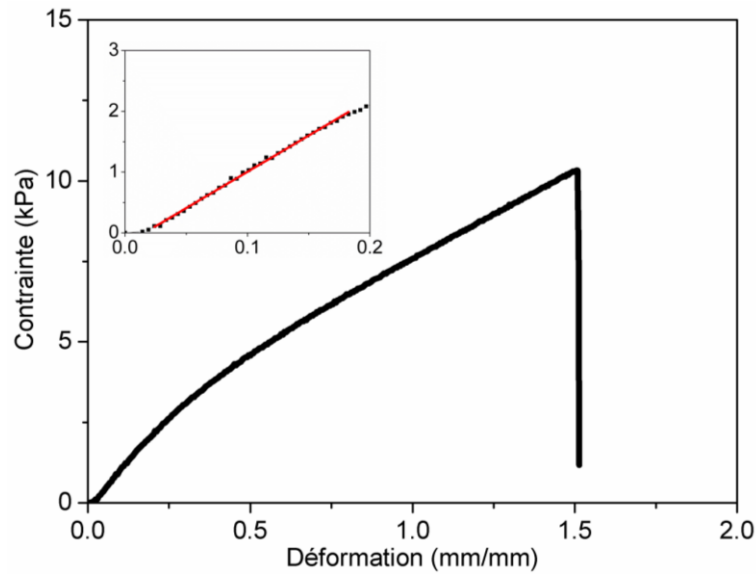


Figure II. 2. Détermination du module d'Young E dans un test de traction. La contrainte est représentée en fonction de la déformation vraie mesurée par un extensomètre optique pour une vitesse de traverse de 150 mm/min et pour un gel PDMA_R0.2. L'insertion est un zoom du début de la courbe contrainte-déformation en noir et en rouge la régression linéaire sur les points expérimentaux.

Le module d'Young E est un paramètre important qui caractérise la rigidité des hydrogels. Nous avons choisi de calculer E sur un intervalle de déformation de $\Delta\varepsilon=0.2$ au début de la courbe contrainte-déplacement où elle a un comportement linéaire comme le montre l'insertion de la Figure II. 2.^{1,2,3,4}

I.2.2. Propriétés mécaniques des hydrogels

I.2.2.1. Reproductibilité des synthèses

Afin d'évaluer la reproductibilité des mesures, nous avons effectué plusieurs synthèses et mesuré les propriétés mécaniques de plusieurs échantillons issus de chaque lot. La Figure II. 3 montre une bonne reproductibilité du comportement mécanique entre les éprouvettes issus d'un même lot de synthèse et entre deux lots de synthèse différents. Le module d'Young varie légèrement et nous trouvons qu'il est égal à $E=7.5\pm 0.8$ kPa selon les différents lots pour une vitesse de traverse de 1.5 mm/s. Dans ce mémoire, la barre d'erreur correspond à l'incertitude absolue de la mesure, qui est l'écart maximum possible entre la mesure et la valeur moyenne.

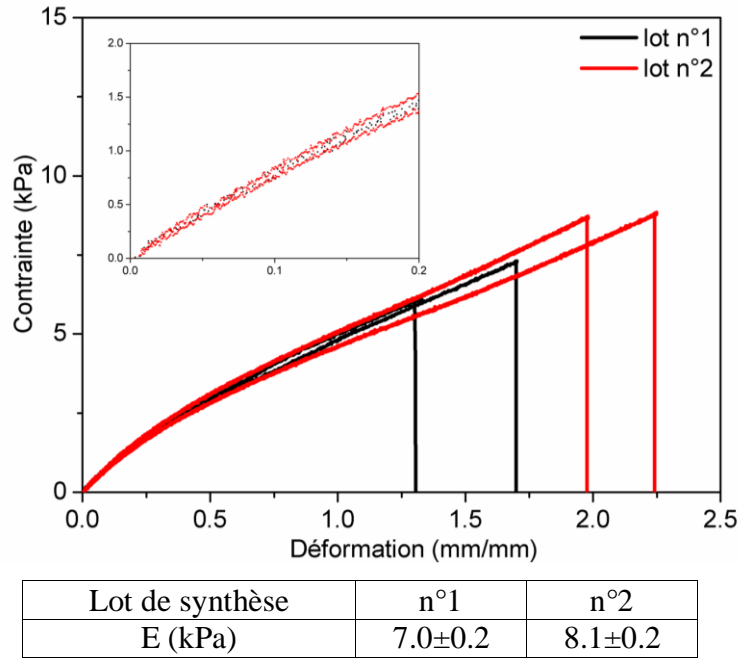
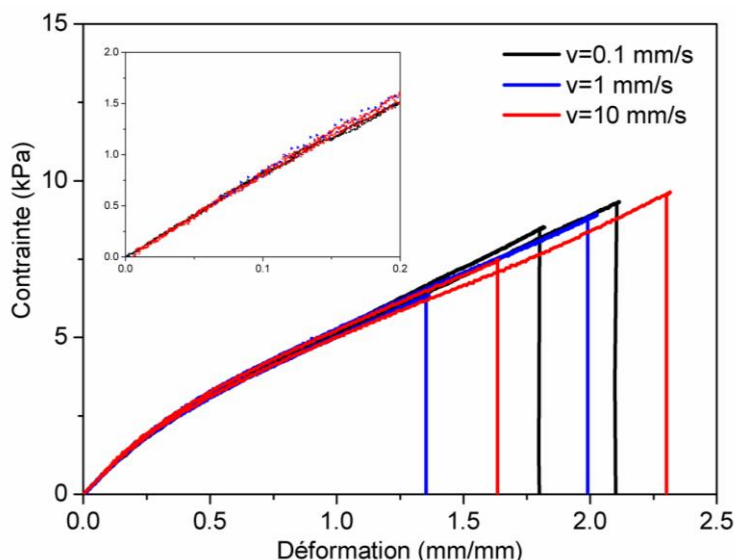


Figure II. 3. Reproductibilité des propriétés mécaniques de gels PDMA_R0.1 issus de différentes synthèses pour une vitesse de traverse de 1,5 mm/s. Deux effets de reproductibilité sont étudiés : effet de reproductibilité du lot de synthèse et effet de reproductibilité entre les éprouvettes d'un même lot. **Tableau II. 3.** Modules d'Young en fonction du lot de synthèse.

I.2.2.2. Effet de la vitesse de traverse

Rose *et al.* avaient observé une augmentation assez importante du module d'Young qui pouvait varier de 8 à 11 kPa lorsque les vitesses de traverse allaient de 0.007 à 15 mm/s⁻¹.⁴ Cependant, ils ne précisaient pas si les échantillons provenaient du même lot de synthèse. Afin d'étudier l'effet de la vitesse de traverse pour nos gels, nous avons effectué des expériences sur des hydrogels issus d'une même synthèse à des vitesses de déplacement variable. Les courbes de traction sont montrées sur la Figure II. 4 et les valeurs du module d'Young E sont reportées dans le Tableau II.4. Nous observons que la vitesse de traverse n'a pas d'effet significatif compte tenu de la reproductibilité observé précédemment. La barre d'incertitude présentée dans le Tableau II.4 a été évaluée pour 3 échantillons appartenant à un lot de synthèse.

Un autre point important à souligner que l'incertitude sur contrainte et la déformation à rupture pour une même vitesse de traverse et un même lot de synthèse peut varier de ± 2 kPa et de ± 0.7 mm/mm et cet écart peut être plus important qu'entre deux essais à deux vitesses différentes comme le montre la Figure II. 4.



Vitesse traverse (mm/s)	0.1	1	10
E (kPa)	7.5 ± 0.2	7.8 ± 0.2	8.2 ± 0.2

Figure II. 4. Effet de la vitesse de traversée sur le comportement mécanique des gels PDMA_R0.1 : $v=0.1$ mm/s (en noir), $v=1$ mm/s (en bleu) et $v=10$ mm/s (en rouge). **Tableau II. 4.** Modules d'Young en fonction de la vitesse pour une même synthèse.

I.2.2.3. Effet du taux de réticulation

La valeur du taux de réticulation a des conséquences directes sur les propriétés mécaniques du réseau tridimensionnel, sur les cinétiques de gonflement des gels et sur l'auto-adhésion des hydrogels de PDMA.^{1,2} Trois taux de réticulation ont été étudiés dans le cas du PDMA : PDMA_R0.1, R0.2 et R0.5 dans leur état de préparation. Pour le PAAm, un seul taux de réticulation a été étudié : PAAm_R0.2. Les courbes contrainte-déformation de ces hydrogels ont été représentées dans la Figure II. 5 (a). L'augmentation du taux de réticulation (MBA) entraîne une augmentation de la pente initiale, une augmentation de la contrainte à la rupture mais aussi une diminution de la déformation à la rupture. La représentation du module d'Young E en fonction de la quantité molaire en réticulant suit une droite affine, qui ne passe pas par l'origine comme le montre la Figure II. 5 (b). Nous attribuons cet effet à la contribution des enchevêtrements au module élastique en absence même de réticulation.^{1,3,5} La variation linéaire se comprend en rappelant que le module d'Young doit être inversement proportionnelle au nombre moyen d'unités monomères entre points de réticulation et donc proportionnelle à la concentration molaire en réticulant.^{1,3,5}

Pour un même taux de réticulation que le PDMA, le gel de PAAm a un module d'Young quatre fois plus faible, ce qui suggère qu'il possède plus de défauts et qu'il est moins réticulé à une concentration en réticulant équivalente à celle d'un hydrogel de PDMA. Les

valeurs des modules d'Young E mesurées pour différents gels sont données dans le Tableau II. 5 sous la Figure II. 5. Des résultats similaires ont été reportés dans la littérature.¹

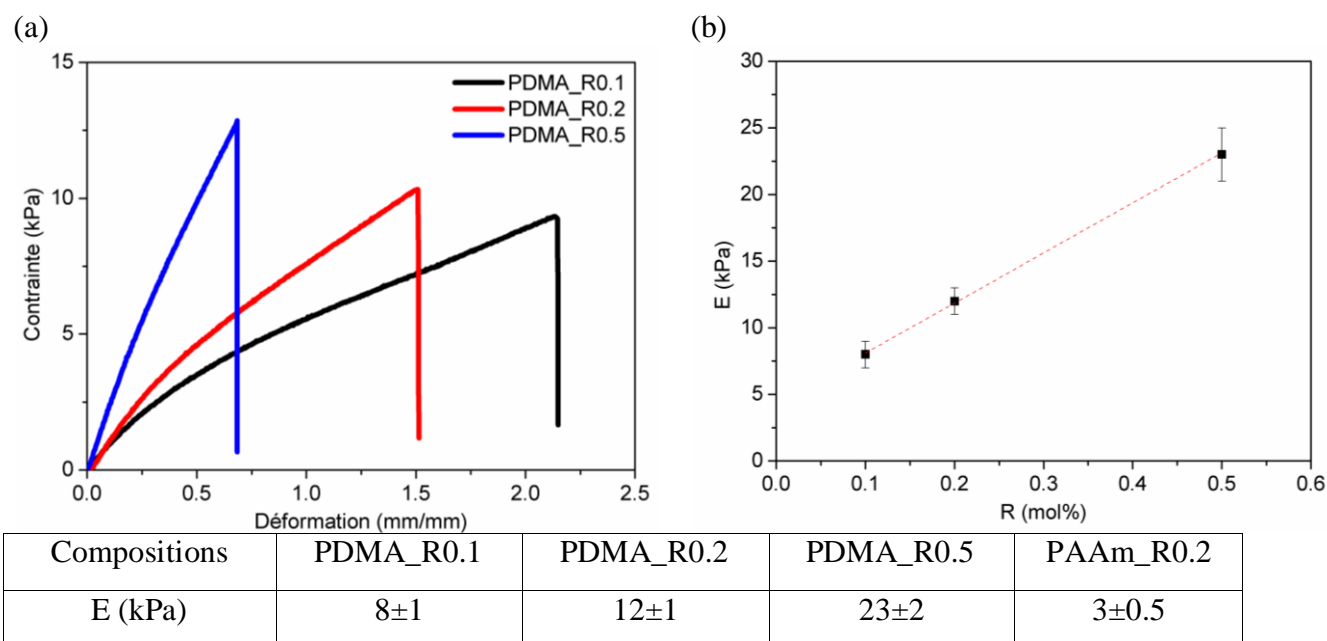


Figure II. 5. (a) Courbe contrainte-déformation traverse pour des hydrogels de PDMA avec différents taux de réticulations : R0.1 (en noir), R0.2 (en rouge) et R0.5 (en bleu) pour une vitesse de traverse de 2.5 mm/s. (b) Variation du module d'Young des hydrogels de PDMA en fonction de la quantité molaire en réticulant (mol%).
Tableau II. 5. Modules d'Young pour les différentes compositions de PDMA et PAAm étudiés

Tanaka *et al.* ont étudié l'effet que pouvait avoir la concentration en réticulant chimique sur les énergies de fracture dans les hydrogels de PAAm. Ils ont montré que l'augmentation de la densité de réticulation chimique augmente la rigidité du matériau (E plus élevé) et conduit à une elongation en rupture plus faible.⁶ Par contre, dans le cas où la réticulation est d'origine physique, l'augmentation de cette densité de réticulation conduit à une augmentation de la résistance à la fracture.^{7,8} Nous verrons dans le chapitre IV que le taux de réticulation a aussi une influence sur les propriétés adhésives des hydrogels.

I.3. Propriétés de gonflement

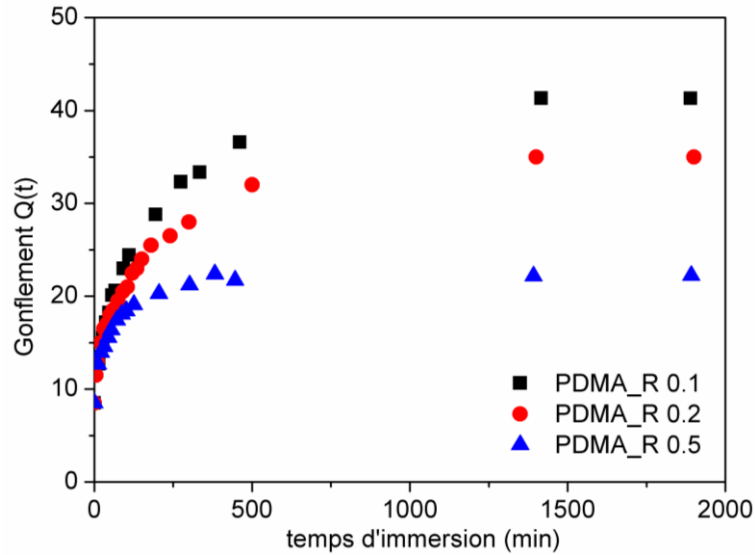
Les cinétiques de gonflement des hydrogels de PDMA ont été réalisées dans le but d'étudier l'influence du taux de gonflement des hydrogels sur l'adhésion. Les hydrogels sont synthétisés dans un état partiellement hydraté dit 'état de préparation'. Une fois immergés dans l'eau, les hydrogels peuvent gonfler jusqu'à ce que les chaînes de polymères constitutives du réseau soient totalement relaxées. Cet état sera dit 'état d'équilibre'.

Des bandes parallélépipédiques d'hydrogels d'épaisseur $h = 2$ mm, de largeur $w = 10$ mm et de longueur $L_0 = 10$ mm sont immergées dans un large excès d'eau distillée à température ambiante. Au cours du gonflement, à des temps réguliers pendant un jour, les bandes d'hydrogel sont sorties de l'eau, débarrassées du surplus de liquide en surface à l'aide d'un papier adsorbant et pesées. Le degré de gonflement, Q est calculé grâce à l'équation ci-dessous en faisant l'hypothèse que les espèces extractibles sont négligeables :

$$Q = 1 + \frac{v_{spe}^w m_w}{v_{spe}^p m_p} \quad (\text{II. 2})$$

avec v_{spe}^p le volume spécifique du polymère (dans le cas du PDMA $v_{spe}^p = 0.95 \text{ ml g}^{-1}$)¹ et v_{spe}^w le volume spécifique de l'eau ($v_{spe}^w = 1 \text{ ml g}^{-1}$), m_p et m_w sont respectivement la masse du polymère et la masse d'eau adsorbée. Le degré de gonflement à l'état de préparation Q_0 est égal à 8.5.

La Figure II. 6 présente la variation du taux de gonflement Q en fonction du temps d'immersion pour des hydrogels de PDMA présentant différents taux de réticulations. Quel que soit le taux de réticulation, l'hydrogel adsorbe une grande quantité d'eau dès les premières heures avant d'atteindre un plateau correspondant à l'équilibre du gonflement Q_e après environ 24 h d'immersion. La valeur de Q_e dépend du taux de réticulation. Les valeurs de Q_e pour les différentes compositions sont données dans le tableau ci-dessous :



Compositions	PDMA_R0.1	PDMA_R0.2	PDMA_R0.5	PAAm_R0.2
Q_e	45±3	35±3	21±3	48±1

Figure II. 6. Cinétique de gonflements d'hydrogels de PDMA avec différents taux de réticulations : R0.1 (en noir), R0.2 (en rouge) et R0.5 (en bleu). **Tableau II. 6.** Gonflement à l'équilibre des hydrogels de PDMA et de PAAm.

Comme le montre la Figure II. 6, l'augmentation du taux de réticulation entraîne une diminution du gonflement à l'équilibre de l'hydrogel. En effet l'augmentation du nombre de nœuds de réticulation contribue à l'augmentation de la contribution élastique, ce qui réduit le gonflement.² La cinétique de prise en eau d'un hydrogel peut être décrite par le modèle de Peppas et Ritger :^{9,10,11,12,1}

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{m_t - m_0}{m_\infty - m_0} = kt^n \quad (\text{II. 3})$$

où M_t et M_∞ sont respectivement les gains en masse d'eau à l'instant t et à l'équilibre de gonflement. m_t est la masse du gel à l'instant t , m_0 la masse de l'hydrogel à l'état initial, m_∞ la masse de l'hydrogel à l'équilibre de gonflement, k est une constante et n est un exposant, qui dépend du mécanisme de transport. Les masses sont exprimées en gramme. L'équation (II. 3) est valable en général dans le cadre de l'approximation des temps faibles, c'est-à-dire dans les premiers temps d'immersions, pour un rapport de gain en masse d'eau inférieur à 60% ($M_t/M_\infty < 0.6$).^{9,2}

Sur la Figure II. 7, nous avons représenté la variation M_t/M_∞ en fonction de la racine carrée du temps pour des hydrogels dont le degré de réticulation est croissant. Nous observons

que les points expérimentaux se placent sur des droites qui passent approximativement par l'origine. Ces résultats confirment que le mécanisme de gonflement des gels est de type diffusif comme attendu pour ces gels.¹³ Les coefficients k obtenus et les coefficients de corrélations des différentes régressions linéaires R^2 représentés sur la Figure II. 7 sont reportés dans le Tableau II. 7.

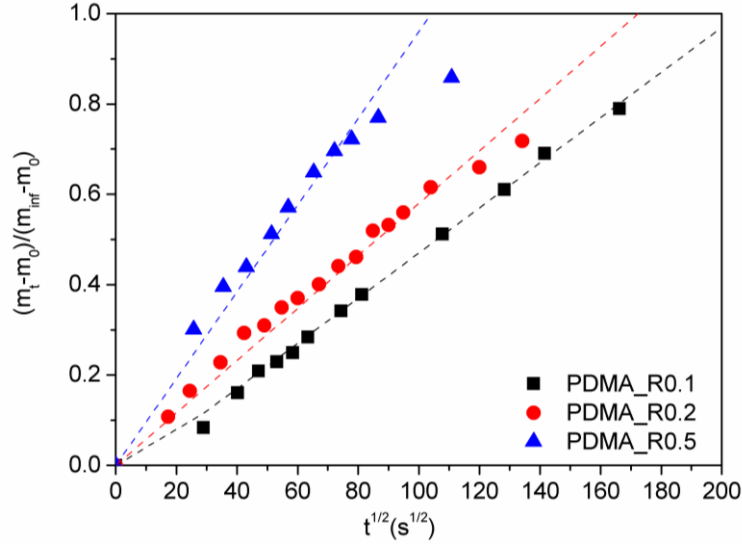


Figure II. 7. Variation du gain en gonflement en fonction de la racine carrée du temps d'immersion pour PDMA_R0.1 (en noir), R0.2 (en rouge) et R0.5 (en bleu)

Le caractère diffusif du gonflement d'un gel a été très étudié dans la littérature depuis les articles fondateurs de Tanaka.^{13,14} Cette propriété est reliée à la structure des gels qui peut se concevoir comme un réseau de polymère maintenu par des liens covalents, dont la taille des pores est égale à ζ , la taille de la maille des gels. Le gonflement des gels peut se modéliser alors comme un problème de poroélasticité.¹⁵ Pour perméer l'eau doit déplacer les chaînes de polymères qui constituent un milieu poreux dont la taille des pores est égale à ζ . La force de friction de l'eau dans un canal de taille ζ est la friction de Stokes :

$$\vec{f}_s = 6\pi\eta_s\xi\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \vec{v}\right) \quad (\text{II. 4})$$

où \vec{u} est la vitesse de déplacement du polymère, \vec{v} la vitesse de l'eau et η_s la viscosité dynamique du solvant.

Pour des raisons de conservation du volume, la vitesse de l'eau peut être négligée devant la vitesse de déplacement du polymère de telle sorte que la force par unité de volume s'écrit :

$$\vec{F}_s = \frac{6\pi\eta_s}{\xi^2} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \quad (\text{II. 5})$$

La force de rappel élastique exercée par le polymère par unité de volume est : ¹⁶

$$\vec{F}_e = G\Delta\vec{u} \quad (\text{II. 6})$$

où G est le module élastique et Δ est l'opérateur Laplacien.

En faisant un bilan de force, nous trouvons alors :

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = D_c\Delta\vec{u} \quad (\text{II. 7})$$

Avec

$$D_c = \frac{G\xi^2}{6\pi\eta_s} \quad (\text{II. 8})$$

Le gonflement du gel et la prise d'eau sont donc décrits par une équation de diffusion. Le coefficient D_c est appelé coefficient de diffusion coopératif.¹⁵ Comme le module élastique G est égal à :

$$G = \frac{k_B T}{\xi^3} \quad (\text{II. 9})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et ξ est la longueur caractéristique de la maille du réseau, nous retrouvons une expression de la forme de Stokes-Einstein :¹⁷

$$D_c = \frac{k_B T}{6\pi\xi\eta_s} \quad (\text{II. 10})$$

Pour un échantillon rectangulaire d'hydrogel, le coefficient de diffusion coopératif de l'eau dans l'hydrogel pour des temps d'immersion faibles ($M_t/M_\infty < 0.6$) est donnée par une expression de Shen et Springer en supposant la diffusion unidirectionnelle de l'eau dans une plaque d'hydrogel d'épaisseur h :^{18,19}

$$D_c = \pi \left(\frac{h}{4}\right)^2 \left(\frac{M_t}{M_\infty \sqrt{t}}\right)^2 \quad (\text{II. 11})$$

A partir de l'équation précédente (II. 11) et pour une bande d'hydrogel de PDMA de dimension (10 mm × 10 mm × 2 mm), le coefficient de diffusion coopératif D_c est calculé pour l'ensemble des compositions de PDMA : il se situe dans la gamme $(3-7) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les valeurs exactes sont données dans le Tableau II. 7 et elles sont en bon accord avec celles des gels de polyacrylamide¹³ et similaires à celles obtenues dans des gels équivalents.^{1,2,14}

Compositions	$k \text{ (s}^{-1/2}\text{)}$	R^2	$D_c \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$\zeta \text{ (nm)}$
PDMA_R0.1	0.0053	0.9914	2.2×10^{-7}	5.5
PDMA_R0.2	0.0057	0.9809	2.7×10^{-7}	4.5
PDMA_R0.5	0.009	0.9705	6.3×10^{-7}	1.9

Tableau II. 7. Effet du taux de réticulation sur le coefficient de diffusion D : résultats de la régression linéaire sur le gain en masse d'eau en fonction de la racine carrée du temps d'immersion.

A partir de cette estimation des coefficients de diffusion coopératif, nous pouvons en déduire la valeur de la taille des pores ζ des différents compositions d'hydrogels. Nous constatons que ζ est de l'ordre de 2-5 nm pour les hydrogels étudiés.

II. Particules de silice

II.1. Matériels & Méthodes

II.1.1. Silice de précipitation commerciale : Ludox[®] TM50

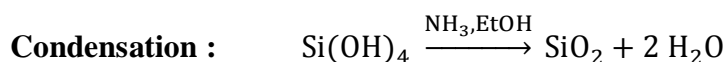
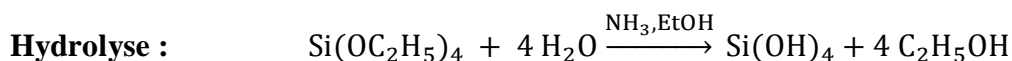
La Ludox[®] TM50 est une dispersion colloïdale commerciale distribuée par le fournisseur Sigma Aldrich. Elle est synthétisée en voie aqueuse par précipitation de silicate de sodium Na_2SiO_3 par de l'acide sulfurique H_2SO_4 selon des conditions opératoires bien précises (pH, température, force ionique, ...). Les particules sont obtenues par un mécanisme de nucléation-croissance. La synthèse consiste en la formation de germes, qui vont ensuite croître pour donner des particules de tailles bien définies. Ce procédé est très utilisé en industrie car les silicates sont peu chers et il permet d'obtenir une silice dite « précipitée » de taille nanométrique non poreuse. Le nombre 50 dans la désignation Ludox TM50 signifie qu'elle contient entre 49 et 51% de silice en masse. Cette concentration massique en silice est très élevée et elle est obtenue par concentration par évaporation de la dispersion une fois les particules synthétisées. La masse volumique de cette suspension est de 1400 kg/m^3 , ce qui correspond à une fraction volumique en silice égale à 0.32. Les données des fournisseurs pour la Ludox[®] TM50 sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

pH	8.5-9.5
Silice (% massique)	49-51
Na₂SO₄ (% massique)	≤0.135
Ratio SiO₂/Na₂O	200-250
Surface spécifique (m²/g)	110-150

Tableau II. 8. Données des fournisseurs pour la Ludox[®] TM50.

II.1.2. Particules de silice de type Stöber

Une des méthodes les plus répandues en laboratoire pour synthétiser de la silice nanométrique, monodisperse, et sphérique est une voie sol-gel mise au point par Weber Stöber *et al.* en 1968.²⁰ La synthèse consiste en une hydrolyse suivie de la condensation d'un précurseur organique de la silice tel qu'un alcoxysilane comme le tétraéthoxysilane (TEOS) dans un mélange d'ammoniaque (NH₃), d'eau et d'éthanol (EtOH).



En jouant sur les ratios et la nature des différents réactifs, la taille des nanoparticules obtenues peut varier de 50 nm à 2 µm.^{20,21,22} Notamment l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool utilisé comme solvant ou de la longueur de la chaîne du précurseur entraîne une augmentation de la taille des particules.²⁰

II.1.2.1. Réactifs chimiques

Les réactifs chimiques utilisés pour synthétiser les particules de type Stöber sont répertoriés dans le Tableau II. 9.

Notation	Nom chimique	formule	Masse Molaire (g.mol⁻¹)	Pureté	Origine
TEOS	Tétraéthylorthosilicate ou tétraéthoxysilane	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	208.33	> 99 %	Alfa Aesar
EtOH	Ethanol absolu	EtOH	46	99.5 %	Aldrich
NH ₃	Solution aqueuse ammoniacale	NH ₄ OH	35	28 wt%	Fischer Chemical

Tableau II. 9. Réactifs chimiques pour la synthèse de particules Stöber

II.1.2.2. Procédé Stöber

Nous avons synthétisé des particules de silice de diamètre 40, 100 et 300 nm selon le procédé Stöber.²⁰ Le solvant (éthanol), la solution ammoniacale et l'eau distillée sont mélangés dans un ballon de 1L sous agitation magnétique pendant 15 min de manière à bien homogénéiser la solution obtenue. Ensuite le TEOS est ajouté rapidement en une seule fois. Le milieu réactionnel est laissé pendant 24 h sous agitation magnétique (400 rpm) à température ambiante (25°C) afin d'assurer une conversion totale des réactifs. Initialement, le milieu réactionnel est transparent et il va s'opacifier d'autant plus rapidement que les particules synthétisées sont de taille élevée.

Le Tableau II. 10 résume les conditions opératoires pour obtenir trois tailles de particules. La concentration de TEOS est constante et elle est égale à 0.12 M. La solution ammoniacale est une solution commerciale à 28 % en masse.

Synthèse de particules	40 nm	100 nm	300 nm
EtOH (mL)	800	800	800
NH ₄ OH (28% wt) (mL)	36	48	72
TEOS (mL)	24	24	24

Tableau II. 10. Conditions opératoires pour obtenir des particules de différentes tailles

Quelle que soit la taille des nanoparticules synthétisées, la conversion totale de quantité de TEOS conduit à environ 6 g de silice. Dans la suite de ce travail, les particules de silice Stöber sont nommées en tenant compte de leur diamètre. Par exemple les particules de silice de diamètre théorique 100 nm seront nommées particules d₁₀₀.

II.1.3. Synthèse de particules fluorescentes

II.1.3.1. Etat de l'art

Ces dernières années, de nombreuses stratégies ont été développées pour incorporer des molécules fluorescentes à l'intérieur des particules de silice, tels que les ions Gadolinium(III),²³ la fluorescéine,^{24,25} ou encore des complexes de Ruthénium (II).^{26,27,28} Pour synthétiser les particules fluorescentes que nous avons utilisées au chapitre V, nous nous sommes orientés vers l'utilisation du procédé Stöber pour préparer des nanoparticules de silice dans lesquels des complexes de ruthénium ont été physiquement encapsulés. En effet

ces méthodes de synthèse nous semblaient plus simple à mettre en œuvre que d'autres synthèses où il aurait fallu, soit modifier le fluorophore organique pour pouvoir l'attacher de façon covalente aux particules,^{25,29} soit l'encapsuler par des techniques de microémulsions et l'utilisation de surfactants.^{29,30,31,32}

En 2005, Rosenzweig *et al.* a réussi à incorporer un colorant chargé positivement, le complexe ruthénium Ru(II), à l'intérieur de la silice par interactions électrostatiques.²⁶ Les forces d'attractions électrostatiques entre la silice chargée négativement et le complexe Ru(II) expliquent la stabilité de ces particules fluorescentes et l'absence de relargage de la molécule fluorescente. Néanmoins, pour préparer ces particules fluorescentes, le complexe fluorescent est généralement ajouté au début de la réaction.²⁸ Les complexes fluorescents chargés positivement interagissent alors avec les groupes SiO⁻ du TEOS hydrolysé par interactions électrostatiques. Ainsi, lors de la formation des oligomères de silice (association de deux ou trois molécules de TEOS), si les molécules fluorescentes sont ajoutées en tout début de synthèse, elles ont tendance à s'agréger spontanément entre elles tout en s'incorporant à l'intérieur des particules de silice²⁷ comme indiqué en Figure II. 8.a. Il est alors difficile de contrôler l'état de dispersion des composés fluorescents.^{33,34} L'un des moyens d'éviter cette aggrégation est d'introduire le complexe fluorescent une fois que les oligomères et les particules primaires ont réagi entre eux.²⁷ Yang *et al.* ont étudié l'influence du temps d'ajout du complexe Ru(II) et ils ont constaté que pour un temps d'ajout de 3h, l'intensité de fluorescence était la plus élevée. Si le complexe Ru(II) est introduit avant 3h, les complexes fluorescents s'agrègent entre eux en même temps qu'ils interagissent avec le TEOS hydrolysés ou les oligomères (Figure II. 8.a.b). Si l'ajout du complexe Ru(II) se fait à 3h, les oligomères et les particules primaires ont été consommés et les particules secondaires deviennent dominantes dans le milieu réactionnel. Les complexes fluorescents s'adsorbent alors à la surface des particules de silice secondaires et la couche protectrice croît sur la surface de la particule, encapsulant ainsi le complexe fluorescent à l'intérieur (Figure II. 8.c). Par contre, si l'ajout du complexe fluorescent s'effectue trop tard à 6h ou à 8h, la couche protectrice de silice ne sera pas suffisante pour protéger le complexe fluorescent et des phénomènes de relargage seront observés (Figure II. 8.d).²⁷ En effet, les propriétés d'émission de particules fluorescentes sont affectées par l'environnement extérieur, principalement par l'oxygène de l'air et les solvants si la couche protectrice de silice est trop faible.

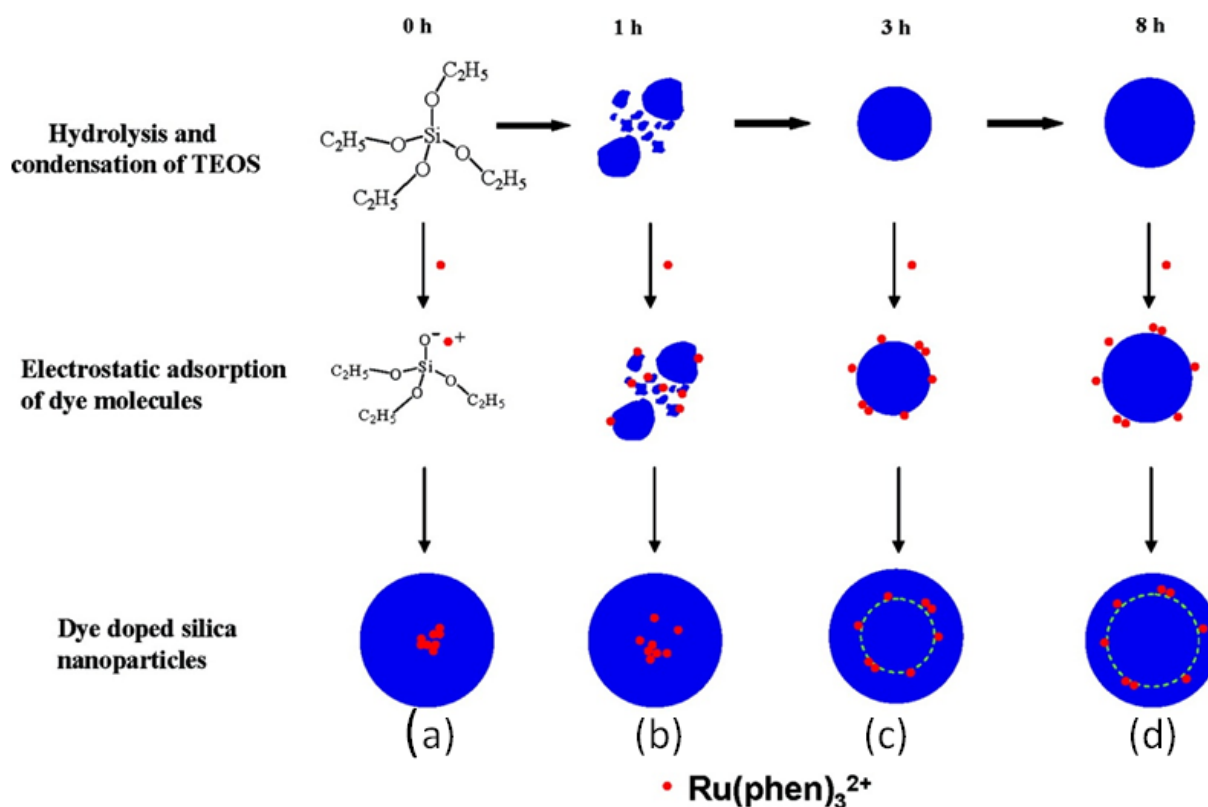


Figure II. 8. Schéma illustrant la formation et la croissance de nanoparticules de silice fluorescentes. La localisation des complexes fluorescents à l'intérieur des particules de silice dépend du temps d'ajout du complexe fluorescent.²⁷

II.1.3.2. Synthèse des particules fluorescentes

Le protocole opératoire de synthèse de Yang *et al.* a été modifié afin d'obtenir des particules fluorescentes de diamètre 300 nm. Nous avons utilisé un autre complexe de Ru(II), le complexe de Ru(II) tris(bipyridine) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ au lieu du complexe de Ru(II) tris(phenanthroline) $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ et nous avons ajouté ce complexe dans l'éthanol 1 h après le début de la synthèse au lieu de 3h. Ce temps d'ajout a été déterminé par un suivi de la taille des particules au cours de la synthèse par des mesures de dynamique de la lumière (DLS). Le Tableau II. 11 résume les conditions opératoires similaires à celles décrites dans la partie II.1.2.

EtOH (mL)	800
NH_4OH (28% wt) (mL)	72
TEOS (mL)	24
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (15 mg/mL)	20

Tableau II. 11. Conditions opératoires pour obtenir des particules de 300 nm fluorescente

II.1.4. Mode de traitement des suspensions colloïdales

II.1.4.1. Centrifugation : obtention d'une poudre

Pour obtenir une poudre, le milieu réactionnel est centrifugé puis lavé trois fois par centrifugation dans l'éthanol (8500 rpm, 30 min). Avant chaque lavage, les nanoparticules sont redispersées dans de l'éthanol dans un bain ultrason. Les nanoparticules sont ensuite laissées à l'étuve à 100 °C pendant 3h afin d'évaporer le solvant et récupérer une poudre sèche. Nous obtenons 6 g de poudre pour les particules de diamètre 100 et 300 nm et 3g de poudre pour les particules de 40 nm de diamètre. Les particules de 40 nm étant beaucoup plus petites, une grande partie demeure dans le surnageant après centrifugation du milieu réactionnel, ce qui explique que la masse obtenue est beaucoup plus faible. Les hypothèses avancées sont soit que la vitesse de centrifugation n'est pas assez élevée ou que le temps de centrifugation est trop court. Une autre possibilité est une polydispersité du milieu réactionnel, ce qui explique que les particules les plus petites restent dans le surnageant et ne sédimentent pas.

II.1.4.2. Dialyse : obtention d'une dispersion colloïdale stable

Pour obtenir des suspensions colloïdales aqueuses stables sans passer par l'état sec, le milieu réactionnel est partiellement évaporé à l'évaporateur rotatif afin de concentrer la suspension colloïdale. Le milieu réactionnel ainsi concentré est ensuite transféré dans un sac de dialyse (membrane de dialyse ZelluTrans/Roth®, indication de la taille des pores : MWCO (*Molecular Weight Cut-Off's*) : 12000-14000) puis immergé dans un bécher contenant 1L d'eau distillée sous agitation magnétique (200 rpm). L'eau distillée est renouvelée toutes les 2h, 5 à 6 fois.

Lors de la dialyse, de manière à atteindre l'équilibre osmotique, les espèces présentes dans le milieu réactionnel telles que les ions NH_4^+ et OH^- et les molécules d'éthanol sortent du tube de dialyse par ses pores alors que les molécules d'eau font le trajet inverse. Après plusieurs renouvellements successifs de l'eau à l'extérieur du tube de dialyse, la solution à l'intérieur du tube est donc devenue une suspension colloïdale de nanoparticules dans de l'eau distillée.

Des suspensions colloïdales de différentes concentrations massique c_m (% wt) ont été obtenues à l'issue de ce procédé. Par mesure de l'extrait sec à 100°C, nous avons mesuré les

concentrations massiques de ces solutions. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Particules	d ₄₀	d ₁₀₀	d ₃₀₀
concentration massique (wt%)	8.5	12	9

Tableau II. 12. Concentrations massiques des solutions de nanoparticules dialysées

II.2. Caractérisation des particules de silice

Après chaque nouvelle synthèse, il faut mesurer l'état de dispersion de la suspension colloïdale et déterminer le rayon des particules. Pour ce faire, les solutions de particules ont été étudiées par diffusion de la lumière et observées au microscope électronique à transmission et éventuellement au microscope optique.

II.2.1. Détermination du rayon des particules et de l'état de la solution

II.2.1.1. Etude par microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) a été effectuée à l'aide d'un microscope Zeiss CEM 902 (source en tungstène) de résolution 0.5 nm et présentant une tension d'accélération de 80 kV. La gamme de grossissement accessible est 150x à 400 000x. Le support utilisé pour l'observation des échantillons est une grille de cuivre 400 mesh recouverte par un film de carbone. Les clichés MET présentés dans ce rapport ont été obtenus à l'aide d'une camera ProgRes® MFscan (1.4 megapixel, couleur ou monochrome, Microscanning jusqu'à 12.5 megapixel). Le diamètre déterminé par MET est le diamètre moyen obtenu en mesurant 300 particules ou plus sur une série de photos MET grâce au logiciel image J®.

La Figure II. 9 donne un exemple d'histogramme des tailles de particules d₁₀₀ où la distribution des tailles de particules a été déterminée grâce à plusieurs clichés MET de prélèvements effectués en milieu réactionnel. La distribution est caractérisée par une taille moyenne de 95±5 nm.

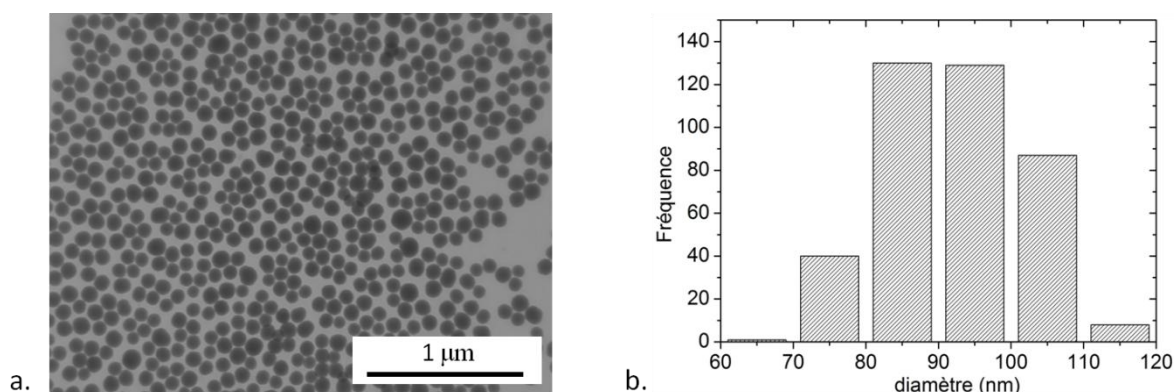


Figure II. 9. (a) Cliché MET d'une suspension colloïdale de particules d_{100} issu d'un prélèvement du milieu réactionnel. (b) Distribution des tailles de particules d_{100} mesurée grâce aux clichés MET du milieu réactionnel.

II.2.1.2. Etude par diffusion dynamique de la lumière

Dispositif expérimental

Les mesures de diffusion de lumière ont été effectuées avec un appareil ALV/CSG Compact Goniometer System à laser He-Ne ($\lambda=632,8$ nm), qui permet de travailler en diffusion statique (SLS) ou dynamique de la lumière (DLS). Dans notre cas, nous avons fait uniquement des mesures de DLS. Les suspensions colloïdales sont introduites dans des cuves cylindriques en verre contenant environ 5 mL de solution. Les mesures de DLS ont été effectuées en balayant les angles de 30 à 120°. Les mesures sont faites tous les 10°. Pour chaque angle, 1 mesure de 30 ou 90 s a été effectuée. Toutes les suspensions colloïdales ont été étudiées en régime dilué dans de l'eau. Le rayon hydrodynamique R_H des particules et l'indice de polydispersité (PDI) ont été déterminés par la méthode des cumulants au deuxième ordre.³⁵ Le principe de la DLS et la méthode des cumulants sont détaillés en Annexe A.

Solutions stables obtenues après dialyse

De manière à éviter les phénomènes de diffusion multiple, les suspensions colloïdales ont été diluées à une concentration de 1 wt% pour les particules d_{40} et à 0.1 wt% pour les particules d_{100} et d_{300} pour les mesures DLS. Les solutions dialysées des plus grosses particules ont été plus diluées à 0.1 wt%, car leur aspect était trop opaque. Le Tableau II. 13 rapporte les rayons obtenus des différentes particules synthétisées en MET et en DLS. Les valeurs des indices de polydispersité à un angle de 90° (PDI_{90°) et en moyennant sur plusieurs angles (PDI) permettent d'évaluer l'agrégation de la dispersion.

Particules	R _{MET} (nm)	R _H (cumulant)	PDI (%)	PDI _{90°} (%)
d ₄₀	20±3	27±1	13	6
d ₁₀₀	48±5	53±1	8	5
d ₃₀₀	160±10	175±5	9	6
d _{300 fluo}	147±15	195±5	6	1
Ludox® TM50	13.2	17.7±0.5	21	19.8

Tableau II. 13. Caractérisation du rayon des particules synthétisées des solutions dialysées par MET et DLS. L'indice de polydispersité PDI_{90°} est obtenu pour un angle de 90° et le PDI est moyenné sur les différents angles entre 30° et 120° par pas de 10°.

Les dispersions colloïdales dialysées peuvent être considérées comme non agrégées étant donné que les rayons obtenus en MET et en DLS sont du même ordre de grandeur et que les indices de polydispersité sont relativement faibles < 10%. A noter également que le rayon obtenu en DLS est légèrement plus élevé que celui obtenu en MET. La microscopie électronique à balayage a tendance à sous-évaluer la taille des particules car le bord des particules n'est pas assez épais pour avoir un contraste suffisant sur les clichés obtenus.

Solutions « redispersées »

Des poudres de silice de différentes tailles après séchage ont été redispersées dans de l'eau distillée Milli-Q à une concentration de 0.1 wt% pour les analyses DLS. Les solutions sont probablement disposées dans un bain à ultrasons pendant 15 min. Ces solutions seront dites solutions « redispersées » dans la suite. Le Tableau II. 14 rapporte les rayons obtenus en MET et en DLS ainsi que les PDI pour deux solutions redispersées.

Particules	R _{TEM} (nm)	R _H (cumulant)	PDI (%)	PDI _{90°} (%)
d ₄₀	20±3	120±100	38	30
d ₁₀₀	50±5	140±50	19	21

Tableau II. 14. Caractérisation du rayon des particules des poudres de silice redispersées dans de l'eau distillée par MET et DLS.

Le Tableau II. 14 met en évidence que les solutions de poudre de silice redispersée présentent des agrégats. Tout d'abord les indices de polydispersité de l'ordre de 20 à 30% sont beaucoup plus élevés que dans le cas des dispersions colloïdales dialysées. Ensuite, le rayon obtenu en DLS est beaucoup plus élevé que le rayon en MET et varie selon les angles. De plus, la Figure II. 10 semble montrer la présence de quelques agrégats dans le cas des solutions redispersées. Néanmoins en MET, il est difficile de distinguer les agrégats déjà présents en solution des agrégats dus au séchage de la goutte sur la grille. En effet des forces interfaciales élevées s'exercent lors du passage du front de séchage provoquant l'agrégation des particules.³⁵

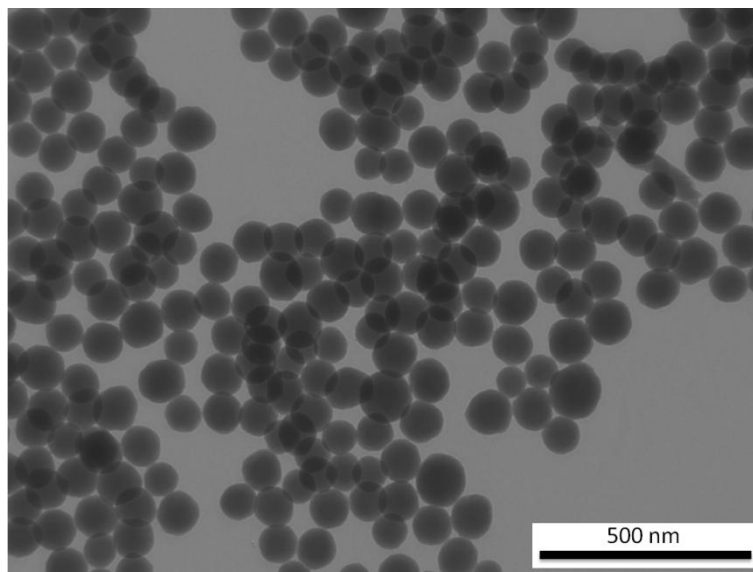


Figure II. 10. Cliché MET d'une poudre de particules d_{100} redispersée dans de l'eau à une concentration massique de 1 wt%.

Après séchage, les particules de silice semblent se trouver dans un état agrégé comme le montre très clairement l'étude par DLS. Il semble difficile d'obtenir des solutions bien dispersées une fois que les particules sont passées par l'état poudre même après sonication. Visuellement, les solutions redispersées sont troubles et de couleur blanchâtre contrairement aux solutions stables qui pour une même concentration sont translucides.

II.2.1.3. Etude par microscopie optique

Des gouttes de volume $0.1 \mu\text{L}$, déposées avec une microseringue Hamilton $0.5 \mu\text{L}$ sont observées par un microscope optique Leica Leitz en mode transmission (la lumière traverse l'échantillon observé). L'objectif utilisé pour les clichés ci-dessous a un grossissement $5\times$. Les gouttes ont un diamètre de $1,7 \text{ mm}$ et sèchent en 2 min à peu près. Les images ont été prises par le logiciel d'acquisition Replay[®].

La Figure II. 11. compare deux gouttes d'une solution colloïdale stable et redispersée pour une même concentration et le même type de particules. Dans le cas de la goutte redispersée, on remarque très clairement la présence de nombreux agrégats macroscopiques de dimensions 1 à $10 \mu\text{m}$ (petits points noirs) malgré 15 min de sonication.

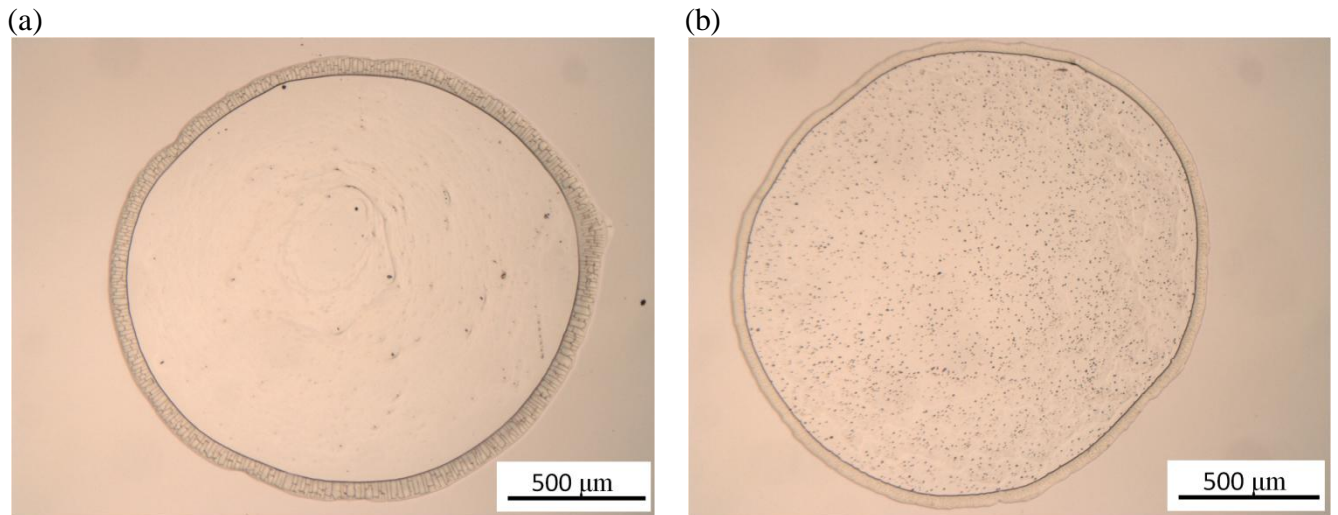


Figure II. 11. Gouttes d'une suspension colloïdale stable (a) ou redispersée (b) à une concentration massique de 1 wt% de particules de silice d_{100} déposées sur une lame de verre. Le diamètre des gouttes est environ 1.7 mm.

II.2.2. Détermination de la surface spécifique par analyse BET

Les surfaces spécifiques des différentes particules Stöber ont été déterminées par analyse BET (Brunauer, Emmett et Teller), qui consiste à mesurer la quantité d'azote adsorbée à la surface des particules. Les mesures ont été réalisées sur une poudre de particules de silice de 40 nm, 100 nm et 300 nm avec un analyseur Micromeritics ASAP 2020 à 77 K (température de l'azote liquide) par le service Analyse Texture du laboratoire d'analyse IRCELYON.

Particules	Surface spécifique (m^2/g)
d_{40}	90 ± 5
d_{100}	45 ± 5
d_{300}	10 ± 1

Tableau II. 15. Caractérisation de la surface spécifique des particules de Stöber de différents diamètres

Les résultats obtenus expérimentalement sont en bon accord avec les surfaces spécifiques calculées par un modèle théorique où les sphères sont parfaitement denses et sphériques (Annexe 2) comme le montre la Figure II. 12.^{37,38} L'augmentation du diamètre des particules entraîne une diminution de la surface spécifique.

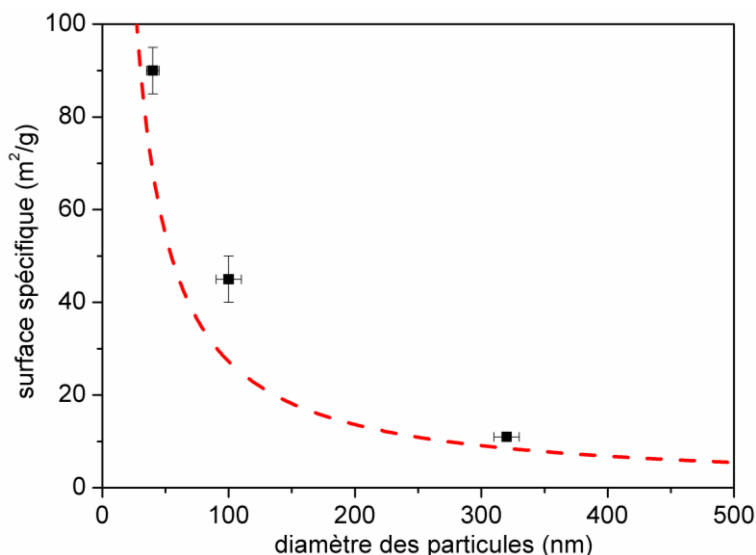


Figure II. 12. Comparaison de la surface spécifique déterminé par analyse BET des particules de silice en fonction de leur diamètre avec un modèle théorique où les sphères sont parfaitement sphériques et denses.

II.2.3. Etude du pH des différentes solutions

Le comportement des dispersions colloïdales dépend du pH, de la force ionique et de la température. Le pH de différentes solutions stables de silice d_{40} , d_{100} et d_{300} de concentration massique variant de 0.01 à 10 wt% a été mesuré comme le montre la Figure II. 13. Les pH sont tous compris entre 7.5 et 8 et varient peu avec la concentration.

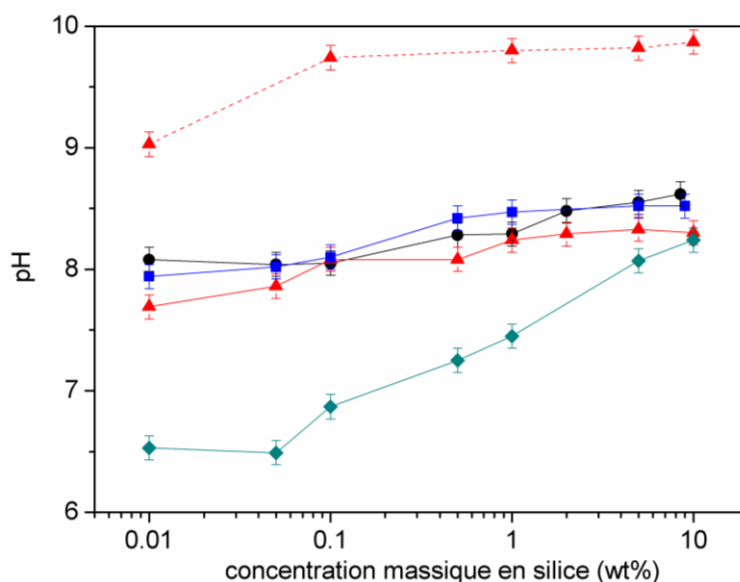


Figure II. 13. Mesure du pH en fonction de la concentration massique en silice de solutions stables (en trait plein) de particules d_{40} (en noir), d_{100} (en rouge) et d_{300} (en bleu). La courbe en pointillée en rouge indique le pH d'une solution redispersée de diamètre 100 nm. La courbe en vert indique le pH d'une solution commerciale de Ludox TM50[®] dialysée.

Dans le cas d'une solution redispersée, c'est-à-dire où de la poudre sèche de silice a été redispersée dans de l'eau (trait rouge en pointillé), le pH est plus élevé et compris entre 9 et

10. Une des explications possibles est la présence d'ions ammonium dans le cas des solutions redispersées. Le milieu réactionnel de synthèse est un milieu très basique du à la présence d'une base forte qui est l'ammoniaque. L'eau distillée a alors un pH plus bas que le milieu réactionnel donc en échangeant le milieu réactionnel avec de l'eau, on diminue le pH de la solution.

Dans le cas d'une solution commerciale de Ludox TM50[®] dialysée, le pH augmente fortement en fonction de la concentration, une des explications peut être l'augmentation de groupements silanolate avec la concentration entraînant ainsi une augmentation de pH. Il a été montré que dans le cas de silice précipitée, la densité surfacique de silanolate augmentait avec le pH.^{22,39}

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse et la caractérisation des hydrogels et des particules qui seront utilisés pour les tests d'adhésion. Nous avons préparé des hydrogels neutres de PDMA avec toute une gamme de réticulation, de module élastique et de taux de gonflements très différents. Nous avons aussi synthétisé des hydrogels de PAAm à un taux de réticulation, qui sont connus pour ne pas s'adsorber à la surface des particules de silice.⁴⁰ Nous avons montré que les caractéristiques mécaniques varient peu selon les différentes synthèses. Le taux de gonflement à l'équilibre semble plus sensible aux défauts des hydrogels et donc aux différents lots de synthèse.

Nous avons préparé des particules de type Stöber de trois tailles différentes et des particules fluorescentes dans un état de dispersion stable et redispersée. Les particules fluorescentes permettent de visualiser l'interface de deux hydrogels collés comme nous le verrons au chapitre V.

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, il est difficile d'obtenir de solutions stables à partir de poudre et de contrôler l'uniformité de la solution redispersée, étant donné qu'il est nécessaire de soniquer. Dans la suite de ce mémoire, le collage sera alors essentiellement effectué avec des solutions dialysées, ce qui permettra plus facilement de dégager le mécanisme d'adhésion entre deux gels.

Références

- (1) Rose, S. Interactions Polymère/silice: De La Structure Locale Au Renforcement Mécanique D'hydrogels Hybrides, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- (2) Macron, J. Hydrogels En Milieux Immergés: De L'adhésion Macroscopique Aux Mécanismes Moléculaires, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- (3) Carlsson, L.; Rose, S.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Nano-Hybrid Self-Crosslinked PDMA/silica Hydrogels. *Soft Matter* **2010**, *6* (15), 3619.
- (4) Rose, S.; Dizeux, A.; Narita, T.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Time Dependence of Dissipative and Recovery Processes in Nanohybrid Hydrogels. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 4095–4104.
- (5) Obukhov, S. P.; Rubinstein, M.; Colby, R. H. Network Modulus and Superelasticity. *Macromolecules* **1994**, *27* (12), 3191–3198.
- (6) Tanaka, Y.; Fukao, K.; Miyamoto, Y. Fracture Energy of Gels. *Eur. Phys. J. E* **2000**, *3* (4), 395–401.
- (7) Baumberger, T.; Caroli, C.; Martina, D. Fracture of a Biopolymer Gel as a Viscoplastic Disentanglement Process. *Eur. Phys. J. E* **2006**, *21* (1), 81–89.
- (8) Kong, H. J.; Wong, E.; Mooney, D. J. Independent Control of Rigidity and Toughness of Polymeric Hydrogels. *Macromolecules* **2003**, *36* (12), 4582–4588.
- (9) Ritgert, P. L.; Peppas, N. Transport of Penetrants in the Macromolecular Structure of Coals 4. Models for Analysis of Dynamic Penetrant Transport. *Fuel* **1987**, *66*, 815–826.
- (10) Berens, A. R.; Hopfenberg, H. B. Diffusion and Relaxation in Glassy Polymer Powders: 2. Separation of Diffusion and Relaxation Parameters. *Polymer* **1978**, *19* (5), 489–496.
- (11) Bajpai, A. K.; Giri, A. Swelling Dynamics of a Macromolecular Hydrophilic Network and Evaluation of Its Potential for Controlled Release of Agrochemicals. *React. Funct. Polym.* **2002**, *53* (2), 125–141.
- (12) Aouada, F. A.; Moura, M. R. de; Lopes da Silva, W. T.; Muniz, E. C.; Mattoso, L. H. C. Preparation and Characterization of Hydrophilic, Spectroscopic, and Kinetic Properties of Hydrogels Based on Polyacrylamide and Methylcellulose Polysaccharide. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120* (5), 3004–3013.
- (13) Tanaka, T.; Fillmore, D. J. Kinetics of Swelling of Gels. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70* (3), 1214.
- (14) Tanaka, K. Self-Diffusion Coefficients of Water in Pure Water and in Aqueous Solutions of Several Electrolytes with ¹⁸O and ²H as Tracers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1978**, *74*, 1879–1881.
- (15) De Gennes, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press; 1979.
- (16) Landau, L. D.; Lifshitz, E. M. *Theory of Elasticity*; A course of Theoretical Physics; 1986; Vol. 7.
- (17) Park, I. H.; Johnson Jr, C. S.; Gabriel, D. A. Probe Diffusion in Polyacrylamide Gels as Observed by Means of Holographic Relaxation Methods: Search for a Universal Equation. *Macromolecules* **1990**, *23* (5), 1548–1553.
- (18) Crank, J.; Nicolson, P. A Practical Method for Numerical Evaluation of Solutions of Partial Differential Equations of the Heat-Conduction Type. *Adv. Comput. Math.* **1996**, *6* (1), 207–226.
- (19) Shen, C.-H.; Springer, G. S. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. *J. Compos. Mater.* **1976**, *10* (1), 2–20.

- (20) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62–69.
- (21) Reculosa, S. Synthèse de Matériaux D'architecture Contrôlée À Base de Silice Colloïdale, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2004.
- (22) Moro, S. Elaboration de Matériaux Poreux Par Agrégation et Consolidation de Suspensions de Silices Hydrophobées, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- (23) Lin, Y.-S.; Hung, Y.; Su, J.-K.; Lee, R.; Chang, C.; Lin, M.-L.; Mou, C.-Y. Gadolinium(III)-Incorporated Nanosized Mesoporous Silica as Potential Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (40), 15608–15611.
- (24) Lu, Z.; Xu, J.; Han, Y.; Song, Z.; Li, J.; Yang, W. Robust Fluorescein-Doped Silica Nanoparticles via Dense-Liquid Treatment. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *303* (3), 207–210.
- (25) Van Blaaderen, A.; Vrij, A. Synthesis and Characterization of Colloidal Dispersions of Fluorescent, Monodisperse Silica Spheres. *Langmuir* **1992**, *8*, 2921–2931.
- (26) Rossi, L. M.; Shi, L.; Quina, F. H.; Rosenzweig, Z. Stöber Synthesis of Monodispersed Luminescent Silica Nanoparticles for Bioanalytical Assays. *Langmuir* **2005**, *21* (10), 4277–4280.
- (27) Zhang, D.; Wu, Z.; Xu, J.; Liang, J.; Li, J.; Yang, W. Tuning the Emission Properties of Ru(phen)₃²⁺ Doped Silica Nanoparticles by Changing the Addition Time of the Dye during the Stöber Process. *Langmuir* **2010**, *26* (9), 6657–6662.
- (28) Qian, L.; Yang, X.-R. One-Step Synthesis of Ru(2,2'-Bipyridine)₃Cl₂-Immobilized Silica Nanoparticles for Use in Electrogenerated Chemiluminescence Detection. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (8), 1353–1358.
- (29) Zhao, X.; Tapeç-Dytioco, R.; Tan, W. Ultrasensitive DNA Detection Using Highly Fluorescent Bioconjugated Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (38), 11474–11475.
- (30) Arriagada, F. J.; Osseo-Asare, K. J. Synthesis of Nanosize Silica in Aerosol OT Reverse Microemulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *170* (8–17).
- (31) Zhao, X.; Bagwe, R. P.; Tan, W. Development of Organic-Dye-Doped Silica Nanoparticles in a Reverse Microemulsion. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (2), 173–176.
- (32) Santra, S.; Zhang, P.; Wang, K.; Tapeç, R.; Tan, W. Conjugation of Biomolecules with Luminophore-Doped Silica Nanoparticles for Photostable Biomarkers. *Anal. Chem.* **2001**, *73* (20), 4988–4993.
- (33) Rampazzo, E.; Bonacchi, S.; Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N. Self-Organizing Core-Shell Nanostructures: Spontaneous Accumulation of Dye in the Core of Doped Silica Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (46), 14251–14256.
- (34) Imhof, A.; Megens, M.; Engelberts, J. J.; de Lang, D. T. N.; Sprik, R.; Vos, W. L. Spectroscopy of Fluorescein (FITC) Dyed Colloidal Silica Spheres. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (9), 1408–1415.
- (35) Frisken, B. J. Revisiting the Method of Cumulants for the Analysis of Dynamic Light-Scattering Data. *Appl. Opt.* **2001**, *40* (24), 4087–4091.
- (36) Babayan, D. Elaboration D'agrégats Minéraux Nanométriques Linéaires À L'aide de Polymères Thermosensibles, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2006.
- (37) Perro, A. Synthèse et Valorisation de Particules Colloïdales de Morphologie et de Fonctionnalité de Surface Contrôlées, Université Bordeaux 1, 2006.
- (38) Labrosse, A.; Burneau, A. Characterization of Porosity of Ammonia Catalysed Alkoxysilane Silica. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *221*, 107–124.
- (39) Parneix, C.; Persello, J.; Schweins, R.; Cabane, B. How Do Colloidal Aggregates Yield to Compressive Stress? *Langmuir* **2009**, *25* (8), 4692–4707.

- (40) Rose, S.; Prevoteau, A.; Elzière, P.; Hourdet, D.; Marcellan, A.; Leibler, L. Nanoparticle Solutions as Adhesives for Gels and Biological Tissues. *Nature* **2013**, 505 (7483), 382–385.

Annexe A. Diffusion dynamique de la lumière

Le rayon hydrodynamique de la silice, la dispersion de la solution et le coefficient d'auto-diffusion des particules peuvent être mesurés par diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Principe

Le principe du dispositif expérimental consiste à envoyer un faisceau laser à travers l'échantillon et à collecter l'intensité du champ diffusé par cet échantillon grâce à deux détecteurs placés à un angle θ par rapport à l'axe du laser. Le mouvement brownien des particules engendre la diffusion de la lumière à différentes intensités. Le champ et l'intensité diffusés par l'échantillon fluctuent dans le temps et ces fluctuations vont donner des informations sur la dynamique du système (coefficient de diffusion) et sur la structure du système (taille des particules). Le mode statique consiste à étudier la valeur de l'intensité moyenne en fonction de l'angle θ et le mode dynamique les fluctuations temporelles de champ électrique ou d'intensité électrique. Ces informations sont extraites de la fonction d'auto-corrélation de l'intensité normalisée $g_2(t)$:³⁵

$$g_2(t) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{(\langle I(0) \rangle)^2} \quad (\text{A. 1})$$

où le symbole $\langle \rangle$ désigne la valeur moyenne temporelle. De la même façon $g_1(t)$ est la fonction d'auto-corrélation du champ électrique normalisé :

$$g_1(t) = \frac{\langle E(t)E^*(t + \tau) \rangle}{(\langle E(0) \rangle)^2} \quad (\text{A. 2})$$

Cette fonction $g_1(t)$ est liée à $g_2(t)$ par la relation de Siegert :

$$g_2(t) = 1 + \beta |g_1(t)|^2 \quad (\text{A. 3})$$

où β est une constante qui dépend de l'appareil.

Dans le cas idéal d'une solution diluée de particules monodisperses et sans interaction, l'analyse de fonctions $g_1(t)$ et $g_2(t)$ permet d'accéder au temps caractéristique de relaxation des solutions τ , et ainsi en déduire le coefficient de diffusion des particules D . En effet pour un phénomène diffusif, τ et le coefficient de diffusion D sont reliés par la relation suivante :

$$\tau = \frac{1}{Dq^2} \quad (\text{A. 4})$$

où q est le vecteur d'onde défini par $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$, n est l'indice de réfraction de la solution et λ est la longueur d'onde émise par le laser.

Ce temps τ s'obtient soit par la méthode des cumulants d'ordre 2 soit par la méthode de Contin. Dans notre cas, nous utiliserons uniquement la méthode des cumulants, qui s'appuie sur une fonction de corrélation du champ électrique normalisé $g_1(t)$ qui est décrite par une fonction exponentielle de la forme :

$$g_1(t) = \beta e^{-t/\tau} \quad (\text{A. 5})$$

Dans le cadre de la méthode des cumulants d'ordre 2, $g_1(t)$ s'écrit de la façon suivante :³⁵

$$\ln(g_1(t)) = \ln A - \Gamma t + \frac{\mu_2}{2} t^2 \quad (\text{A. 6})$$

avec A , Γ et μ_2 des paramètres ajustables.

On en déduit le temps de relaxation caractéristique τ :

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} \quad (\text{A. 7})$$

Et l'indice de polydispersité PDI :

$$PDI = \frac{\mu_2}{\Gamma^2} \quad (\text{A. 8})$$

En déterminant le temps de relaxation caractéristique τ pour chaque courbe $g_I(t)$ à un angle θ donné puis en traçant la courbe $1/\tau(q)=f(q^2)$ ou $\tau(q)=f(1/q^2)$ où q est le vecteur d'onde défini par $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$, le coefficient de diffusion D peut être déduit. La Figure A. 1. donne un exemple de courbe $\tau(q)=f(1/q^2)$ pour une solution stable dialysée de particules de 100 nm.

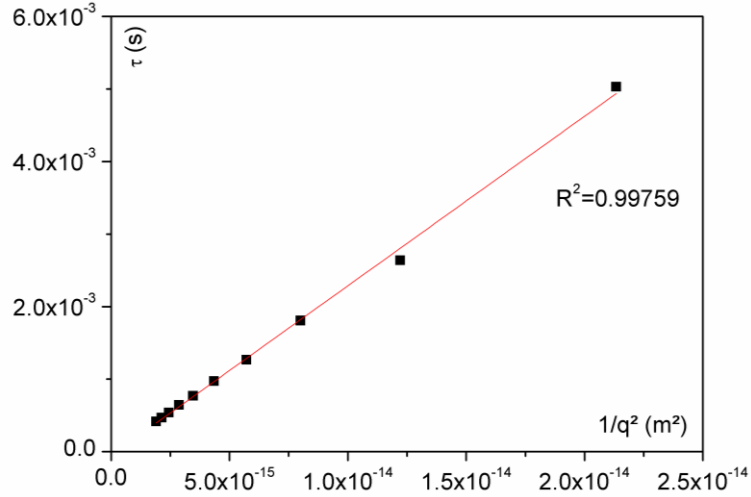


Figure A. 1. Variation du temps de relaxation caractéristique τ en fonction de l'inverse du carré du vecteur d'onde $1/q^2$ pour une solution dialysée de particules d_{100} de concentration massique 1 wt%

Dans le cas de solutions stables dialysées, une droite est obtenue et le coefficient de diffusion D du système est déduit par régression linéaire : $D=4,27.10^{-12}$ m²/s. Le rayon hydrodynamique des particules R_H est ensuite obtenu grâce à la relation de Stokes-Einstein ci-dessous :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (\text{A. 9})$$

où k_B désigne la constante de Boltzmann, η la viscosité du fluide, ici l'eau ($\eta \sim 10^{-3}$ Pa.s pour $T \sim 20^\circ\text{C}$) et T la température absolue. Dans cet exemple où ce sont des particules d_{100} le rayon hydrodynamique calculé est égal à 55 nm.

Les résultats du rayon hydrodynamique et de la polydispersité pour chacun des angles sont donnés par la méthode des cumulants et sont présentés dans le Tableau A. 1. Nous comparons une solution « dialysée » de particules d_{100} avec le surnageant d'une solution redispersée d_{100} . Les deux présentent la même concentration massique de 0,1 wt% dans de l'eau distillée. La solution 'redispersée' a été mise dans un bain à ultrasons pendant 15 min puis laissée au repos pendant 1h.

Angle (°)	Solution de particules d ₁₀₀ 'redispersée'		Solution de particules d ₁₀₀ 'dialysée'	
	R _H (nm)	PDI (%)	R _H (nm)	PDI (%)
30	239	10.4	59	25
40	195	23.8	52	6.9
50	158	21.8	55	16
60	138	25.1	54	10.3
70	123	12.3	54	5.43
80	120	13.8	54	4.59
90	109	20.9	54	5.4
100	102	18.4	54	3.62
110	97	17.3	53	2.87
120	96	21.4	54	5.42

Tableau A. 1. Rayon hydrodynamique (nm) et indice de polydispersité (PDI %) obtenus par le corrélateur numérique de l'appareil pour une solution stable et redispersée.

Nous remarquons que l'indice de polydispersité est beaucoup plus élevé pour la solution redispersée que la solution dialysée, confirmant la présence d'agrégats dans la solution redispersée.

Annexe B. Détermination de la surface spécifique d'une particule sphérique non poreuse

En supposant que les particules sont parfaitement sphériques et non poreuses, la surface spécifique S_{Spec} (m^2/g) peut s'exprimer de la façon suivante :

$$S_{Spec} = \frac{N_p S_p}{m_T} \quad (B. 1)$$

où N_p est le nombre de particule de surface S_p (m^2) et m_T la masse totale d'échantillon. Le nombre de particules peut s'exprimer en fonction de la masse d'une particule m_p de la façon suivante :

$$N_p = \frac{m_T}{m_p} = \frac{m_T}{\rho_{Si} V_p} \quad (B. 2)$$

où ρ_{Si} ($2,2 \text{ g/cm}^3$) est la densité de la silice et V_p le volume d'une particule.

$$\text{Sachant que } S_p = \pi d^2 \quad (B. 3)$$

$$\text{et } V_p = \frac{\pi d^3}{6} \quad (B. 4)$$

La surface spécifique peut s'exprimer de la façon suivante en fonction du diamètre des particules d :

$$S_{Spec} = \frac{6}{\rho_{Si} d} \quad (B. 5)$$

La surface spécifique S_{Spec} des particules est inversement proportionnelle à leur diamètre. Plus les particules seront petites, plus leurs surfaces spécifiques seront grandes.

Chapitre III

Comment mesurer l'adhésion entre deux gels ?

Introduction	95
I. Notions générales sur la théorie de l'élasticité	96
I.1. Contrainte, déformation et module élastique.....	96
I.2. Rupture et taux de restitution d'énergie.....	97
I.2.1. Taux de restitution d'énergie G	97
I.2.1. Critère de propagation de Griffith	97
I.2.3. Dissipation viscoélastique	98
II. Essai de joint de recouvrement.....	99
II.1. Modèle de Kendall	99
II.1.1. Hypothèses	99
II.1.2. Energie élastique.....	101
II.1.3. Energie potentielle.....	102
II.1.4. Taux de restitution d'énergie	102
II.2. Dispositif expérimental	104
II.3. Interprétation de l'essai et reproductibilité	105
III. Test de pelage à 90°	109
III.1. Modèle de Kendall	109
III.2. Dispositif expérimental	111
III.3. Interprétation de l'essai.....	112
III.4. Reproductibilité	113
IV. Test de pelage en Y	115
IV.1. Force de pelage et énergie d'adhésion	116
IV.2. Dispositif expérimental.....	117
IV.3. Interprétation de l'essai.....	118
IV.4. Effet de l'angle de pelage θ	120
IV.5. Reproductibilité.....	121
Conclusion.....	123
Références	125
Annexe A. Détermination de l'énergie d'adhésion pour le pelage en Y	127
Annexe B. Mesure de vitesse de propagation par analyse d'image.....	133

Introduction

Afin de mesurer l'adhésion entre deux gels, de nombreuses méthodes peuvent être envisagées. Elles consistent toutes à mesurer l'énergie mécanique nécessaire pour séparer deux surfaces collées. Au-delà du fait que les forces impliquées sont très faibles, une des principales difficultés expérimentales est de mesurer une énergie d'adhésion « intrinsèque » à l'interface ne dépendant pas des propriétés volumiques du matériau. En effet, l'adhésion est un processus irréversible dont l'énergie ou la force mesurées dépendent du test employé (géométrie) et du type de sollicitation (vitesse, force).^{1,2} Les modèles essaient de s'affranchir des paramètres géométriques et spécifiques des matériaux collés en exprimant l'énergie ou la force en fonction des propriétés massiques. Dans ce chapitre, nous décrirons les trois montages mécaniques que nous avons mis en œuvre pour mesurer l'adhésion entre deux hydrogels :

- le joint de recouvrement (lap-shear) : la vitesse de traverse est imposée, nous mesurons la force et la vitesse de propagation de fissure.
- le pelage à 90° : la vitesse de traverse impose la vitesse de propagation de fissure, nous mesurons la force de pelage.
- le pelage en Y : une force constante est imposée, nous mesurons une vitesse de propagation de fissure.

Nous commencerons par des notions générales sur la théorie de l'élasticité et le taux de restitution d'énergie, qui considère à la fois la dissipation au niveau du décollage et la partie interfaciale. Puis nous décrirons les méthodes et montages expérimentaux que nous avons développés et mis en œuvre au cours de cette thèse pour caractériser l'adhésion entre des matériaux mous et nous discuterons leurs avantages et leurs limitations.

I. Notions générales sur la théorie de l'élasticité

La théorie de l'élasticité établit une description mécanique de corps solides déformables réversiblement. Soumis à une force extérieure, un solide élastique subit une déformation réversible et lorsque la force appliquée est supprimée, il retrouve instantanément ses dimensions initiales.

Nous considérerons que nos hydrogels de Poly(N,N-diméthyl-acrylamide) (PDMA).se comportent comme des solides élastiques comme nous l'avons vu au chapitre II. Néanmoins cette hypothèse n'est plus vraie dans le cas des hydrogels nanocomposites. Ces derniers présentent un comportement viscoélastique, c'est-à-dire que leurs réponses mécaniques à une force extérieure dépendent du temps.³

Dans la suite de ce chapitre pour les calculs d'énergie d'adhésion, nous nous placerons dans le cas d'une élasticité linéaire où les petites déformations sont proportionnelles à la contrainte appliquée. Nous verrons aux chapitres IV et VI que cette approximation est acceptable dans le cas des hydrogels de PDMA.

I.1. Contrainte, déformation et module élastique

Considérons l'exemple d'une bande hydrogel de longueur initiale L_0 soumise à une force de traction F . Dans le cas simple d'une élongation uniaxiale, la déformation nominale ε est définie comme l'allongement relatif par rapport à la longueur initiale:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{avec } \Delta L = L - L_0 \quad (\text{III. 1})$$

Dans le régime élastique linéaire et pour un matériau isotrope et homogène, la contrainte nominale σ est linéairement proportionnelle à la déformation nominale ε :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{III. 2})$$

avec E le module d'Young. Cette loi de comportement est la loi de Hooke.

La densité volumique d'énergie élastique stockée dans un matériau élastique déformé est donnée par le produit $\frac{1}{2}\sigma\varepsilon$. En utilisant la loi de Hooke, l'énergie élastique stockée dans une lanière étirée peut alors s'écrire pour un essai uniaxiale à petites déformations :

$$U_E = \int_v \frac{1}{2} \sigma \varepsilon dV = \int_v \frac{1}{2} E \varepsilon^2 dV = \frac{L_0 S_0 E \varepsilon^2}{2} = \frac{(L - L_0)^2 S_0 E}{2L_0} \quad (\text{III. 3})$$

avec V le volume initial aux petites déformations, L_0 la longueur initiale et S_0 la section initiale de la bande.

I.2. Rupture et taux de restitution d'énergie

I.2.1. Taux de restitution d'énergie G

Le taux de restitution d'énergie G est une énergie par unité de surface (en J/m^2). Il correspond à la quantité d'énergie mécanique qui serait restituée par un matériau (libérée élastiquement et/ou dissipée par des mécanismes visco-élastiques) lors de la propagation d'une fissure d'une unité de surface. Il peut s'exprimer comme étant la dérivée de l'énergie mécanique dU_M par rapport à la variation de surface dS :^{4,5}

$$G = -\frac{dU_M}{dS} = -\frac{dU_E}{dS} - \frac{dU_P}{dS} \quad (\text{III. 4})$$

L'énergie mécanique U_M se compose d'une énergie élastique stockée dans le matériau U_E et du travail de la force extérieure imposée, U_P , souvent appelée énergie potentielle dans les articles.^{6,7,8}

Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur la propagation de la fissure à l'interface entre deux bandes d'hydrogels collés sur une largeur w . Le taux de restitution d'énergie G pour une propagation de fissure interfaciale sur une longueur dl s'exprime alors de la façon suivante :

$$G = -\frac{1}{w} \left(\frac{dU_M}{dl} \right) = -\frac{1}{w} \left(\frac{dU_E}{dl} + \frac{dU_P}{dl} \right) \quad (\text{III. 5})$$

I.2.1. Critère de propagation de Griffith

Selon le critère de propagation d'une fissure au sein d'un matériau proposé par Griffith en 1920, la fissure se propage quand le taux de restitution d'énergie atteint une valeur critique G_c où G_c est une constante caractéristique du matériau. Inversement si $G < G_c$, l'énergie mécanique apportée au matériau est insuffisante pour que la fissure se propage.^{4,5,9}

Le théorie de Griffith s'applique à la propagation d'une fissure dans un milieu parfaitement élastique, qui est considéré comme un système thermodynamiquement réversible.⁹ Elle s'appuie sur la conservation de l'énergie dans le solide élastique où se propage la fissure. Dans ce cas particulier, la variation d'énergie mécanique totale du système dU_M pour une avancée de fissure d'un incrément de surface dS est égale à l'énergie de surface des nouvelles surfaces de fissures créées lors de la propagation : $2\gamma dS$ où γ est l'énergie interfaciale intrinsèque au matériau.¹⁰ Le taux de restitution d'énergie d'un matériau élastique s'exprime alors comme :²

$$G = -\frac{dU_M}{dS} = 2\gamma \quad (\text{III. 6})$$

Le même modèle peut s'appliquer pour des fissures se propageant à l'interface entre deux matériaux différents.^{11,12}

Dans cette thèse, nous définissons l'énergie d'adhésion G_{adh} comme étant la valeur du taux de restitution critique G_c , pour lequel l'interface entre deux gels collés se fissure. Seulement dans le cas particulier où la propagation de fissure est très lente et peut être un processus thermodynamique réversible, c'est-à-dire en l'absence de processus dissipatif, G_{adh} correspond au travail thermodynamique d'adhésion de Dupré 2γ et est donné par l'expression (III.6).² En pratique, les bons adhésifs augmentent le plus possible les dissipations aux interfaces pour que G soit élevé.

I.2.3. Dissipation viscoélastique

Dans la plupart de ruptures réelles et en particulier pour les matériaux polymères, les systèmes ne sont pas parfaitement élastiques et des phénomènes de dissipation se produisent pendant la propagation de fissure. En pratique, G dépend de divers phénomènes de dissipation pouvant être aussi bien dus à des phénomènes interfaciaux qu'à des phénomènes volumiques.⁵ Dans ce cas, le taux de restitution d'énergie dépend de la vitesse. Gent *et al.* ont proposé une expression empirique pour G tenant compte à la fois de la contribution interfaciale et de la contribution dissipative du matériau :¹³

$$G = G_0(1 + \Phi(v)) \quad (\text{III. 7})$$

où $\Phi(v)$ est une fonction de dissipation du matériau dépendant de la vitesse de sollicitation v et tendant vers 0 lorsque v tend vers 0. G_0 est le taux de restitution d'énergie des interactions interfaciales, extrapolé à vitesse nulle. G tend vers G_0 quand la vitesse de propagation de fissure tend vers 0.

Dans cette thèse, l'énergie d'adhésion G_{adh} a été évaluée par trois techniques différentes : l'essai de joint de recouvrement, le pelage en Y et le pelage à 90°. Nous discutons ci-dessous de comment l'énergie d'adhésion dépend de la force d'adhésion mesurée et des propriétés des gels et de la géométrie d'essai.

II. Essai de joint de recouvrement

II.1. Modèle de Kendall

II.1.1. Hypothèses

La théorie de Kendall a été développée pour mesurer l'énergie d'adhésion de joints élastiques à force imposée.⁷ Kendall distingue deux types de joint de recouvrement comme le montre la Figure III. 1.⁶ Dans le premier type de joint, la couche adhésive est épaisse et supporte presque toute la déformation. La force de rupture dépend alors fortement des propriétés du matériau adhésif, c'est-à-dire de son épaisseur, de son module d'Young et de son coefficient de Poisson. Dans le second type de joint, la couche adhésive est très fine voire absente et les matériaux collés se déforment lorsqu'ils sont soumis à une force extérieure.

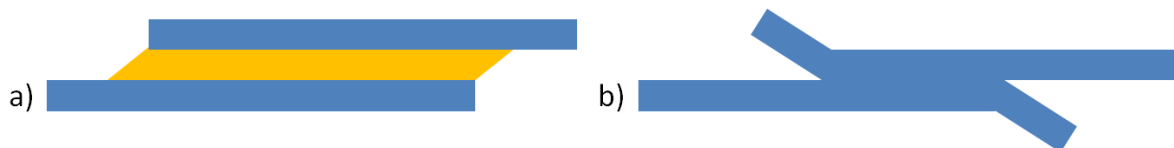


Figure III. 1. Schémas de deux types de joint de recouvrement selon Kendall

Dans le cas de nos hydrogels, nous nous trouvons dans le cas du second type de joint. Nous calculons l'énergie d'adhésion à partir du modèle de Griffith en considérant un essai de traction sur deux gels joints^{6,8,7} comme le montre la Figure III. 2.

Le joint de recouvrement, constitué de deux hydrogels de module d'Young différents E_1 et E_2 avec $E_1 \ll E_2$, est tiré avec une force constante uniaxiale F . Les deux lanières de gels ont la même largeur w et la même épaisseur h . Les bras libres ont une longueur l_1 et l_2 , et un

module d'Young E_1 et E_2 respectivement. On note l la longueur de recouvrement. La force appliquée sur le joint de recouvrement F est égale à $F = F_1 + F_2$ avec $F_1 \neq F_2$ où F_1 et F_2 les forces s'exerçant respectivement sur les lanières (1) et (2) dans la partie joint collée comme le montre la Figure III. 2 (b).

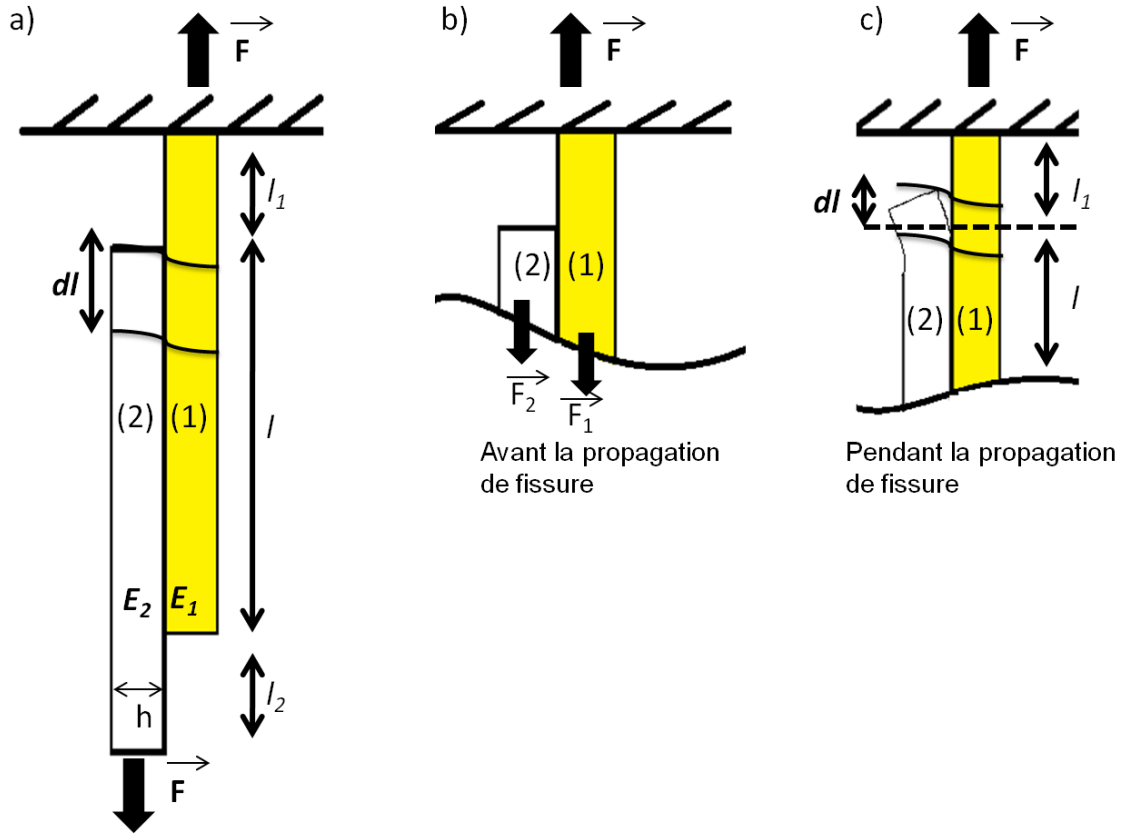


Figure III. 2. (a) Géométrie de l'essai de joint de recouvrement; (b) Moitié d'un joint de recouvrement avant propagation de fissure. (c) Moitié de joint de recouvrement pendant la propagation de fissure⁸

Suivant la théorie de Kendall, nous faisons les hypothèses suivantes :⁶

- (i) les hydrogels ont un comportement linéaire élastique
- (ii) la propagation de la fissure est stable
- (iii) les joints de recouvrements sont longs¹⁴ : la longueur de recouvrement est très supérieure à deux fois l'épaisseur $l \gg 2h$

Pour les lanières (1) et (2) nous pouvons alors écrire la loi de Hooke (III. 2) pour les deux gels collés :

$$\sigma_1 = \frac{F_1}{wh} = E_1 \frac{dl_1}{l} \text{ et } \sigma_2 = \frac{F_2}{wh} = E_2 \frac{dl_2}{l} \quad (\text{III. 8})$$

En supposant un transfert de charge parfait et pour de petites déformations, l'allongement de la lanière (1) dl_1 est égal à l'allongement de la lanière (2) dl_2 et à l'allongement de la longueur de recouvrement $dl_1 = dl_2 = dl$. En remplaçant F_1 et F_2 par leurs expressions (III. 8) nous obtenons une expression de F :

$$F = \frac{dl}{l} wh(E_1 + E_2) \quad (\text{III. 9})$$

D'où
$$\frac{F_1}{F} = \frac{E_1}{E_1 + E_2} \text{ et } \frac{F_2}{F} = \frac{E_2}{E_1 + E_2} \quad (\text{III. 10})$$

II.1.2. Energie élastique

Nous considérons l'ensemble du joint de recouvrement comme montré dans la Figure III. 2. Avant la propagation de fissure, l'énergie élastique U_E du joint de recouvrement peut s'écrire : $U_E = U_{E_1} + U_{E_2}$ avec U_{E_1} et U_{E_2} les énergies élastiques stockées dans la lanière (1) et dans la lanière (2) respectivement, qui s'expriment suivant :

$$U_{E_1} = \frac{1}{2} \sigma_1 \varepsilon_1 dV \text{ et } U_{E_2} = \frac{1}{2} \sigma_2 \varepsilon_2 dV \text{ avec } dV = dl(wh) \quad (\text{III. 11})$$

Ainsi
$$U_{E_1} = \frac{1}{2} \frac{E_1}{(E_1 + E_2)^2} \frac{F^2}{hw} dl \text{ et } U_{E_2} = \frac{1}{2} \frac{E_2}{(E_1 + E_2)^2} \frac{F^2}{hw} dl \quad (\text{III. 12})$$

alors
$$U_E = \frac{1}{2} \frac{F^2}{hw(E_1 + E_2)} dl \quad (\text{III. 13})$$

Lors de la propagation de la fissure (Figure III. 2 (c)) sur une distance dl , nous supposons un décollement du coin supérieur vers le bas. La force locale qui s'exerce sur la lanière (2) au voisinage de la portion décollée est nulle ($F_2 \rightarrow 0$) et la lanière (1) supporte toute la force. Les termes d'énergie élastique dans l'ensemble du joint de recouvrement deviennent :

$$U_{Ec} = U_{E_{1c}} + U_{E_{2c}} = \frac{1}{2} \frac{F^2}{hwE_1} dl + 0 = \frac{1}{2} \frac{F^2}{hwE_1} dl \quad (\text{III. 14})$$

La variation du terme élastique dU_e lors de la propagation de fissure sur une distance dl est égale à :

$$dU_E = U_{Ec} - U_E = \frac{1}{2} \frac{F^2}{hw} dl \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_1 + E_2} \right) \quad (\text{III. 15})$$

II.1.3. Energie potentielle

L'énergie potentielle U_P désigne le travail exercé par la force extérieure F sur le joint de recouvrement conformément à la terminologie utilisé par Kendall⁶ et s'exprime de la façon suivante : $U_P = F\delta$ avec δ le déplacement de la force appliquée F . δ est égale à la somme des allongements des bras libres de longueurs l_1 et l_2 , et de la portion de longueur de recouvrement l :⁸

$$\delta = \frac{F}{hw} \left(\frac{l_1}{E_1} + \frac{l_2}{E_2} + \frac{l}{E_1 + E_2} \right) \quad (\text{III. 16})$$

En supposant que l_2 reste constant, que la fissure se propage vers le bas et que le transfert de charge est parfait dans le cas de petites déformations : $dl_1 = -dl$. Ainsi la variation d'énergie potentielle est égale à $dU_P = Fd\delta$ et se simplifie de la façon suivante :

$$dU_P = \frac{-F^2 dl}{hw} \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_1 + E_2} \right) = -2dU_E \quad (\text{III. 17})$$

Nous avons donc $dU_P + 2dU_E = 0$, ce qui implique que la variation d'énergie potentielle dU_P est proportionnelle à la variation d'énergie élastique totale stockée dans la structure.

II.1.4. Taux de restitution d'énergie

A l'équilibre, la variation de l'énergie mécanique est égale à l'énergie nécessaire pour propager une fissure et créer de nouvelles surfaces, c'est-à-dire $Gwdl$. En remplaçant dU_P par $-2dU_E$ dans l'équation (III. 5), on obtient :

$$G = - \left(\frac{dU_E + dU_P}{wdl} \right) = \frac{dU_E}{wdl} \quad (\text{III. 18})$$

Si la fissure se propage par le haut d'une distance dl du côté de la lanière (1), G_1 est égale à :

$$G_1 = \frac{1}{2} \frac{F^2}{hw} \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_1 + E_2} \right) \quad (\text{III. 19})$$

De la même façon, si la fissure se propage par le bas, il suffit d'invertir E_1 et E_2 dans l'équation (III. 19) pour obtenir G_2 :

$$G_2 = \frac{1}{2} \frac{F^2}{hw} \left(\frac{1}{E_2} - \frac{1}{E_1 + E_2} \right) \quad (\text{III. 20})$$

Dans le cas où $E_1 \ll E_2$, le taux de restitution d'énergie G_1 (équation (III. 19)) est plus grand que le taux de restitution d'énergie G_2 (équation (III. 20)). La fissure démarre alors du côté où G_c est atteint en premier, c'est-à-dire du côté de la bande tirée qui a le module d'Young le plus faible. Dans notre cas où $E_1 \ll E_2$, la fissure va donc démarrer en haut du joint et se propager vers le bas (Figure III. 2). Dans le cas d'une propagation stable de la fissure, le taux de restitution d'énergie du joint de recouvrement G est alors égal à G_1 , le taux de restitution d'énergie de la lanière (1) :

$$G = \frac{1}{2} \frac{F^2}{hw} \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_1 + E_2} \right) \quad (\text{III. 21})$$

Dans le cas où les deux matériaux collés sont similaires ($E_1 = E_2$) alors l'expression de G (équation (III. 21)) se simplifie de la façon suivante :

$$G = \frac{(F/w)^2}{4hE} \quad (\text{III. 22})$$

Avec ce modèle, Kendall prédit que l'énergie d'adhésion est indépendante de la longueur de recouvrement, c'est-à-dire de l'aire de contact de la surface collée. Kafkalidis *et al.* se sont intéressés à l'importance de la géométrie dans les essais de joints de recouvrement pour des matériaux rigides.¹⁵ Ils ont montré expérimentalement que l'énergie adhésion était constante quelle que soit la longueur de recouvrement ou la longueur des bras libres, c'est-à-dire la longueur de part et d'autre de la jonction, si ces deux longueurs étaient suffisamment grandes. Si le recouvrement est trop faible ou les bras libres trop courts, un décollement partiel de la zone de cohésion est observé et conduit à l'apparition d'un mouvement de flexion entraînant le pelage.⁸ Pour s'affranchir de ce problème, nous étudierons uniquement des essais avec joints longs ($l \gg 2h$) dans cette thèse.

Une autre situation opposée à celle considérée par Kendall consiste en une propagation de la fissure instable dans le cas d'une géométrie de joint de recouvrement où la séparation

des deux surfaces a lieu en une seule étape dynamique. Dans ce cas, la force maximale avant séparation dépend explicitement de l'aire de contact^{12,5} comme le montre la Figure III. 3 (b). Cette théorie, qui repose sur l'existence d'un détachement catastrophique a été développée par Crosby *et al.*^{16,17} La force augmente progressivement jusqu'à atteindre une force critique qui correspond à une séparation totale de la surface en contact en une seule étape (Figure III. 3 (b)).

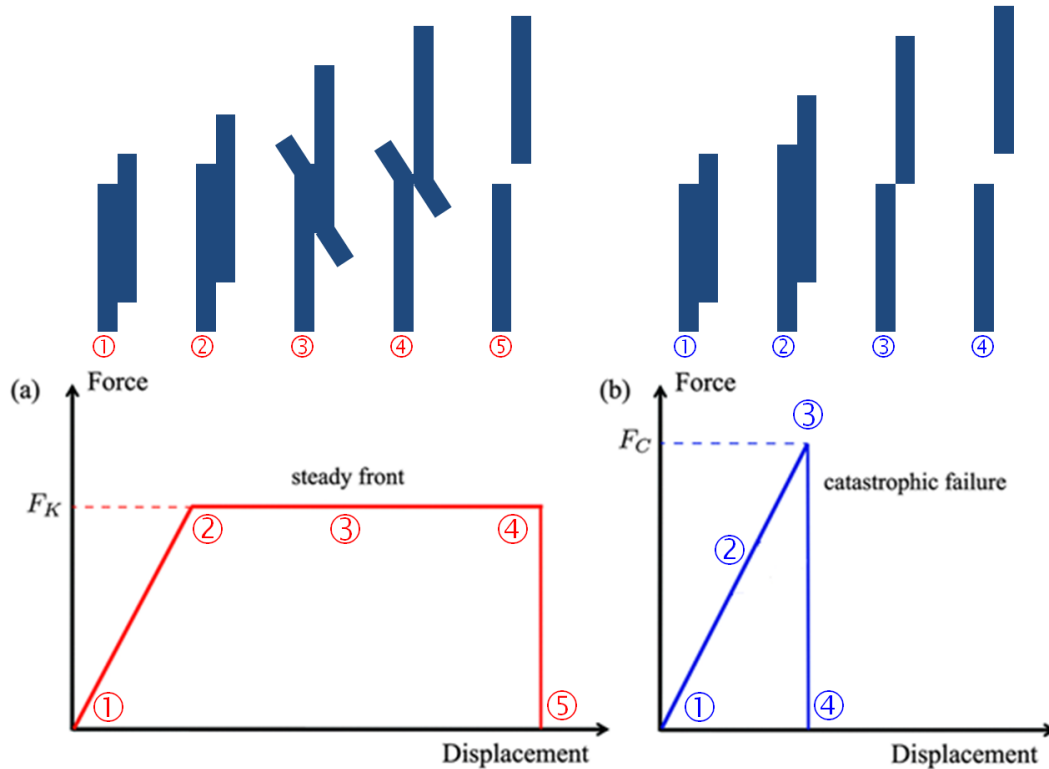


Figure III. 3. (a) Mécanisme décrit par Kendall^{6,7} : la fissure se propage de façon stable. La force au plateau F_K est indépendante de la longueur de recouvrement. (b) Dans le scénario proposé par Crosby *et al.*^{16,17}, l'énergie élastique est tout d'abord stockée dans le système se déformant et d'un coup est relâchée quand la force critique de séparation est atteinte. La force critique F_C est dans ce cas dépendante de la longueur de recouvrement. Figure adaptée de la référence 12.

II.2. Dispositif expérimental

La méthode des joints de recouvrement consiste en un essai de traction sur deux gels joints comme le montre la Figure III. 2. Les tests de joints de recouvrement ont été effectués sur une machine électromécanique Instron modèle 5565 équipée d'une cellule de force de 10 N et ils seront principalement utilisés dans le chapitre VII 'Gels Nanocomposites'. Les essais sont réalisés principalement sur des lanières de 2 mm d'épaisseur, de 5 mm de largeur et de 70 mm de long. Les deux lanières sont jointes sur une longueur de recouvrement de 50 mm en appliquant une pression de l'ordre de grandeur du module d'Young de l'hydrogel étudié pendant 1 min pour limiter l'endommagement du gel lors de l'application d'un poids.

L'influence de plusieurs paramètres de géométrie, la largeur w , la longueur de recouvrement l , la longueur des bras libres, ont été explorés. Les résultats montrent que l'énergie adhésion est bien indépendante de la surface de collage comme l'indique l'équation (III. 22). Tous ces résultats seront détaillés dans le chapitre VII.

II.3. Interprétation de l'essai et reproductibilité

La Figure III. 4 (a) montre un exemple de courbes force-déplacement pour un joint de recouvrement constitué de deux hydrogels de PDMA_R0.1. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les hydrogels de PDMA présentent un comportement élastique. Les deux courbes présentées permettent de juger de la reproductibilité du test pour deux gels provenant de deux lots de synthèses différentes. Ces courbes se divisent en deux parties. La première partie consiste en un étirement de la longueur des bras libres (zone se situant avant ① sur la Figure III. 4 (a)) et la seconde partie correspond à la propagation de la fissure dans l'interface entre les deux gels, que nous assimilons à du pelage. La Figure III. 4 (c) montre des clichés de la propagation de la fissure à 5 instants successifs pour l'un des deux essais. Le cliché ① montre l'amorçage de la fissure : les deux extrémités commencent à se détacher. Les clichés ② et ③ montrent la propagation de la fissure à force constante. A partir du cliché ④, la force diminue avant d'obtenir le détachement des deux lanières (cliché ⑤). A l'aide de ces clichés, nous constatons qu'au cours de la propagation de fissure, l'angle de pelage n'est pas constant et augmente de 20° (cliché ③) à 90° en fin d'expérience (cliché ⑤) sous l'effet du poids de la lanière.

L'estimation de la force d'initiation, F_c , c'est-à-dire la force de début de pelage se détermine à partir des clichés vidéo. Il est assez difficile de voir le moment exact d'amorçage de la fissure comme le montrent les photos de la Figure III. 4 (c). En analysant les images avant et après, nous estimons l'erreur de F_c/w à 0.2 N/m . A partir de cette force d'initiation, nous estimons l'énergie d'adhésion grâce à l'équation (III. 22) dans le cas où les deux hydrogels sont similaires. Pour les deux essais présentés ici, l'énergie d'adhésion est du même ordre de grandeur, étant donné que la force d'amorçage est à peu près la même. Un point important à soulever est que le modèle de Kendall suppose que la fissure se propage avec une force constante. Or comme le montre la Figure III. 4, dans l'un des cas présenté ici (courbe en noir), l'essai est effectué à déplacement imposé et la force varie au cours de l'avancée de la fissure : elle atteint un maximum puis diminue ensuite. Pour l'autre essai, la force reste à peu près constante (rouge) tout au long de la propagation de fissure.

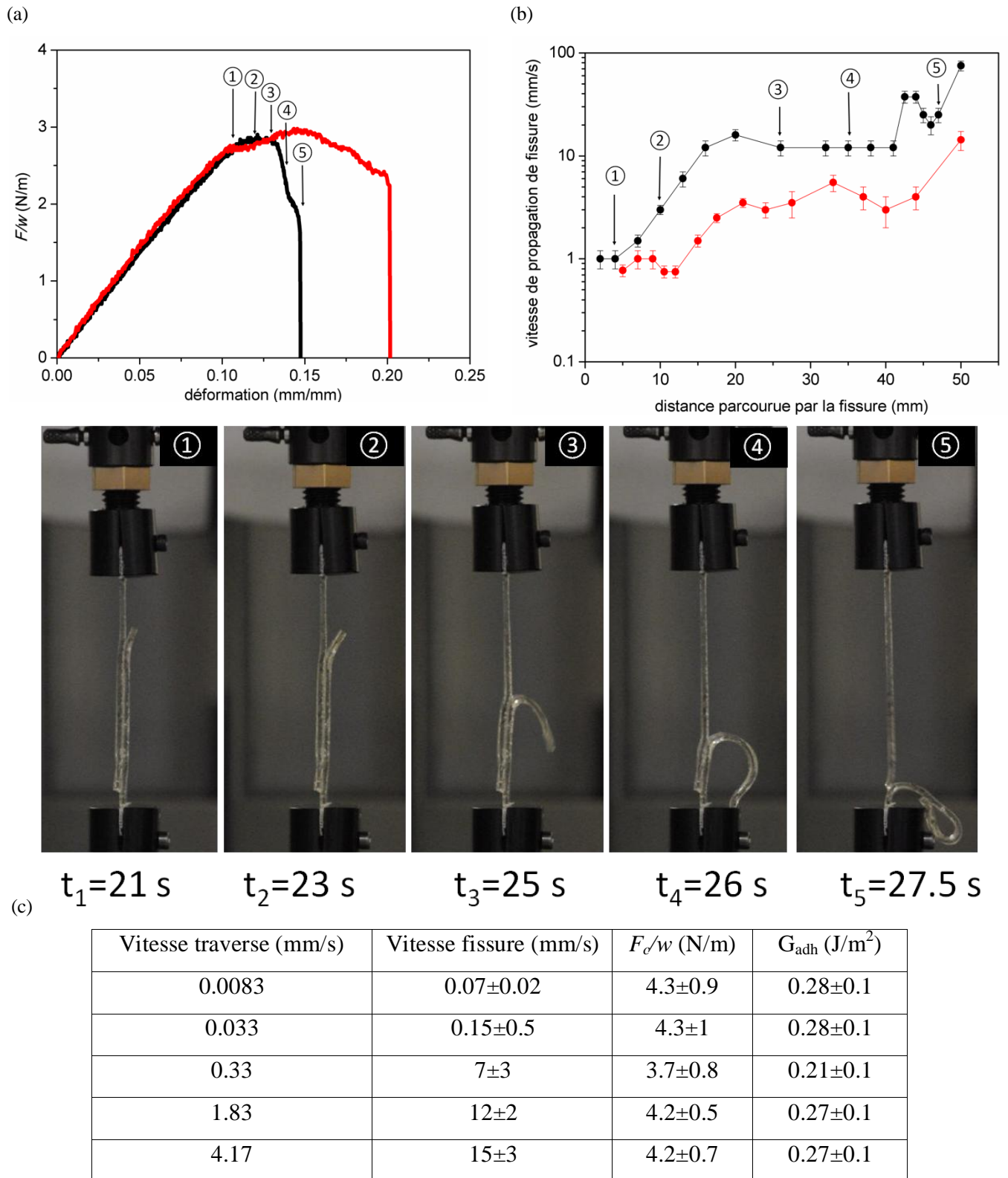


Figure III. 4. (a) Courbes de la force F normalisée par la largeur w en fonction de la déformation vraie estimée par l'extensomètre vidéo de deux essais de joint de recouvrement constitué de deux hydrogels PDMA_R0.1. La longueur de recouvrement est de 50 mm et la vitesse de traverse est de 20 mm/min ($v=0.33$ mm/s). (b) Vitesse de propagation de fissure en fonction de la distance parcourue par la fissure correspondant aux essais de joint de recouvrement de la figure précédente (c) Exemple de photos de l'avancée de la fissure à cinq instants successifs. **Tableau III. 1.** Influence des différents paramètres sur l'adhésion de deux hydrogels de PDMA_R0.1.

L'autre paramètre important mesuré à partir des clichés vidéo est la vitesse de propagation de fissure v . Cette vitesse est représentée en fonction de la distance parcourue par la fissure sur la Figure III. 4 (b). Trois régimes de vitesse se distinguent : le régime initial où la fissure accélère pendant une courte période (0-15 mm), un régime 'plateau' où la fissure se propage à une vitesse constante (15-40 mm), et enfin un régime catastrophique où la fissure accélère brutalement avant de rompre (40-50 mm). Ces trois régimes sont aussi observées par Kendall pour des élastomères.⁶ Nous notons que malgré une force d'amorçage similaire, pour les deux essais présentés ici, la vitesse de propagation v est assez différente : $v=3\pm 1$ mm/s et $v=10\pm 1$ mm/s. La vitesse de propagation de fissure pour le régime 'plateau' est gouvernée par la vitesse de traverse tout en étant différente : elle est souvent plus élevée comme le montre le Tableau III.1. Une hypothèse avancée est qu'au cours de la propagation de fissure, le poids de la lanière détachée est non négligeable, ce qui va entraîner une accélération de la propagation de la fissure. La fissure se propage alors à une vitesse plus élevée que la vitesse de traverse imposée par l'expérimentateur.

Le modèle de Kendall a été développé pour expliquer la propagation d'une fissure sous une force appliquée constante. Dans ce cas, la fissure se propage à une vitesse constante excepté aux deux extrémités du joint.⁶ En pratique, la plupart des mesures de joints de recouvrements reportés dans la littérature s'effectue à vitesse de traverse appliquée et elles sont validées quand la force mesurée est constante dans un domaine de déplacement.^{7,12} Nous constatons ici que la méthode telle que nous l'avons mise en œuvre, en supposant les hypothèses de l'analyse de Kendall, n'est pas toujours vérifiée dans le cas d'un joint de recouvrement d'hydrogels de PDMA. En effet, la fissure ne se propage pas toujours à une force constante et à la fin du pelage, le poids de la lanière qui se décolle accélère la vitesse de propagation.

De plus il faut souligner que l'adhésion de deux hydrogels neutres de PDMA est très faible, et cela nécessite beaucoup de dextérité pour parvenir à soulever le joint de recouvrement sans le rompre comme évoqué dans la référence 18. Notamment l'essai de joint de recouvrement n'est pas adapté dans les cas où les hydrogels de PDMA présentent des gonflements supérieurs à leur état de préparation. En effet, l'adhésion entre les deux gels gonflés est si faible qu'il est impossible de soulever la jonction gel/gel : les gels glissent et se séparent sous l'effet de leur propre poids. Pour éviter ces difficultés, Suo et ses collaborateurs ont essayé de mettre au point une technique expérimentale pour mesurer des adhésions faibles

comme le montre la Figure III. 5. Cette méthode consiste à venir coller ou apposer sur un substrat (élastomère) un petit morceau d'hydrogel, puis le substrat est étiré et une force de décollement critique est mesurée. Une énergie d'adhésion est ensuite estimée à partir de cette force critique. Ils ont appliqué cette méthode pour mesurer l'adhésion entre un élastomère acrylique et un hydrogel de poly(acrylamide) et ils ont mesuré une énergie d'adhésion de l'ordre de 0.5 J/m^2 .¹⁹

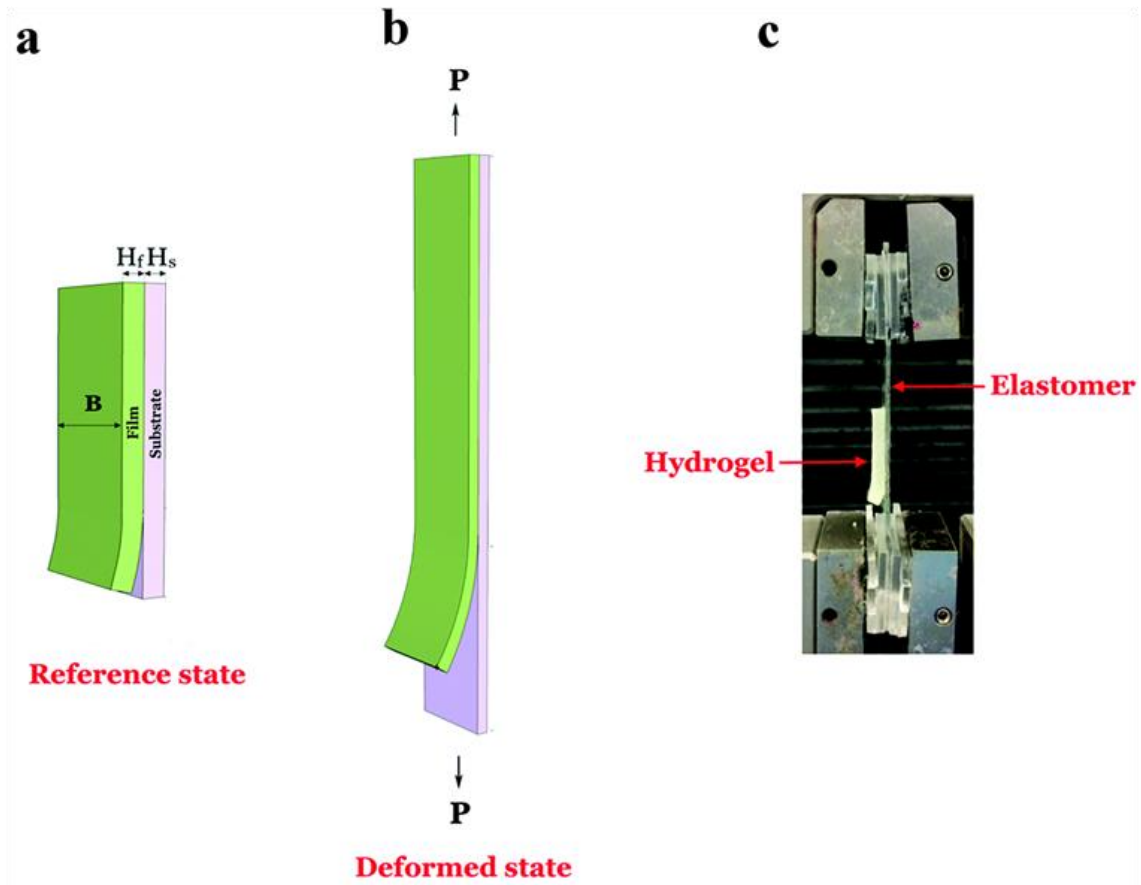


Figure III. 5. Méthode expérimentale pour déterminer l'énergie d'adhésion entre deux matériaux très déformables. (a) Dans l'état de référence, les deux matériaux ne sont pas déformés. (b) Dans l'état déformé, le système est soumis à une force par unité de largeur P . (c) Cliché d'une bicouche qui consiste en un film d'hydrogel collé sur un substrat élastomère.¹⁹

Les difficultés de manipulation du joint de recouvrement nous a conduit à développer et à mettre en œuvre d'autres méthodes de mesures où la force et la vitesse sont imposées. Par exemple, le pelage à 90° a été mis en place, où la vitesse de traverse est égale à la vitesse de propagation de fissure et où le pelage s'effectue à un angle fixe.

III. Test de pelage à 90°

III.1. Modèle de Kendall

L'essai de pelage consiste à mesurer la force nécessaire pour décoller un film élastique d'un substrat rigide à une vitesse constante. Contrairement à l'essai de joint de recouvrement, la vitesse de propagation de fissure est imposée par la machine de traction et elle est constante.²⁰ Le pelage à un angle θ est représenté schématiquement en Figure III. 6.

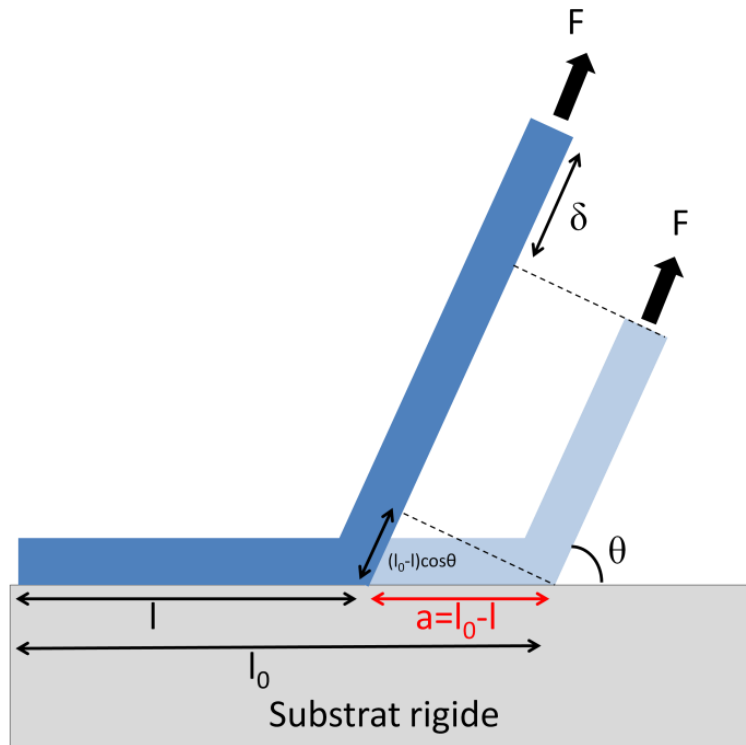


Figure III. 6. Pelage d'un film élastique d'un substrat rigide avec un angle θ ⁵

Nous considérons le pelage d'une bande de largeur w , d'épaisseur h d'un film élastique de module d'Young E , soumis à l'action d'une force constante F faisant un angle θ avec le substrat rigide.⁵ La longueur initiale de contact est l_0 . Après détachement d'une longueur a , la nouvelle longueur de contact est $l=l_0-a$ et la longueur de la bande décollée augmente de $a(1+\varepsilon)$ où ε est la déformation élastique sous l'effet de la force F . L'extrémité de la lanière où est appliquée la force se déplace d'une longueur δ dans la direction du pelage avec :

$$\delta = a(1 + \varepsilon) - a \cos \theta \quad (\text{III. 23})$$

En conséquent, la variation d'énergie potentielle est donnée par le travail de la force F : $dU_p = Fd\delta$. La bande à un comportement parfaitement élastique donc sa déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée F/hw : $\varepsilon = F/Ehw$. La variation d'énergie potentielle dU_p peut alors s'écrire sous la forme suivante, sachant que l'angle de pelage θ reste constant au cours du pelage et que $a = l_0 - l$:

$$dU_p = -Fdl \left(1 - \cos\theta + \frac{F}{hwE} \right) \quad (\text{III. 24})$$

La variation d'énergie élastique ne fait intervenir que l'élongation de la bande pelée et s'exprime donc sous la forme :

$$dU_E = \frac{1}{2} \frac{F^2}{hwE} dl \quad (\text{III. 25})$$

Le taux de restitution d'énergie mécanique est égal à l'énergie d'adhésion si le pelage est stable, c'est-à-dire que le pelage se fait à angle constant et force constante. Alors, en remplaçant la variation de l'énergie élastique et l'énergie potentielle par leurs expressions et après quelques simplifications, nous obtenons que l'énergie d'adhésion est égale à :

$$G = \frac{F}{w} (1 - \cos\theta) + \left(\frac{F}{w} \right)^2 \frac{1}{2hE} \quad (\text{III. 26})$$

Le premier terme représente l'énergie fournie par le déplacement de la force appliquée F , le deuxième terme représente l'énergie nécessaire pour allonger le film pelé. Ce terme est négligeable si la contrainte F/hw est beaucoup plus petite que E ou si l'angle de pelage θ est supérieure à 20° .²⁰ L'équation (III. 27) se simplifie alors de la façon suivante :

$$G = \frac{F}{w} (1 - \cos\theta) \quad (\text{III. 27})$$

Cette équation met en évidence que, dans ce cadre, le taux de restitution d'énergie G se calcule simplement à partir de la force de pelage et qu'il est bien indépendant de l'épaisseur de la bande pelée. Si l'angle de pelage est égal à 90° comme dans le cas des essais que nous réaliserons par la suite, cette expression se simplifie encore :

$$G = \frac{F}{w} \quad (\text{III. 28})$$

III.2. Dispositif expérimental

Les expériences de pelage à 90° sont réalisées sur une machine électromécanique Zwick/Roell Z2.5 avec une cellule de force de 10 N et un système de plateau amovible (ASTM D2861 '90 Degree Peel Test Table', GD2861-50). L'essai de pelage est représenté schématiquement sur la Figure III. 7. L'hydrogel inférieur est fixé avec de la superglue[®] (colle cyanoacrylate) sur une plaque métallique fixée à un plateau amovible. Un système de poulie permet de déplacer le plateau à vitesse constante v pour maintenir l'angle de pelage à 90° . Les dimensions de cet hydrogel sont les suivantes : largeur : $w_I=20$ mm ; longueur $L_I=70$ mm ; épaisseur : $h=2$ mm. Une bande d'hydrogel est, soit posée ou collée avec une solution de silice sur l'hydrogel inférieur sur une longueur de recouvrement $l=50$ mm par une pression manuelle de 10 kPa estimée à l'aide d'une balance. L'essai consiste à tirer sur une lanière d'hydrogel de dimensions : largeur : $w=10$ mm ; longueur $L=100$ mm ; épaisseur : $h=2$ mm. La longueur de « bras libre » L_{2b} , c'est-à-dire la portion de gel qui n'est pas en contact avec le gel inférieur, est de 50 mm dont 10 mm se trouve dans le mors du haut. Pour les essais présentés dans cette thèse, la vitesse de traverse varie de 0.1 mm/s à 10 mm/s.

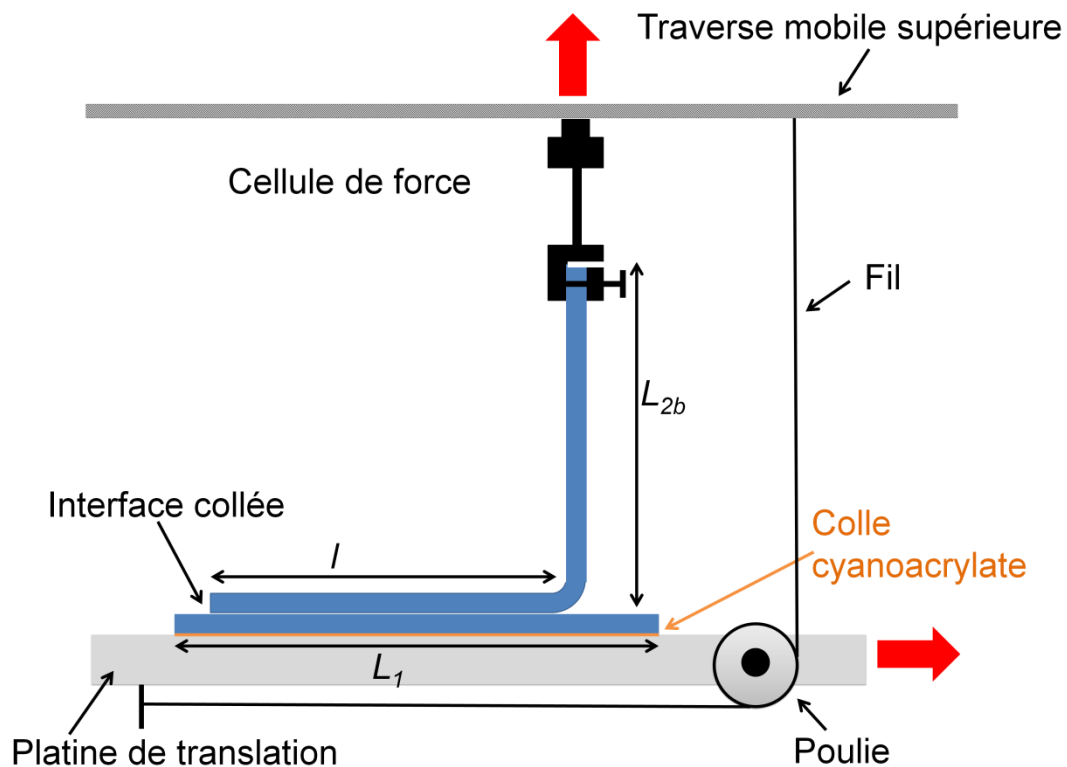


Figure III. 7. Représentation schématique de l'essai de pelage à 90° .

III.3. Interprétation de l'essai

La Figure III. 8 représente les données brutes de force en fonction du déplacement pendant un pelage à 90 ° pour une vitesse de 0.1 mm/s. La force mesurée (en noir) est la somme de la force de pelage (en rouge) et du poids de la lanière décollée (en bleu). Le poids de la lanière « libre » (décollée) se calcule de la façon suivante :

$$P = P_0 + \mu_{gel} d_t g \quad (\text{III. 29})$$

avec P_0 le poids de la partie initiale du gel non collée de longueur $L_{2b}=50$ mm, μ_{gel} la masse linéique de l'hydrogel, d_t le déplacement traverse à un temps t et g l'accélération de la pesanteur : $g=9.81$ N.kg⁻¹. A la force brute (en noir), on soustrait le poids de la lanière qui se décolle (en bleu) et on obtient une courbe force corrigée en fonction du déplacement de la traverse (en rouge). Dans la suite de la thèse, nous ne présenterons que des courbes de pelage de la force corrigée du poids en fonction du déplacement. La courbe de pelage de la force corrigée (en rouge) ne passe pas parfaitement par zéro, à cause de l'incertitude sur P_0 due notamment à la mise en place de la lanière.

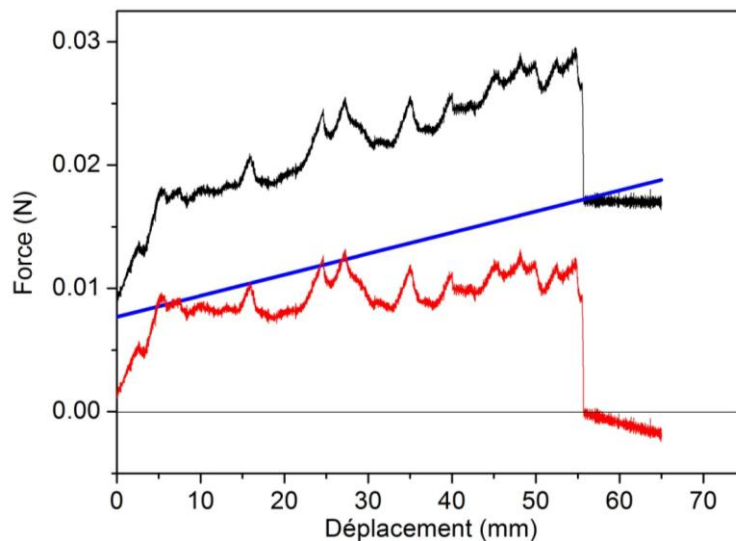


Figure III. 8. Données brutes de la force en fonction du déplacement de la traverse à l'issue d'un test de pelage à 90° (courbe noire). La courbe bleue correspond au poids de la lanière non collée et qui se décolle au cours du temps. En rouge, la courbe de pelage correspond à la force corrigée par le poids en fonction du déplacement.

La Figure III. 9 représente la force corrigée normalisée par la largeur en fonction du déplacement de la traverse dans le cas de l'adhésion de deux gels avec (en rouge) ou sans particules de silice (en noir) pour une vitesse de traverse de 0.1 mm/s. Les essais de pelage ont été filmés de front (en noir et blanc) et de côté pour s'assurer que l'angle de pelage reste à

$90 \pm 5^\circ$ tout au long de la propagation de fissure. Des exemples de clichés de l'avancée de la fissure à trois instants successifs sont représentés en Figure III. 9.

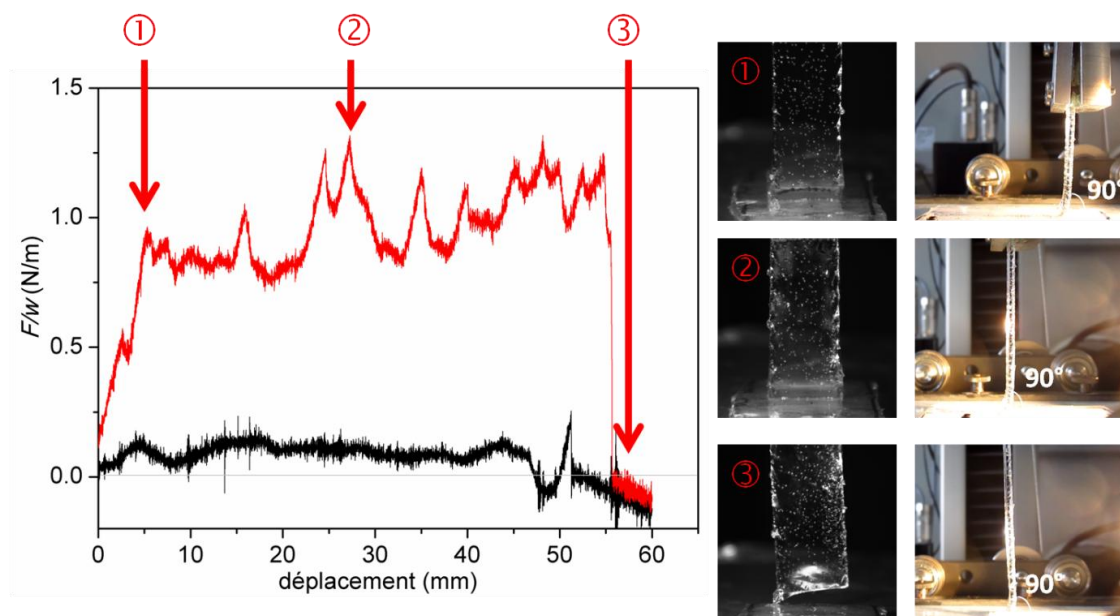


Figure III. 9. Courbe modèle de la force F divisée par la largeur de la lanière d'hydrogel pelé w en fonction du déplacement de la traverse. La courbe en noire représente l'auto-adhésion de deux hydrogels de PDMA_R0.2. La courbe en rouge correspond au collage de deux hydrogels de PDMA_R0.2 collés par une solution de nanoparticules de silice ($V=10 \mu\text{L}/\text{cm}^2$; concentration en silice de diamètre 40 nm = 1 wt%). Les photos représentent différentes étapes du pelage pour la courbe en rouge : caméra de face (en noir et blanc) et de côté (en couleur).

Il faut noter que dans cette méthode, l'angle initial de pelage est fixé et ne varie pas. Néanmoins, dans le cas où la vitesse de traverse est grande, c'est-à-dire 10 mm/s ou le collage est fort, c'est-à-dire dans le cas de collage par des poudres de silice, nous avons observé que l'angle peut légèrement varier au cours du pelage. Cette variation angulaire reste aux alentours de 10° dans les cas les plus marqués. Dans ces cas précis, nous avons pris en compte cette variation angulaire pour corriger le calcul de l'énergie d'adhésion. L'énergie d'adhésion qui est égale à F/w , est moyennée pour un déplacement traverse compris entre 10 et 40 mm.

III.4. Reproductibilité

Afin de s'assurer de la reproductibilité du pelage à 90° , au moins deux échantillons différents provenant de deux synthèses différentes ont été testés. La mesure est reproduite quatre fois sur deux échantillons d'hydrogels issus de synthèses différentes. Nous constatons que la reproductibilité est bonne dès lors que les gels sont issus de la même synthèse comme le montre la Figure III. 10 (a). Dans les cas de gels issus de synthèses différentes, un écart est observé lié à l'état de préparation du gel. L'un des paramètres pouvant entrer en compte est le

délai entre la synthèse du gel et l'utilisation du gel pour les mesures, il peut s'écouler entre 3 et 15 jours. Les autres paramètres pouvant jouer sont la température ambiante de la pièce où la synthèse se déroule, la présence d'oxygène dans le réacteur de synthèse et l'endroit où sont conservés les gels. Il est possible en effet qu'un peu d'eau s'évapore malgré la préparation et la conservation des gels dans des moules hermétiquement clos par du silicone et du parafilm®. La concentration initiale en polymère n'est alors plus la même entre les différentes synthèses. Nous avons constaté aussi que les gels synthétisés à la période de l'été présentaient des énergies d'adhésion un peu plus élevées que les gels synthétisés au printemps, sans doute à cause d'un effet de température qui n'est pas contrôlé dans nos synthèses.

La Figure III. 10 (b) montre la reproductibilité des essais de pelage à 90° de deux hydrogels issus de synthèses différentes en fonction de la vitesse de traverse imposée. D'une part, on remarque que pour les deux lots de synthèse, l'énergie d'adhésion augmente avec la vitesse de traverse. Cet aspect sera discuté dans le chapitre suivant. D'autre part l'écart d'énergie adhésion entre les deux lots est à peu près identique quelle que soit la vitesse de traverse. La barre d'incertitude correspond à la fois à l'incertitude entre les différents essais d'un même lot de synthèse mais aussi à l'incertitude de la mesure d'un essai, c'est-à-dire l'écart entre la valeur minimum et la valeur maximum de l'énergie d'adhésion entre 10 et 40 mm.

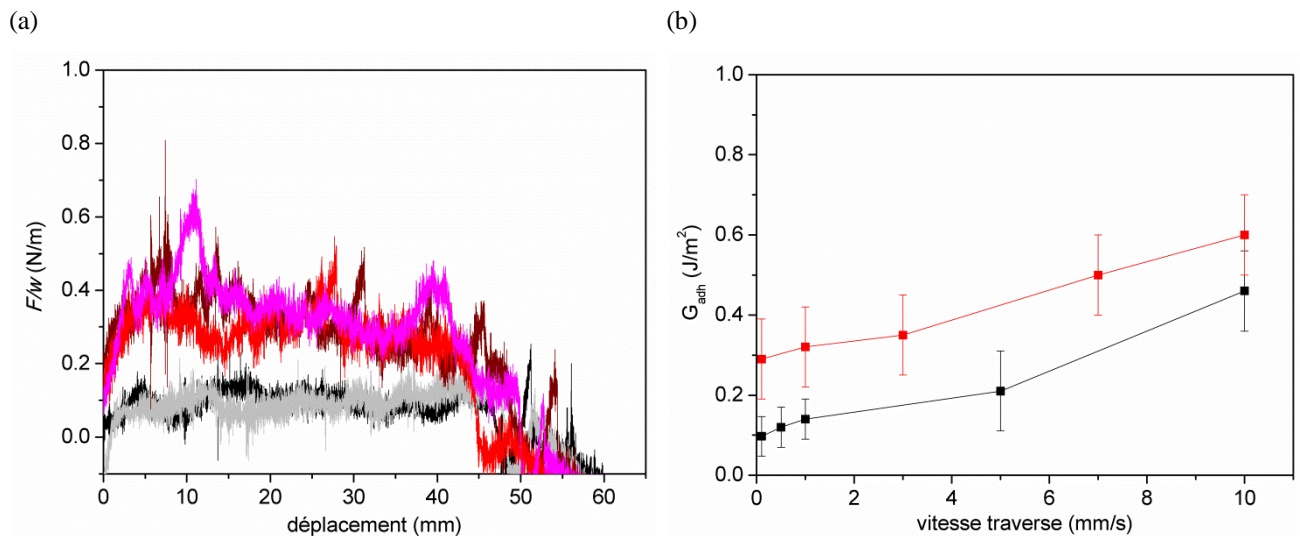


Figure III. 10. Reproductibilité des essais de pelage à 90° pour l'auto-adhésion du PDMA_R0.2 (a) pour une même synthèse (couleur similaire) et entre différentes synthèses. Les courbes en rouges sont issues d'hydrogels d'un même lot et en noir et gris d'un autre lot. La force F divisée par la largeur de la lanière d'hydrogel pelé w a été représentée en fonction du déplacement de la traverse. Les paramètres sont les suivants : vitesse de traverse $R=0.1$ mm/s ; longueur de recouvrement=50 mm (b) Effet de la vitesse de traverse sur l'énergie d'adhésion du système PDMA_R0.2/PDMA_R0.2.

Ainsi, nous avons aussi observé que l'incertitude expérimentale absolue est importante pour l'auto-adhésion de deux hydrogels car les valeurs mesurées des énergies d'adhésion sont très faibles. Elle dépend sans doute beaucoup de l'état de surface des hydrogels. Il est important de noter que la reproductibilité est bien meilleure quand le collage se fait par des particules de silice, car ce ne sont plus les interactions polymère-polymère qui dominent mais d'autres interactions qui seront discutées dans la suite de la thèse comme le montre la Figure III. 11. De plus l'énergie mesurée pour le système gel/silice/silice est plus élevée que l'énergie mesurée pour le système gel/gel et donc l'incertitude absolue est moins importante. Pour l'exemple présenté ici, où les deux hydrogels de PDMA_R0.2 sont collés par une solution de particules de silice pour les deux lots de synthèse différents, nous mesurons : $G_{adh}=0.75\pm 0.2 \text{ J/m}^2$ (courbe noire) et $G_{adh}=0.95\pm 0.2 \text{ J/m}^2$ (courbe rouge).

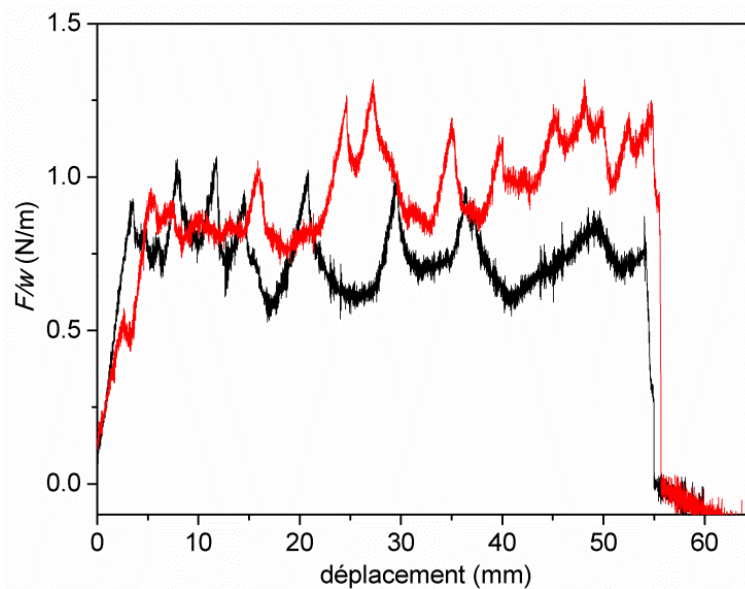


Figure III. 11. Reproductibilité des essais de pelage à 90° pour deux lots de synthèse d'hydrogels de PDMA_R0.2 collé avec une solution de particules de silice d_{40} à une concentration de 1 wt%. La vitesse de traverse est égale à 0.1 mm/s.

IV. Test de pelage en Y

Pour s'affranchir de cette dépendance de la vitesse de traverse, avec Laurent Corté nous avons mis en place un nouveau dispositif de pelage où la force est imposée : le pelage en Y.

IV.1. Force de pelage et énergie d'adhésion

L'intérêt du pelage en Y est de peler à force constante deux hydrogels collés ensemble. Nous avons développé au sein du laboratoire le dispositif expérimental du pelage en Y présenté en Figure III. 12. Il est adapté du dispositif développé par Lake et Yeoh, qui consistait à découper une lanière en forme de Y avec un rasoir à force constante.^{21,22,13}

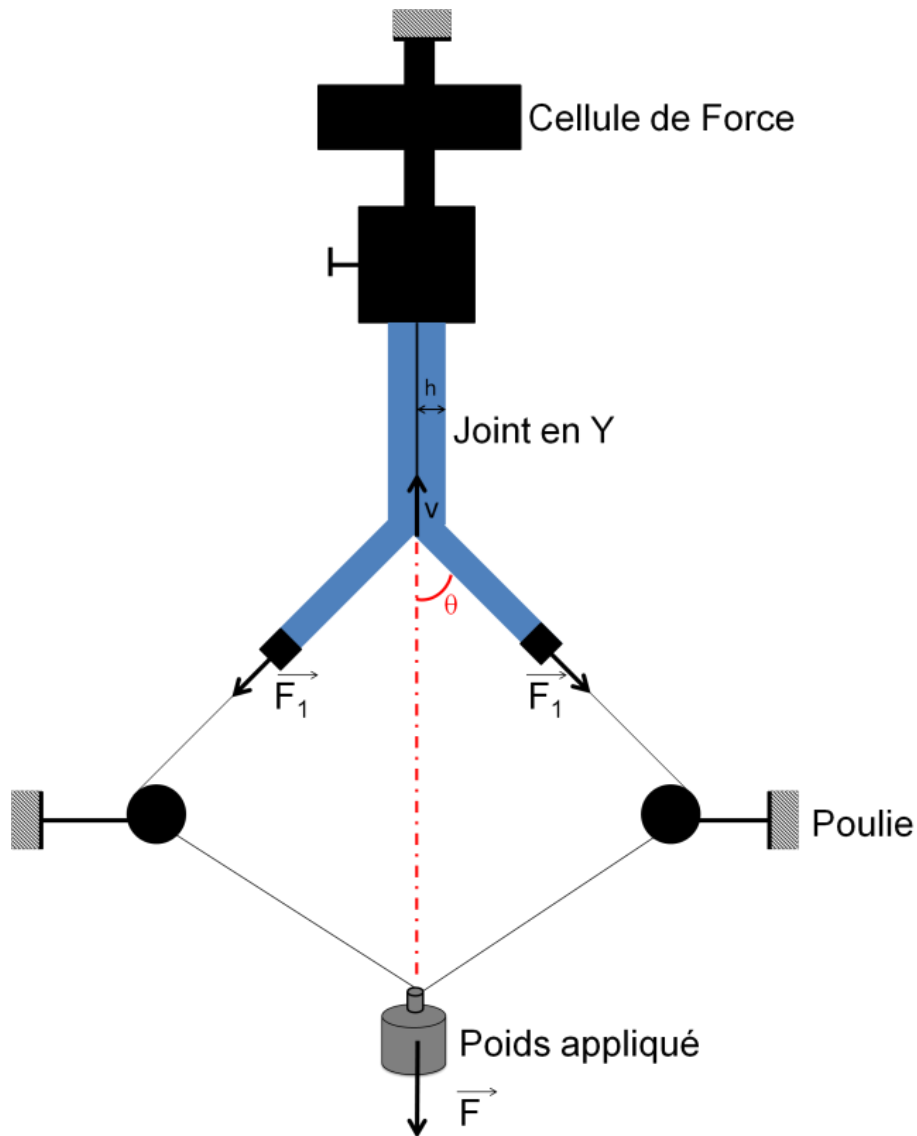


Figure III. 12. Représentation schématique d'un pelage pour une géométrie Y

Contrairement au joint de recouvrement et au pelage à 90° , le pelage en Y consiste à appliquer une force constante uniaxiale F à l'aide d'une masse donnée et à mesurer une vitesse de propagation de fissure. L'objectif du test de pelage en géométrie Y est de mesurer la force nécessaire pour initier un pelage et de relier cette force à une énergie d'adhésion. Comme dans le cas de l'essai de joint de recouvrement, la conservation de l'énergie

mécanique conduit alors au taux de restitution d'énergie G . Pour obtenir l'équation ci-dessous, on considère deux lanières de gels de largeur w , d'épaisseur h et de module d'Young E , soumises à une force constante F .

$$G = \frac{F}{w} \left(\frac{1}{\cos\theta} - 1 \right) + \left(\frac{F}{w} \right)^2 \frac{1}{4hE} \left(\frac{1}{\cos\theta} - 1 \right)^2 \quad (\text{III. 30})$$

Le détail des calculs pour obtenir cette équation est donné en Annexe A. Le premier terme correspond au terme d'énergie potentielle dû au déplacement de la force appliquée et le second terme est un terme élastique dû à la déformation de la lanière. Pour les systèmes étudiés dans la suite, la contrainte F/hw est beaucoup plus petite que E et le second terme est donc négligeable.²⁰ Après avoir négligé le second terme, l'énergie d'adhésion devient égale à :

$$G = \frac{F}{w} \left(\frac{1}{\cos\theta} - 1 \right) \quad (\text{III. 31})$$

IV.2. Dispositif expérimental

Les expériences de pelage en Y des gels de PDMA ont été réalisées sur une machine électromécanique Instron modèle 5565 équipée d'une cellule de force de 10 N. Les distances entre les deux poulies et entre une poulie et la cellule de force sont fixées respectivement à 420 et 240 mm. Les dimensions des lanières d'hydrogel sont les suivantes: largeur : $w=10$ mm ; longueur initiale $L_0=60$ mm ; épaisseur : $h=2$ mm. Les deux lanières sont amenées au contact sur une longueur de recouvrement $l=50$ mm sous une pression manuelle d'environ 10 kPa. Une extrémité de la jonction est fixée à un mors lui-même attaché à la cellule de force. L'autre extrémité de la jonction consiste en deux bras libres. Les bras libres des hydrogels sont accrochés à des petits mors, eux même attachés à un fil nylon, monté sur des poulies comme indiqué sur la Figure III. 12. Afin d'appliquer une force constante F , des masses données ($m=0.25$ à 8 g) sont accrochés sur le fil.

La Figure III. 13 met en évidence que la force appliquée est sensible à la manière d'accrocher le poids. Quand le poids est accroché brutalement, un saut de force de 0.02 N est observé avant d'obtenir un plateau (courbe rouge). Ce saut est dû à une énergie cinétique lors

du lâcher de la masse. Au contraire, quand le poids est posé tout doucement sur le fil en nylon, un plateau de force est obtenu sans pic de force (courbe noire).

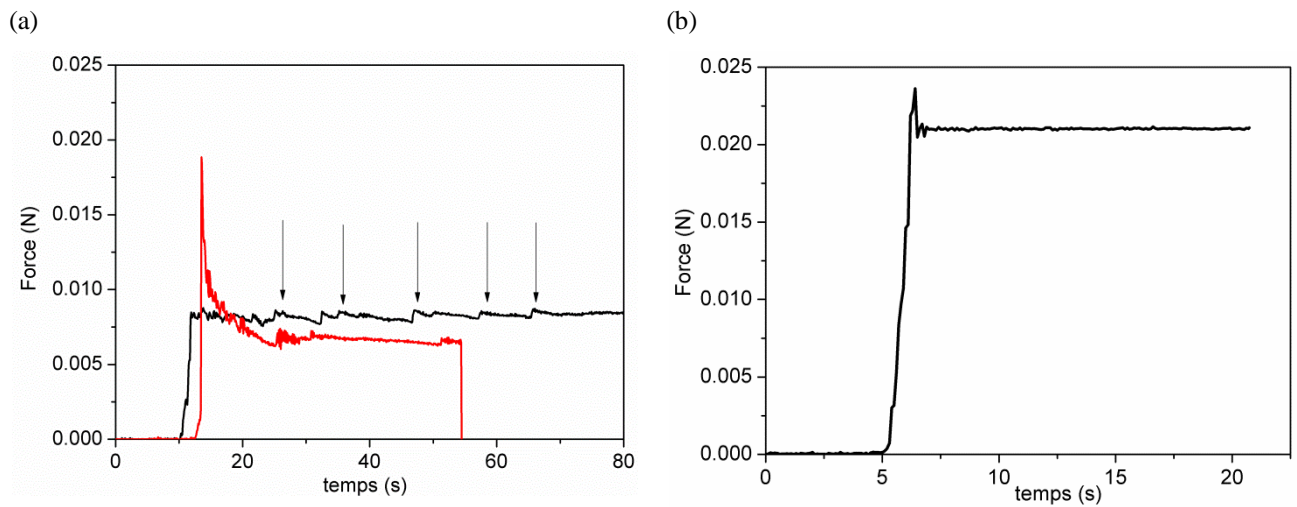
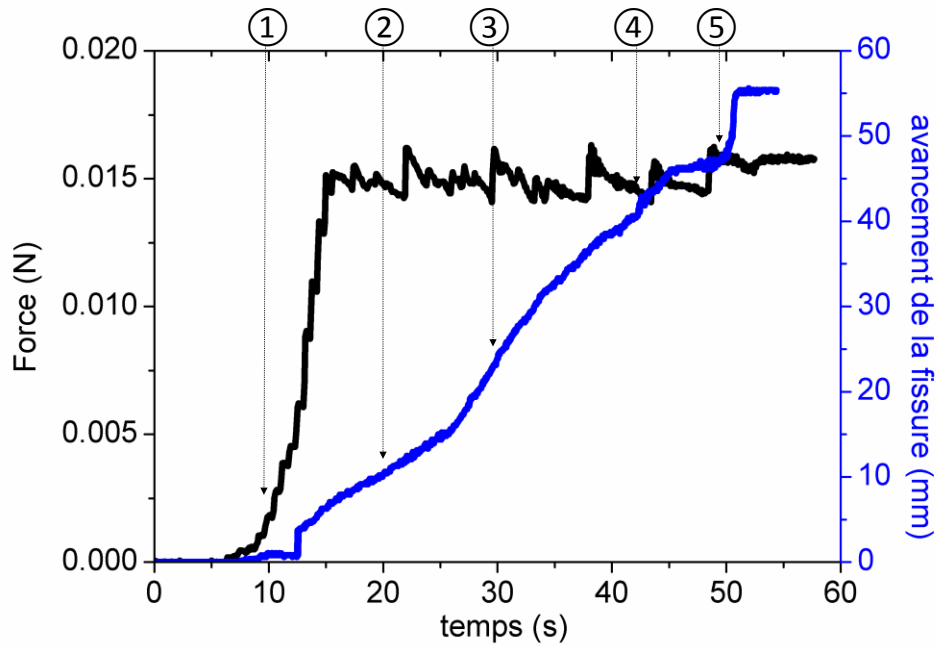


Figure III. 13. (a) Comparaison de deux courbes Force-temps de pelage en Y pour un gel de PDMA R_0.1 pour un même poids accroché. La force a été représentée en fonction du temps. La différence entre les deux courbes est la manière d'accrocher le poids sur le fil de nylon : doucement (noire) ou brutalement (rouge) (b) Courbe Force-temps d'un poids au fil de nylon pour vérifier les effets de friction du fil sur les poulies.

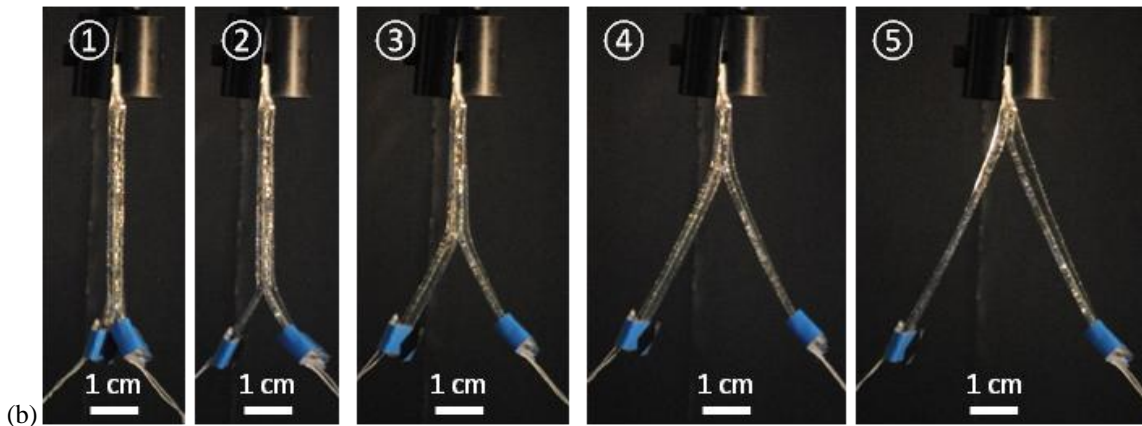
Néanmoins certaines instabilités sont observées et indiquées par des flèches en noir sur la Figure III. 13 (a). Elles ne semblent pas dues à la friction du fil sur les poulies comme le montre la Figure III. 13 (b) où l'on a accroché juste un poids sur un fil en nylon directement attaché à la cellule de force sans lanières d'hydrogels.

IV.3. Interprétation de l'essai

La Figure III. 14 montre une courbe modèle d'un essai de pelage en géométrie Y pour étudier l'auto-adhésion de deux gels de PDMA_R0.1. La force appliquée par une masse donnée (en noir) et la position de la fissure (en bleu) ont été tracées en fonction du temps. Des exemples d'images du pelage à 5 instants successifs sont présentés en Figure III. 14 (b).



(a)



(b)

Figure III. 14. (a) Courbe Force-temps pour un essai de pelage en Y pour une jonction composée de deux gels de PDMA_R0.1 (en noir) (conditions testées: longueur de recouvrement $l=50$ mm et force imposée $F=0.015$ N). Une estimation du déplacement de la fissure par analyse d'image avec le logiciel ImageJ® a été tracée en fonction du temps (en bleu). (b) Exemples de photos du pelage à 5 instants successifs. Observation de l'avancée de la fissure.

Pour cet essai, la force au plateau est aux alentours de 0.015 N, qui correspond à une masse donnée de 2g. A partir de la vidéo réalisée pour chaque essai, la position de la fissure a été estimée au cours du temps par analyse d'image avec le logiciel ImageJ® (Figure III. 14, courbe bleue). Une méthode a été développée pour obtenir des diagrammes spatio-temporels à partir de séquences d'images. Les différentes étapes du traitement d'image sont détaillées en Annexe B. Comme le montre la Figure III. 14 (a), la position de la pointe de fissure varie linéairement avec le temps excepté à proximité des extrémités du joint (courbe bleue). La pente de la droite de la Figure III. 14 (a) pour un avancement de la fissure compris entre 15 et

40 mm (Images ② et ④ de la Figure III. 14 (b)) donne une estimation de la vitesse de propagation de fissure. Pour chaque force appliquée, une vitesse de propagation de fissure est ainsi mesurée.

IV.4. Effet de l'angle de pelage θ

Lors d'un essai de pelage, l'angle θ entre le bras libre et la direction de l'interface collée est un paramètre important. En effet l'énergie d'adhésion varie en fonction de cet angle. En supposant que les bras libres sont parfaitement alignés avec les fils, on peut définir un angle géométrique théorique θ_{th} . Cet angle θ_{th} varie avec la propagation de la fissure comme le montre la Figure III. 12 et peut être calculé par l'expression suivante :

$$\tan(\theta_{th}) = \frac{d}{H_0 - l} \quad (\text{III. 32})$$

avec $2d$ la distance entre les deux poulies, H_0 la distance entre la cellule de force et les poulies et l la longueur de recouvrement. l varie avec l'avancée de la fissure tandis que les distances d et H_0 sont fixées.

En réalité, les bras libres des lanières ne sont pas parfaitement alignés avec les fils, en raison du poids des lanières. Les photos du pelage en Y de deux hydrogels de PDMA (Figure III. 15 (a)) prises à des instants successifs met en évidence l'existence de deux angles : l'angle expérimental $2\theta_{exp}$ formé par les deux fils (en bleu) et l'angle réel $2\theta_{réel}$ formé par les deux hydrogels (en blanc). Comme le montre la Figure III. 14 (a), ces deux angles diminuent lors de la propagation de la fissure. La variation angulaire est faible mais non négligeable en valeur relative aux alentours de 10° . La Figure III. 15 (b) compare l'angle de pelage géométrique théorique θ_{th} estimé par l'expression (III. 32) (ligne solide noire) avec l'angle réel $\theta_{réel}$ mesuré avec le logiciel ImageJ[®] au cours du temps pour trois essais différents. L'angle théorique θ_{th} diminue linéairement avec l'avancement de la fissure de 45° à 38° et il est très largement supérieur à l'angle mesuré expérimentalement $\theta_{réel}$. Cet angle théorique θ_{th} correspond à l'angle expérimental θ_{exp} formé par un fil et la direction de l'interface collée (en bleu).

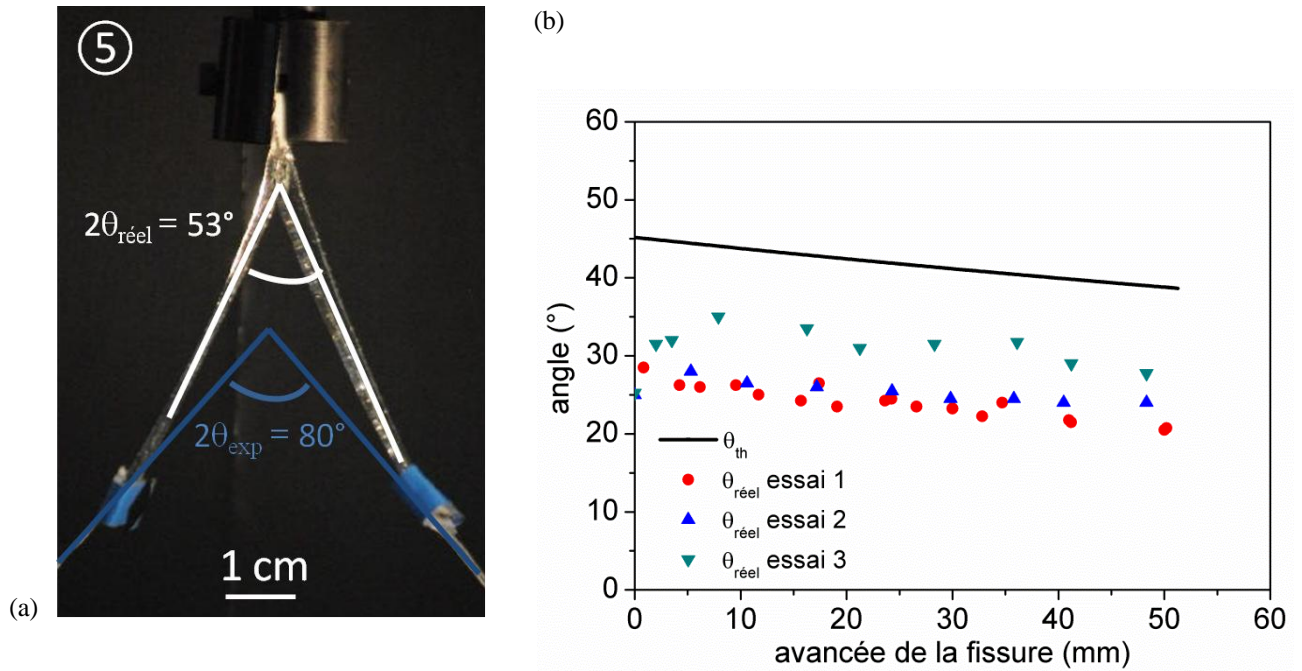


Figure III. 15. (a) Image de l'avancée de la fissure correspondant à la position (5). L'angle $2\theta_{\text{exp}}$ en 'bleu' est l'angle formé par les deux fils de nylon et l'angle $2\theta_{\text{réel}}$ en 'blanc' est l'angle formé par les deux hydrogels collés. (b) Comparaison de l'angle réel $\theta_{\text{réel}}$ entre un hydrogel et la direction de l'interface collée (points rouges, bleus et verts) avec l'angle géométrique théorique θ_{th} calculé avec l'expression (III. 32) (ligne solide en noir).

Dans le chapitre IV, le calcul de l'énergie adhésion G_{adh} (équation (III. 31)) se fera pour un angle se situant à mi-parcours de l'avancée de la fissure (~ 25 mm). Une variation angulaire de 10° au cours de la propagation de fissure entraîne une source d'incertitude de 0.02 J/m^2 dans la gamme de force $F/w=0.5-1 \text{ N/m}$ ($G_{\text{adh}}\sim 0.1 \text{ J/m}^2$), de 0.05 J/m^2 dans la gamme de force $F/w=2-4 \text{ N/m}$ ($G_{\text{adh}}\sim 0.2-0.5 \text{ J/m}^2$) et de 0.1 J/m^2 dans la gamme de force $F/w=4-7 \text{ N/m}$ ($G_{\text{adh}}\sim 0.8-1.1 \text{ J/m}^2$). Ces sources d'incertitudes seront prises en compte dans le chapitre IV.

IV.5. Reproductibilité

Afin d'évaluer la reproductibilité du pelage en Y, deux échantillons différents provenant de la même synthèse ont été testés. Malheureusement nous n'avons pas étudié en détail la reproductibilité entre deux lots de synthèse. Nous constatons que la reproductibilité est plutôt bonne comme le montre la Figure III. 16. Pour une force appliquée à peu près identique, l'avancée de la pointe de fissure est quasi similaire (courbes en bleu et vert) et elle varie linéairement avec le temps dans le deux cas. Nous en déduisons alors une estimation de la vitesse de propagation de fissure entre 15 et 40 mm : $v=0.60\pm 0.05 \text{ mm/s}$ (courbe bleue) et $v=0.65\pm 0.05 \text{ mm/s}$ (courbe verte). Nous notons également que pour la jonction représentée en

vert, la longueur de recouvrement (~40 mm) était inférieure à la courbe bleue (~50 mm), car il suffit que les mors ne soient pas exactement mis de la même façon.

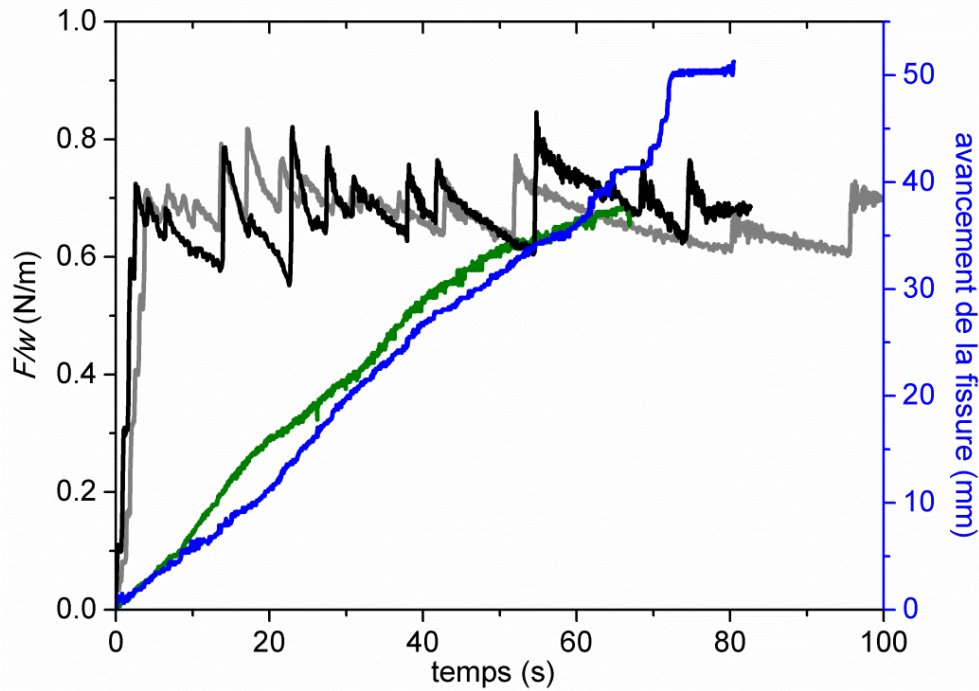


Figure III. 16. Reproductibilité des essais de pelage en Y pour un même lot de synthèse d'hydrogels de PDMA_R0.1. Une estimation du déplacement de la fissure par analyse d'image avec le logiciel ImageJ[®] a été tracée en fonction du temps (en bleu et vert). La courbe F/w – temps représentée en noir correspond à la courbe avancée de fissure en bleue.

Conclusion

Les trois méthodes discutées dans ce chapitre ont permis de mesurer l'énergie d'adhésion de deux gels neutres de PDMA identiques pour différentes vitesses de sollicitation et force imposée comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

L'essai de joint de recouvrement est une bonne méthode pour comparer l'adhésion de deux systèmes (norme ISO4587).²³ Néanmoins, il est difficile de déterminer la force d'initiation avec exactitude et la vitesse de propagation de fissure est dépendante de la vitesse de traverse imposée. Ce test ne permet souvent ni de contrôler la force appliquée ni de contrôler la vitesse de propagation de fissure, particulièrement pour l'adhésion de deux gels neutres où l'énergie d'adhésion mesurée est faible. Il est souvent difficile d'interpréter les essais, car dans le cas où les énergies d'adhésion sont faibles, le poids de la lanière qui se détache accélère la propagation de fissure. De plus il est très difficile de faire des mesures sur des gels neutres gonflés car les hydrogels glissent verticalement sous l'effet de leur propre poids. Néanmoins, pour des situations où l'adhésion est forte, les énergies d'adhésion obtenues par ce test seront utilisées (chapitre VII) pour permettre par exemple de comparer l'énergie d'adhésion entre différents types de gels pour une même vitesse de traverse ainsi que l'influence du temps de contact sur différents types de jonctions.

L'essai de pelage à 90° est plus simple à mettre en œuvre que le joint de recouvrement. En effet l'un des gels est fixé sur le support en le collant chimiquement et la jonction est horizontale, ce qui nécessite moins de précaution pour manipuler la jonction que l'essai de joint de recouvrement. Nous avons constaté une bonne reproductibilité pour le même lot de synthèse pour deux hydrogels de PDMA à différentes vitesses. Cet essai a permis de comparer l'adhésion de gels par différentes solutions de nanoparticules et il est discuté dans le chapitre VI.

Au contraire des essais présentés précédemment, en fixant la force appliquée, nous avons mis au point une méthode qui permet d'accéder à une force d'initiation : le pelage en Y. La force d'initiation correspond à une force minimale appliquée pour laquelle la pointe de fissure se propage à une vitesse constante. De plus l'essai de pelage en Y donne une mesure quantitative de la vitesse de propagation de fissure, qui correspond à une vitesse intrinsèque de l'interface du matériau. Le pelage en Y a permis de comparer l'adhésion de deux gels à des taux de gonflement différents : ce que nous étudierons dans le chapitre IV. En effet, la mesure

de l'adhésion de deux hydrogels très gonflés est délicate et il est très difficile de manipuler la jonction. Tout d'abord l'énergie mesurée est très faible aux alentours de $0.1-0.5 \text{ J/m}^2$, comparée notamment à l'adhésion de gels par une solution de nanoparticules. Ensuite dans le cas d'un gonflement important une partie de l'eau contenue dans le gel peut être expulsée et il est alors difficile voire impossible de mesurer une énergie d'adhésion dans le cas d'un essai de joint de recouvrement. Le pelage en Y semble alors plus approprié pour déterminer à la fois une énergie d'adhésion et une vitesse de propagation de fissure. Un désavantage de cette méthode est que le temps d'expérience est un peu plus long que pour l'essai de joint de recouvrement et donc les gels peuvent sécher légèrement. En effet un essai en pelage en Y peut prendre 15 min qui est le temps nécessaire pour appliquer les différents poids.

Références

- (1) Leger, L.; Creton, C. Adhesion Mechanisms at Soft Polymer Interfaces. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2008**, *366* (1869), 1425–1442.
- (2) Creton, C.; Ciccotti, M. Fracture and Adhesion of Soft Materials: A Review. *Rep. Prog. Phys.* **2016**, *79* (4), 46601.
- (3) Rose, S. Interactions Polymère/silice: De La Structure Locale Au Renforcement Mécanique D'hydrogels Hybrides, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- (4) Cognard, J. *Science et Technologie Du Collage*; Presses polytechniques et universitaires romandes; 2000.
- (5) Ponce, S. Adhesion of Thin Structures: Frictional Peeling and Adhesive Shells, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- (6) Kendall, K. Crack Propagation in Lap Shear Joints. *J. Phys. Appl. Phys.* **1975**, *8* (5), 512.
- (7) Kendall, K. *Molecular Adhesion and Its Applications: The Sticky Universe*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2001.
- (8) Maugis, D. *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids*; Cardona, M., Fulde, P., von Klitzing, K., Queisser, H.-J., Merlin, R., Störmer, H., Series Eds.; Springer Series in Solid-State Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2000; Vol. 130.
- (9) Griffith, A. A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character* **1921**, *221*, 163–198.
- (10) Wen, S. Identification Expérimentale de Modèles de Zones Cohésives À Partir de Techniques D'imagerie Thermomécanique, 2012.
- (11) Johnson, K. L.; Kendall, K.; Roberts, A. D. Surface Energy and the Contact of Elastic Solids. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1971**, *324* (1558), 301–313.
- (12) Ponce, S.; Bico, J.; Roman, B. Effect of Friction on the Peeling Test at Zero-Degrees. *Soft Matter* **2015**.
- (13) Gent, A. N. Adhesion and Strength of Viscoelastic Solids. Is There a Relationship between Adhesion and Bulk Properties? *Langmuir* *12*, 4492–4496.
- (14) Kendall, K. Cracking of Short Lap Joints. *J. Adhes.* **1975**, *7* (2), 137–140.
- (15) Kafkalidis, M. S.; Thouless, M. D. The Effects of Geometry and Material Properties on the Fracture of Single Lap-Shear Joints. *Int. J. Solids Struct.* **2002**, *39* (17), 4367–4383.
- (16) Bartlett, M. D.; Croll, A. B.; Crosby, A. J. Designing Bio-Inspired Adhesives for Shear Loading: From Simple Structures to Complex Patterns. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (23), 4985–4992.
- (17) Bartlett, M. D.; Croll, A. B.; King, D. R.; Paret, B. M.; Irschick, D. J.; Crosby, A. J. Looking Beyond Fibrillar Features to Scale Gecko-Like Adhesion. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (8), 1078–1083.
- (18) Rose, S.; Prevoteau, A.; Elzière, P.; Hourdet, D.; Marcellan, A.; Leibler, L. Nanoparticle Solutions as Adhesives for Gels and Biological Tissues. *Nature* **2013**, *505* (7483), 382–385.
- (19) Tang, J.; Li, J.; Vlassak, J.; Suo, Z. Adhesion between Highly Stretchable Materials. *Soft Matter* **2015**.
- (20) Kendall, K. Thin-Film Peeling-the Elastic Term. *J. Phys. Appl. Phys.* **1975**, *8* (13), 1449.
- (21) Lake, G. J.; Yeoh, O. H. Measurement of Rubber Cutting Resistance in the Absence of Friction. *Int. J. Fract.* **1978**, *14* (5), 509–526.

- (22) Lake, G. J.; Yeoh, O. H. Effect of Crack Tip Sharpness on the Strength of Vulcanized Rubbers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1987**, 25 (6), 1157–1190.
- (23) ISO 4587:2003: Adhesives -- Determination of Tensile Lap-Shear Strength of Rigid-to-Rigid Bonded Assemblies. *AFNOR* **2003**.

Annexe A. Détermination de l'énergie d'adhésion pour le pelage en Y

1. Hypothèses

La Figure A. 1 représente schématiquement l'essai de pelage pour une géométrie en Y. Dans cette annexe, nous détaillerons comment obtenir l'énergie d'adhésion pour cette géométrie.

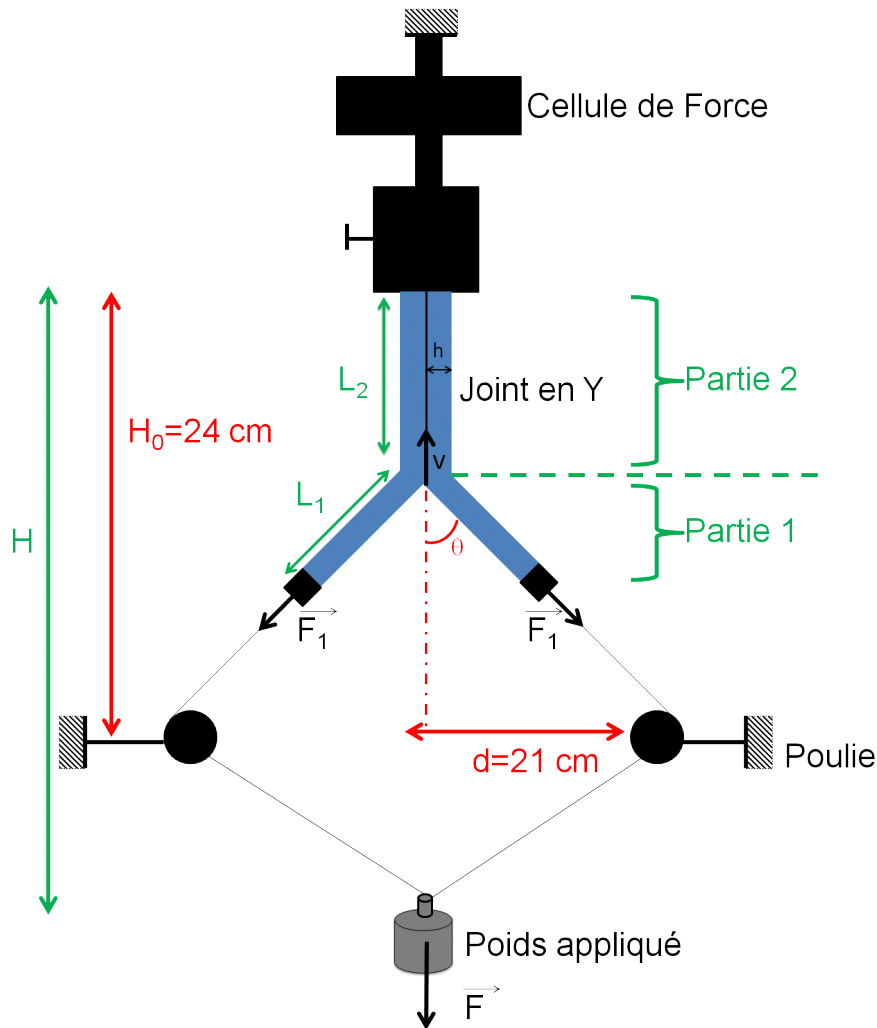


Figure A. 1. Représentation schématique d'un pelage pour une géométrie Y. La hauteur H_0 entre les poulies et la cellule de force et la distance entre les deux poulies $2d$ sont fixées.

Soit L_1 la longueur de bras libre, et L_2 la longueur de recouvrement, c'est-à-dire la longueur de la partie où les deux lanières sont en contact (Partie 2). L_0 est la longueur initiale d'une lanière, et L_1^0 et L_2^0 les longueurs initiales de la partie 1 et de la partie 2 respectivement. Nous pouvons alors écrire que : $L_0 = L_1^0 + L_2^0$; $L_1 = L_1^0 + dL_1$; $L_2 = L_2^0 + dL_2$ avec dL la variation de longueur quand la fissure se propage.

Soit σ_1 la contrainte appliquée sur l'extrémité libre d'une lanière (partie 1 de la Figure A. 1) et σ_2 la contrainte appliquée sur les deux lanières en contact (partie 2 de la Figure A. 1). Ainsi σ_1 dépend de l'angle de pelage θ alors que la contrainte σ_2 n'en dépend pas.

$$\sigma_1 = \frac{F_1}{hw} = \frac{F}{2hw\cos\theta} \quad (\text{A. 1})$$

$$\sigma_2 = \frac{F}{2hw} \quad (\text{A. 2})$$

Alors,
$$\sigma_1 = \frac{\sigma_2}{\cos\theta} \quad (\text{A. 3})$$

En supposant que les hydrogels se déforment élastiquement, nous pouvons écrire la loi de Hooke (III. 2) :

$$\sigma_1 = E \frac{dL_1}{L_1^0} \text{ et } L_1 = L_1^0 \left(1 + \frac{\sigma_1}{E}\right) \quad (\text{A. 4})$$

et
$$\sigma_2 = E \frac{dL_2}{L_2^0} \text{ et } L_2 = L_2^0 \left(1 + \frac{\sigma_2}{E}\right) \quad (\text{A. 5})$$

L'énergie totale du système U_M est égale à la somme de l'énergie élastique stockée dans les deux lanières et de l'énergie potentielle due à la force appliquée F . Elle a pour expression :

$$U_M = \frac{\sigma_2^2}{2E} (L_2 2hw) + 2 \frac{\sigma_1^2}{2E} (L_1 hw) - FH \quad (\text{A. 6})$$

où H est la distance entre le mors et le poids appliquée. Les deux premiers termes sont des termes élastiques dus à l'élongation des lanières et le dernier terme $-FH$ représente l'énergie potentielle due au déplacement de la force appliquée F . La variation de l'énergie totale du système peut s'exprimer de la façon suivante:

$$dU_M = \frac{hw\sigma_2^2}{E} dL_2 + \frac{hw\sigma_1^2}{E} dL_1 + 2 \frac{hwL_1\sigma_1}{E} d\sigma_1 - FdH \quad (\text{A. 7})$$

Pour simplifier l'équation (A. 7), nous devons remplacer les inconnues dL_2 , dL_1 , $d\sigma_1$ et dH par leurs expressions simplifiées. La fissure avance vers le haut avec une distance dx , alors $dL_2 = -dx$. Nous allons dans un premier temps déterminer les expressions de dL_1 et $d\sigma_1$.

2. Energie élastique & Energie potentielle

• Estimation de $d\sigma_1$

La variation de la contrainte appliquée sur l'extrémité libre de la lanière $d\sigma_1$ s'obtient par dérivation de l'équation (A. 3):

$$d\sigma_1 = \frac{\sigma_2}{\cos^2\theta} \sin\theta d\theta \quad (\text{A. 8})$$

Or $d\sigma_1$ dépend de la variation de l'angle de pelage $d\theta$. D'après la Figure A. 1, la tangente de l'angle de pelage θ est égale à:

$$\tan\theta = \frac{d}{H_0 - L_2} \quad (\text{A. 9})$$

avec H_0 la distance entre la poulie et le mors, L_2 la longueur de recouvrement et d la distance entre une poulie et le joint constitué des deux hydrogels, $2d$ étant la distance entre les deux poulies. Par dérivation de l'équation (A. 9) et en remplaçant L_2 par $-dx$ et étant donné que H_0 est une constante, nous obtenons une expression de $d\theta$:

$$d\theta = \frac{-dx}{d} \sin^2\theta \quad (\text{A. 10})$$

Ainsi en remplaçant $d\theta$ par son expression (A. 10) nous obtenons la variation de la contrainte $d\sigma_1$:

$$d\sigma_1 = \frac{-\sigma_2 \sin^3\theta}{d \cos^2\theta} dx \quad (\text{A. 11})$$

• Estimation de dL_1

La variation dL_1 est déterminée par conservation de la longueur initiale L_0 . La longueur initiale L_0 est égale à : $L_0 = L_1^0 + L_2^0$. En remplaçant L_1^0 et L_2^0 par leurs expressions (A. 4) et (A. 5), on obtient :

$$L_0 = \frac{L_1}{1 + \sigma_1/E} + \frac{L_2}{1 + \sigma_2/E} \quad (\text{A. 12})$$

Par conservation de la longueur initiale ($L_0 = \text{constante}$), nous dérivons l'expression (A. 12) et en remplaçant dL_2 par $(-dx)$, nous obtenons :

$$0 = \frac{dL_1}{1 + \sigma_1/E} - \frac{L_1 d\sigma_1/E}{(1 + \frac{\sigma_1}{E})^2} - \frac{dx}{1 + \sigma_2/E} \quad (\text{A. 13})$$

Finalement, en remplaçant $d\sigma_1$ par son expression (A. 11) nous en déduisons dL_1 :

$$dL_1 = \left(\frac{1 + \frac{\sigma_1}{E}}{1 + \frac{\sigma_2}{E}} - \frac{L_1 \sigma_2}{Ed} \frac{\sin^3 \theta}{\left(1 + \frac{\sigma_1}{E}\right) \cos^2 \theta} \right) dx \quad (\text{A. 14})$$

L'expression de dL_1 se simplifie grâce à un développement limité à l'ordre 1 en supposant que $\sigma_2/E \ll 1$, dL_1 peut s'écrire alors:

$$dL_1 = \left(1 - \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{E} - \frac{L_1 \sigma_2 \sin^3 \theta}{Ed \cos^2 \theta} \right) dx \quad (\text{A. 15})$$

- *Estimation de dH*

La variation de l'énergie potentielle $-FdH$ (Figure A. 1) est égale à $2 \cdot \vec{F}_1 \cdot \vec{du}$ avec $\vec{du} = \vec{M'M}$ comme le montre la Figure A. 2. Le vecteur \vec{du} représente le déplacement de la force F_I lorsque la fissure se propage d'une distance dx pendant un temps dt .

Les coordonnées du vecteur \vec{du} s'expriment de la manière suivante :

$$\vec{du} = \begin{pmatrix} L_1(\sin(\theta + d\theta) - \sin\theta) + dL_1 \sin(\theta + d\theta) \\ dL_2 + L_1(\cos(\theta + d\theta) - \cos\theta) + dL_1 \cos\theta \end{pmatrix} \quad (\text{A. 16})$$

Après quelques simplifications, les coordonnées de \vec{du} se simplifie de la façon suivante :

$$\vec{du} = \begin{pmatrix} L_1 \cos\theta d\theta + dL_1 \sin\theta \\ dL_2 - L_1 \sin\theta d\theta + dL_1 \cos\theta \end{pmatrix} \quad (\text{A. 17})$$

et
$$\vec{F}_1 = \begin{pmatrix} F_1 \cos\theta \\ F_1 \sin\theta \end{pmatrix} \quad (\text{A. 18})$$

Le produit scalaire de la force F_1 et du déplacement permet d'en déduire l'énergie potentielle et s'écrit :

$$2. \vec{F}_1 \cdot \vec{du} = FdH = \frac{FdL_1}{\cos\theta} - Fdx \quad (\text{A. 19})$$

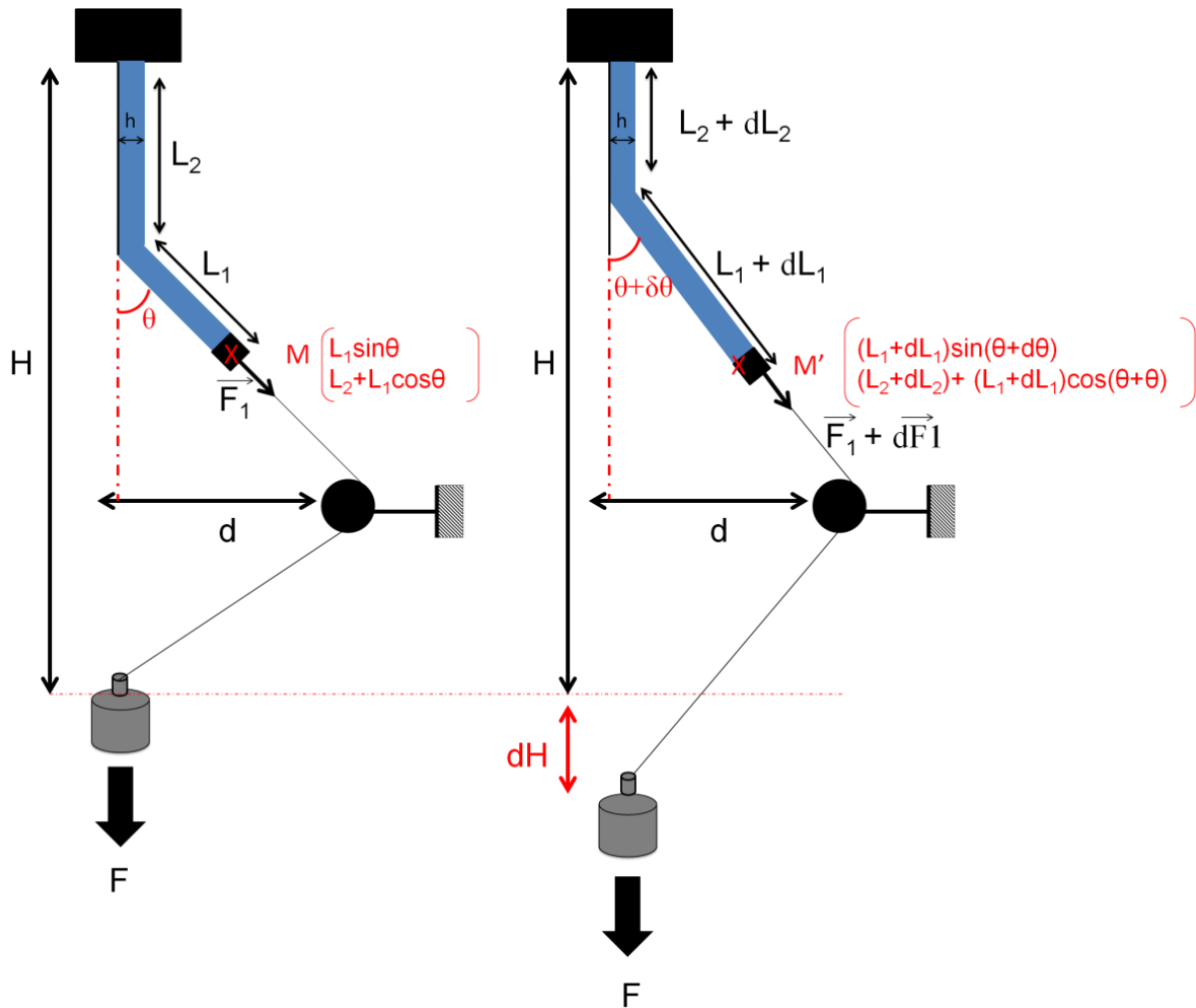


Figure A. 2. Représentation schématique du pelage en Y d'une lanière de gel. La force F_1 s'exerce sur l'extrémité libre.

3. Taux de restitution d'énergie

Dans l'équation (A. 7) nous remplaçons tout d'abord dL_2 par $-dx$ et $d\sigma_1$ par son expression (A. 11) et nous obtenons :

$$dU_M = hwdx \left(2\sigma_2 - \frac{\sigma_2^2}{E} - \frac{2\sigma_2^2 L_1}{Ed} \tan^3 \theta \right) + hwdL_1 \left(\frac{\sigma_2}{E \cos^2 \theta} - \frac{2\sigma_2}{\cos \theta} \right) \quad (\text{A. 20})$$

Ensuite, en remplaçant dL_I par son approximation (A. 15) et sachant que $F=2hw\sigma_2$. La variation d'énergie dU_M se simplifie de la façon suivante :

$$dU_M = -Fdx \left(\frac{1}{\cos \theta} - 1 \right) - \frac{F^2 dx}{4hEw} \left(\frac{1}{\cos \theta} - 1 \right)^2 \quad (\text{A. 21})$$

La conservation de l'énergie mécanique dU_M conduit alors au taux de restitution d'énergie G :

$$G = \frac{F}{w} \left(\frac{1}{\cos \theta} - 1 \right) + \left(\frac{F}{w} \right)^2 \frac{1}{4hE} \left(\frac{1}{\cos \theta} - 1 \right)^2 \quad (\text{A. 22})$$

Annexe B. Mesure de vitesse de propagation par analyse d'image

Nous avons développé avec Laurent Corté une méthode pour obtenir des diagrammes spatio-temporels à partir de séquences d'images. Elle a permis d'obtenir la position de la fissure à un instant t (courbe en bleue de la Figure III. 13 (a)) grâce au logiciel Image J[®]. Ce logiciel permet de travailler sur des films qui sont considérés comme des séquences d'images ('stacks').

1. Binarisation d'une séquence d'images

Premièrement, le film de pelage a été recadré en sélectionnant la zone d'intérêt, c'est-à-dire l'avancée de la fissure dans un rectangle en appliquant '*Image/Crop*'. Puis la couleur a été transformée en échelle de gris en cochant l'option '*Convert to 8-bit grayscale*'. Afin d'obtenir une séquence d'images binarisées (en noir et blanc) comme montré sur la Figure B. 1.b, un seuil en niveau de gris séparant le 'noir' du 'blanc' a été défini grâce à la fonction '*Image/Adjust/Threshold*.' A un temps donné t correspond une image dont l'axe x représente l'épaisseur de la jonction et l'axe y l'avancée de la fissure. La Figure B. 1 (b) représente une séquence d'images binarisées de cinq instants successifs : l'hydrogel correspond à la zone en noire et l'avancée de la fissure correspond à la zone en blanc.

2. Création d'un diagramme spatio-temporel à partir d'une séquence d'image

Ensuite, une ligne de l'axe x parcourue par l'avancée de la fissure est sélectionnée puis représentée au cours du temps. En superposant ces ligne au cours du temps en allant sur '*Image/Stacks/Reslice*', de nouvelles images sont alors créées, appelées diagrammes spatio-temporels. Ces diagrammes sont représentés sur la Figure B. 1 (c): la ligne prélevée est représentée horizontalement et le temps verticalement. Pour avoir le temps sur l'axe horizontal, il faut sélectionner '*Rotate 90 degrees*'. La Figure B. 1 (d) a été obtenue en superposant tous les diagrammes spatio-temporels de la Figure B. 1 (c) en un seul, en allant sur '*Image/Stacks/Z-project*'. Enfin grâce au diagramme spatio-temporel Figure B. 1 (d) et après conversion des pixels en unité de temps et de longueur, l'avancée de la fissure est tracée en fonction du temps.

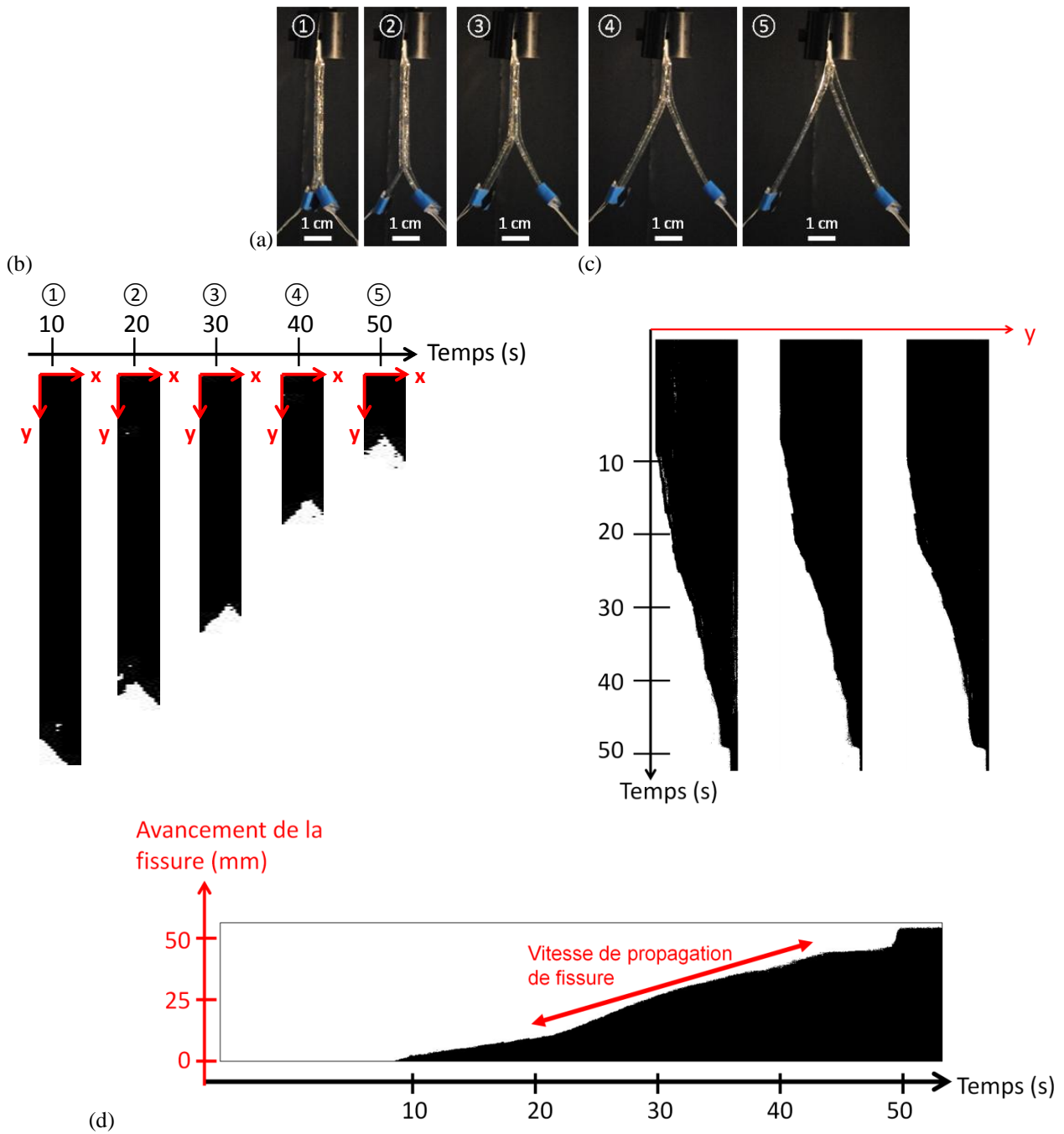


Figure B. 1. (a) Exemple de photos de pelage à cinq instant successifs. (b) Images binarisées centrées autour de la zone d'intérêt correspondants aux photos précédentes. La zone en noir correspond à l'hydrogel et la zone en blanc au fond noir (c) Obtention de diagrammes spatio-temprels pour différents x. (d) Diagramme spatio temporel permettant d'obtenir la vitesse de propagation de fissure.

Chapitre IV

Adhésion entre deux gels neutres

Introduction	139
I. Joint de recouvrement	140
I.1. Effet de la vitesse de traverse	140
I.2. Effet du taux de réticulation	143
II. Pelage à 90°	143
II.1. Effet de la vitesse de traverse	144
II.2. Effet du taux de réticulation	145
II.3. Effet du gonflement	147
III. Pelage en Y	147
III.1. Effet de la force appliquée	148
III.2. Effet du taux de réticulation	150
III.3. Effet du gonflement	151
IV. Discussion	153
IV.1. Dépendance en vitesse de propagation de fissure	153
IV.2. Effet du taux de réticulation	155
IV.3. Effet du gonflement	156
Conclusion	158
Références	159

Introduction

Une partie importante de ce mémoire est consacrée à l'adhésion de deux hydrogels neutres par une solution de nanoparticules de silice. Avant d'étudier en détail les systèmes gel/silice/gel, il est crucial de comprendre et de caractériser la cohésion de l'interface entre deux gels neutres. A notre connaissance, il n'existe pas d'études systématiques de l'adhésion de deux hydrogels neutres en contact. Les travaux qui s'en approchent le plus concernent l'adhésion d'hydrogels avec des connecteurs greffés de Sahlin *et al.*^{1,2} ou de l'adhésion d'un hydrogel neutre réticulé avec une brosse polyelectrolyte d'acide polyacrylique non réticulé de Sudre *et al.*^{3,4,5}

Deux gels neutres adhèrent très faiblement avec une énergie d'adhésion de l'ordre de quelques dixièmes de J/m^2 . Il est alors difficile de trouver une méthode adaptée pour mesurer des adhésions aussi faibles. Par exemple, pour des géométries d'essais de type pelage, le poids des hydrogels devient comparable aux forces impliquées dans le décollement.^{3,5}

Comme nous l'avons vu au chapitre I, certains auteurs ont mis en avant l'importance de la mobilité des chaînes et/ou des enchevêtrements pour comprendre l'interface entre deux hydrogels. Par exemple, Sahlin *et al.* ont incorporés des chaînes linéaires de poly(éthylène glycol) (PEG) à l'intérieur d'hydrogel, augmentant ainsi l'adhésion entre leurs deux hydrogels.¹ Ils émettent alors l'hypothèse qu'une chaîne longue est plus flexible et donc la probabilité de former des enchevêtrements est plus grande. Cette hypothèse est aussi discutée par Park *et al.*, qui ont montré que la mucoadhésion du poly(acide acrylique) (PAA) diminue avec l'augmentation du taux de réticulation, ce qui est interprété comme une diminution de la longueur des chaînes entre points de réticulation et donc à une diminution de la mobilité des chaînes.⁶

Dans ce chapitre, nous nous quantifions l'adhésion entre deux hydrogels neutres par trois techniques différentes exposées au chapitre III. L'influence de la topologie et de l'état d'hydratation de l'hydrogel sur l'auto-adhésion seront discutés dans ce chapitre. L'hydrogel de PDMA constitue le modèle d'étude. Dans le domaine de déformation étudié, l'hydrogel de PDMA a un comportement élastique comme montré au chapitre II.^{7,8} Nous rappelons que les hydrogels de PDMA sont nommés en tenant compte du pourcentage molaire en réticulant comme nous l'avons défini au chapitre II.

I. Joint de recouvrement

L'essai de joint de recouvrement consiste en la séparation d'une jonction de deux hydrogels en tirant parallèlement à l'interface collée. La vitesse de traverse est imposée et nous mesurons la force de pelage et la vitesse de propagation de fissure par analyse vidéo comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. De la force d'amorçage du pelage F_c , nous en déduisons une énergie d'adhésion d'amorçage grâce à la formule de Kendall :^{9,10}

$$G_{adh} = \frac{(F_c/w)^2}{4hE} \quad (IV. 1)$$

Un point important à noter est que le calcul de l'énergie d'adhésion G_{adh} suppose que la fissure se propage à force et vitesse constantes or ce n'est pas tout le temps le cas pour le système PDMA/PDMA comme nous l'avons vu dans le chapitre III.

Dans ce chapitre, l'essai de joint de recouvrement est utilisé uniquement pour des hydrogels de PDMA se trouvant dans leur état de préparation Q_0 . En effet comme discuté dans le chapitre III, le joint de recouvrement n'est pas adapté dans les cas où les hydrogels de PDMA présentent des gonflements supérieurs à leur état de préparation. L'adhésion entre les deux gels gonflés est si faible qu'il est impossible de soulever la jonction gel/gel : les gels glissent et se séparent sous l'effet de leur propre poids.

I.1. Effet de la vitesse de traverse

Les essais de joint de recouvrement entre deux gels de PDMA_R0.1 ont été effectués pour une longueur de recouvrement de 50 mm comme le montre la Figure IV. 1 pour trois vitesses de traverses différentes : 0.03, 0.3 et 4 mm/s. Nous constatons que la force d'amorçage F_c est à peu près identique quelle que soit la vitesse de traverse (Figure IV. 1 (a)). La Figure IV. 1 (b) montre les vitesses de propagation de fissure en fonction de la distance parcourue par la fissure pour les mêmes essais. La vitesse de propagation de fissure augmente rapidement à la fin du pelage. Nous attribuons cette accélération à l'effet du poids de la lanière décollé comme montré au chapitre III. Néanmoins entre 10 et 40 mm, la vitesse de propagation de fissure est globalement constante et nous mesurons une valeur moyenne $\langle v \rangle$ sur cette plage de distances.

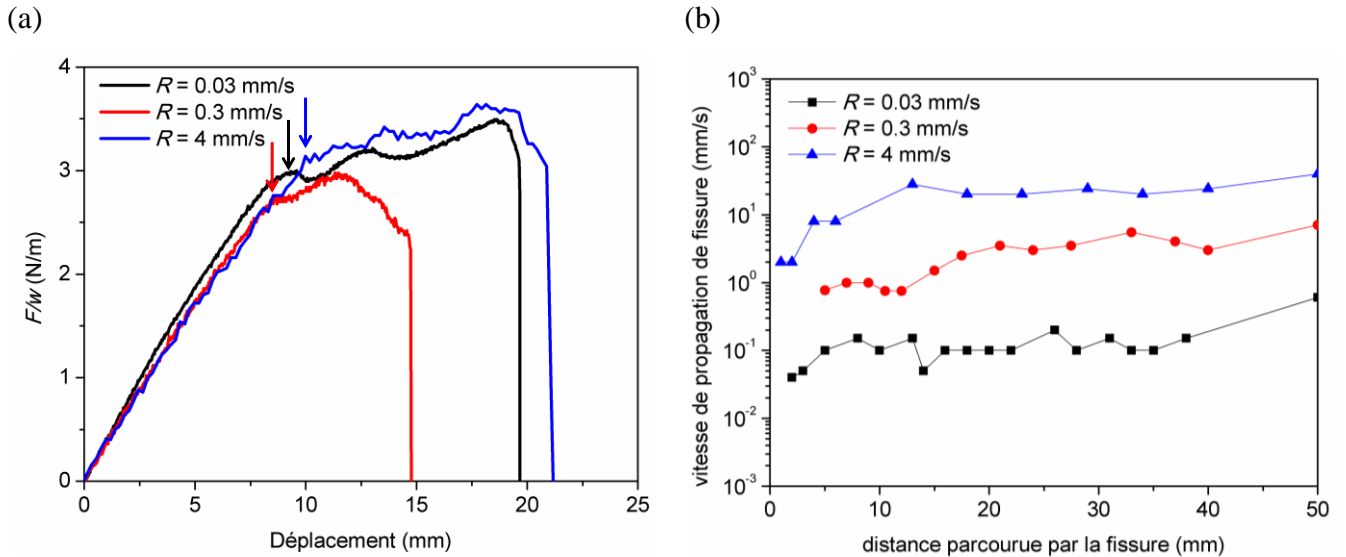


Figure IV. 1. (a) Courbes de la force F normalisée par la largeur w en fonction du déplacement pour le système PDMA_R0.1/PDMA_R0.1 pour trois vitesses de traverses R : 0.03 mm/s (en noir), 0.3 mm/s (en rouge) et 4 mm/s (en bleu) et pour une même longueur de recouvrement de 50 mm. Les flèches indiquent l'amorçage du pelage (b) Vitesse de propagation de fissure en fonction de la distance parcourue par la fissure correspondant aux essais de joint de recouvrement de la figure précédente. Pour la vitesse de traverse ($R=0.03$ mm/s), les joints de recouvrement ont été immergés dans de l'huile de paraffine pendant l'essai afin d'éviter le séchage. Les bandes d'hydrogels ont une longueur de 70 mm, une largeur de 5 mm et une épaisseur de 2 mm.

La Figure IV. 2 résume l'ensemble des données obtenues sur le système PDMA_R0.1 : elle présente les forces d'amorçage F_c normalisée par la largeur de la lanière w (Figure IV. 2 (a)) et les vitesses moyenne de propagation de fissure en fonction de la vitesse de traverse imposée (Figure IV. 2 (b)). Afin de vérifier la reproductibilité des mesures, au moins deux échantillons par synthèse et au moins deux lots de synthèses différentes ont été testés. Les valeurs de F_c et de la vitesse de propagation de fissure v sont déterminées par analyse vidéo comme décrit dans le chapitre III. La force F_c mesurée est globalement constante quelle que soit la vitesse de traverse imposée (Figure IV. 2 (a)).

La Figure IV. 2 (b) montre que la vitesse de propagation de fissure v est gouvernée par la vitesse de traverse R et qu'elle très supérieure à cette valeur (environ un facteur 5 entre les deux vitesses). En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre III, quand la lanière se détache elle exerce un poids ce qui contribue à l'accélération de la propagation de fissure d'où une vitesse de propagation de fissure plus élevée que la vitesse de traverse. Nous notons que pour $R=0.3$ mm/s, entre deux lots de synthèse, la vitesse de propagation de fissure v était assez différente pour mettre les deux vitesses sur la Figure IV. 2 (b) : $v=3\pm 1$ mm/s et $v=10\pm 1$ mm/s. Il est difficile de savoir s'il y a un saut de la vitesse de propagation de fissure v vers $R=0.3$ mm/s avec nos données. En effet, notre étude en vitesse souffre de la disparité des résultats entre lots de synthèse. Il aurait été pertinent pour un seul lot de synthèse de balayer

toutes les vitesses de traverse pour connaître la relation exacte entre la vitesse de propagation de fissure et la vitesse de traverse.

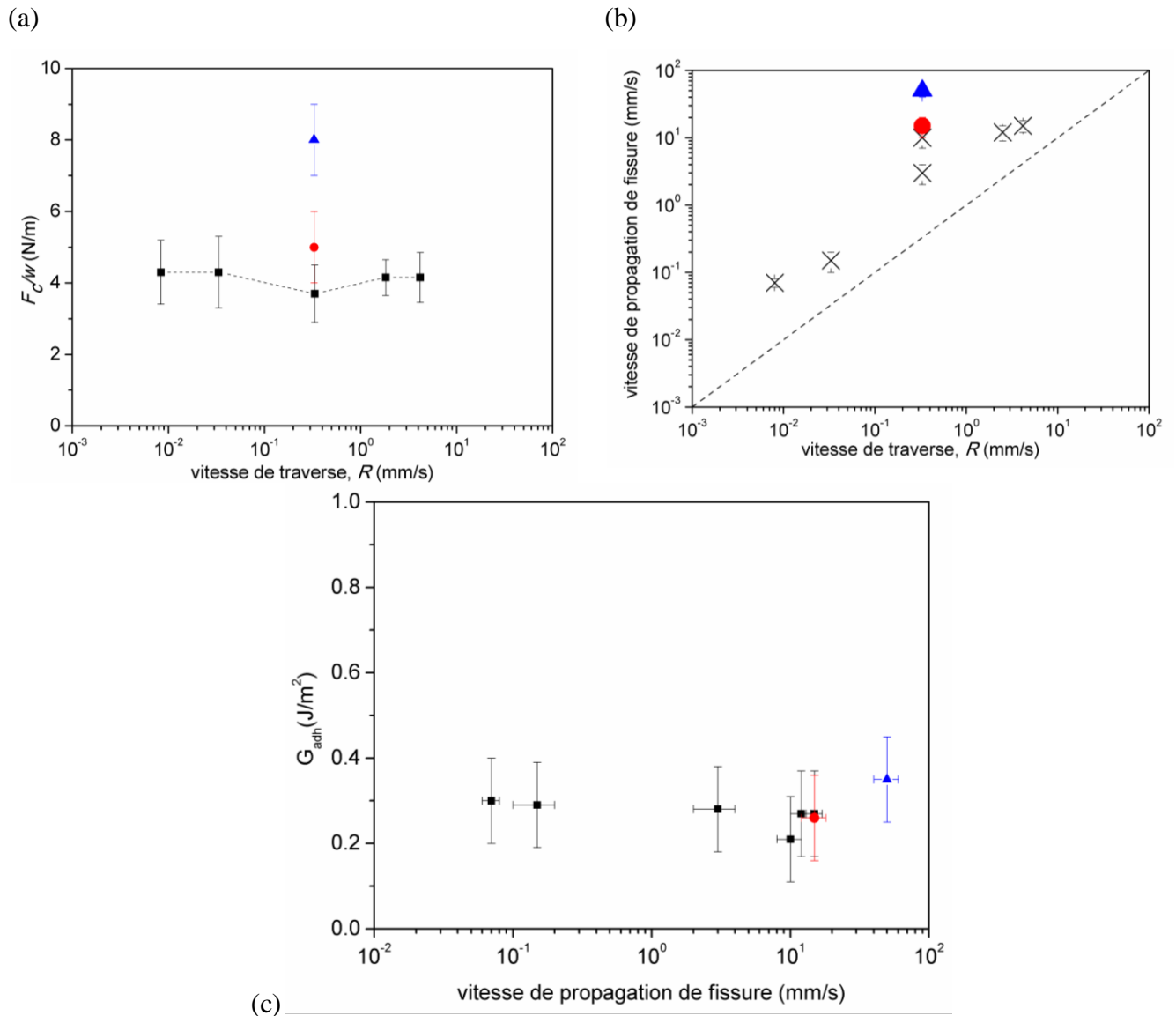


Figure IV. 2. Effet de la vitesse de traverse R sur (a) la force de début de pelage F_c normalisée par la largeur w (b) la vitesse de propagation de fissure pour l'auto-adhésion de deux gels PDMA_R0.1. (c) L'énergie d'adhésion G_{adh} en fonction de la vitesse de propagation de fissure pour le système PDMA_R0.1/PDMA_R0.1. Pour les vitesses de traverses faibles ($R=0.008$ mm/s et $R=0.03$ mm/s), les joints de recouvrement ont été immergés dans de l'huile de paraffine pendant l'essai. Le point rouge (●) et le triangle bleu (▲) sur les différents graphes représente les données pour le PDMA_R0.2 et le PDMA_R0.5 respectivement.

A partir de la connaissance de la force d'amorçage F_c , nous déduisons les énergies d'adhésion pour les différentes vitesses de propagation de fissure (Eq. IV.1). Elles sont toutes estimées autour de 0.25 ± 0.1 J/m² comme le montre la Figure IV. 2 (c). Nous rappelons que l'énergie d'adhésion dépend du module d'Young E , qui varie peu en fonction de la vitesse de traverse comme vu au chapitre II. Quelle que soit la vitesse de traverse, le module d'Young

du PDMA_R0.1 est trouvé à 8 ± 1 kPa. Ces résultats semblent confirmer l'absence de dissipation viscoélastique dans le volume des gels dans la gamme de vitesses explorées.

I.2. Effet du taux de réticulation

L'influence du taux de réticulation des hydrogels PDMA sur leurs propriétés d'adhésion en joint de recouvrement a été étudiée pour trois compositions : PDMA_Ry (avec $y=0.1, 0.2$ et 0.5 mol%) et pour une seule vitesse de traverse de 0.3 mm/s. Nous avons constaté que l'augmentation du taux de réticulation augmente la force de début de pelage (Figure IV. 2 (a)) car les hydrogels sont plus rigides, c'est-à-dire leur module d'Young E est plus élevé. Néanmoins quel que soit le taux de réticulation, l'énergie d'adhésion G_{adh} du joint de recouvrement est quasi similaire car G_{adh} est dépendant de E (Eq. (IV.1)) : pour l'auto-adhésion du PDMA_R0.2 : $G_{adh}=0.25 \pm 0.1$ J/m² et du PDMA_R0.5 : $G_{adh}=0.35 \pm 0.1$ J/m². De plus, une augmentation du taux de réticulation entraîne une augmentation de la vitesse de propagation de fissure. Par exemple, pour une vitesse de traverse R de 0.3 mm/s, la vitesse de propagation de fissure est égale à $v=15 \pm 3$ mm/s pour l'auto-adhésion du PDMA_R0.2 et à $v=50 \pm 10$ mm/s pour le PDMA_R0.5. Tous les résultats ont été représentés sur la Figure IV. 2. Nous notons également qu'il est très difficile de manipuler les joints de recouvrement des hydrogels les plus réticulés R0.5 car ils sont plus rigides et les bandes d'hydrogels se détachent facilement.

L'essai de joint de recouvrement ne permet de contrôler ni la force, ni la vitesse de propagation de fissure. Un résultat important semble se dégager : l'énergie d'adhésion dépend très faiblement du taux de réticulation pour une vitesse de sollicitation faible. Afin de mieux caractériser les mécanismes microscopiques qui gouvernent l'adhésion entre deux hydrogels, des essais de pelage à 90° ont été mis en place permettant de mieux contrôler la vitesse de propagation de fissure.

II. Pelage à 90°

L'essai de pelage à 90° permet de mesurer la force nécessaire pour décoller un hydrogel posé sur un second hydrogel à une vitesse constante. L'un des avantages de cette méthode est que contrairement à l'essai précédent, la vitesse de propagation de fissure est imposée par l'expérimentateur et elle est constante tout au long du pelage. De plus nous avons constaté que la force est constante tout au long de la propagation de fissure pour le système

PDMA/PDMA. L'énergie d'adhésion se déduit de la force de pelage grâce à l'expression de Kendall où l'angle de pelage est fixé à 90° :¹¹

$$G_{adh} = \frac{F}{w} \quad (\text{IV. 2})$$

Nous rappelons que pour les faibles forces, il est important de corriger la force mesurée du poids de la lanière soulevée.

II.1. Effet de la vitesse de traverse

Des essais de pelage à un angle fixe de 90° entre deux hydrogels de PDMA_R0.1 ont été effectués à différentes vitesses de traverses R entre 0.1 et 10 mm/s comme le montre la Figure IV. 3. Pour cette géométrie de pelage à 90° , un régime stationnaire peut être atteint où la vitesse de traverse R est égale à la vitesse de propagation de fissure v . Les paramètres de géométrie sont ceux décrits dans le chapitre III. Comme l'essai de joint de joint de recouvrement, la longueur de recouvrement entre les deux bandes d'hydrogels est de 50 mm. La Figure IV. 3 (a) montre les courbes force-déplacement où la force F est normalisée par la largeur d'une lanière ($w=10$ mm) et corrigée du poids de la lanière soulevée. Après un régime transitoire sur les premiers 10 mm de pelage, la force et l'angle de pelage restent constants tout au long de la propagation de la fissure comme le montre la Figure IV. 3 (a) et les clichés de la Figure IV. 3 (c). Ainsi, l'énergie d'adhésion égale à F/w (Eq. IV.II) est déduite en faisant la moyenne du plateau de force pour un déplacement traverse compris entre 10 et 40 mm.

Sur la Figure IV. 3 (b) est reporté l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de propagation de fissure. La barre d'incertitude correspond à la fois à l'incertitude entre deux essais d'un même lot de synthèse mais aussi à l'incertitude de la mesure d'un essai. La variation de cette dépendance est linéaire avec la vitesse de propagation de fissure. Pour une vitesse de propagation de fissure de 0.1, 0.5 et 1 mm/s, l'énergie d'adhésion est à peu près égale à 0.1 ± 0.05 J/m². Pour une vitesse 10 fois plus élevée, G_{adh} est environ 5 fois plus élevée et est aux alentours de 0.45 ± 0.05 J/m².

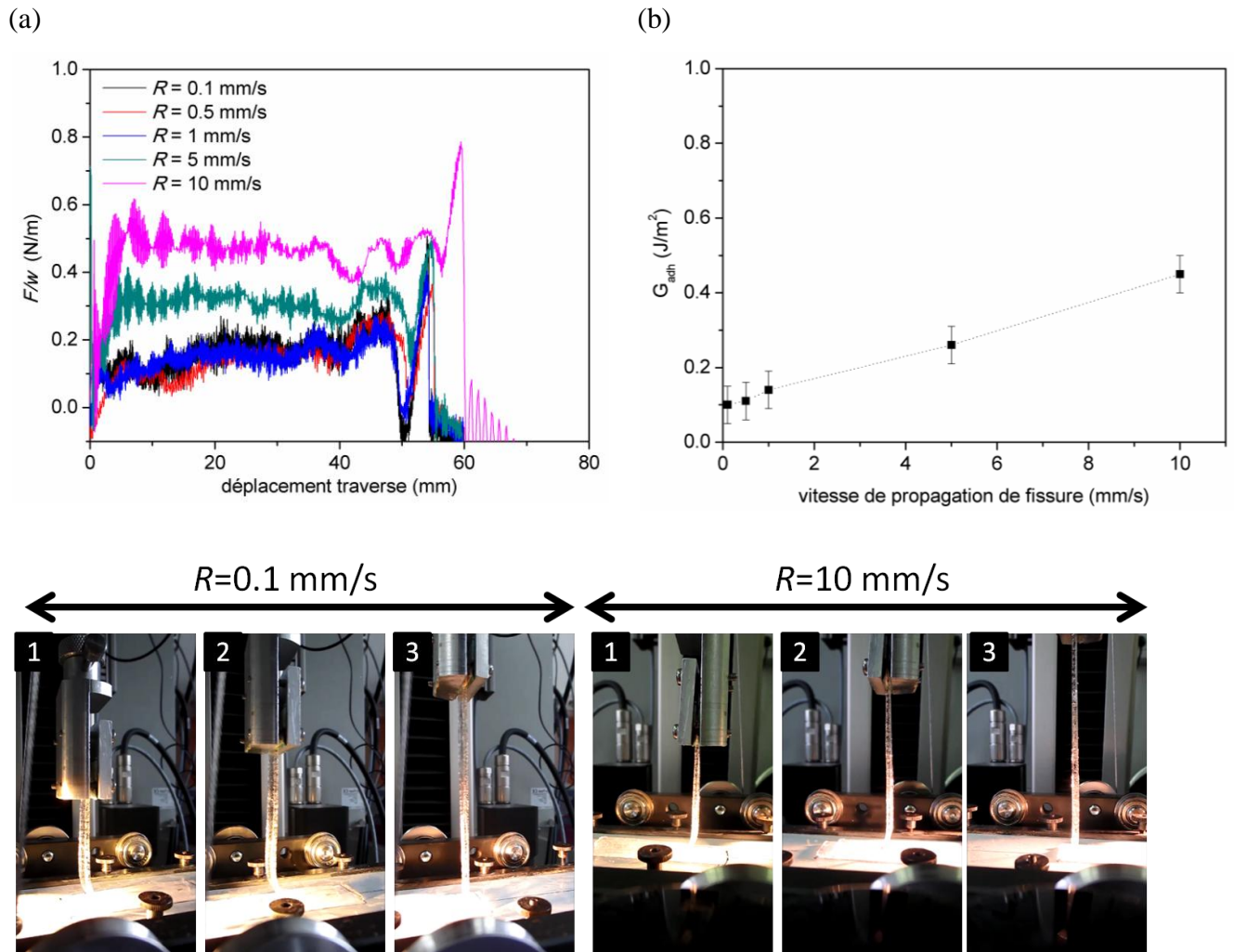


Figure IV. 3. (a) Effet de la vitesse de traverse R sur l'essai de pelage. La force normalisée par la largeur d'une lanière est représentée en fonction du déplacement traverse. (b) Représentation de l'énergie d'adhésion G_{adh} en fonction de la vitesse de propagation de fissure pour le système PDMA_R0.1/R0.1. L'insert représente l'énergie d'adhésion G_{adh} en fonction de la vitesse de propagation de fissure en échelle logarithmique. (c) Clichés d'essais de pelage pour deux vitesses de traverse : $R=0.1$ mm/s et $R=10$ mm/s et trois instants : (1) $d=10$ mm, (2) $d=30$ mm et (3) $d=50$ mm.

Les vitesses de propagation de fissure déduites des essais de joint de recouvrement et du pelage à 90° sont pilotées par l'expérimentateur. Afin de déterminer une vitesse intrinsèque de l'interface des deux hydrogels, des essais de pelage en Y ont été développés au laboratoire et permettent d'appliquer une force de pelage constante.

II.2. Effet du taux de réticulation

L'influence du taux de réticulation des hydrogels PDMA sur leurs propriétés d'adhésion a été étudiée pour le pelage à 90° pour trois compositions : PDMA_Ry (avec $y=0.1, 0.2$ et 0.5 mol%). La Figure IV. 4 représente l'énergie d'adhésion G_{adh} en fonction de la vitesse de propagation de fissure pour les trois taux de réticulation étudiés. Sachant que les

énergies d'adhésion mesurées sont faibles, les essais de pelage ont été réalisés le même jour sur des lots d'hydrogels synthétisés le même jour pour s'assurer d'obtenir un état d'hydratation similaire entre les hydrogels de différentes compositions. En effet, nous avons vu au chapitre III que l'énergie d'adhésion pouvait varier de 0.1 à 0.3 J/m² pour deux lots d'hydrogels présentant le même taux de réticulation (PDMA_R0.2/R0.2 : $G_{adh}=0.2\pm 0.1$ J/m²). Il est alors primordial de s'assurer que les différentes compositions hydrogels présentent le même état d'hydratation avant de comparer le taux de réticulation.

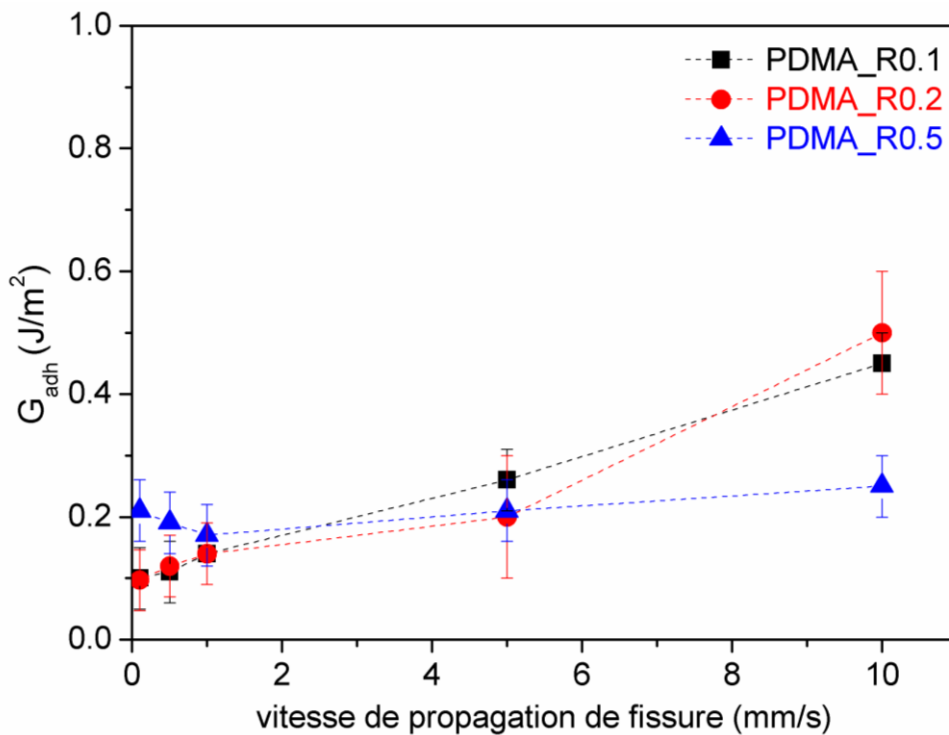


Figure IV. 4. Influence du taux de réticulation : PDMA_R0.1 (noir), PDMA_R0.2 (rouge), PDMA_R0.5 (bleu) sur l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de propagation de fissure. Les essais de pelage ont été effectués le même jour sur des hydrogels synthétisés le même jour.

La Figure IV. 4 montre que les énergies d'auto-adhésion des systèmes PDMA_R0.1 et R0.2 sont similaires quelle que soit la vitesse de propagation de fissure. Le système PDMA le plus réticulé (R0.5) quant à lui présente une énergie adhésion deux fois plus faible pour la vitesse de traverse 10 mm/s que les autres systèmes. De plus, nous constatons que la vitesse de propagation de fissure n'a pas d'influence sur l'énergie adhésion du système PDMA_R0.5 ($G_{adh}=0.20\pm 0.05$ J/m²). Pour les hydrogels moins réticulés (R0.1 et R0.2), G_{adh} dépend de la vitesse de propagation de fissure à la plus grande vitesse étudiée. De plus, nous constatons que pour les systèmes R0.1 et R0.2, les énergies d'adhésion se superposent quelle que soit la vitesse de propagation de fissure.

II.3. Effet du gonflement

L'effet du gonflement des hydrogels de PDMA_R0.2 sur leurs propriétés d'adhésion a été étudié en pelage à 90° pour deux degrés de gonflements Q : à l'état de préparation Q_0 et à l'état d'équilibre Q_e sur un même lot de synthèse. L'auto-adhésion du système PDMA_R0.2 augmente linéairement en fonction de la vitesse de propagation de fissure à Q_0 . Pour ce lot de synthèse, l'énergie d'adhésion varie de $0.25 \pm 0.1 \text{ J/m}^2$ à $0.6 \pm 0.1 \text{ J/m}^2$ comme le montre la Figure IV. 5. Inversement, à l'état d'équilibre Q_e , pour le système PDMA_R0.2, l'énergie reste constante quelle que soit la vitesse imposée et $G_{adh} = 0.25 \pm 0.1 \text{ J/m}^2$. De plus, nous constatons que pour les vitesses inférieures ou égales à 1 mm/s , l'énergie d'adhésion du système PDMA_R0.2 est à peu près similaire dans les deux états de gonflements.

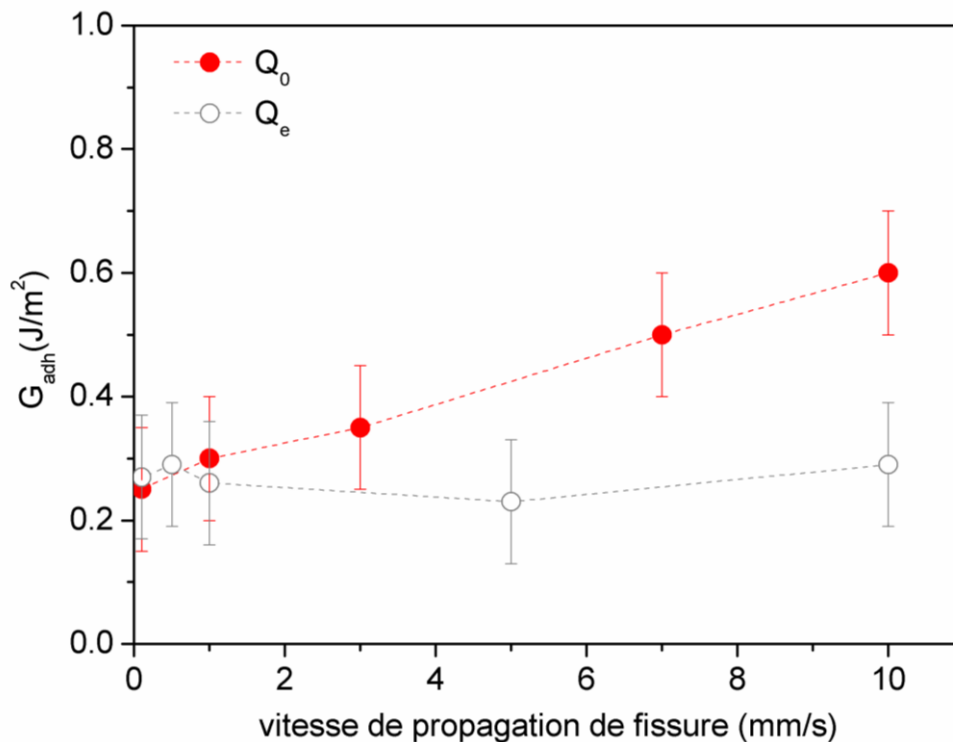


Figure IV. 5. Influence du gonflement pour le système PDMA_R0.2/ R0.2 : $Q_0=8.5$ (rouge), $Q_e=35$ (gris) sur l'énergie d'adhésion G_{adh} en fonction de la vitesse de propagation de fissure. Les hydrogels testés sont issus du même lot de synthèse.

III. Pelage en Y

Les deux méthodes précédentes imposent la vitesse de pelage et donc forcent l'interface à accommoder cette vitesse. En travaillant au contraire à force imposée, il est possible de mesurer une vitesse de propagation de fissure, qui correspond à une vitesse intrinsèque de l'interface du matériau. Pour cela, nous avons développé un essai spécifique au

sein du laboratoire : le pelage en Y. Dans le cadre élastique, où l'on néglige le poids de la lanière, l'énergie d'adhésion se déduit de la force appliquée à la jonction grâce à la formule suivante :

$$G_{adh} = \frac{F}{w} \left(\frac{1}{\cos\theta} - 1 \right) \quad (\text{IV. 3})$$

Cette énergie d'adhésion dépend de l'angle de pelage θ , et cet angle varie d'environ 10° au cours de la propagation de la fissure comme nous l'avons vu dans le chapitre III. Nous rappelons qu'en pelage en Y, nous n'avons pas regardé la reproductibilité entre deux lots de synthèse.

III.1. Effet de la force appliquée

Des essais de pelage en Y ont été effectués à différentes forces appliquées pour étudier l'adhésion entre deux gels de PDMA_R0.1. Les paramètres de géométrie sont ceux décrits dans le chapitre III. Comme les essais précédents, la longueur de recouvrement entre les deux lanières est de 50 mm. La Figure IV. 6 représente la position de la pointe de fissure en fonction du temps pour quatre forces appliquées.

Des essais ont été réalisés pour une large plage de force. Pour des forces appliquées très petites ($F/w < 0.5$ N/m), nous avons attendu quelques minutes et nous avons vu que la fissure ne se propageait pas. Pour une force appliquée de $F/w = 0.5$ N/m, la fissure a commencé à se propager puis elle s'est ensuite arrêtée comme le montre la Figure IV. 6 (a). Donc même si la fissure s'initie, la dissipation freine la fissure et nous sommes donc en dessous du seuil défini par Griffith. Nous avons commencé à voir une propagation de fissure à une vitesse de 0.7 mm/s à partir d'une force dite force d'initiation F_i qui est égale à 0.7 N/m. A cette force d'initiation, la fissure se propage complètement sans s'arrêter à une vitesse constante. La Figure IV. 6 (b) correspond à un essai où la 'force d'initiation' est appliquée. A partir de F_i/w , la position de la pointe de fissure varie linéairement avec le temps quelle que soit la force appliquée excepté à proximité des extrémités du joint. Cette variation linéaire indique que la fissure se propage à vitesse constante pour chaque force appliquée. La détermination de la vitesse de propagation par analyse d'image est décrite dans le chapitre III. La Figure IV. 6 (c) correspond pour le même système étudié à un essai où la force appliquée est deux fois plus élevée ($F/w = 1.5$ N/m) que la force d'initiation et la fissure se propage à une vitesse deux fois

plus élevée ($v \sim 1.5$ mm/s) que la vitesse d'initiation. La Figure IV. 6 (d) correspond à un essai où la force appliquée est quatre fois plus élevée que la force d'initiation ($F/w = 2.8$ N/m) et où la fissure se propage rapidement en 7 secondes pour une longueur de recouvrement de 50 mm soit une vitesse $v = 6.5$ mm/s.

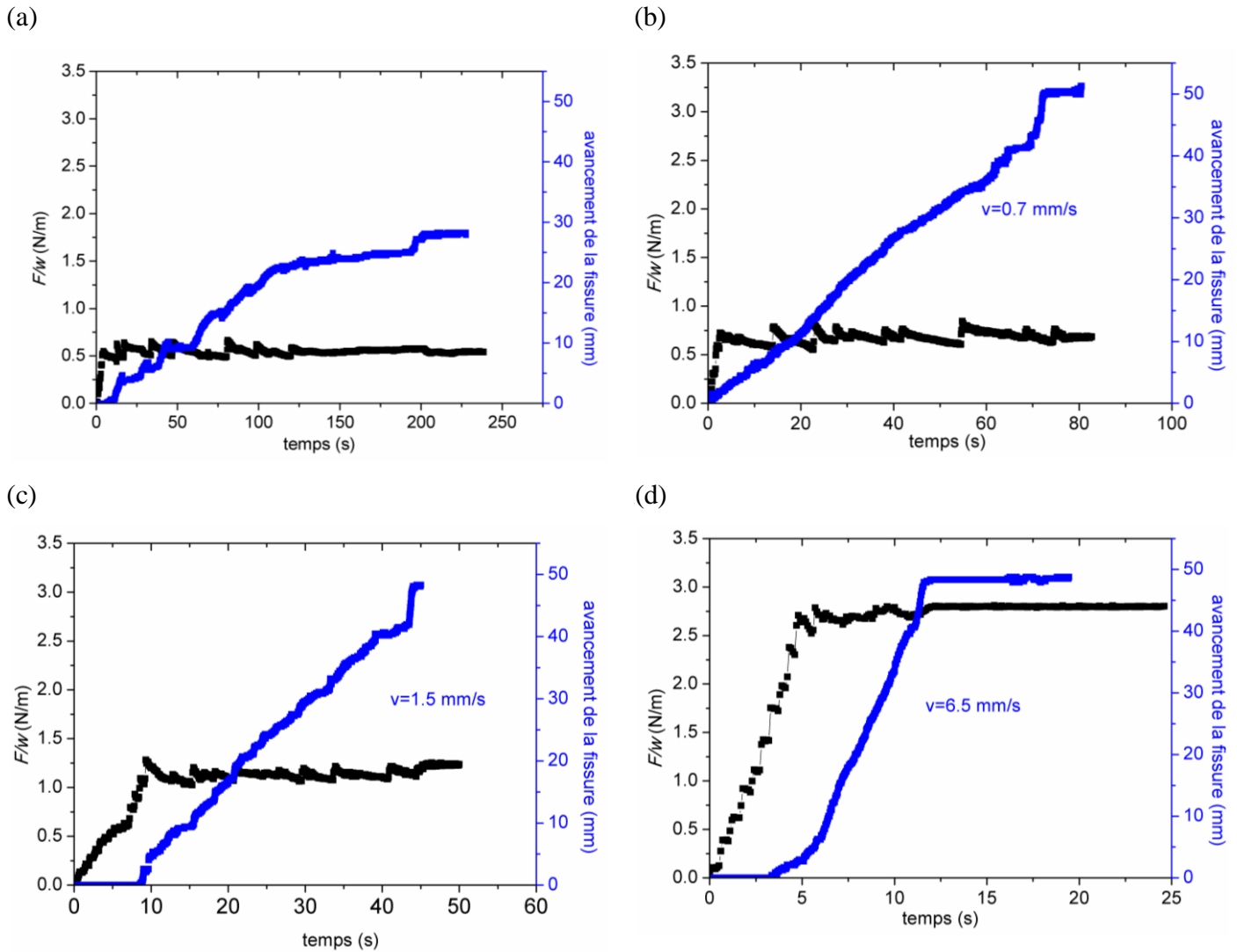


Figure IV. 6. Effet de la force appliquée F/w sur la vitesse de propagation de fissure. La force est normalisée par la largeur d'une lanière w ($w = 10$ mm). L'avancement de la fissure en fonction du temps (courbe en bleu) a été tracée par analyse d'image en utilisant le logiciel imageJ[®]. Cette méthode est décrite dans le chapitre III (a) Force appliquée (a) $F/w = 0.6$ N/m (b) $F/w = 0.7$ N/m (c) $F/w = 1.5$ N/m (d) $F/w = 2.8$ N/m.

La Figure IV. 7 reporte chaque vitesse de propagation de fissure en fonction de la force appliquée normalisée F/w et met en évidence trois régimes :

- un régime sans propagation : les forces appliquées sont très petites ($F_i/w < 0.7 \pm 0.1$ N/m) et la fissure n'avance pas. (1)

- un régime où l'augmentation de la force appliquée entraîne une augmentation de la vitesse de propagation de fissure. (2)
- un régime plateau : la vitesse de propagation de fissure est constante ($v \sim 7 \pm 1$ mm/s) à partir d'une certaine force appliquée se situant aux alentours de 2.5 N/m. (3)

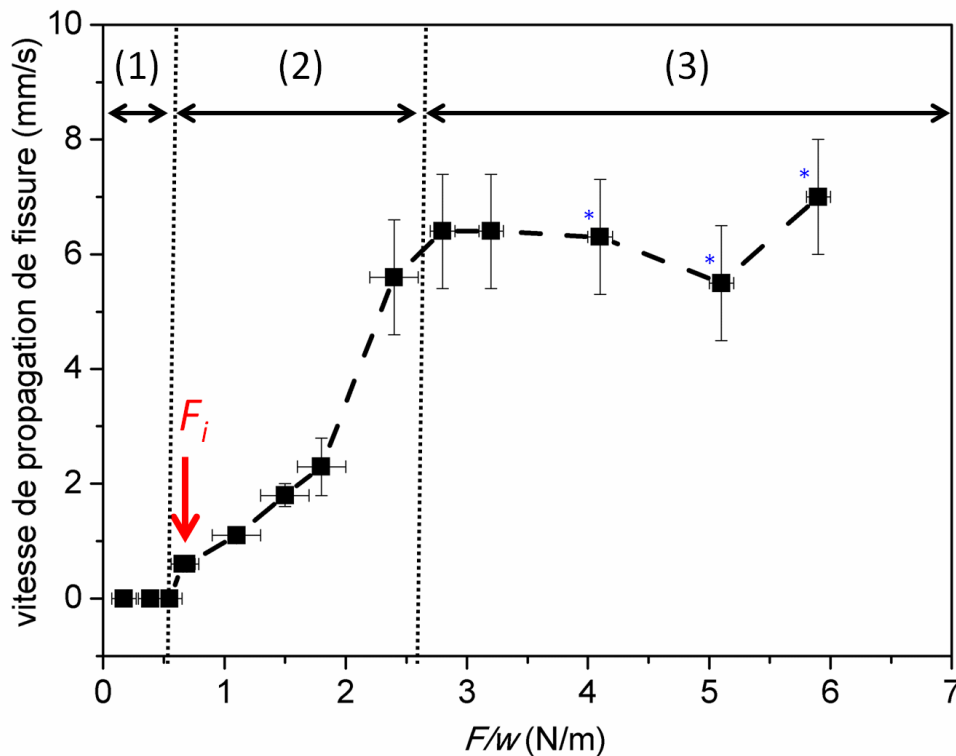


Figure IV. 7. Effet de la force appliquée F/w sur la vitesse de propagation de fissure v , qui est déterminée grâce aux courbes « avancement de la fissure-temps » dans un régime linéaire pour une position de fissure située entre 15 et 40 mm. Les points avec (*) indiquent que les essais ont été réalisés sur un autre échantillon issu du même lot de synthèse.

Un point important à soulever est que dans le régime plateau quelque soit la force appliquée, le pointe de fissure semble se propager à une vitesse très similaire. Cela pourrait être du à un effet de séchage en pointe de fissure.¹²

III.2. Effet du taux de réticulation

Les résultats des mesures des propriétés d'adhésion par un test de pelage en Y sont présentés en Figure IV. 8. Les vitesses de propagation de fissure pour les trois taux de réticulation R0.1, R0.2 et R0.5 ont été représentées en fonction des différentes forces appliquées F/w . Nous constatons que l'augmentation du taux de réticulation entraîne une diminution des propriétés de l'adhésion. En effet, pour une même force appliquée, un gel

ayant un taux de réticulation plus élevé présente une plus grande vitesse de propagation de fissure. Pour les trois compositions testées, la force d'initiation F_c est identique aux alentours de 0.8 N/m et donne une énergie d'adhésion égale à 0.06 ± 0.02 J/m². Nous précisons que les expériences ont été effectuées pour le PDMA_R0.2 et le PDMA_R0.5 sur un seul lot de synthèse.

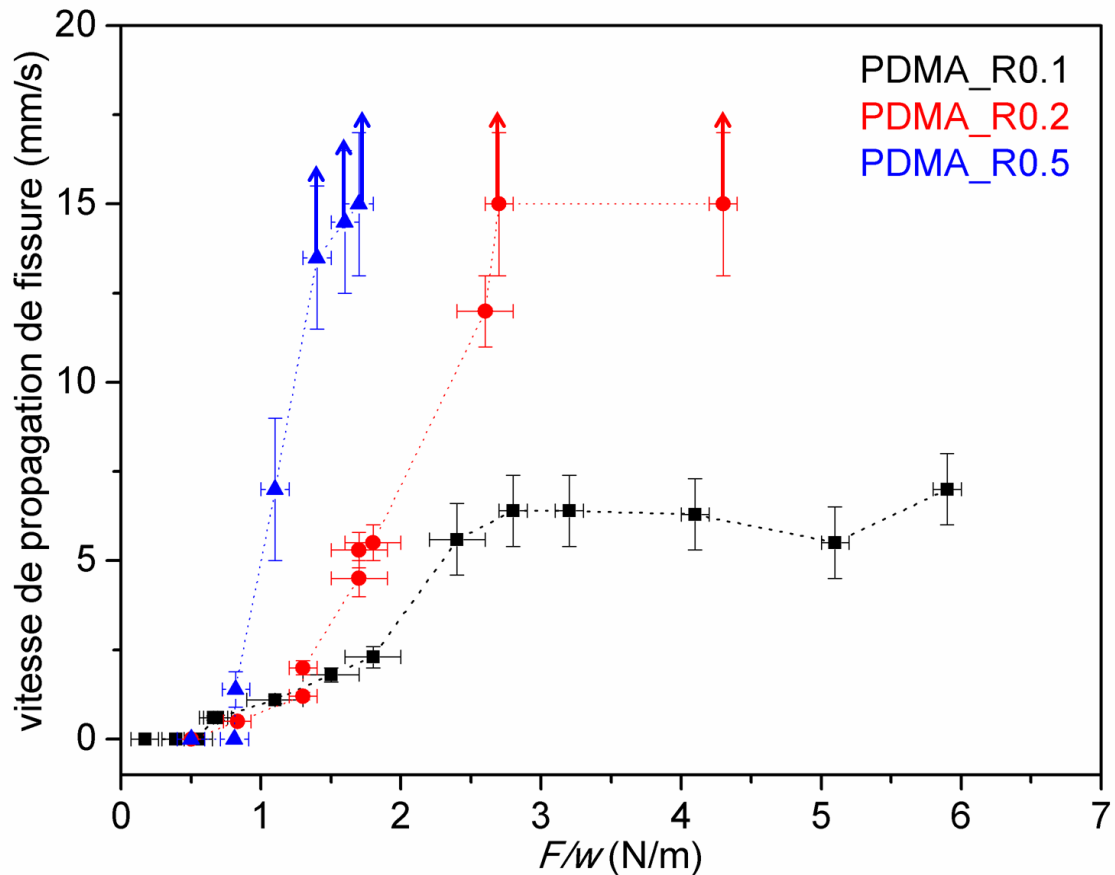


Figure IV. 8. Influence du taux de réticulation : PDMA_R0.1 (noir), PDMA_R0.2 (rouge), PDMA_R0.5 (bleu). La vitesse de pelage a été représentée en fonction de la force divisée par la largeur. Les flèches verticales indiquent que ce sont des vitesses 'limites' supérieures, c'est-à-dire dès que l'on applique une force, la fissure se propage instantanément.

III.3. Effet du gonflement

L'effet du degré de gonflement des hydrogels PDMA_R0.1 sur leurs propriétés d'adhésion a été étudié en pelage en Y pour cinq gonflements différents : l'état de préparation $Q_0=8.5$, l'état d'équilibre de gonflement $Q_e=45$ et trois états intermédiaires : $Q=15$, 20 et 30. Les résultats des mesures des propriétés d'adhésion en fonction du taux de gonflement sont présentés en Figure IV. 9.

La Figure IV. 9 met en évidence l'augmentation de la vitesse de propagation de fissure avec le degré de gonflement pour une même force appliquée. Pour une jonction formée de gels à l'équilibre de gonflement Q_e (courbe en orange), l'application d'une force très faible autour de 0.7 N/m entraîne une séparation brutale des deux lanières à une vitesse de 15 mm/s. L'énergie d'adhésion correspondante a été estimée à $0.03 \pm 0.01 \text{ J/m}^2$. Nous n'obtenons pas de régime où la fissure se propage de façon stable. Ce résultat traduit le fait qu'au gonflement d'équilibre Q_e , les gels n'adhèrent pas l'un sur l'autre. Pour les gonflements intermédiaires, $Q=20$ et $Q=30$, les deux courbes (bleue et verte) sont totalement superposées. La force d'initiation se situe aux alentours de $0.9 \pm 0.2 \text{ N/m}$, ce qui donne une estimation de l'énergie d'adhésion d'initiation autour $0.06 \pm 0.02 \text{ J/m}^2$ compte tenu de l'erreur absolue sur les mesures notamment à cause de la variation angulaire lors de la propagation de fissure comme vu au chapitre III.

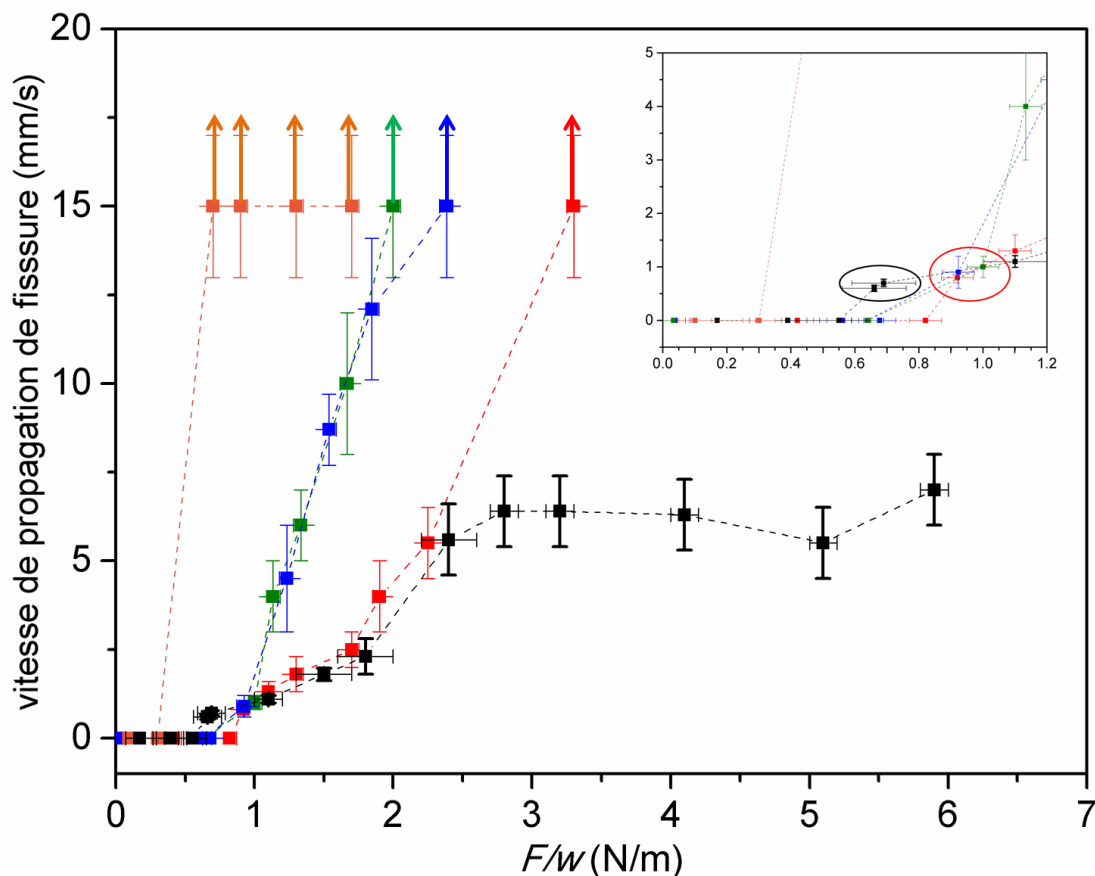


Figure IV. 9. Influence du gonflement pour un gel de PDMA_R0.1 : $Q_0=8.5$ (noir), $Q=15$ (rouge), $Q=20$ (bleu), $Q=30$ (vert), $Q_e=45$ (orange). La vitesse de propagation de fissure a été représentée en fonction de la force divisée par la largeur de la lanière F/w . La largeur de la lanière a été mesurée pour chaque gonflement. Les flèches verticales indiquent que ce sont des vitesses 'limites' supérieures. L'insert fait un zoom sur la zone où se situent les différentes forces d'initiation.

Néanmoins proche de cette force d'initiation ($0.7 < F_i < 1$ N/m), la vitesse augmente plus vite avec le taux de gonflement. En effet, pour l'état de préparation Q_0 la vitesse de propagation de fissure est égale à 0.6 ± 0.1 mm/s, pour l'état d'équilibre : Q_e $v = 15 \pm 2$ mm/s et pour les gonflements intermédiaires : $v = 1 \pm 0.2$ mm/s comme montré sur l'insert de la Figure IV. 9. Ainsi en résumé, plus le gel a un degré de gonflement élevé, plus la vitesse de propagation de fissure est grande pour une même force appliquée.

IV. Discussion

IV.1. Dépendance en vitesse de propagation de fissure

Nous avons vu que la méthode de joint de recouvrement, qui ne contrôle ni la force ni la vitesse de propagation de fissure n'est pas un test suffisamment précis pour tirer des conclusions satisfaisantes sur l'adhésion de deux gels neutres. Par contre, les méthodes de pelage à 90° et de pelage en Y permettent des observations plus fiables. Nous constatons que pour des vitesses de propagation fissure faibles ($v < 2$ mm/s), les énergies d'adhésion obtenues sont similaires pour le pelage en Y et le pelage à 90° . Pour le pelage en Y, l'énergie d'adhésion proche de la force d'initiation est égale à 0.06 ± 0.02 J/m² ($v \sim 0.7$ mm/s) et pour le pelage à 90° , $G_{adh} = 0.1 \pm 0.05$ J/m² ($v \sim 1$ mm/s) pour le système PDMA_R0.1. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que la valeur de tension de surface air/eau qui est égale à 0.075 J/m². Ce résultat suggère que pour des vitesses de propagations de fissures faibles, l'adhésion entre deux hydrogels de PDMA provient des forces capillaires et elle est à peu près égale à la séparation de deux surfaces d'eau dans l'air.³ Ainsi, à des vitesses faibles, la géométrie de l'essai a peu d'importance et il semblerait que nous mesurons une contribution interfaciale.

L'un des résultats particulièrement intéressant de cette étude est la relation entre l'énergie d'adhésion et la vitesse de propagation de fissure. En effet, dans le cas du pelage à 90° et du pelage en Y, pour le système PDMA_R0.1, nous avons constaté une variation linéaire de l'énergie adhésion G_{adh} en fonction de la vitesse de propagation de fissure comme le montre la Figure IV. 10.

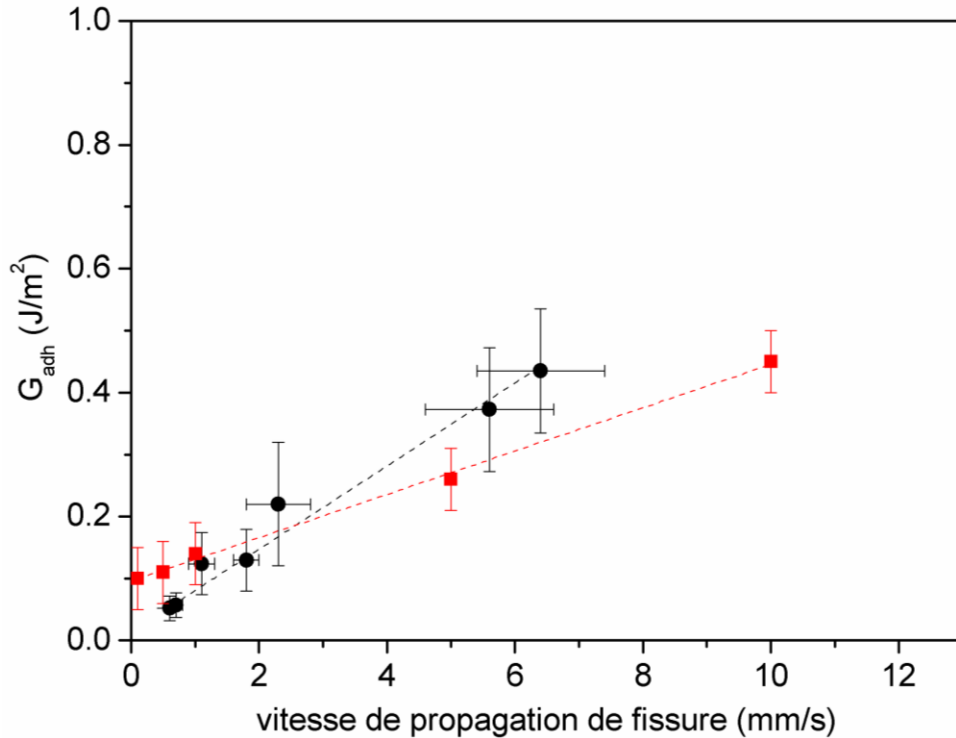


Figure IV. 10. Dépendance en vitesse de propagation de fissure de l'énergie d'adhésion G_{adh} pour le système PDMA_R0.1 pour les deux méthodes **pelage à 90° (en rouge)** et pelage en Y (en noir).

Pourtant l'hydrogel de PDMA étant purement élastique comme nous l'avons au chapitre II, la dissipation viscoélastique ne permet pas d'expliquer l'augmentation de l'énergie d'adhésion avec l'augmentation de la vitesse de pelage dans le cas de l'auto-adhésion.^{13,8,7} Une des hypothèses avancées est que si l'auto-adhésion observée provient de l'interpénétration des chaînes de PDMA à l'interface alors plus les chaînes de polymères sont rapidement sollicitées, plus elles s'étirent et plus elles ont des difficultés à se désengager les unes des autres.^{14,2} La rupture de l'interface pourrait se faire alors par un processus d'extraction des chaînes de polymères enchevêtrés par rapport au solvant. Ainsi, il est intéressant de faire une analogie entre nos mesures d'énergie d'adhésion et les mesures de fracture dans les hydrogels. En particulier, nous nous sommes appuyés sur le modèle développé par Baumberger *et al.* pour la fracture des gels, qui étudie la dépendance en vitesse de l'énergie de rupture d'hydrogels physiques de gélatines.^{12,15} Ils ont montré que pour des vitesses de déformation faible, et comme la concentration en polymère est faible dans les hydrogels, la propagation de fissure se fait sans rupture des chaînes mais par un processus d'extraction des chaînes impliquant un mouvement des chaînes de polymères par rapport au solvant. Baumberger *et al.* supposent que ce mouvement est diffusif et établissent l'énergie de rupture des hydrogels comme étant dépendant de la vitesse de sollicitation v :

$$G(v) = G_0 + \Gamma\eta_s v \quad (\text{IV. 4})$$

où η_s est la viscosité du solvant, Γ est une constante sans dimension correspondant au coefficient de la pente, G_0 est l'énergie de rupture pour une vitesse nulle. Les résultats expérimentaux sur des hydrogels de gélatine ont montré une dépendance linéaire de l'énergie de fracture avec la vitesse de déformation. Ainsi, les auteurs mettent en évidence que l'énergie de rupture est contrôlée ainsi par les frottements entre les chaînes polymères et le solvant pendant le processus d'extirpation des chaînes de polymères en pointe de fissure.^{12,15}

Il semblerait que pour les tests de pelage à 90° et le pelage en Y à vitesses faibles, nous mesurons une énergie capillaire correspondant à la séparation de deux surfaces d'eau dans l'air, ce qui supposerait que les chaînes de polymères se défont facilement. La contribution de la dissipation due à l'extraction des chaînes pourrait donner une contribution plus importante pour 10 mm/s. Quel que soit le mécanisme de dissipation, il est très satisfaisant que la méthode mise au point permet de démontrer qu'il est possible d'obtenir une propagation stationnaire de la fissure pour des forces d'adhésion aussi faibles comparable aux forces d'adhésion dû à la capillarité.

IV.2. Effet du taux de réticulation

Nous avons montré une diminution de l'adhésion avec l'augmentation du taux de réticulation. Ce résultat pourrait s'expliquer par une diminution des possibilités d'enchevêtrements avec l'augmentation du taux de réticulation.^{3,6} En effet lorsque le taux de réticulation augmente, la longueur de la chaîne de polymère entre deux points de réticulations diminue, ainsi la chaîne est moins flexible et donc elle sera moins apte à former des enchevêtrements avec les autres chaînes. Cette hypothèse pourrait expliquer que l'énergie adhésion est constante pour le système PDMA_R0.5/R0.5 quelle que soit la vitesse appliquée en pelage à 90° contrairement aux deux autres compositions qui sont moins réticulés.

Pour le pelage en Y, nous avons constaté une dépendance linéaire de l'énergie d'adhésion G_{adh} en fonction de la vitesse de propagation de fissure pour les trois taux de réticulation comme le montre la Figure IV. 11. Nous constatons que l'hydrogel le plus réticulé (R0.5) dépend moins de la vitesse que les deux autres taux de réticulation (R0.1 et R0.2). La pente des différentes droites diminue avec l'augmentation du taux de réticulation.

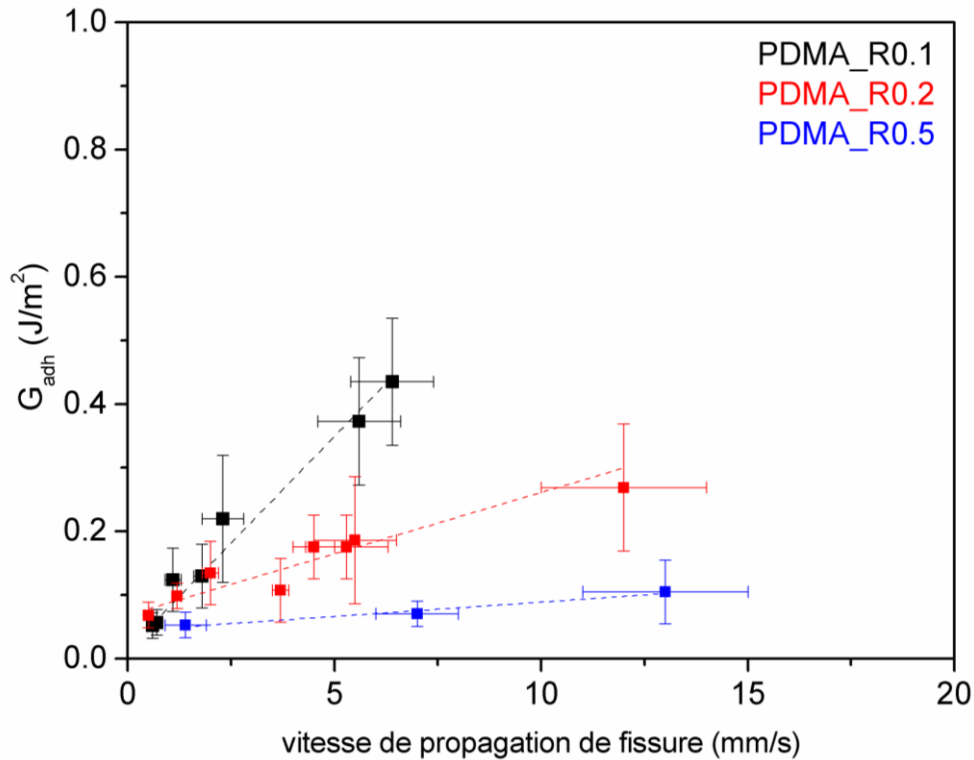


Figure IV. 11. Dépendance en vitesse de propagation de fissure de l'énergie d'adhésion G_{adh} pour trois taux de réticulations du PDMA_R0.1 (en noir), R0.2 (en rouge) et R0.5 (en bleu).

Deux mécanismes pourraient expliquer ce résultat. Pour les gels les plus réticulés (R0.5), l'interpénétration des défauts à l'interface est plus faible. Ce phénomène est bien connu pour les hydrogels et pour les brosses de polymères. Un autre mécanisme possible est qu'un phénomène d'exsudation pourrait avoir lieu plus rapidement pour l'hydrogel le plus réticulé (R0.5). Il est connu que l'eau contenu dans un gel peut s'échapper sous l'application d'une force extérieure.¹⁶ En effet les hydrogels étudiés ici possèdent un même état d'hydratation, donc l'hydrogel le plus réticulé (R0.5) est plus proche de son gonflement d'équilibre que les deux autres hydrogels (R0.1 et R0.2).

IV.3. Effet du gonflement

Nous avons montré une diminution de l'auto-adhésion des hydrogels de PDMA avec l'augmentation du gonflement. Dans le cas de l'adhésion par des connecteurs, une des hypothèses avancées par Peppas *et al.* est que le gonflement entraîne une diminution de la concentration en chaînes de polymères à la surface des hydrogels car le degré de gonflement est inversement proportionnelle à la concentration en polymère. Ainsi, plus les chaînes de polymères sont gonflées, moins elles sont apte à former des enchevêtrements.¹ Cependant, il

nous semble que les effets entropiques qui limitent l'interpénétration sont beaucoup plus pertinents que juste la diminution de la concentration en polymères.

L'autre mécanisme qui pourrait entrer en jeu est que les hydrogels très gonflés soumis à une contrainte extérieure exsudent de l'eau. Par conséquent lors d'un pelage, une couche d'eau peut se former à l'interface entre deux hydrogels, ce qui pourrait lubrifier les surfaces et entraîner une faible cohésion de l'interface.

Dans le cas du pelage en Y, la jonction est étirée et les contraintes sont localisées autour de la zone de pelage, ce qui pourrait entraîner une exsudation locale à l'endroit qui subit la contrainte comme le montre la Figure IV. 12. Dans le cas d'hydrogels sous gonflés se trouvant à l'état de préparation Q_0 , dès que l'eau est expulsée d'un hydrogel Q_0 , elle peut être adsorbée par la jonction où les deux gels sont accolés se trouvant plus loin que la zone de pelage. Dans le cas d'hydrogels gonflés à l'équilibre Q_e , dès que l'eau sort d'un hydrogel, elle ne peut pas être adsorbée par la jonction qui se trouve à l'équilibre de gonflement. L'eau lubrifie la surface des hydrogels expliquant ainsi dès qu'une force est impliquée, la fissure se propage instantanément.

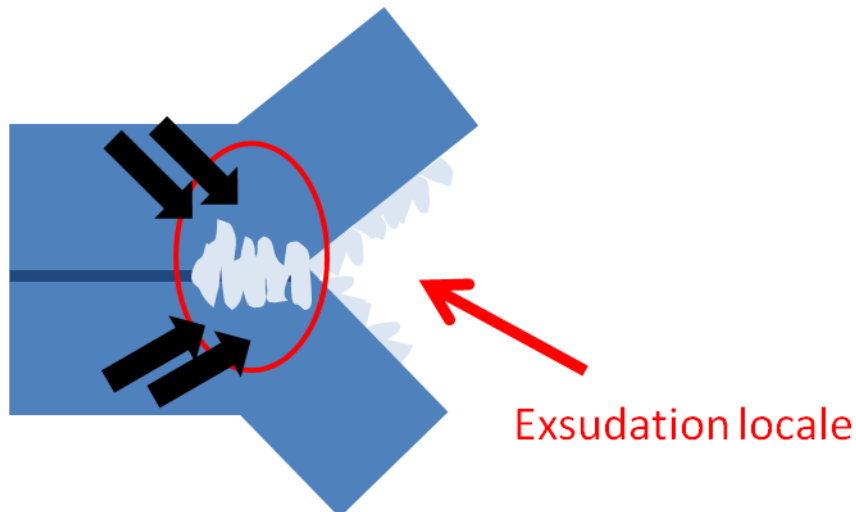


Figure IV. 12. Représentation schématique du pelage en Y et de l'exsudation locale de l'eau. Les contraintes sont localisées autour de la zone de pelage.

Conclusion

En dépit des difficultés expérimentales, nous avons réussi à mesurer l'auto-adhésion d'hydrogels neutre dans une large gamme de taux de réticulation, de gonflement et de forces imposées. Nous soulignons encore une fois que les énergies d'adhésion de deux hydrogels neutre sont de l'ordre de 0.1 J/m^2 à comparer avec les énergies nécessaires pour obtenir une bonne adhésion des gels, qui sont comparable à l'énergie de fracture des gels de l'ordre de 10 J/m^2 .

Les tests de pelage à 90° et de pelage en Y, nous ont permis de quantifier la diminution de l'énergie d'adhésion du système gel/gel avec l'augmentation du gonflement et du taux de réticulation. Au vu des résultats, nous avons avancé l'hypothèse que pour des vitesses de propagation faibles, nous mesurons une force capillaire du même ordre de grandeur de la valeur de tension superficielle air/eau. En d'autres termes, séparer l'interface de deux hydrogels revient à séparer deux surfaces d'eau dans l'air. Pour des vitesses de propagations élevées, il semblerait que nous mesurons la friction des chaînes de polymères avec l'eau. En effet, une dépendance linéaire de l'énergie d'adhésion à des vitesses de sollicitation plus élevées suggère que la rupture de l'interface pourrait se faire par un processus d'extraction des chaînes de polymères enchevêtrés par rapport au solvant. Néanmoins ce mécanisme n'explique pas complètement les phénomènes que l'on observe.

Un autre résultat intéressant de ce chapitre est que l'énergie d'auto-adhésion de l'hydrogel le plus réticulé (R0.5) ou d'un hydrogel gonflé à l'équilibre Q_e reste globalement constante quelle que soit la vitesse de traverse imposée dans le cas du pelage à 90° . De plus dans le cas du pelage en Y, pour une force un peu plus élevée que la force d'initiation ($F/w = 1 \text{ N/m}$), la fissure se propage très rapidement ($v \sim 15 \text{ mm/s}$) pour l'hydrogel le plus réticulé. Dans le cas d'un système gonflé à l'équilibre, aucun régime transitoire n'a été observé, la fissure se propage instantanément. Ces résultats pourraient être expliqués par le fait qu'un hydrogel soumis à une contrainte extérieure exsuderait de l'eau à sa surface. Il serait intéressant de continuer cette étude afin de montrer cette exsudation. Une solution serait d'observer la surface d'hydrogels en microscopie optique et de montrer la présence d'eau à leurs surfaces lorsqu'ils sont étirés.

Références

- (1) Sahlin, J.; Peppas, N. Enhanced Hydrogel Adhesion by Polymer Interdiffusion: Use of Linear Poly (Ethylene Glycol) as an Adhesion Promoter. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **8** (6), 421–436.
- (2) Peppas, N. A.; Sahlin, J. J. Hydrogels as Mucoadhesive and Bioadhesive Materials: A Review. *Biomaterials* **1996**, *17*, 1553–1561.
- (3) Macron, J. Hydrogels En Milieu Immérgés: De L'adhésion Macroscopique Aux Mécanismes Moléculaires, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- (4) Sudre, G.; Olanier, L.; Tran, Y.; Hourdet, D.; Creton, C. Reversible Adhesion between a Hydrogel and a Polymer Brush. *Soft Matter* **2012**, *8* (31), 8184.
- (5) Sudre, G. Tunable Adhesion of Hydrogels, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2011.
- (6) Park, H.; Robinson, J. R. Mechanisms of Mucoadhesion of Poly(acrylic Acid) Hydrogels. *Pharm. Res.* **1987**, *4* (6).
- (7) Rose, S. Interactions Polymère/silice: De La Structure Locale Au Renforcement Mécanique D'hydrogels Hybrides, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- (8) Rose, S.; Dizeux, A.; Narita, T.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Time Dependence of Dissipative and Recovery Processes in Nanohybrid Hydrogels. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 4095–4104.
- (9) Kendall, K. Crack Propagation in Lap Shear Joints. *J. Phys. Appl. Phys.* **1975**, *8* (5), 512.
- (10) Kendall, K. *Molecular Adhesion and Its Applications: The Sticky Universe*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2001.
- (11) Kendall, K. Thin-Film Peeling-the Elastic Term. *J. Phys. Appl. Phys.* **1975**, *8* (13), 1449.
- (12) Baumberger, T.; Caroli, C.; Martina, D. Solvent Control of Crack Dynamics in a Reversible Hydrogel. *Nat. Mater.* **2006**, *5* (7), 552–555.
- (13) Carlsson, L.; Rose, S.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Nano-Hybrid Self-Crosslinked PDMA/silica Hydrogels. *Soft Matter* **2010**, *6* (15), 3619.
- (14) Smart, J. The Basics and Underlying Mechanisms of Mucoadhesion. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57* (11), 1556–1568.
- (15) Baumberger, T.; Caroli, C.; Martina, D. Fracture of a Biopolymer Gel as a Viscoplastic Disentanglement Process. *Eur. Phys. J. E* **2006**, *21* (1), 81–89.
- (16) Doi, M. Gel Dynamics. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2009**, *78* (5), 52001.

Chapitre V

Étalement de gouttes et adsorption

Introduction	165
I. Etalement de goutte de silice et distribution des particules à la surface des hydrogels ..	166
I.1. Matériels et Méthodes.....	166
I.1.1. Etalement de goutte à la surface des gels	166
I.1.2. Microscopie optique	166
I.1.3. Microscopie à fluorescence	166
I.2. Observation microscopique de la répartition des particules sur des gels	167
I.2.1. A la surface d'un gel.....	167
I.2.1.1. Microgouttes	167
I.2.1.1.1. Gouttes étalées	169
I.2.2. Entre deux gels.....	170
I.2.2.1. Microgouttes	171
I.2.2.1.1. Gouttes étalées	171
I.2.3. Conclusion.....	173
I.3. Importance de l'âge du gel	173
I.3.1. Influence de la concentration	174
I.3.2. Influence de la taille.....	177
I.3.4. Conclusion.....	178
II. Caractérisation microscopique de l'adsorption	179
II.1. Principe de la Spectroscopie ATR-IR	179
II.2. Bandes de vibrations caractéristiques de la silice.....	180
II.3. Etude de goutte de suspension colloïdale.....	182
II.3.1. Influence de la concentration.....	182
II.3.2. Influence de l'état de dispersion	183
II.3.3. Influence de la taille des particules	184
II.4. Etalement de goutte à la surface d'un hydrogel.....	185
II.4.1. Spectres ATR-IR des hydrogels étudiés	185
II.4.2. Goutte étalée sur un hydrogel de PDMA	186
II.4.3. Reproductibilité et effet de l'état de dispersion.....	187
II.4.4. Mise en évidence de l'adsorption des particules sur le gel	188
II.4.4.1. PDMA et PAAm	188
II.4.4.2. Influence du temps d'imprégnation	189
II.4.4.3. Effet du gonflement.....	190
II.4.5. Influence de la concentration	191
II.4.5.1. Détermination de la concentration de monocouche et de disparition	191
II.4.5.2. Influence de la concentration des particules d_{40}	194
II.4.6. Influence de la taille	197
II.4.7. Interprétation.....	198
Conclusion.....	200
Références	201

Introduction

Il est possible d'obtenir en quelques minutes une adhésion forte entre deux hydrogels en étalant sur leurs surfaces une solution de nanoparticules.¹ Comment expliquer ce mécanisme d'adhésion ? Afin de répondre à cette question, nous commencerons ce chapitre par observer de façon microscopique le dépôt d'une solution de nanoparticules lorsqu'une goutte est étalée sur la surface d'un hydrogel. L'objectif est de répondre aux questions suivantes. Peut-on obtenir une monocouche de nanoparticules de silice à la surface de l'hydrogel ou avons-nous forcément une multicouche de silice ? Lors de l'adsorption de l'eau de la suspension colloïdale par l'hydrogel, les particules s'agrègent-elles lors de la formation d'un dépôt ? A partir de quelle concentration, la surface de l'hydrogel est entièrement recouverte ?

Dans une première partie, les dépôts d'une solution de silice à la surface d'un hydrogel et entre deux hydrogels sont étudiés pour différentes concentrations de suspensions colloïdales en microscopie optique à transmission et en microscopie à fluorescence. Le but est d'étudier le dépôt en fonction de la quantité de particules déposée à la surface de l'hydrogel et de déterminer à partir de quelle concentration, un film de particules de silice est obtenu. Nous nous intéressons aussi à l'hétérogénéité du dépôt formé par les nanoparticules de silice.

Dans une seconde partie, nous mettons au point une méthode de spectroscopie infrarouge couplée à une réflexion totale atténuée ATR, qui permet de quantifier la présence de particules à la surface de l'hydrogel. Des gouttes de suspensions colloïdales seront étalées à la surface des hydrogels. Nous discutons tout d'abord de la reproductibilité des mesures en fonction de l'état de dispersion des particules. Nous montrerons ensuite que la spectroscopie ATR-IR permet de caractériser l'adsorption de la silice sur une surface. Deux types d'hydrogels sont étudiés : le Poly(N,N-diméthylacrylamide) (PDMA) et le Polyacrylamide (PAAm). La cinétique d'adsorption est discutée. Nous verrons ensuite comment varient les pics caractéristiques de la silice en fonction de sa concentration déposée sur l'hydrogel. Pour finir nous étudierons l'effet de la taille des particules sur le dépôt de silice à la surface du gel. Tous ces résultats seront corrélés aux observations microscopiques de la première partie. Ils nous permettront d'avoir une bonne caractérisation du dépôt de silice et de comprendre l'organisation des particules à la surface d'un gel.

I. Étalement de goutte de silice et distribution des particules à la surface des hydrogels

I.1. Matériels et Méthodes

I.1.1. Étalement de goutte à la surface des gels

Nous déposons à l'aide d'une micropipette (P20 de la marque VWR) sur une surface de 1 cm x 1 cm d'un hydrogel d'épaisseur 2 mm une goutte de 10 μL d'une solution de silice à une concentration massique donnée : 0.01 à 10 wt%. L'hydrogel étudié est le Poly(N,N-diméthylacrylamide) (PDMA_R0.2). Les particules de silice utilisées sont les particules d_{40} , d_{100} , d_{300} et $d_{300\text{fluo}}$ dont les caractéristiques sont données dans le chapitre II. La goutte de suspension colloïdale est étalée à la surface de l'hydrogel à l'aide d'une spatule ou de la pointe d'une micropipette de telle sorte que la surface soit parfaitement recouverte. Une première expérience consiste à observer directement la surface du dépôt de silice après un temps d'imprégnation de 5 min. Le temps d'attente de 5 min correspond au temps de l'adsorption de l'eau de la goutte par le gel. Une lamelle en verre de microscope est directement déposée sur le dépôt dans le cas des observations microscopiques. Une seconde expérience consiste à venir poser un deuxième gel juste après étalement de la goutte. Le dépôt de silice est alors observé entre deux gels par microscopie optique et à fluorescence.

Les gouttes étalées à la surface des gels sont comparés à des microgouttes non étalées. Des microgouttes de volume 0.1 μL déposées avec une microseringue Hamilton 0.5 μL ont ainsi été déposées à la surface d'hydrogels de PDMA_R0.2 à différentes concentrations. Les petites gouttes observées ont un diamètre typique de 1 ± 0.1 mm et sèchent en 2-3 min ce qui correspond à une déposition de 13 ± 3 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$, équivalente à celle réalisée par étalement.

I.1.2. Microscopie optique

L'appareil est un Leica LEITZ et les objectifs utilisés ont des grossissements de 5x et 10x. Tous les clichés présentés dans cette thèse ont été obtenus en transmission.

I.1.3. Microscopie à fluorescence

Nous utilisons un microscope Leica DM5000B. Les particules de silices utilisées sont les particules $d_{300\text{fluo}}$ contenant un complexe fluorescent $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Leur longueur d'onde

d'excitation optimale est 458 nm et leur émission maximale est détectée à 595 nm.² L'émission du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ seul a lieu à 610 nm. La synthèse, la caractérisation de leur rayon et l'état de dispersion de ces particules ont été discutés dans le chapitre II. Les suspensions colloïdales sont déposées sur les hydrogels de PDMA_R0.2 à différentes concentrations massiques : 0.1, 0.5, 1 et 3 wt%. L'objectif utilisé a un grossissement x10 et plus rarement x60 à huile dans le cas où les dépôts sont observés directement à la surface du gel.

La source d'excitation est une lumière laser à 488 nm. Le faisceau laser d'excitation est condensé par un dispositif optique avant de passer par un filtre, permettant de sélectionner la gamme spectrale de l'excitation. La lumière est ensuite réfléchiée par un miroir dichroïque (NT 80/20) et focalisée sur l'échantillon à travers l'objectif. La lumière d'émission des particules fluorescentes est récupérée via le même objectif, puis passe à travers un diaphragme de sélection ('pinhole'). Elle est ensuite réfléchiée par un miroir dichroïque, qui permet de transmettre la lumière de longueur d'onde supérieure à la lumière d'excitation et ne laisser passer que la lumière émise par fluorescence. La lumière est ensuite refiltrée une dernière fois par un filtre d'arrêt LP530 ne permettant de garder que la fluorescence des particules avant de parvenir à un détecteur photomultiplicateur.³

I.2. Observation microscopique de la répartition des particules sur des gels

I.2.1. A la surface d'un gel

Dans cette partie, nous étudions le système PDMA/silice où le dépôt de silice est observé directement à la surface du gel. L'observation de ce système permettra de relier les observations microscopiques aux analyses des spectres infrarouges discutés dans la seconde partie.

I.2.1.1. Microgouttes

Des gouttes de volume 0.1 μL d'une suspension colloïdale $d_{300\text{fluo}}$ à quatre concentrations massiques différentes : 0.1, 0.5, 1 et 3 wt% ont été déposées à la surface d'un gel de PDMA comme le montre la Figure V. 1. Nous avons attendu le séchage des gouttes avant de déposer la lamelle de verre au dessus de la surface et d'effectuer les observations microscopiques.

Lorsqu'une goutte contenant des particules colloïdale s'évapore sur une surface solide, les particules se concentrent sur les bords de la goutte formant un anneau sombre. Cet effet dit « anneau de café » est du à la tension de surface de l'eau. A mesure que l'eau s'évapore sur les bords de la goutte, la tension de surface impose au liquide au centre de s'écouler vers la périphérie pour remplir les bords et ainsi les particules en suspension s'accumulent aux périphéries entraînées par ce flux. Comme le montre la Figure V. 1, ce phénomène n'est pas observé dans notre cas où les gouttes de suspensions de colloïdale de silice sont déposées sur un hydrogel de PDMA. Ceci s'explique par le fait que l'évaporation de l'eau est en compétition avec l'adsorption de l'eau par l'hydrogel de PDMA qui est plus rapide.⁴

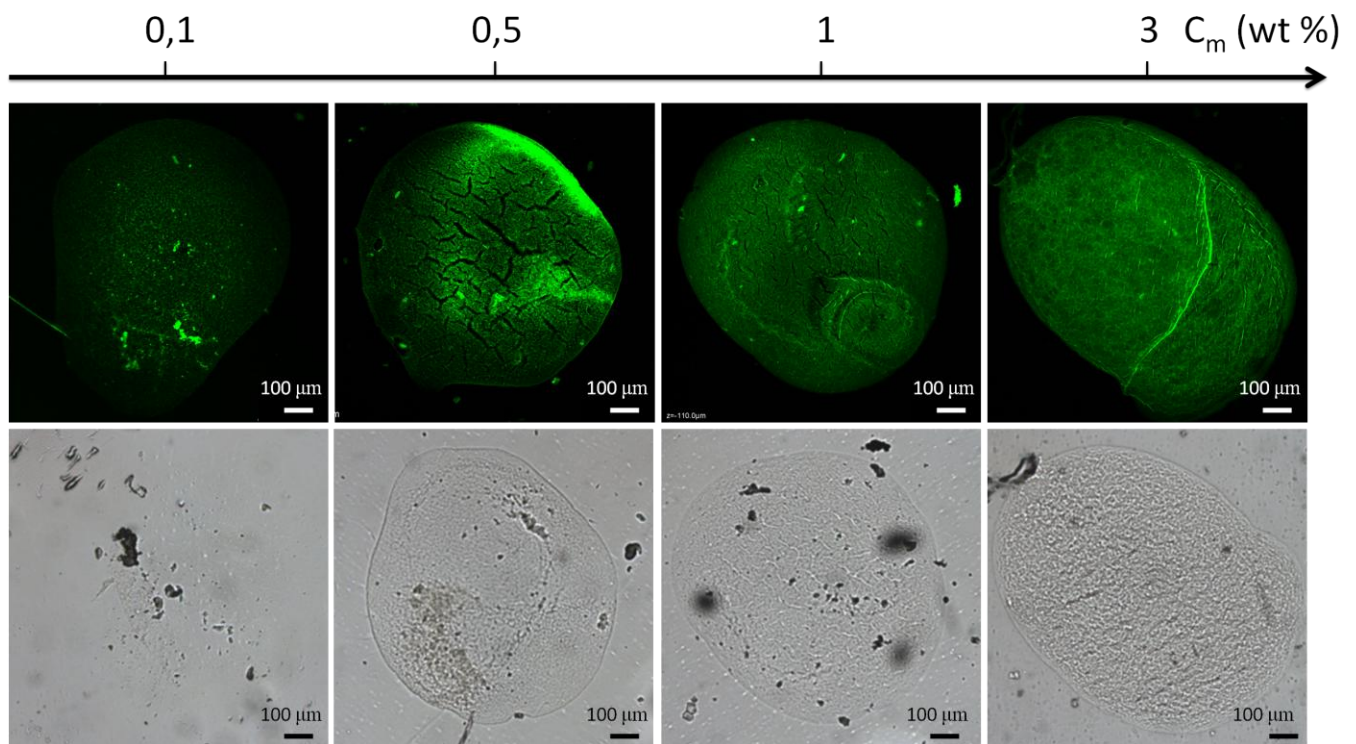


Figure V. 1. Gouttes de suspensions colloïdales $d_{300\text{fluo}}$ de volume $0.1 \mu\text{L}$ déposées à la surface d'un gel de PDMA_R0.2 à différentes concentrations massique : 0.1, 0.5, 1 et 3 wt% observées en microscopie à fluorescence (en haut) et en microscopie optique à transmission (en bas).

La Figure V. 1 met en évidence un dépôt homogène de la goutte à partir d'une concentration de 0.5 wt%. A partir de cette concentration de 0.5 wt%, des fractures du dépôt apparaissent dans les gouttes de solution de silice séchée. Les fractures apparaissent sur les clichés de microscopie à fluorescence comme des lignes noires tortueuses au milieu de la goutte. Pour une concentration de 0.1 wt% il est impossible de voir le contour de la goutte en microscopie optique à transmission contrairement aux autres concentrations.

I.2.1.1. Gouttes étalées

La Figure V. 2 montre le dépôt d'une suspension colloïdale à une concentration de 1 wt% après étalement d'une goutte de 10 μL avec la pointe d'une micropipette sur toute la surface du gel. Après un temps d'imprégnation de 5 min, une lamelle en verre est déposée sur le dépôt. Les deux clichés de la Figure V. 2 présentent la même structure de surface et montrent la présence de fractures. Il faut garder à l'esprit que l'épaisseur des fractures est très variable sur une même surface : elle varie entre 10 à 50 μm ce qui les rend bien visible en microscopie à fluorescence. En transmission, elles apparaissent sous forme de lignes épaisses claires.

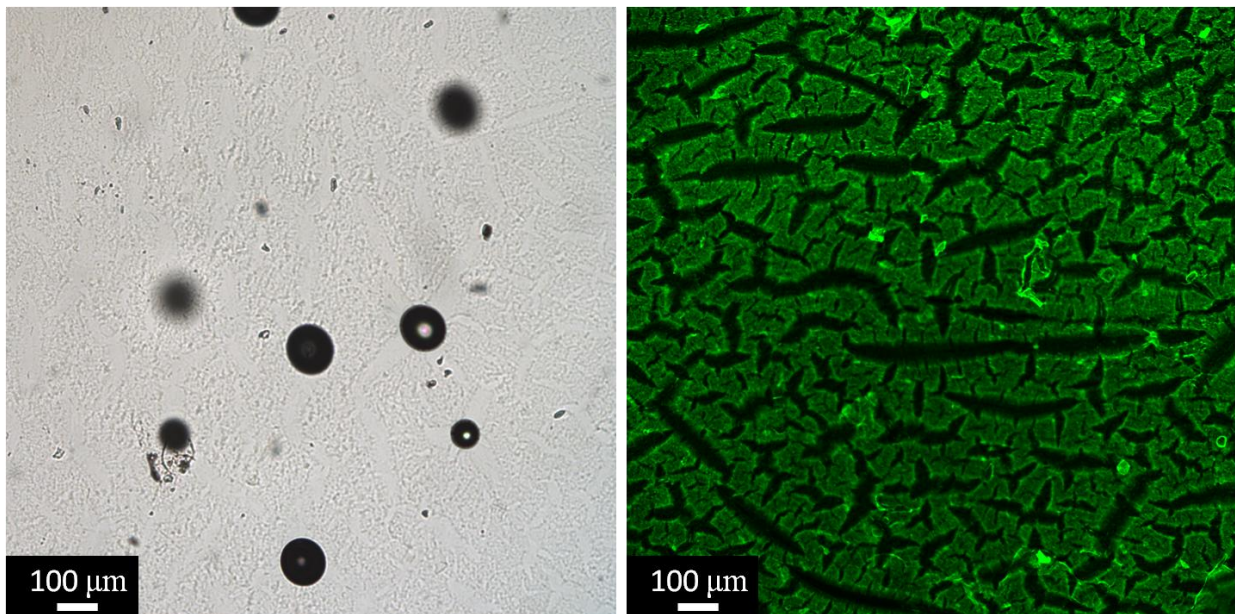


Figure V. 2. Dépôts de suspensions colloïdales $d_{300\text{flu0}}$ déposés à la surface d'un gel de PDMA_R0.2 à une concentration massique de 1 wt% observés en microscopie optique à transmission (à gauche) et en microscopie à fluorescence (à droite). Le dépôt a été effectué par étalement d'une goutte de 10 μL sur une surface de 1 cm^2 d'un hydrogel de PDMA.

Des dépôts de suspensions colloïdales $d_{300\text{flu0}}$ sur des gels de PDMA à trois concentrations massiques différentes : 0.1, 0.5 et 1 wt% ont été observés en microscopie à fluorescence à un plus grand grossissement comme le montre la Figure V. 3. Selon les différentes concentrations, les observations sont les suivantes :

- C=0.1 wt% : sur le cliché zoomé, les particules fluorescentes de silice apparaissent en vert et semblent être réparties sous forme individuelle ou légèrement agrégées sur toute la surface du gel.

- $C=0.5$ wt% : un film continu formé par les particules de silice est observé. Ce film présente des fractures d'épaisseur comprise entre 10 et 20 μm .
- $C=1$ wt% : un film continu est observé et présente des fractures d'épaisseur un peu plus élevée que pour la concentration de 0.5 wt% comprise entre 40 et 50 μm .

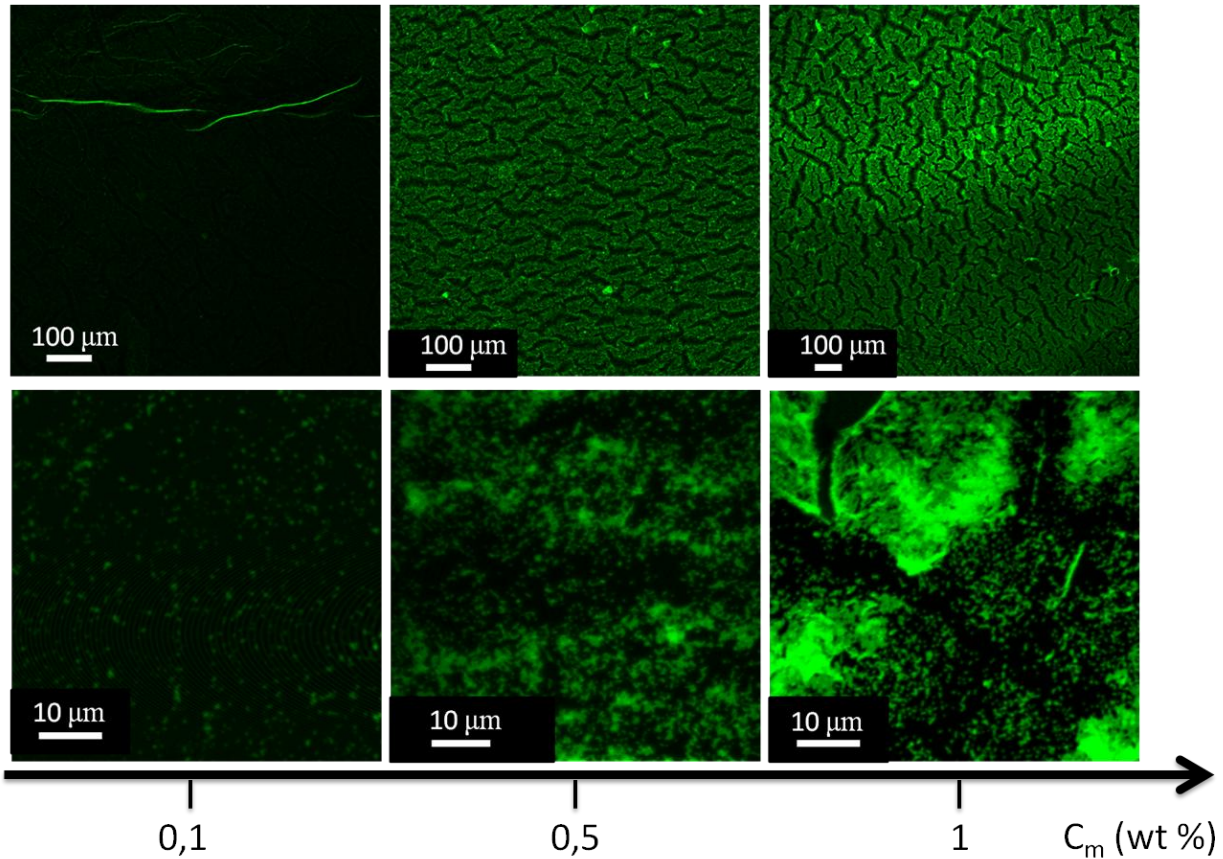


Figure V. 3. Dépôts de suspensions colloïdales $d_{300\text{nm}}$ déposées à la surface d'un gel de PDMA_R0.2 à différentes concentrations massique : 0.1, 0.5 et 1 wt% observées en microscopie à fluorescence. Le dépôt a été effectué par étalement d'une goutte de 10 μL sur une surface de 1 cm^2 de PDMA.

En conclusion, la présence d'un film continu présentant des fractures est observée pour une concentration de 0.5 wt% que ce soit dans le cas de gouttes posées (Figure V. 1) ou étalées sur toute la surface du gel (Figure V. 3). Lors de l'adsorption de l'eau par l'hydrogel de PDMA, les particules de silice sont forcées de se rapprocher et vont s'agréger en formant des liaisons Si-O-Si.^{5,6} Un film solide continu de particules de silice est alors formé sur la surface de l'hydrogel.

I.2.2. Entre deux gels

Dans cette partie, nous étudions le système PDMA/silice/PDMA où le dépôt de silice est observé directement entre deux gels. L'observation entre les deux gels permet de

visualiser l'interface de la jonction collée avant décollage par des essais de pelage. A cause de l'épaisseur importante des gels (~2 mm), il n'a pas été possible d'obtenir des clichés à fort grossissement. La distance frontale des objectifs étant inférieure à l'épaisseur des gels.

I.2.2.1. Microgouttes

Une goutte de volume 0.1 μL d'une suspension colloïdale $d_{300\text{flu0}}$ à 1 wt% a été observée entre deux gels. Le second gel a été posé sur la goutte juste après son dépôt. Contrairement aux clichés obtenus précédemment, la goutte est difficilement détectable en microscopie optique comme le montre la Figure V. 4. En microscopie à fluorescence, la goutte entre deux gels forme un dépôt continu homogène comme observé précédemment pour une concentration identique. Les fractures à l'intérieur de la goutte sont plus fines que celles obtenus précédemment et leurs épaisseurs se situent entre 2 et 5 μm .

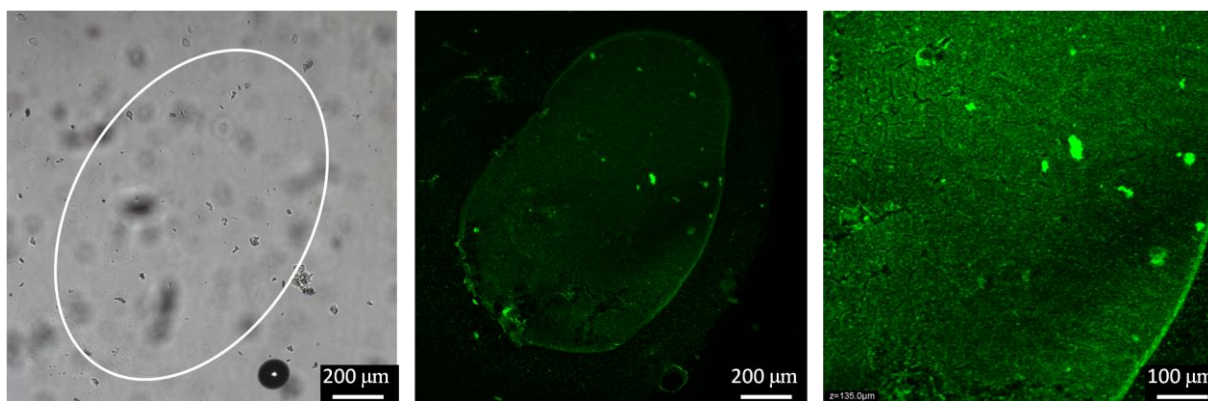


Figure V. 4. Observation d'une goutte de suspensions colloïdales $d_{300\text{flu0}}$ de volume 0.1 μL à une concentration massique de 1 wt% observée entre deux gels de PDMA_R0.2 en microscopie optique à transmission et en microscopie à fluorescence.

I.2.2.1. Gouttes étalées

Un dépôt d'une suspension colloïdale $d_{300\text{flu0}}$ à quatre concentrations massiques différentes : 0.1, 0.5, 1 et 3 wt% a été observé entre deux gels de PDMA comme le montre la Figure V. 5. Le dépôt a été effectué de la façon décrite plus haut. Il est très difficile de visualiser le dépôt déposé entre deux gels en microscopie à transmission. Les clichés en transmission ne sont donc pas présentés.

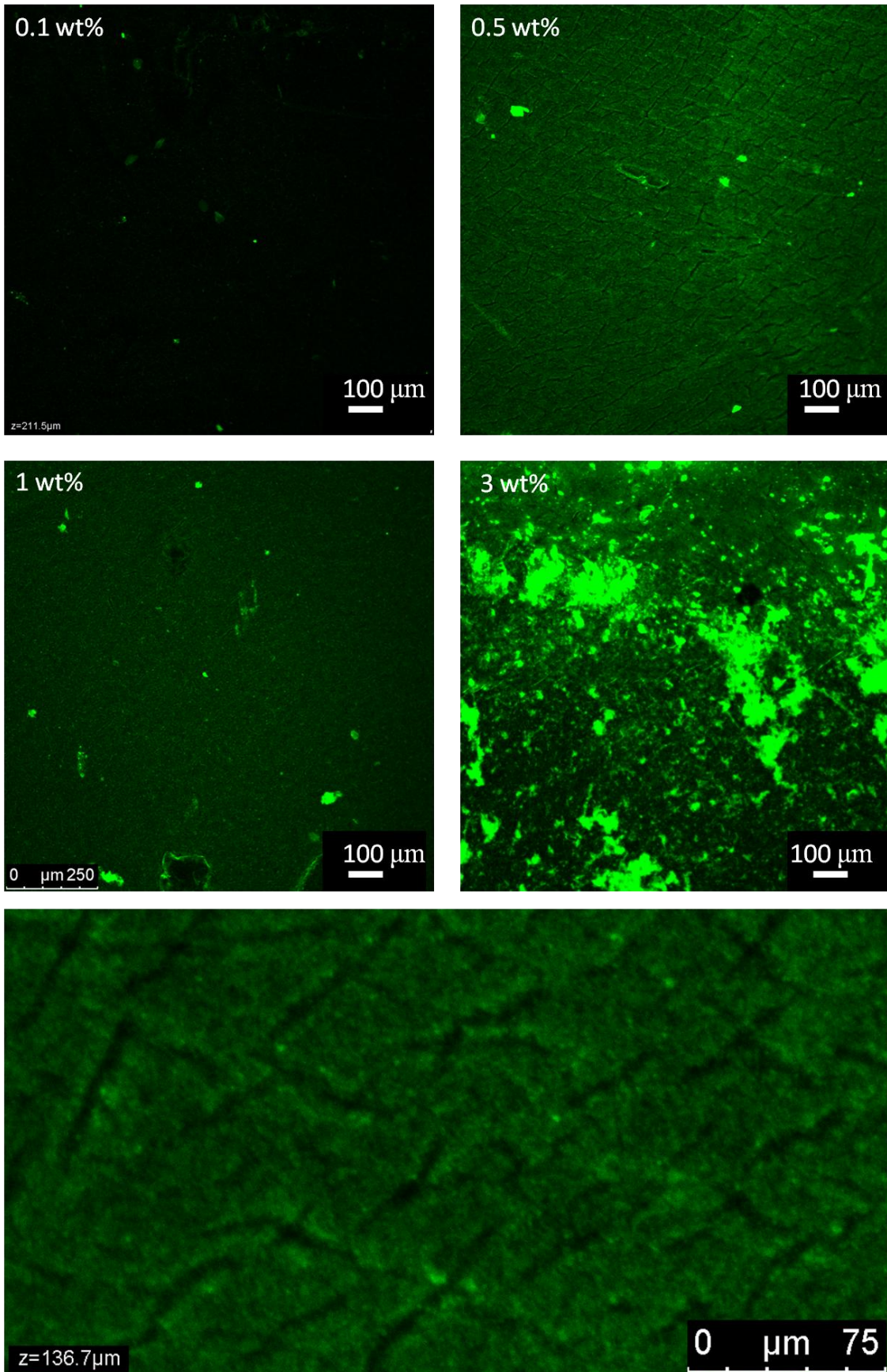


Figure V. 5. Dépôts d'une suspension colloïdale $d_{300flu0}$ entre deux gels de PDMA_R0.2 à différentes concentrations massique : 0.1, 0.5, 1 et 3 wt%, observés en microscopie à fluorescence Le cliché en bas zoomez sur le film continu et met en évidence les fractures

La Figure V. 5 met en évidence l'apparition d'un film continu et des fractures à partir d'une concentration de 0.5 wt% pour le système PDMA/silice/PDMA tout comme on l'avait observé pour le système PDMA/silice (Figure V. 3). Pour les différentes concentrations, les observations sont les suivantes :

- $c=0.1$ wt% : pas de film continu mais certains endroits de la surface du gel présentent des amas de silice
- $c=0.5$ et 1 wt% : présence d'un film continu avec des fractures d'épaisseur comprise entre 2 et 5 μm . Les fractures observées sont beaucoup plus fines que celle observées sur les clichés de la Figure V. 3. Elles sont parfois difficiles à visualiser.
- $c=3$ wt% : état de surface hétérogène avec la présence d'agrégats à la surface. Sous ces agrégats, on parvient à deviner la présence d'un film continu présentant les fractures observées précédemment.

I.2.3. Conclusion

Pour les deux systèmes PDMA/silice et PDMA/silice/PDMA, un film de silice continu présentant des fractures est obtenu à partir d'une concentration de 0.5 wt%. Néanmoins les fractures sont beaucoup plus ouvertes et visibles dans le cas de l'observation du système PDMA/silice comparé au système PDMA/silice/PDMA. Une des explications plausibles est que le film de silice entre deux gels de PDMA est plus hydraté que le film silice sur un gel de PDMA exposé à l'air. En effet dans ce dernier cas de figure, une fois que l'eau de la suspension colloïdale est adsorbée par l'hydrogel, le dépôt de silice hydraté sèche à l'air et tente de se rétracter ce qui cause des contraintes élevées dans le film de silice. Les contraintes vont dépasser les forces de cohésion du film de silice, entraînant la propagation des fractures au sein du dépôt pour relaxer les contraintes autour d'elles.⁵

I.3. Importance de l'âge du gel

Nous avons remarqué que la morphologie des structures observées à la surface des gels dépend fortement de son état de surface et de son vieillissement. Toutes les observations précédentes ont été effectuées sur des gels synthétisés une semaine auparavant et se trouvant dans un état de préparation défini au chapitre II. Mais obtient-on les mêmes structures sur des gels plus 'âgés' présentant un gonflement inférieur au gonflement de l'état de préparation ?

I.3.1. Influence de la concentration

La Figure V. 6 montre les dépôts de silice obtenus à différentes concentrations entre deux gels de PDMA. Pour les concentrations de 1 wt% et 3 wt%, les clichés en transmission ont été donnés pour comparaison. La Figure V. 6 met en évidence l'apparition de structures formant un réseau de lignes fines de couleur noires (clichés optiques en transmission) ou vertes (clichés de microscopie à fluorescence) qui n'étaient pas observées pour le système gel/silice/gel précédent. Ces structures sont obtenues instantanément après étalement de la goutte et après mise en contact du second gel pour former le système gel/silice/gel. Ainsi, elles ne varient pas au cours du temps. Comme le montre la Figure V. 6, l'augmentation de la concentration entraîne une augmentation du nombre de structures et diminue la distance séparant ces structures. Ces structures commencent à apparaître pour une concentration de 0.5 wt% et forment un réseau. Pour une concentration de 0.5 wt%, la distance séparant deux structures est d'environ $150 \pm 20 \mu\text{m}$, pour 1 wt% de $100 \pm 20 \mu\text{m}$ et pour 3 wt% de $40 \pm 10 \mu\text{m}$. Sous le réseau de structures, les fractures observées précédemment sont visibles comme le montre le cliché d'un dépôt de 0.5 wt%.

L'état de gonflement de ces gels de PDMA est inférieur à ceux formant le système gel/silice/gel précédent. En effet les dépôts ont été effectués sur des gels synthétisés un mois auparavant. Malgré la conservation de ces gels dans des moules hermétiquement clos, il est possible qu'un peu d'eau s'évapore modifiant ainsi l'état de surface de ces gels. En observant le dépôt de silice à la surface de ces gels 'âgés' en microscopie optique à transmission, ces structures apparaissent comme étant des lignes noires tortueuses et auraient pu faire penser à des fractures. Cependant, les clichés de microscopie à fluorescence conduisent à penser que ces structures proviennent d'une concentration de particules à certains endroits de la surface des hydrogels. Les surfaces des hydrogels présenteraient alors des irrégularités de surface où les particules de silice viendraient se loger préférentiellement.

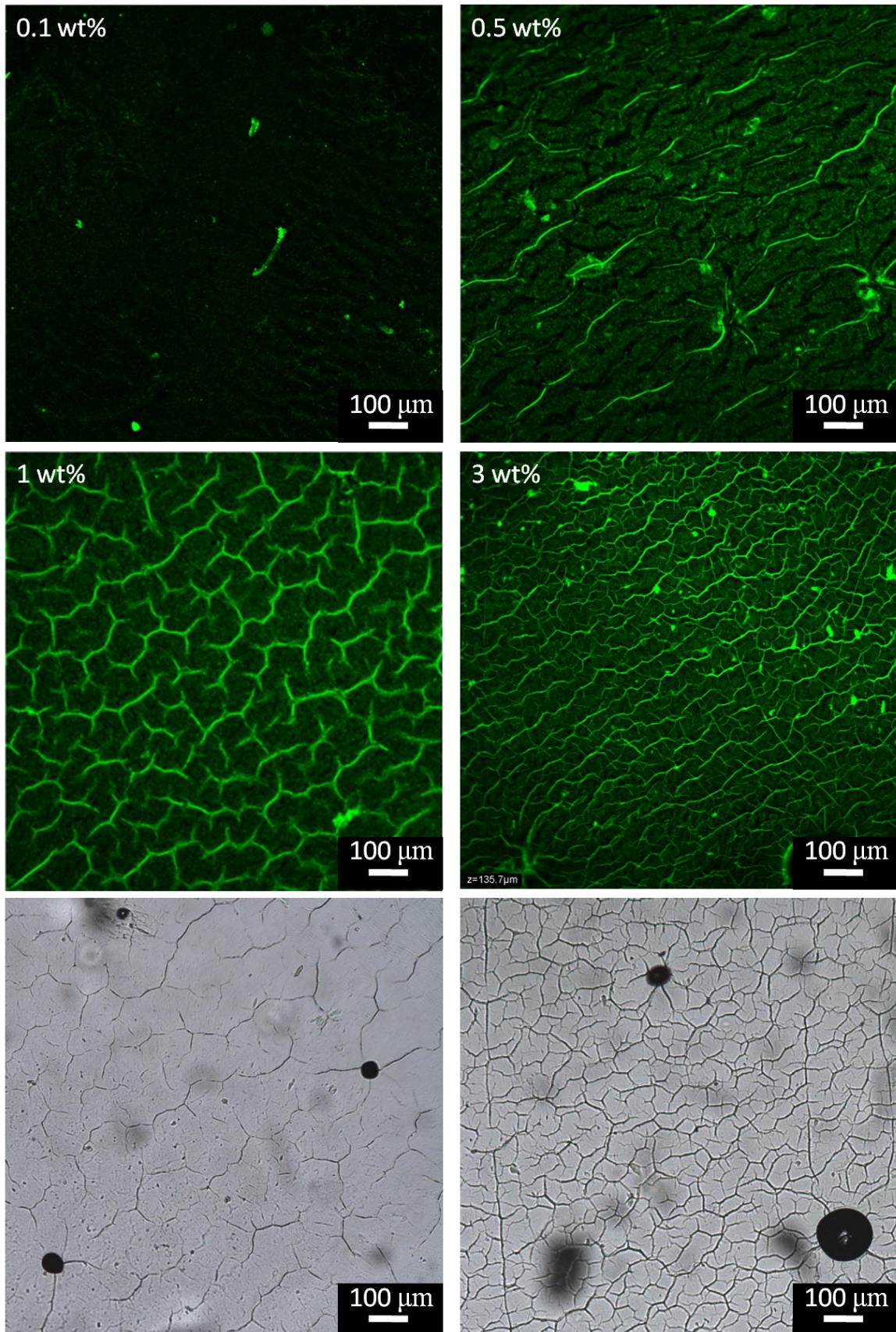


Figure V. 6. Dépôts d'une suspension colloïdale $d_{300\text{fluor}}$ entre deux gels de PDMA_R0.2 à différentes concentrations massique : 0.1, 0.5, 1 et 3 wt%, observés en microscopie à fluorescence (en haut) et en microscopie optique à transmission (en bas).

Pour vérifier l'hypothèse que le gel présente des irrégularités de surface, une solution aqueuse de fluorophore $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à une concentration de 0.25 g/L a été étalée sur la surface d'un hydrogel. La Figure V. 7 présente l'évolution temporelle du dépôt d'une solution de fluorophore à la surface d'un gel. Ces clichés ont été pris en microscopie à transmission et une lamelle a été placée directement sur le gel. Nous observons une disparition de ces structures au cours du temps de séchage de la solution. Ces structures à un temps de séchage d'une minute sont identiques à celles trouvés lors de dépôts de suspensions colloïdales. Si la solution de fluorophore est placée entre deux gels, ces structures ne sont pas visibles en microscopie. Et dans le cas où l'on dépose de l'eau distillée sur la surface du gel, ces structures apparaissent puis disparaissent très rapidement au bout de quelques secondes : l'eau étant adsorbée très rapidement par le gel. Nous n'avons malheureusement pas pu réaliser de clichés en microscopie à fluorescence car la disparition de ces structures était trop rapide pour prendre de beaux clichés.

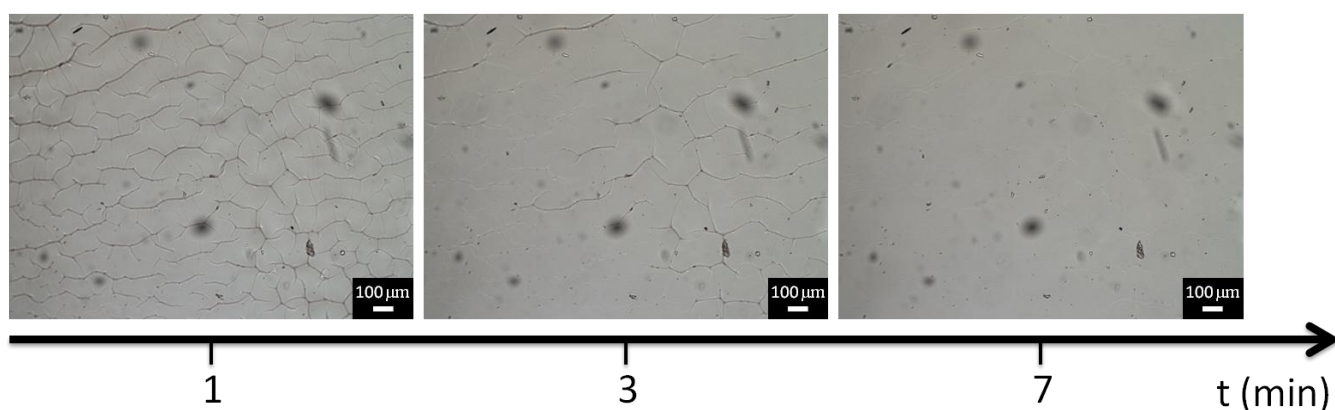


Figure V. 7. Dépôt d'une solution de fluorophore $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à une concentration de 0.25g/L à la surface d'un hydrogel de PDMA_R0.2 pour différents temps de séchage, observés en transmission.

Le fluorophore et l'eau pénètrent dans le gel après quelques minutes tandis que les particules sont stoppées dans ces irrégularités de surface. Cette observation démontre que la taille de la maille du réseau de l'hydrogel est bien inférieure à la taille des particules car les particules ne pénètrent pas à l'intérieur du gel. En effet la taille de la maille du PDMA_R0.2 est environ ~6-7 nm, donc bien inférieure à la taille des particules.^{7,8} Ainsi, les particules restent à la surface du gel et se concentrent aux endroits où les gels présentent des irrégularités.

Quelle est l'origine de ces irrégularités de surface ? Elles sont fortement similaires à des structures appelées 'creases' (ou « plis » en français) dans la littérature.^{9,5} En effet, la photographie des 'creases' dans des gels de polyacrylamide rapportés par Trujillo *et al.*

montre une forte similitude avec nos systèmes (Figure V. 8).⁹ Les ‘creases’ sont observées dans le cas de gels adhérant sur un substrat.⁵ Pour tous les clichés microscopiques, les hydrogels de PDMA sont déposés sur une lame de verre. Une interprétation possible est que ces gels adhèrent d’autant plus à la lame de verre qu’ils sont ‘âgés’. Lorsqu’une goutte de solution est déposée puis étalée à la surface du gel, le gel gonfle localement. A cause de la contrainte fournie par l’adhésion avec le substrat rigide (lame de verre), le gonflement du gel est unidirectionnel et ainsi le gel peut relaxer sa contrainte de compression bixiale par des déformations localisées de sa surface, c’est-à-dire par la formation de plissements (‘creases’) comme le montre la Figure V. 8.⁹ Après que l’eau de la suspension colloïdale soit adsorbée, les particules viennent se loger dans ces plissements et vont former ces structures en forme de branches observées en microscopie optique.

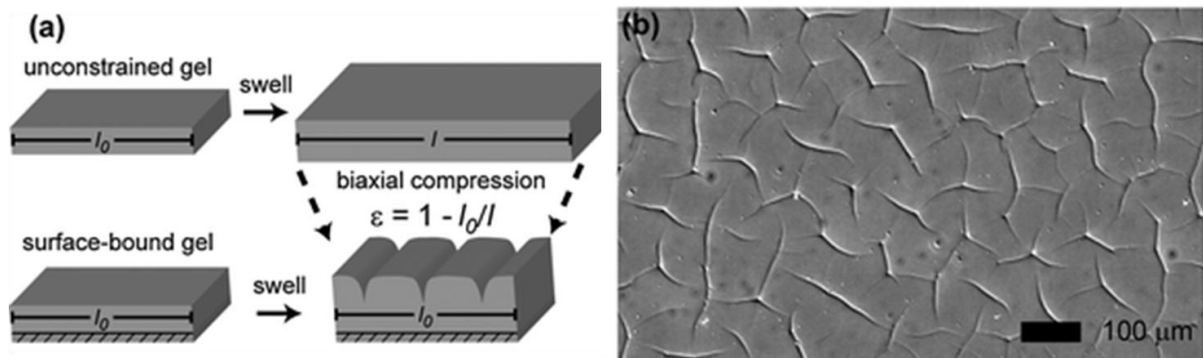


Figure V. 8. (a) Gonflement unidirectionnel d’un hydrogel adhérent sur une surface où la contrainte de compression bixiale peut être partiellement relaxé par la formation de déformations localisées (« creases ») à la surface du gel. (b) Cliché microscopique d’une morphologie de surface de type ‘crease’ formé par le gonflement d’un gel de polyacrylamide adhérent sur une surface. L’état de compression bixiale du gel conduit à la formation de ‘creases’ aléatoires, c’est-à-dire la surface du gel se structure en forme de branches.⁹

I.3.2. Influence de la taille

Pour étudier l’influence de la taille des particules de silice sur les morphologies de structure, nous avons réalisé les mêmes expériences décrites précédemment pour les particules Stöber d_{40} , d_{100} et d_{300} . La Figure V. 9 montre le dépôt de silice d_{40} entre deux gels de PDMA dans un état de gonflement inférieur à l’état de préparation. Comme dans les cas étudiés précédemment, les structures commencent à apparaître pour une concentration de 0.5 wt%. La taille des particules ne semblent pas modifier les morphologies de structures. Le seul constat que l’on peut faire est que la distance caractéristique entre deux structures est plus petite pour les particules d_{40} que pour les particules d_{300} quelque soit le dépôt de la concentration. Cela s’explique par le fait que les particules d_{40} sont plus petites que les

particules $d_{300\text{fluO}}$, donc elle rentrent plus facilement dans les plissements localisés à la surface du gel.

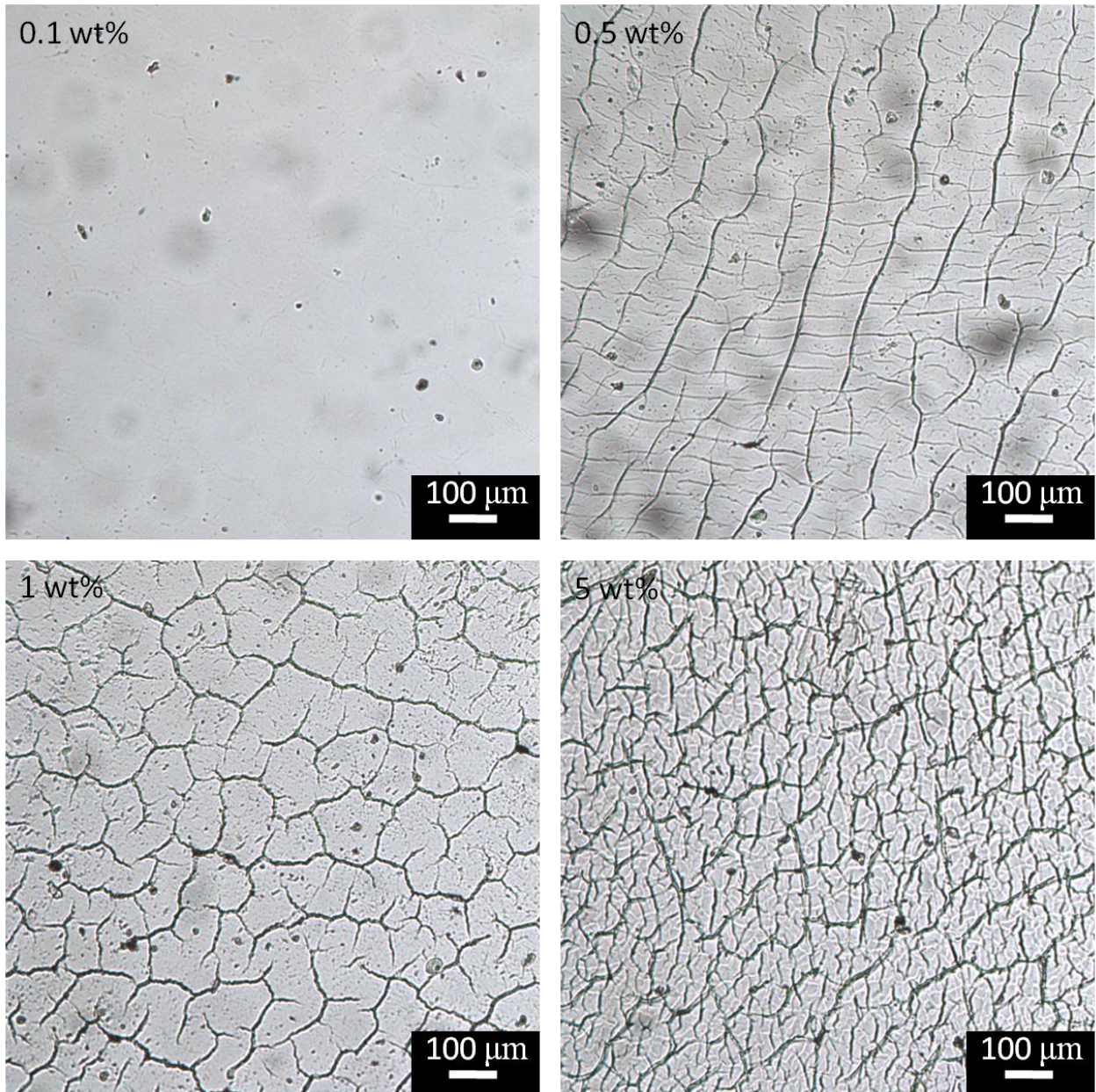


Figure V. 9. Dépôts d'une suspension colloïdale d_{40} entre deux gels de PDMA_R0.2 à différentes concentrations massique : 0.1, 0.5, 1 et 5 wt%, observés en microscopie optique à transmission.

I.3.4. Conclusion

De cette étude microscopique, nous en déduisons que quelque soit l'âge du gel ou la taille des particules, un film continu de nanoparticules de silice apparaît pour une concentration de 0.5 wt%. L'âge du gel, c'est-à-dire son état d'hydratation contrôle la structuration de la surface du gel. En effet, plus le gel est âgé plus les particules se localisent dans des défauts privilégiés de la surface.

II. Caractérisation microscopique de l'adsorption

La silice a été beaucoup étudiée en spectroscopie infrarouge due à ses applications dans de nombreux domaines où sa chimie de surface joue un rôle primordial. De nombreuses études par spectroscopie infrarouge ont été menées sur des solutions commerciales de Ludox^{®10,11} ou des films de silice¹² ou des aérogels de silice.¹³

II.1. Principe de la Spectroscopie ATR-IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) couplée à une réflexion totale atténuée ATR (Attenuated Total Reflection) consiste à faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal d'indice de réfraction n_c élevé, qui est supérieur à celui de l'échantillon n_e . Le principe de l'ATR est détaillé sur la Figure V. 10. Le faisceau IR initial d'intensité I_0 traverse le cristal ATR et subit une réflexion totale à l'interface cristal/échantillon. Cette réflexion crée une onde progressive appelée onde évanescente, qui pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon. Une partie de son énergie est adsorbée par l'échantillon, et ainsi la réflexion totale est atténuée. Après de multiples réflexions internes, l'intensité du faisceau IR réfléchi I_R sort du cristal et elle est ensuite mesurée par un détecteur de réflexion.

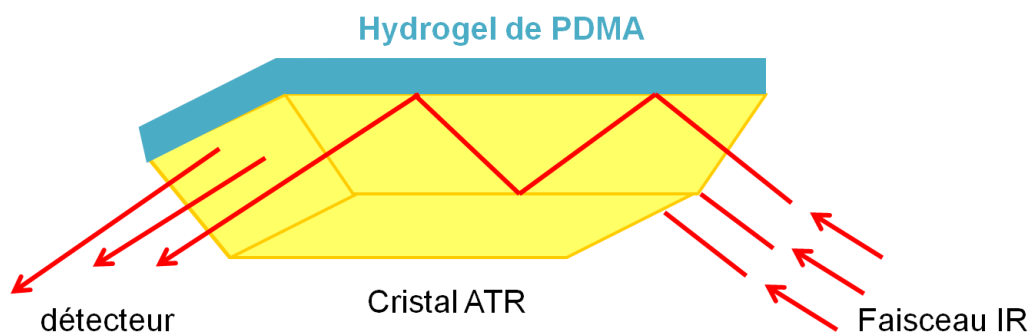


Figure V. 10. Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker TENSOR 37 équipé d'un module ATR diamant d'indice de réfraction 2.4 et sur une plage de fréquence de 4000 à 600 cm^{-1} . La zone active d'analyse est de 0.8 mm de diamètre. L'acquisition spectrale est réalisée avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'analyse de chaque échantillon dure environ une minute. Grâce au logiciel OPUS fourni par Bruker, le signal transmis I_R/I_0 est converti en unités ATR par l'expression suivante : Unité ATR = $-\log(I_R/I_0)v/1000$ où v est le nombre d'onde en cm^{-1} .

L'épaisseur de pénétration d_p de l'onde évanescente dans l'échantillon peut être calculée grâce à l'expression de Harrick ci-dessous :^{14,15}

$$d_p = \frac{\lambda_c}{2\pi(\sin^2\theta - \left(\frac{n_e}{n_c}\right)^2)^{1/2}} \quad (\text{V. 1})$$

avec $\lambda_c = \lambda/n_c$ où λ_c est la longueur d'onde dans le cristal, θ est l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'intérieur du cristal et n_c et n_e sont respectivement les indices de réfraction du cristal et de l'échantillon.

Connaissant l'indice de réfraction du diamant ($n_c=2.4$), nous avons fait les calculs pour un angle θ de 45° et un nombre d'onde de 1000 cm^{-1} . Nous avons fait l'hypothèse que l'indice de réfraction de l'hydrogel de PDMA était celui de l'eau et que celui de l'hydrogel de PDMA recouvert de silice était celui de la silice. Nous avons trouvé les longueurs de pénétration suivantes :

Echantillons	n_e	d_p (μm)
Hydrogel de PDMA	1.33	1.7
Hydrogel de PDMA + Silice	1.45	2.1

Tableau V. 1. Longueurs de pénétration calculées pour un hydrogel de PDMA seul et recouvert d'une solution de silice

II.2. Bandes de vibrations caractéristiques de la silice

La Figure V. 11 représente les spectres ATR-IR issus de la littérature de particules de silice commerciale en suspension (Ludox SM, diamètre 9 nm, concentration 10 wt%, pH=1.4, 8.2 et 9.8)¹¹ et en film d'épaisseur 300 nm (Syton HT-50 Ludox, diamètre 100 nm, concentration 4.5 mg/mL, pH=9).¹² Les bandes principales d'adsorptions de la silice sont similaires dans le cas d'une solution de particules de silice ou d'un film formé par des particules et se situent dans la région $1300\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ comme le montre la Figure V. 11.

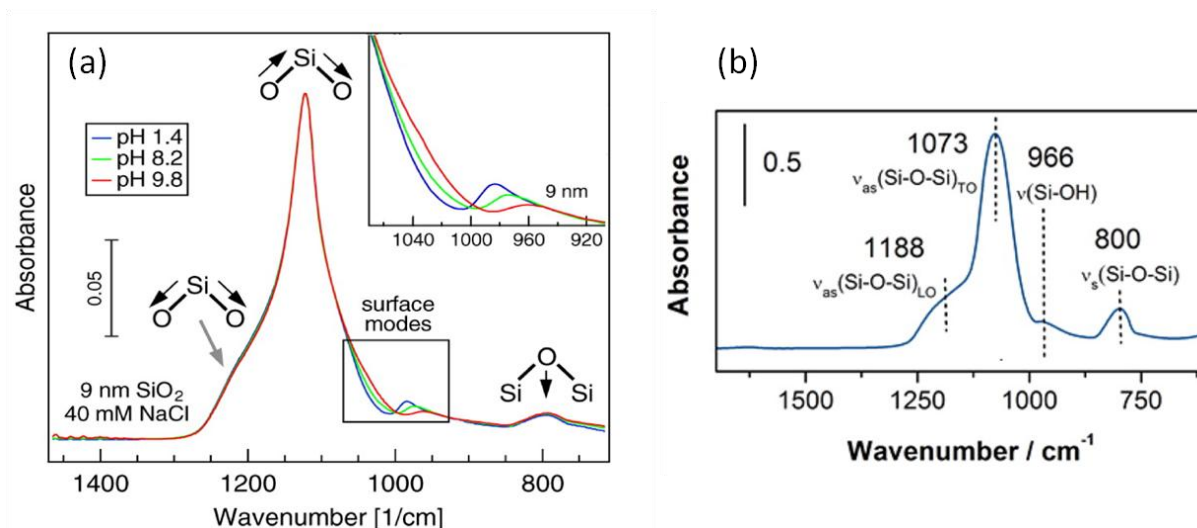


Figure V. 11. (a) Spectres ATR-IR de particules de silice en suspension de concentration 10 wt% dans une solution NaCl de concentration 40 mM à pH 1.4 (bleu), 8.2 (vert) et 9.8 (rouge). Les particules de silice sont une solution commerciale de Ludox SM (diamètre=9 nm).¹¹ L'insertion zoome la région située entre 920 et 1020 cm^{-1} , qui correspond à la bande SiOH (b) Spectre ATR-IR d'un film de silice d'épaisseur de 300 nm et composé de particules de Ludox de diamètre d'environ 100 nm¹²

La bande d'adsorption la plus intense se situe aux alentours de 1100 cm^{-1} (Figure V. 11 (a) : 1121 cm^{-1} et (b) : 1073 cm^{-1}) et correspond à un mode de vibration d'élongation ('stretching') asymétrique de la liaison Si-O-Si. La bande d'adsorption à 800 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O-Si.^{16,12} Ces deux modes de vibrations dans le plan des atomes de silicium sont des modes optiques transversales (TO) et sont illustrés par la Figure V. 12. La bande à 1100 cm^{-1} s'accompagne toujours d'un épaulement intense vers 1200 cm^{-1} .¹⁶ La nature de cet épaulement a été attribuée par Almeida et Pantano comme étant la signature d'un mode optique longitudinal (LO).^{17,16,12} Cet épaulement est d'autant plus prononcé pour des silices poreuses et des gels de silice hydratés.¹⁷ Pour une suspension colloïdale de même nature de particules et de même concentration, les intensités relatives et les positions absolues de ces deux bandes ne varient pas en fonction du pH comme le montre la Figure V. 11 (a). Lägstrom *et al.* font l'hypothèse que ces bandes proviennent d'un effet de volume ('bulk') des nanoparticules et qu'elles sont donc non affectées par un effet de pH qui modifierait uniquement la surface des nanoparticules.¹¹

La bande située entre 920 et 1020 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison Si-OH et varie en fonction du pH de la solution. Elle est donc caractéristique de la surface des particules et elle est directement corrélée à la densité surfacique de charge. Elle diminue vers les plus faibles nombre d'onde si la proportion de groupements silanolate SiO^- par rapport aux groupements silanols SiOH augmente.¹¹ Lägstrom *et al.* expliquent ce décalage par un raccourcissement de la liaison Si-O (dans un état déprotoné $\equiv\text{Si-O}^-$: 1.55 Å et

dans un état protoné $\equiv\text{Si-OH}$: 1.63 Å). De plus une augmentation de pH entraîne une diminution de l'intensité de cette bande (proportion de SiO- plus grande que SiOH) comme le montre l'insert de la Figure V. 11 (a).¹¹

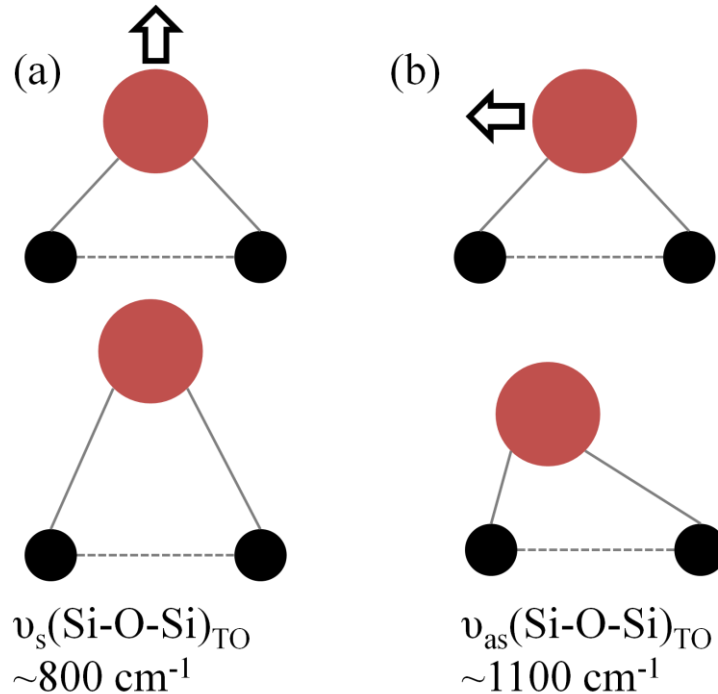


Figure V. 12. Représentation schématique des mouvements vibrationnelles de l'atome d'oxygène (en rouge) lié à ces voisins les atomes de silicium (en noir) : (a) mouvement d'élongation symétrique le long de la bissectrice de l'angle formé par les atomes Si-O-Si (b) mouvement d'élongation antisymétrique parallèle à la ligne formée par les deux atomes de silicium.¹⁶

II.3. Etude de goutte de suspension colloïdale

II.3.1. Influence de la concentration

La Figure V. 13 représente les spectres ATR-IR d'une goutte de volume 10 μL d'une suspension colloïdale stable de silice Stöber d_{100} à différentes concentrations déposée sur le diamant sans étalement. La bande $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ à 1100 cm^{-1} est visible pour les concentrations 1 et 10 wt%. Et pour la concentration la plus élevée ($c=10$ wt% en bleu) une bande à peine visible à 980 cm^{-1} est observée, qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison Si-OH. Les trois autres bandes de vibrations peuvent être attribuées à l'eau : le mode d'élongation OH se situant vers 3000-3600 cm^{-1} , le mode de déformation de H-O-H se situant vers 1637 cm^{-1} et le mode de libration (rotation OH) à 685 cm^{-1} .^{10,18} Le pic à 1100 cm^{-1} augmente en intensité avec l'augmentation de la concentration en particules de silice tandis que le pic vers 3000-3600 cm^{-1} diminue.¹⁰ Cette bande de vibration d'élongation OH permet d'évaluer en relatif l'intensité des liaisons hydrogène dans l'eau.^{10,19} Bailey *et al.* expliquent

que la structure de l'eau à la surface de la silice dépend fortement de la densité en particules de silice dans la solution. Pour de faibles concentrations en silice, il y a une augmentation de molécules d'eau entourant les particules de silice par liaisons hydrogène. Inversement pour des concentrations élevées en particules de silice, une augmentation des interactions silice-silice entraîne une rupture de liaisons hydrogène entre les particules de silice et l'eau.¹⁰

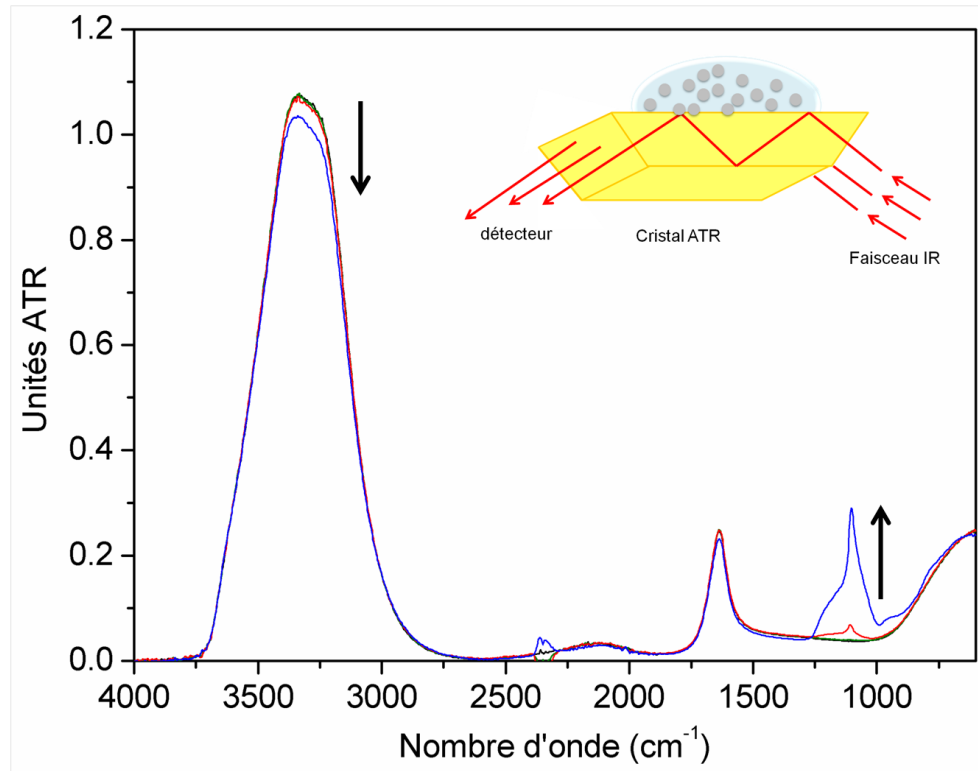
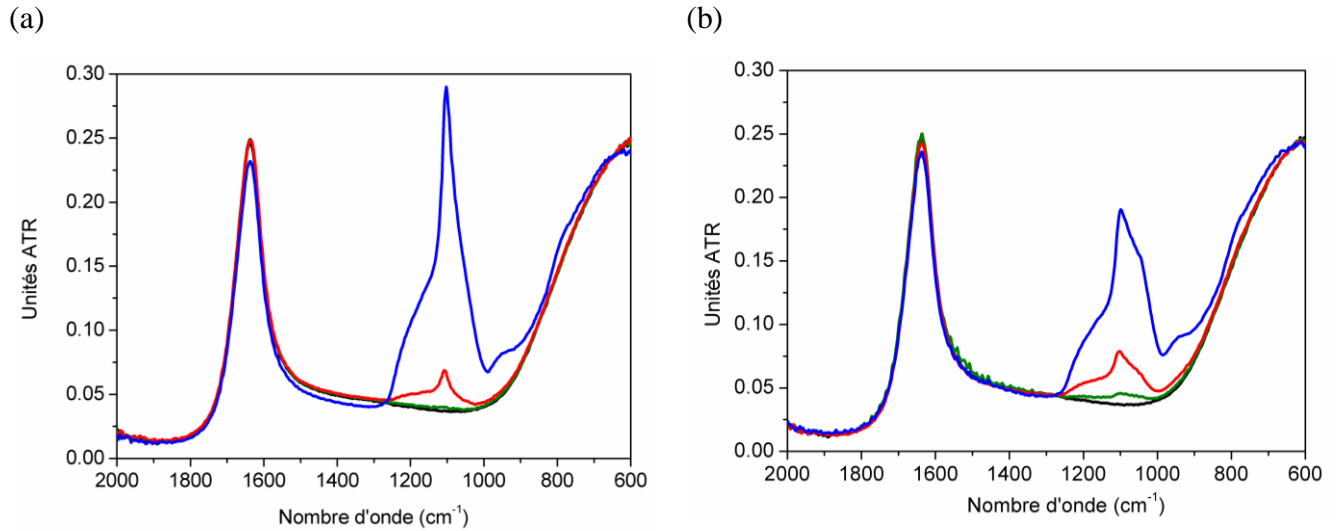


Figure V. 13. Spectres ATR-IR de gouttes de volume 10 μL de solutions de silices stables d_{100} à différentes concentrations : 0.1 wt% (vert), 1 wt% (rouge) et 10 wt% (bleu). Le spectre ATR-IR de l'eau est en noir.

Dans la suite de ce chapitre, les autres spectres ATR-IR présentés se focaliseront sur la zone d'intérêt entre 2000 et 600 cm^{-1} où se situent les pics caractéristiques de la silice.

II.3.2. Influence de l'état de dispersion

La Figure V. 14 compare les spectres ATR-IR d'une goutte de volume 10 μL de solutions stables (a) à ceux de poudre redispersée dans de l'eau (b) de nanoparticules de silice d_{100} à différentes concentrations. Dans les deux cas, le pic caractéristique de la silice vers 1100 cm^{-1} s'accompagne d'un épaulement vers 1200 cm^{-1} . Pour la poudre de particules Stöber d_{100} redispersée dans de l'eau Milli-Q, un élargissement du pic vers 1100 cm^{-1} et un second épaulement vers 1050 cm^{-1} sont observés. L'augmentation de la concentration massique (wt%) des suspensions colloïdales entraînent un léger décalage du pic $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})_{\text{TO}}$ vers les plus faibles nombres d'ondes dans les deux cas comme le montre le Tableau V.2.



Concentration (wt%)	$\nu_{\text{as}}(\text{Si}^{\text{-}}\text{O-Si})_{\text{TO}}$ (cm^{-1})	
	Solutions stables	Solutions redispersées
0.1	1112 \pm 3	1101 \pm 3
1	1107 \pm 3	1103 \pm 3
10	1103 \pm 3	1099 \pm 3

Figure V. 14. Spectres ATR-IR de gouttes de volume 10 μL de solutions de silices d_{100} stables (a) ou de poudre d_{100} redispersées dans de l'eau Milli-Q (b). Les différentes concentrations sont 0.1 wt% (vert), 1 wt% (rouge) et 10 wt% (bleu). Le spectre ATR-IR de l'eau est représenté en noir. **Tableau V. 2.** Attribution du pic $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})_{\text{TO}}$ en fonction de la concentration massique (wt%) pour les particules d_{100} .

II.3.3. Influence de la taille des particules

Des solutions stables de particules Stöber présentant trois diamètres différents (d_{40} , d_{100} et d_{300}) ont été étudiées. Leurs données caractéristiques sont données au chapitre II. La Figure V. 15 compare le pic caractéristique de la silice pour ces trois types de particules à une même concentration de 5 wt%. Les intensités mesurées sont similaires pour une même concentration et l'allure du pic est identique avec un léger décalage dans l'épaule pour les particules d_{300} . L'augmentation du diamètre de la silice, entraîne un léger décalage du pic $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})_{\text{TO}}$ vers les plus faibles nombres d'onde comme l'indique le Tableau V. 2. Néanmoins ce décalage n'est pas significatif étant donné que le pic $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})_{\text{TO}}$ varie en fonction de la concentration massique en silice comme nous l'avons vu précédemment. Il suffit que la concentration massique des trois solutions ne soit pas exactement identique pour obtenir ce décalage.

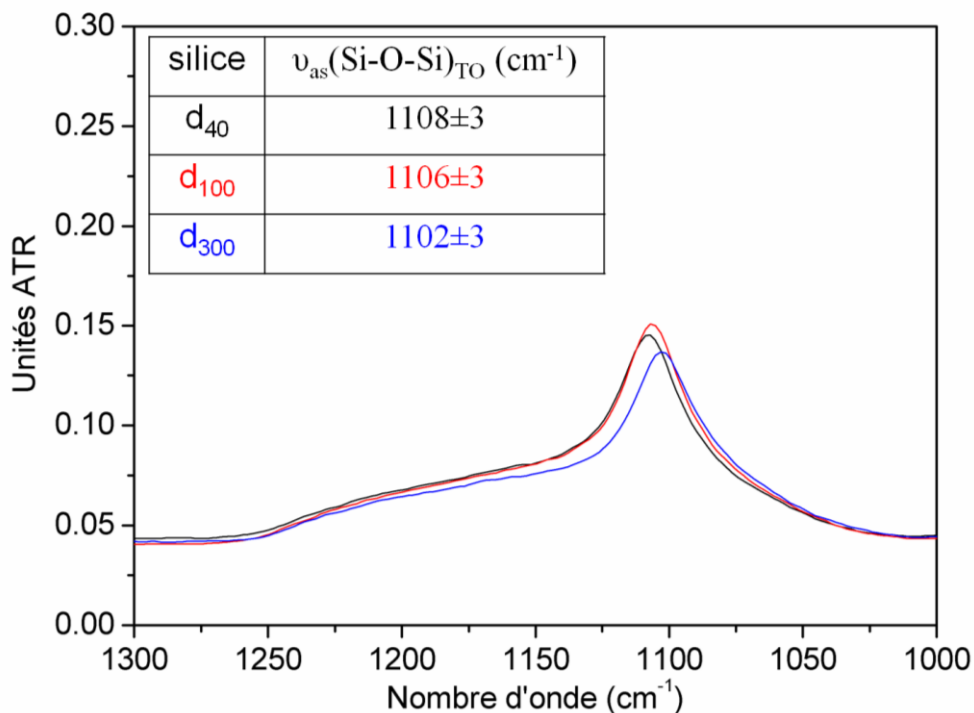


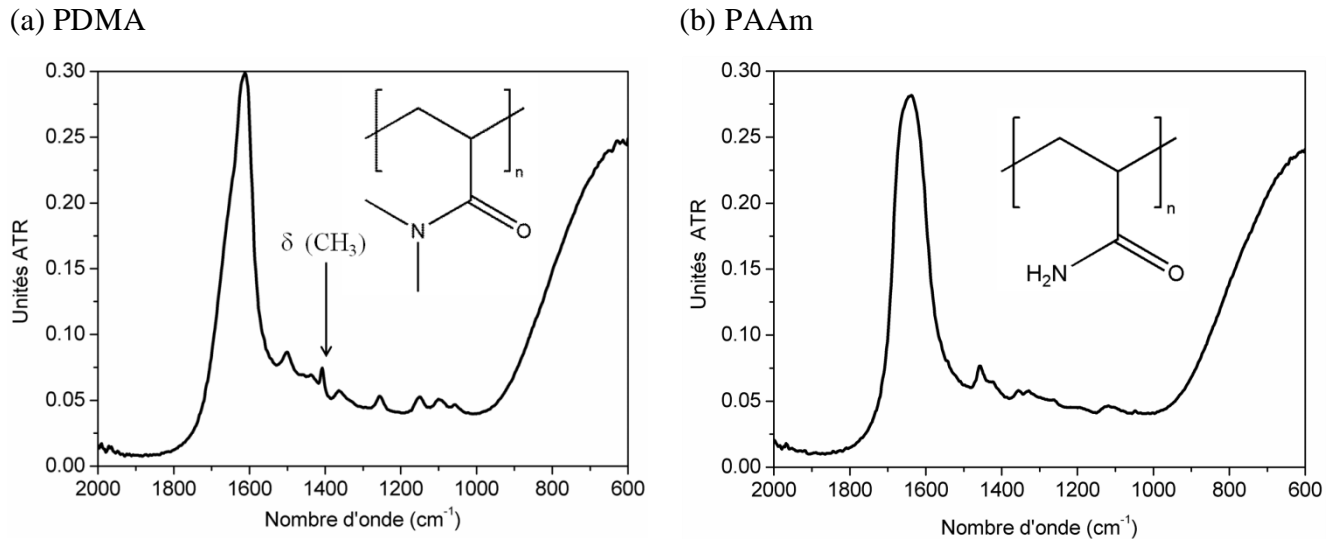
Figure V. 15. Spectres ATR-IR de gouttes de volume 10 μL de solutions de silices stables à une concentration 5 wt% pour des particules de diamètres différents : 40 nm (en noir), 100 nm (en rouge) et 300 nm (en bleu).
Tableau V. 3. Attribution du pic $v_{as}(\text{Si-O-Si})_{TO}$ en fonction du diamètre des particules de silice

II.4. Etalement de goutte à la surface d'un hydrogel

II.4.1. Spectres ATR-IR des hydrogels étudiés

Les spectres ATR-IR des hydrogels étudiés Poly(N,N-diméthyl-acrylamide) (PDMA) et de Polyacrylamide (PAAm) à l'état de préparation (Figure V. 16) présentent plusieurs bandes de vibrations caractéristiques répertoriées dans le tableau ci-dessous.²⁰ La bande la plus intense est la bande attribuée au mode de vibration de la liaison carbonyle C=O située à 1609 cm^{-1} pour le PDMA et à 1642 cm^{-1} pour le PAAm.^{21,22,23}

Une autre bande du PDMA qui sera importante dans la suite de ce chapitre est la bande à 1408 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation symétriques (« bending mode ») de CH_3 . Nous regarderons la variation d'intensité de cette bande en fonction du gonflement du gel et de la quantité de silice déposée. Nous avons choisi ce pic car il est beaucoup moins dépendant de l'état de gonflement du gel que les autres pics.²⁰



PDMA		PAAm	
Pics (cm ⁻¹)	Attribution	Pics (cm ⁻¹)	Attribution
1609	ν (C=O)	1642	ν (C=O)
1501	δ (CH ₂)	1499	δ (CH ₂)
1408	δ (CH ₃)	1423	ν (CN)
1363	ω (CH ₂)	1355	ω (CH ₂)
1259	ν (CN)	1328, 1270	δ (CH)
1150	ρ (CH ₃)	1150-1050	ν (C-C squelette)
1096	ν (C-C squelette)		

Figure V. 16 Spectres ATR-IR de l'hydrogel PDMA_R0.2 (a) et PAAm_R0.2 (b) **Tableau V. 4.** Attribution des pics du spectre ATR-IR pour le PDMA et du PAAm dans la gamme 800-2000 cm⁻¹. ν est le mode de vibration d'élongation (stretching mode), δ est le mode de vibration de déformation (bending mode), ρ est le mode de vibration de déformation de rotation plane (rocking mode) et ω est le mode de vibration de balancement (wagging mode).

II.4.2. Goutte étalée sur un hydrogel de PDMA

Le protocole expérimental de l'étalement de la goutte est décrit dans la première partie. Nous rappelons que le temps d'attente est de 5 min avant de lancer l'acquisition spectrale. La Figure V. 17 montre le spectre ATR-IR d'un dépôt d'une concentration de 1 wt% de particules de silice d₄₀ sur un gel de PDMA. La présence de la silice est clairement indiquée comme dans le cas des solutions par la bande à 1100 cm⁻¹. Les autres bandes caractéristiques de la silice que l'on avait en suspension sont aussi présentes mais de façon beaucoup plus marqués.^{18,24,11}

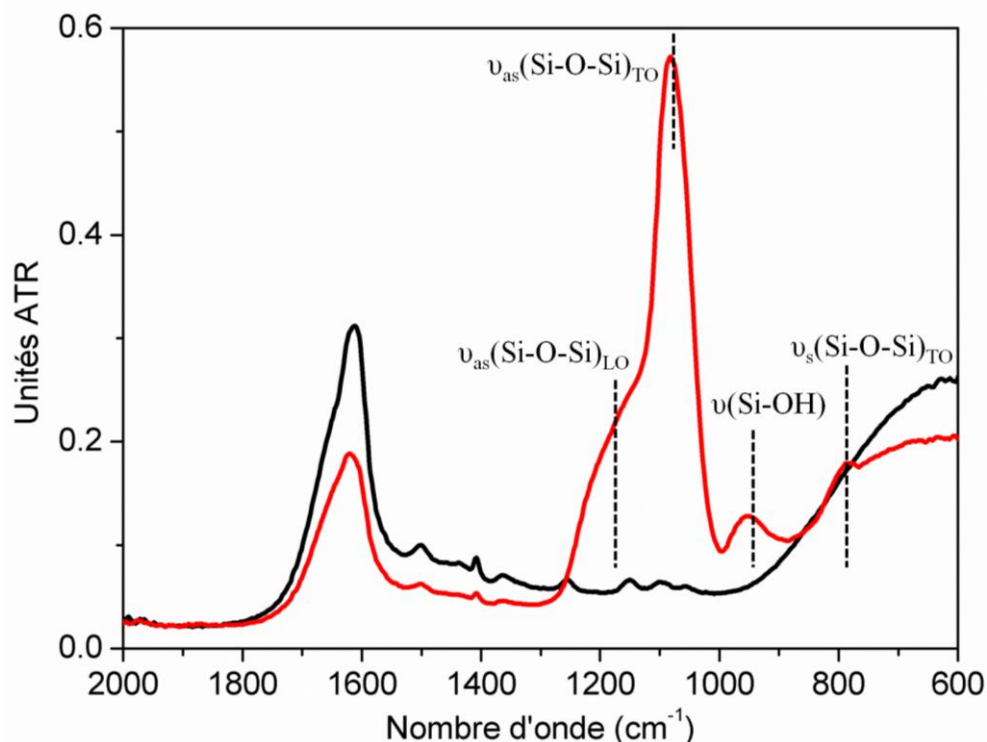


Figure V. 17. Spectres ATR-IR du PDMA_R0.2 comparé à du PDMA_R0.2 sur lequel une goutte ($10 \mu\text{L}/\text{cm}^2$) d'une suspension colloïdale (d_{40} , $c=1 \text{ wt}\%$) stable a été étalée (en rouge).

II.4.3. Reproductibilité et effet de l'état de dispersion

La reproductibilité des mesures en ATR-IR est réalisée sur au moins 4 échantillons d'hydrogel issus de deux synthèses différentes. La Figure V. 18 permet de visualiser cette reproductibilité pour une concentration de 1 wt% de particules d_{100} pour une solution stable (a) ou une poudre redispersée dans de l'eau milli-Q (b). La reproductibilité des mesures est plutôt bonne dans le cas d'une solution stable et les hétérogénéités observées proviennent sûrement de la façon dont on étale la goutte sur le gel. La couche de silice déposée n'est pas parfaitement homogène. Néanmoins cette reproductibilité est bien meilleure que dans le cas de la poudre de particules d_{100} redispersée dans de l'eau par bains à ultrasons pendant 15 min. En effet comme expliqué dans le chapitre II, cette solution contient des agrégats de différentes tailles et donc la goutte déposée est hétérogène. Ceci explique l'hétérogénéité importante des mesures de la Figure V. 18 (b).

Pour comparer les spectres entre eux, nous avons calculé l'aire se trouvant sous les pics de silice compris dans la zone $1300\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ plutôt que comparer les intensités du pic de silice. L'aire donne une information sur la quantité de silice déposée sur le gel et sera importante pour comparer les différentes concentrations comme nous le verrons par la suite.

De plus calculer l'aire permet de prendre en compte la bande à 970 cm^{-1} . Nous avons effectué seulement une correction de ligne de base pour nos spectres et non une normalisation par rapport à un pic du PDMA, étant donné que les pics du PDMA varient fortement en fonction de la couche de silice déposée comme nous le verrons dans la suite.

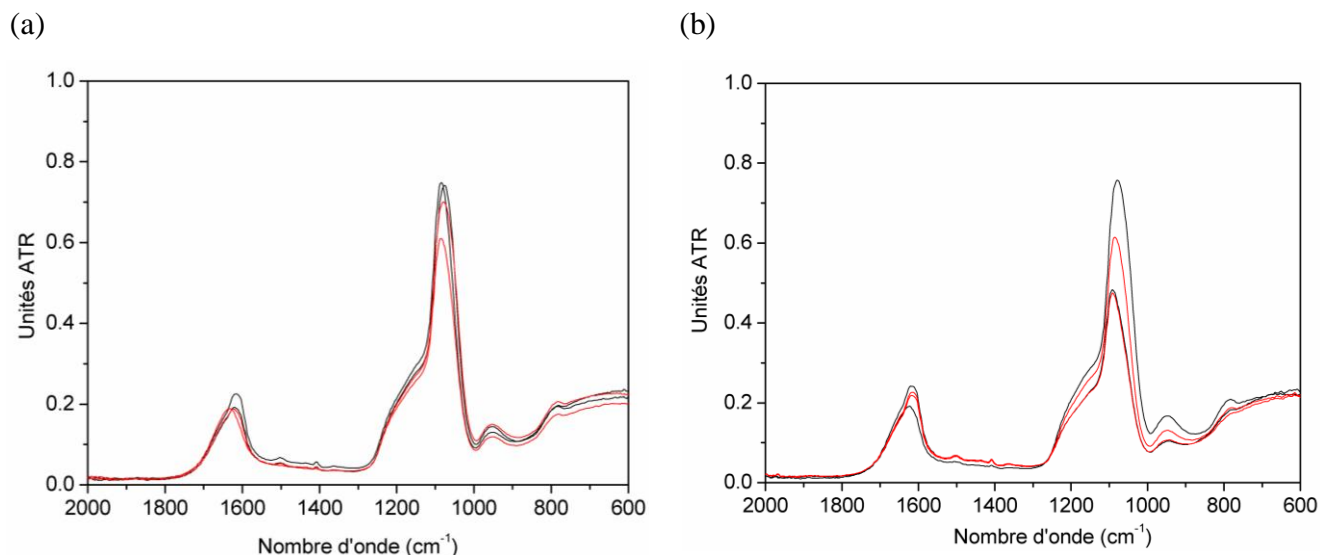


Figure V. 18. Reproductibilité des mesures ATR-IR pour une concentration 1 wt% de silice d_{100} d'une solution stable (a) ou d'une poudre redispersée dans de l'eau (b) déposé sur un gel PDMA. Les couleurs rouges et noires permettent de différencier deux synthèses d'hydrogel différentes.

II.4.4. Mise en évidence de l'adsorption des particules sur le gel

II.4.4.1. PDMA et PAAm

Après avoir déposé la couche de silice ($10\ \mu\text{L}/\text{cm}^2$, $c=1\ \text{wt}\%$) sur l'hydrogel puis laissée « sécher » cette couche dans une boîte de Pétri pendant 5 min, l'hydrogel est plongé 1 min dans un bain d'eau déionisée. Afin d'éliminer les particules de silice non adsorbées sur l'hydrogel, sa surface est légèrement grattée à l'aide d'une spatule puis légèrement séchée à l'aide d'un essuyeur Kimtech®.

La Figure V. 19 compare les dépôts de silice sur le PDMA et PAAm avant et après lavage et met clairement en évidence une adsorption de la silice plus prononcée pour le PDMA que le PAAm (courbes bleues). En effet dans le cas du PAAm, l'aire de la bande Si-O-Si est 10 fois plus faible après lavage qu'avant lavage comme le montre la Figure V. 19 (b). Les particules de silice semblent alors simplement déposées sur le gel de PAAm et sont non adsorbées, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune interaction entre les chaînes de polymères et les particules de silice. Cette non-adsorption du PAAm sur les particules de silice est expliquée

dans la littérature par une absence d'interactions hydrophobes et de liaisons hydrogène entre la silice et les chaînes polymères.^{25,26,27,1} Ce résultat est discuté dans le chapitre I.

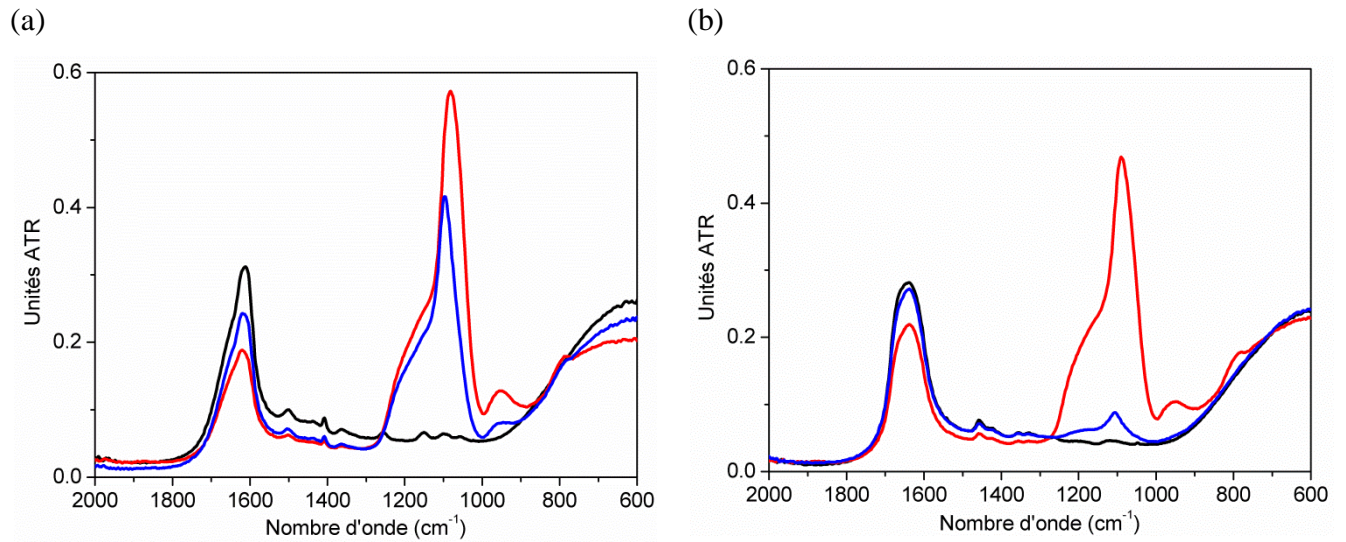


Figure V. 19. Spectres ATR-IR du PDMA_R0.2 (a) et du PAAm_R0.2 (b) sur lequel une goutte (10 μ L/cm²) d'une suspension colloïdale stable (d=40 nm, c=1 wt%) a été étalée comparé (en rouge) à du PDMA_R0.2 et du PAAm_R0.2 dont le même dépôt de silice a été lavé après un temps d'imprégnation de 5 min (en bleu).

II.4.4.2. Influence du temps d'imprégnation

L'influence du temps d'imprégnation a été étudiée pour un dépôt de silice d₄₀ d'une concentration de 1 wt% sur un gel de PDMA. Après un temps d'imprégnation défini, l'hydrogel est plongé 1 min dans un bain d'eau déionisée. Trois temps d'imprégnations ont été étudiés : 1, 5 et 30 min. Les résultats sont présentés en Figure V. 20. Nous constatons que les spectres ATR-IR représentant le dépôt de silice sur le gel après lavage se superposent quelque soit le temps d'imprégnation. Dès la première minute, l'étalement de la goutte sur toute la surface du gel suffit à atteindre la valeur à saturation. Ainsi, l'adsorption des particules sur le gel est instantanée et prend que quelques secondes. Dans la suite de ce chapitre, tous les spectres ATR-IR seront réalisés après un temps d'imprégnation de 5 min.

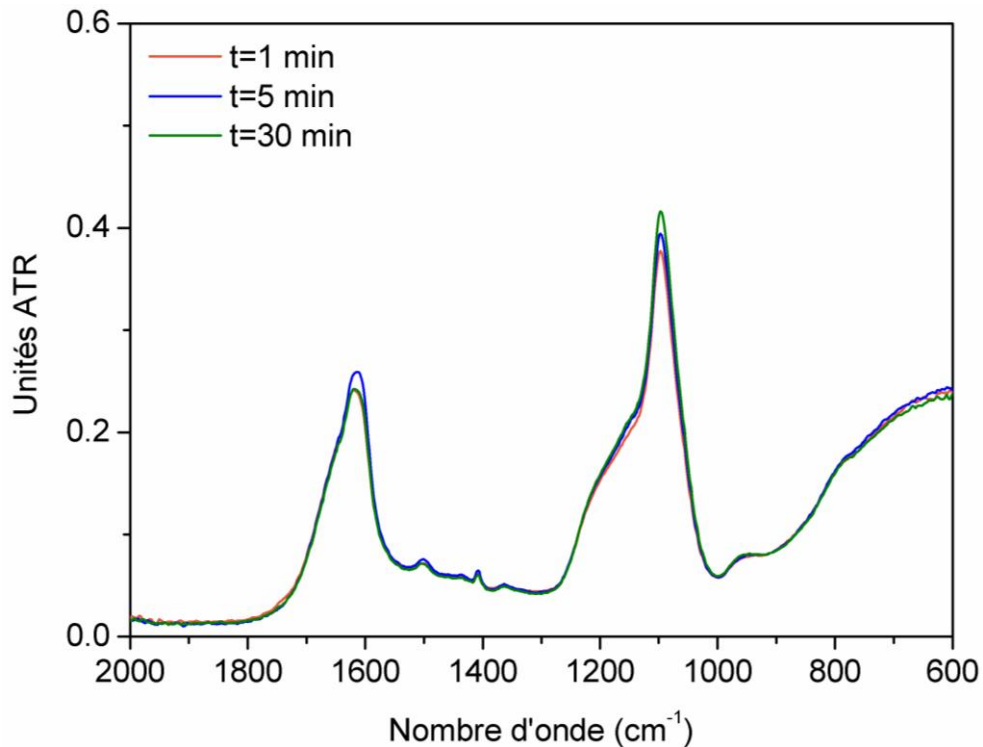


Figure V. 20. Influence du temps d'imprégnation : Spectres ATR-IR du PDMA_R0.2 sur lequel une goutte ($10\mu\text{L}/\text{cm}^2$) d'une suspension colloïdale stable ($d=40\text{ nm}$, $c=1\text{ wt}\%$) a été étalée puis le dépôt de silice a été lavé après un temps d'imprégnation de 1 min (orange), 5 min (en bleu) et 30 min (en vert).

II.4.4.3. Effet du gonflement

Une couche de silice ($10\mu\text{L}/\text{cm}^2$, $c=1\text{ wt}\%$) a été déposée sur un hydrogel de PDMA préalablement gonflé à l'équilibre Q_e (courbe rouge, Figure V. 21). Puis ce même gel après un temps d'imprégnation de 5 min, a été plongé 1 min dans un bain d'eau déionisée (courbe bleue, Figure V. 21).

Les bandes caractéristiques de l'hydrogel de PDMA sont à peine visibles quand le gel atteint son gonflement d'équilibre Q_e . Seuls les pics caractéristiques de l'eau sont très visibles. Lorsque l'hydrogel à Q_e est recouvert de particules de silice, le pic caractéristique de la silice à 1100 cm^{-1} est visible comme le montre la Figure V. 21. Après lavage, l'intensité relative de ce pic diminue drastiquement d'un facteur 3. Cette diminution importante confirme l'hypothèse que dans un état gonflé, les chaînes de polymères s'adsorbent moins à la surface des particules.¹ En effet les chaînes de polymères interagissent plus avec les molécules d'eau qu'avec la surface des particules de silice

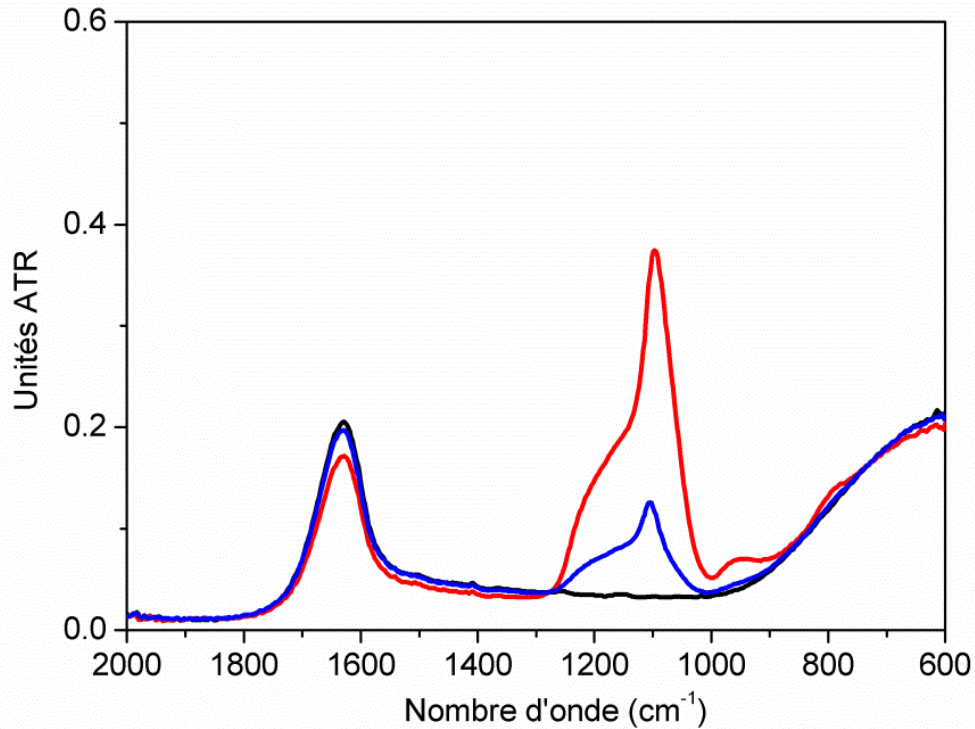


Figure V. 21. Spectres ATR-IR du PDMA_R0.2 à Q_e sur lequel une goutte ($10\mu\text{L}/\text{cm}^2$) d'une suspension colloïdale stable ($d=40\text{ nm}$, $c=1\text{ wt}\%$) a été étalée comparé (en rouge) à du PDMA_R0.2 dont le même dépôt de silice a été lavé après un temps d'imprégnation de 5 min (en bleu).

II.4.5. Influence de la concentration

II.4.5.1. Détermination de la concentration de monocouche et de disparition

Dans cette partie, nous calculons de façon théorique la concentration dite de monocouche qui correspond au cas idéal où les particules se répartissent de façon homogène en une seule couche sur le gel et la concentration dite de disparition qui correspond à la concentration pour laquelle la concentration en silice est tellement importante que le gel de PDMA n'est plus visible sur le spectre ATR-IR.

Concentration de 'monocouche'

La concentration nécessaire pour déposer idéalement une « monocouche » de nanoparticules à la surface S d'un gel dépend de la taille des particules de silice et de la compacité. Nous déterminons cette concentration grâce à la détermination de la fraction volumique en particules Φ_v .

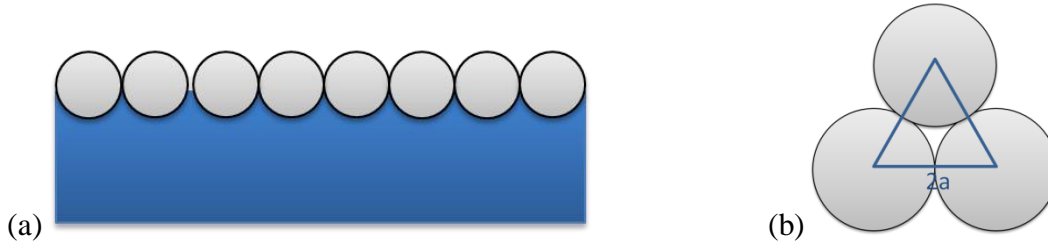


Figure V. 22. (a) Représentation schématique d'une monocouche à la surface d'un gel vu de profil. (b) Fraction surfacique occupée par les particules en considérant un empilement compact. Un triangle équilatéral de longueur $2a$ est considéré comme maille élémentaire. La surface du triangle vaut $\sqrt{3}a^2$ avec a le rayon des particules et la surface occupée par les particules dans le triangle vaut $\pi a^2/2$.

La fraction volumique Φ_v d'une solution de particules de silice dans une goutte de volume V_g est donnée par l'expression suivante :

$$\Phi_v = \frac{V_p}{V_g} = \frac{4n\pi a^3}{3V_g} \quad (\text{V. 2})$$

avec V_p = volume des particules, n = nombre de particules dans une goutte et a le rayon d'une particule. Alors le nombre de particules n dans une goutte de volume V_g est défini comme étant:

$$n = \frac{3\Phi_v V_g}{4\pi a^3} \quad (\text{V. 3})$$

Pour simplifier les calculs, nous supposons que les particules de silice sont des sphères dures et s'agencent de manière relativement ordonnée et compacte sur la surface de l'hydrogel comme le montre la Figure V. 22. Dans le cas d'un empilement compact hexagonal à deux dimensions, un triangle équilatéral de longueur $2a$ est considéré comme étant la maille élémentaire (Figure V. 22 (b)). En effet les centres des particules monodisperses forment des triangles équilatéraux. La compacité φ se définit alors comme étant le rapport de la surface occupée par les particules dans le triangle ($S_{pt} = 3 \times (\pi a^2/6)$) sur la surface de la maille élémentaire du triangle équilatérale ($S_t = \sqrt{3}a^2$). Elle est alors égale à $\pi/\sqrt{12} \cong 0.9069$. Cette compacité théorique correspond à une compacité maximum d'un empilement hexagonal compact où chaque particule est entourée par 6 particules. Notons que d'après les expériences sur des monocouches de sphères monodisperses, la compacité maximale d'un empilement compact aléatoire ('random close packing') en deux dimensions est plus faible et il est égale à $\varphi_{rcp} = 0.82 \pm 0.02$.^{28,29,30}

Dans notre cas, à deux dimensions, la compacité φ peut aussi se définir comme étant le rapport de la surface totale occupée des particules (nS_p) sur la surface sur laquelle elles sont étalées S .

$$\varphi = \frac{nS_p}{S} = \frac{3\Phi_v V_g}{4\pi a^3} \times \frac{\pi a^2}{S} = \frac{3\Phi_v V_g}{4Sa} \quad (\text{V. 4})$$

avec S_p la surface occupée sur l'interface par une particule ($S_p = \pi a^2$) et S la surface sur laquelle la goutte de solution de volume V_g est étalée. La fraction volumique peut alors s'exprimer comme étant :

$$\Phi_v = \frac{4\varphi Sa}{3V_g} \quad (\text{V. 5})$$

Connaissant la masse volumique de la silice $\rho_{SiO_2} = 2.2 \text{ g/cm}^3$ et de l'eau $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3$ et en supposant que la quantité de particules de silice dans la goutte est faible par rapport à la quantité d'eau, la concentration de monocouche c_m peut être reliée à la fraction volumique Φ_v grâce à l'expression suivante :

$$c_m = \frac{m_p}{m_g} \sim \frac{\rho_{SiO_2} V_p}{\rho_{H_2O} V_g} = \frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{H_2O}} \Phi_v \quad (\text{V. 6})$$

d'où

$$c_m = \frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{H_2O}} \frac{4\varphi Sa}{3V_g} \quad (\text{V. 7})$$

Nous avons calculé la concentration massique d'une 'monocouche' déposée sur une surface S de 1 cm^2 ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) pour un volume de goutte V_g de $10 \mu\text{L}$. Nous avons pris la compacité φ égale à 0.82. Le Tableau V. 5 donne alors les résultats suivants pour les particules de silice d_{40} , d_{100} et d_{300} :

Types de particules	d_{40}	d_{100}	d_{300}
c_m (wt %)	0.05	0.12	0.36

Tableau V. 5. Concentration de monocouche pour différentes tailles de particule

Concentration de ‘disparition’

Si la couche de silice a une épaisseur supérieure à l'épaisseur de pénétration d_p de l'onde évanescente dans l'échantillon, alors la surface de l'hydrogel ne sera plus sondée. Les spectres ATR-IR présenteront uniquement les pics caractéristiques de la silice. Cette épaisseur de pénétration correspond à une concentration de disparition, indépendante de la taille des particules. Cette concentration de saturation c_{sat} est alors définie comme étant :

$$c_{sat} = \frac{\rho_{SiO_2} V_p}{\rho_{H_2O} V_g} = \frac{\rho_{SiO_2} \varphi h_{disp} S}{\rho_{H_2O} V_g} \quad (V. 8)$$

avec V_p =volume occupé par plusieurs couche de particules de silice = $\varphi h_{disp} S$. S est la surface sur laquelle la goutte d'un volume V_g est étalée, h_{disp} est égale à l'épaisseur de pénétration et φ est la compacité maximale d'un empilement compact aléatoire en trois dimensions : $\varphi_{rcp}=0.64\pm 0.02$.²⁸ La compacité maximale d'un empilement cubique à face centrées ou hexagonal est égale à 0.74. Pour une épaisseur de pénétration de 2.1 μm , une surface de 1 cm^2 , un volume de goutte de 10 μL , une compacité de 0.64, la concentration de disparition correspond à une concentration massique de silice égale à 3 wt%.

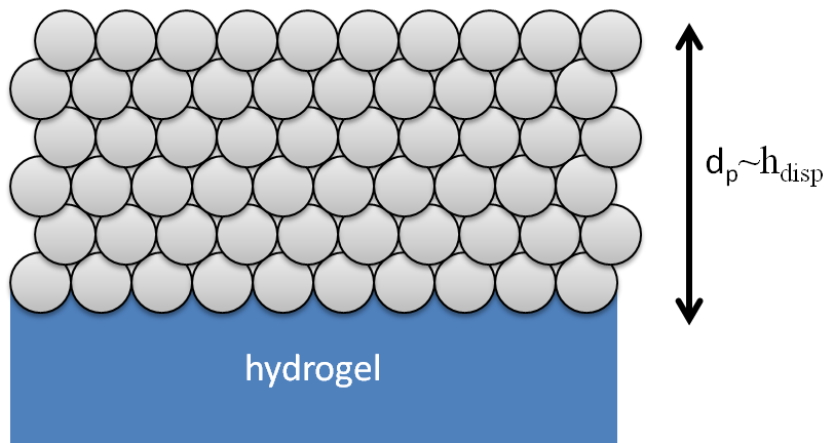


Figure V. 23. Représentation schématique de la couche de disparition sur un hydrogel. La hauteur de disparition h_{disp} est égale à l'épaisseur de pénétration d_p égale à 2.1 μm pour une couche composée entièrement de silice.

II.4.5.2. Influence de la concentration des particules d_{40}

Nous avons étudié l'influence d'une augmentation de concentration en particules de silice déposée sur le gel de PDMA comme le montre la Figure V. 24. Pour chaque concentration, nous avons calculé l'aire sous la bande de vibration d'élongation asymétrique Si-O-Si située entre 1300 et 1000 cm^{-1} et pour des concentrations supérieures à 0.1 wt% l'aire

sous la bande de vibration d'élongation de la liaison Si-OH entre 1000 et 850 cm^{-1} . L'augmentation de la concentration en particules déposée sur le gel de PDMA entraîne une augmentation en intensité jusqu'à saturation à partir d'une concentration 1 wt% (Figure V. 24) et un décalage de la bande $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})_{\text{TO}}$ vers les plus faibles nombres d'onde (Tableau V. 6). Ce décalage de la bande $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})_{\text{TO}}$ d'environ 40 cm^{-1} pour une concentration de 8.5 wt% comparé à une concentration de 0.05 wt% est non négligeable et il est probablement due à la structure du film que forme la silice sur le gel de PDMA. L'épaule correspondant à la bande $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})_{\text{LO}}$ est quant à lui décalé vers les plus grands nombres d'onde par augmentation de la concentration de la silice. Ces deux décalages peuvent être expliqués par une augmentation de la porosité ou de l'épaisseur du film de silice lorsque la concentration de silice augmente.^{17,31} Almeida *et al.* observent que l'épaule est plus prononcé pour les gels de silice « poreux et humide » que pour les gels de silice secs. En effet pour une concentration plus élevée en silice, le film de silice déposé est humide et épais contrairement aux faibles concentrations où le film de silice est plus sec et plus fin.

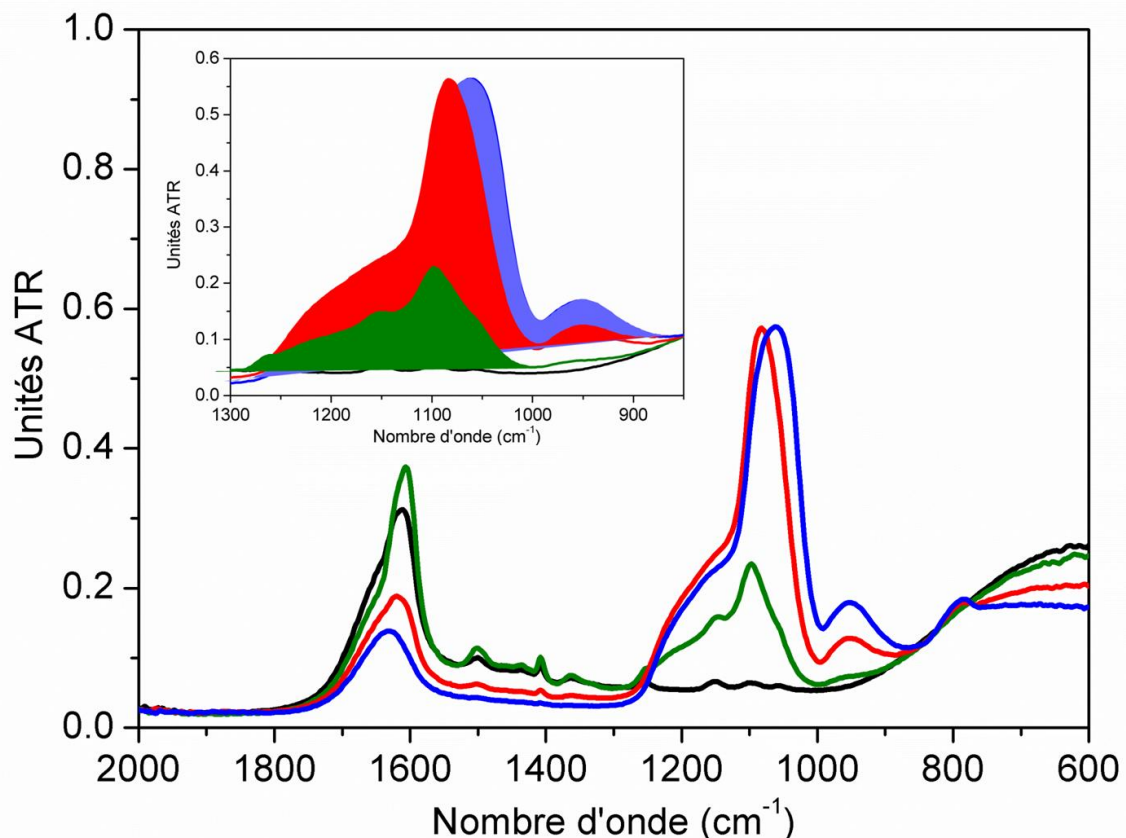


Figure V. 24. Effet de la concentration d'une solution de particules de silice stable d_{40} déposée sur un gel de PDMA_R0.2. En noir, hydrogel de PDMA sans particules, en vert : concentration 0.1 wt%, en rouge : 1 wt% et en bleu : 8.5 wt%.

Concentration (wt%)	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})_{TO} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})_{LO} (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Si-OH}) (\text{cm}^{-1})$
0.05	1102±2	1153±2	x
0.1	1098±2	1163±2	x
0.5	1095±5	1170±5	x
1	1087±5	1171±5	951±2
5	1082±5	1173±5	953±2
8.5	1060±5	1175±5	953±2

Tableau V. 6. Attribution des pics $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ et $\nu(\text{Si-OH})$ pour différentes concentrations de solutions stables de silice d_{40} .

La reproductibilité est réalisée sur au moins 4 échantillons d'hydrogel issus de deux synthèses différentes. La Figure V. 25 met en évidence la reproductibilité des mesures en fonction de la concentration massique en silice pour l'aire du pic de silice compris entre 1300-850 cm^{-1} et l'aire du pic de PDMA compris entre 1417-1392 cm^{-1} . Nous constatons les points suivants :

- L'aire du pic de silice augmente jusqu'à atteindre la concentration de 0.5 wt% à partir de laquelle elle est constante. (Figure V. 25 (a)).
- Le pic de l'hydrogel de PDMA commence à disparaître seulement à partir d'une concentration de 8.5 wt% (Figure V. 25 (b)), alors qu'il devrait disparaître pour une concentration massique autour de 3 wt% correspondant à l'épaisseur de pénétration de l'onde évanescente.

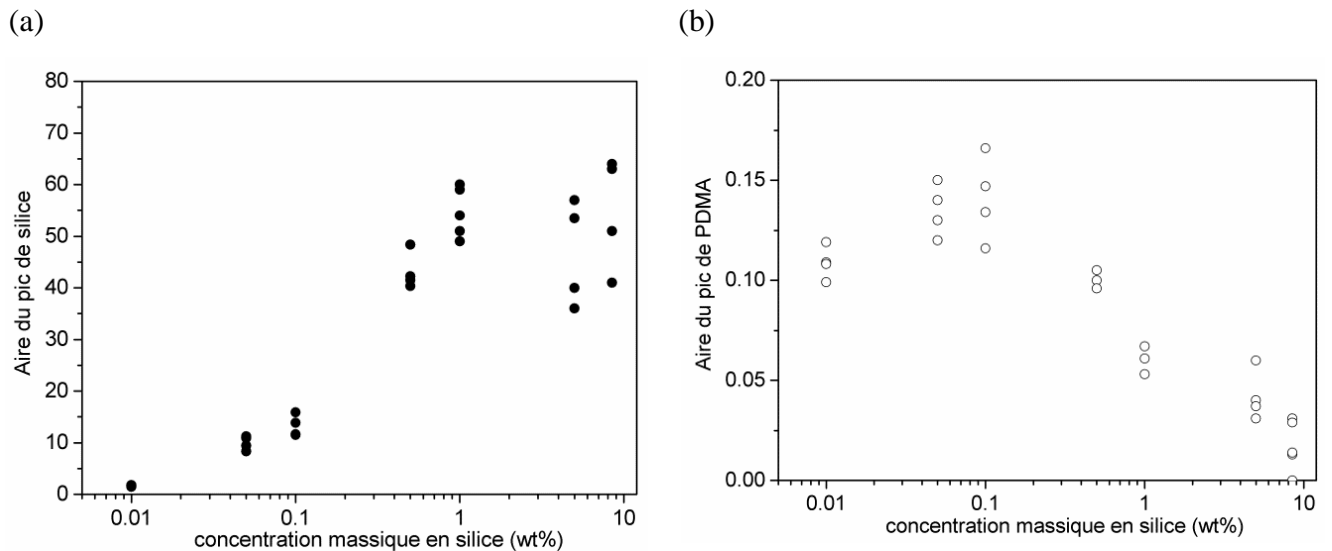


Figure V. 25. Aire du pic de la silice ($\nu(\text{Si-O-Si})$ et $\nu(\text{Si-OH})=1300-850 \text{ cm}^{-1}$) (a) et aire du pic de PDMA ($\delta(\text{CH}_3)=1417-1392 \text{ cm}^{-1}$) (b) en fonction de la concentration massique en particules de silice d_{40} .

II.4.6. Influence de la taille

Pour étudier l'influence de la taille des particules sur l'adsorption, nous avons réalisées les analyses ATR-IR sur trois types de particules synthétisées par le procédé Stöber : d_{40} , d_{100} et d_{300} . La Figure V. 26 met en évidence que les bandes $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ et $\nu(\text{Si-OH})$ sont identiques quelque soit le diamètre des particules pour une même concentration. La position de la bande $\nu(\text{Si-OH})$ est directement corrélée à la densité surfacique de charge des particules.¹¹ En effet un décalage vers les nombres d'onde plus faibles de la bande $\nu(\text{Si-OH})$ avec la déprotonation des groupes silanols est cohérent avec le raccourcissement de la liaison Si-O (1.55 Å dans l'état déprotonné $\equiv\text{Si-O-}$ comparé à 1.63 Å dans l'état neutre $\equiv\text{Si-OH}$).¹¹ Lägstron *et al.* ont alors comparé trois tailles de Ludox (SM : $d=9$ nm, HS : $d=14$ nm et TM : $d=25$ nm) et ils ont remarqué que l'augmentation du diamètre des particules entraînait un léger décalage de la bande $\nu(\text{Si-OH})$ vers les plus grand nombre d'onde. Ce résultat est selon eux consistant avec le fait que plus les particules sont petites, plus la densité surfacique de charge est élevé donc un léger décalage de la bande $\nu(\text{Si-OH})$ vers les plus faibles nombre d'onde est observé.¹¹ Dans notre cas, l'augmentation du diamètre des particules n'entraîne aucun décalage, ce qui supposerait une densité de charge surfacique identique quelque soit le diamètre.

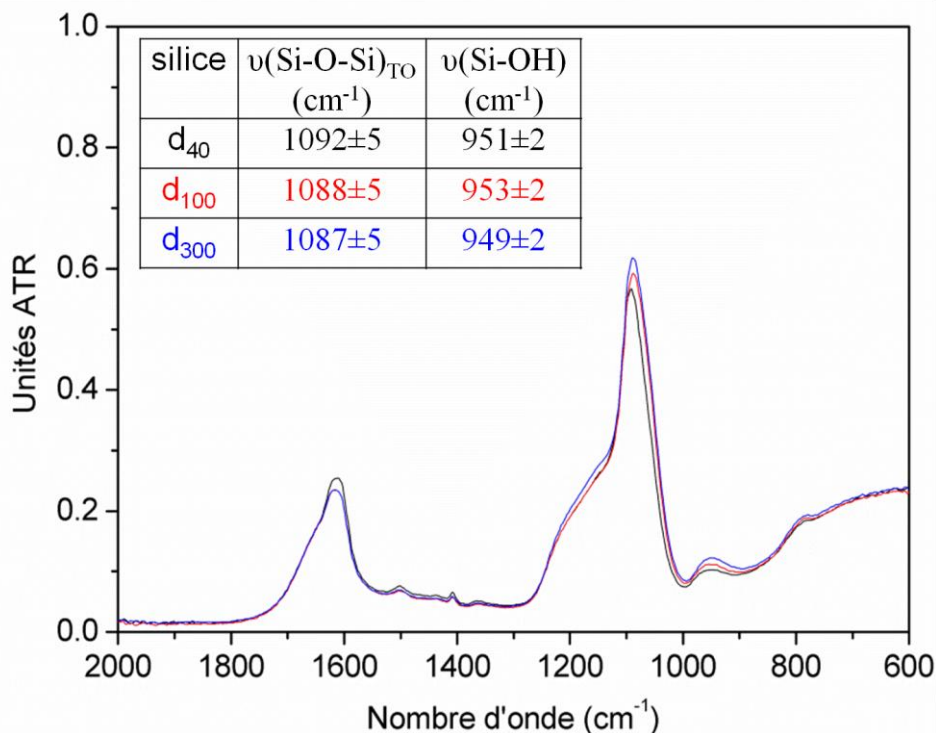


Figure V. 26. Spectres ATR-IR de solutions de silices stables à une concentration 1 wt% de diamètres différents : d_{40} (en noir), d_{100} (en rouge) et d_{300} (en bleu) déposés sur un gel de PDMA. **Tableau V. 7.** Attribution des pics caractéristiques de la silice $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ et $\nu(\text{Si-OH})$

La Figure V. 27 met en évidence la reproductibilité des mesures en fonction de la concentration massique en silice pour l'aire du pic de silice compris entre 1300-850 cm^{-1} et l'aire du pic de PDMA compris entre 1417-1392 cm^{-1} pour les trois types de particules d_{40} , d_{100} et d_{300} .

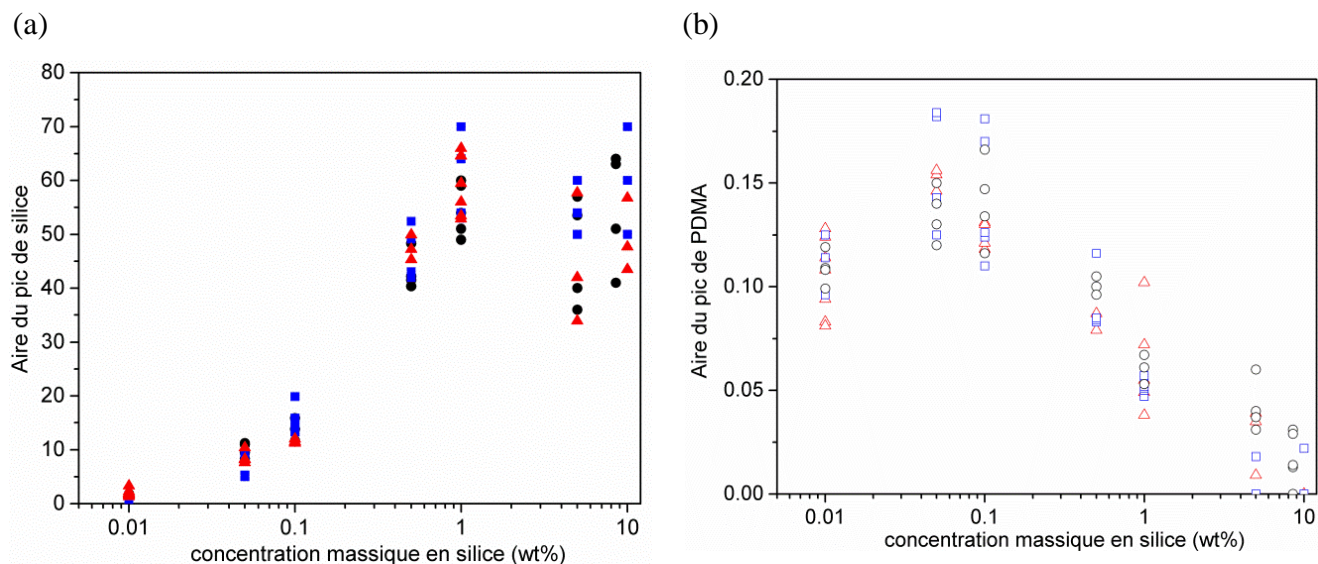


Figure V. 27. Aire du pic de la silice ($\nu(\text{Si-O-Si})$ et $\nu(\text{Si-OH})=1300-850 \text{ cm}^{-1}$) (a) et aire du pic de PDMA ($\delta(\text{CH}_3)=1417-1392 \text{ cm}^{-1}$) (b) en fonction de la concentration et de la taille des particules de silice : ● et ○ d_{40} en noir ; ▲ et △ d_{100} en rouge, ■ et □ d_{300} en bleu.

D'après la Figure V. 27, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Quelque soit la taille des particules, l'aire du pic de silice augmente jusqu'à atteindre une concentration de 0.5 wt% où elle est constante. (Figure V. 27 (a)).
- Le pic de l'hydrogel de PDMA commence à disparaître pour des concentrations massiques plus faibles pour les particules d_{100} et d_{300} que les particules d_{40} . En effet, l'hydrogel commence à ne plus être visible pour des concentrations massiques aux alentours de 5 wt% pour les particules d_{100} et d_{300} . Cette concentration est assez proche de la concentration de disparition estimée à 3 wt%.

II.4.7. Interprétation

D'après les observations microscopiques obtenues par l'étalement d'une goutte d'une suspension colloïdale sur un hydrogel, nous avons constaté l'apparition d'un film continu de silice pour une concentration de 0.5 wt% quelque soit la taille de particules. C'est à cette concentration que l'on observe aussi la saturation de l'aire du pic de silice quelque soit la taille des particules. Cette concentration de 0.5 wt% sera désignée comme étant la

concentration de saturation dans la suite de cette thèse. Ce résultat n'était pas prédictible, car si on déposait à la surface du gel une monocouche de particules, l'obtention d'un film continu de silice à partir d'une certaine concentration aurait varié avec la taille des particules. En effet, on aurait obtenu un film de silice pour une concentration de 0.05 wt% pour les particules d_{40} et autour de 0.4 wt% pour les particules d_{300} et $d_{300flu0}$. La concentration de saturation est plus grande que toutes ces estimations de concentration de monocouche.

A cette concentration de saturation, le pic de l'hydrogel de PDMA à 1408 cm^{-1} est toujours visible. L'hydrogel sous la couche de silice est visible si la couche de silice est inférieure à l'épaisseur de pénétration ou si la couche de silice présente des défauts dans l'empilement. D'après les observations microscopiques et les résultats ATR-IR, une représentation schématique du dépôt de silice à la surface du gel est donnée en Figure V. 28. A une concentration inférieure à 0.5 wt%, le dépôt de silice est constitué d'amas de particules ou de particules isolées les uns des autres. A une concentration supérieure à 0.5 wt%, un film de silice est obtenu, mais ce film ne présente pas une épaisseur homogène sur toute la surface. Cette hétérogénéité du dépôt provient sûrement de l'étalement de la goutte avec la pointe de la micropipette.

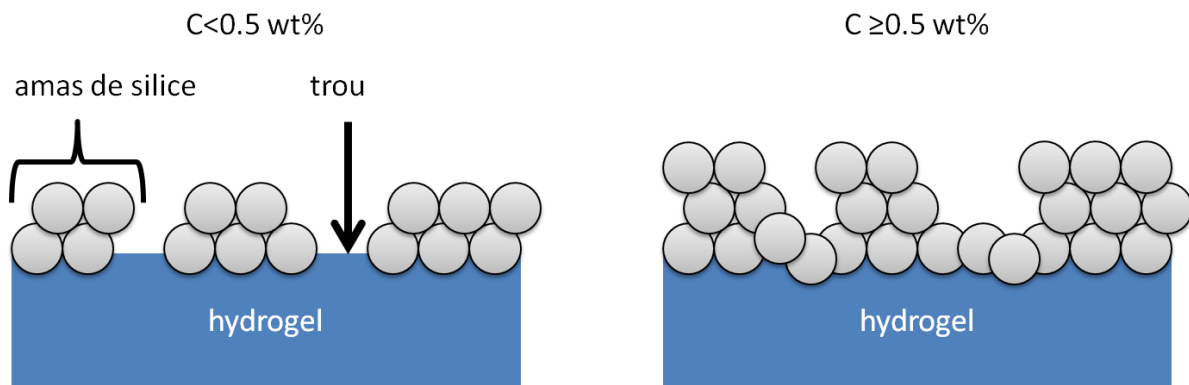


Figure V. 28. Représentation schématique du dépôt de silice sous forme d'amas pour une concentration inférieure à 0.5 wt% (à gauche) et une concentration supérieure à 0.5 wt% (à droite).

Conclusion

Les observations microscopiques et l'analyse des spectres ATR-IR nous ont permis de déterminer une concentration de saturation de 0.5 wt%. A partir de cette concentration, le dépôt de silice forme un film continu et une valeur plafond de l'aire du pic de silice est obtenue en spectroscopie ATR-IR. Cette concentration est indépendante de la taille des particules obtenues. Les spectres ATR-IR se superposent pour une même concentration quelque soit la taille des particules.

Le chapitre suivant permettra de corréler ces observations avec les propriétés d'adhésion. D'une part l'importance d'avoir une forte adsorption des chaînes de polymères à la surface des particules de silice sera mise en évidence. Les influences de la nature et du gonflement des chaînes polymères seront alors étudiées. D'autre part, nous étudierons l'effet de la concentration et la taille des particules. Nous verrons à partir de quelle concentration peut-on obtenir une adhésion maximale dus système gel/silice/gel.

Références

- (1) Rose, S.; Prevoteau, A.; Elzière, P.; Hourdet, D.; Marcellan, A.; Leibler, L. Nanoparticle Solutions as Adhesives for Gels and Biological Tissues. *Nature* **2013**, *505* (7483), 382–385.
- (2) Miranda, M.; Levi, V.; Bossi, M. L.; Bruno, L.; Bordoni, A. V.; Regazzoni, A. E.; Wolosiuk, A. Temperature Response of Luminescent tris(bipyridine)ruthenium(II)-Doped Silica Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *392*, 96–101.
- (3) Maurin, M. Nanoparticules Fluorescentes À Base de Pluronic: Application À L'imagerie Intravitale de La Vascularisation Par Microscopie À Deux Photons et Au Transport de Molécules, Université de Grenoble, 2011.
- (4) Boulogne, F.; Ingremeau, F.; Dervaux, J.; Limat, L.; Stone, H. A. Homogeneous Deposition of Particles by Absorption on Hydrogels. *EPL Europhys. Lett.* **2015**, *112* (4), 48004.
- (5) Boulogne, F. Atténuation Des Aspects Morphologiques Induite Par La Physico-Chimie de Fluides Complexes, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- (6) Boulogne, F.; Giorgiutti-Dauphiné, F.; Pauchard, L. Surface Patterns in Drying Films of Silica Colloidal Dispersions. *Soft Matter* **2015**, *11* (1), 102–108.
- (7) Rose, S. Interactions Polymère/silice: De La Structure Locale Au Renforcement Mécanique D'hydrogels Hybrides, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- (8) Sudre, G. Tunable Adhesion of Hydrogels, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2011.
- (9) Trujillo, V.; Kim, J.; Hayward, R. C. Creasing Instability of Surface-Attached Hydrogels. *Soft Matter* **2008**, *4* (3), 564.
- (10) Bailey, J. R.; McGuire, M. M. ATR-FTIR Observations of Water Structure in Colloidal Silica: Implications for the Hydration Force Mechanism. *Langmuir* **2007**, *23* (22), 10995–10999.
- (11) Lagström, T.; Gmür, T. A.; Quaroni, L.; Goel, A.; Brown, M. A. Surface Vibrational Structure of Colloidal Silica and Its Direct Correlation with Surface Charge Density. *Langmuir* **2015**, *31* (12), 3621–3626.
- (12) Warring, S. L.; Beattie, D. A.; McQuillan, A. J. Surficial Siloxane-to-Silanol Interconversion during Room-Temperature Hydration/Dehydration of Amorphous Silica Films Observed by ATR-IR and TIR-Raman Spectroscopy. *Langmuir* **2016**, *32* (6), 1568–1576.
- (13) Al-Oweini, R.; El-Rassy, H. Synthesis and Characterization by FTIR Spectroscopy of Silica Aerogels Prepared Using Several Si(OR)₄ and R''Si(OR')₃ Precursors. *J. Mol. Struct.* **2009**, *919* (1–3), 140–145.
- (14) Chen, J.; Gardella, J. A. Quantitative ATR FT-IR Analysis of Surface Segregation of Polymer Blends of Polystyrene/Poly (Dimethylsiloxane) Co-Polystyrene. *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52* (3), 361–366.
- (15) Milosevic, M. *Internal Reflection and ATR Spectroscopy*; Chemical analysis; Wiley: Hoboken, N.J, 2012.
- (16) Innocenzi, P. Infrared Spectroscopy of Sol–gel Derived Silica-Based Films: A Spectra-Microstructure Overview. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *316* (2), 309–319.
- (17) Almeida, R. M.; Pantano, C. G. Structural Investigation of Silica Gel Films by Infrared Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **1990**, *68* (8), 4225.
- (18) Parida, S. K.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K. Adsorption of Organic Molecules on Silica Surface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *121* (1–3), 77–110.

- (19) Richard, T.; Mercury, L.; Poulet, F.; d'Hendecourt, L. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy as a Tool to Characterise Water in Adsorption/confinement Situations. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *304* (1), 125–136.
- (20) Sekine, Y.; Ikeda-Fukazawa, T. Structural Changes of Water in a Hydrogel during Dehydration. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130* (3), 34501.
- (21) Lu, X.; Mi, Y. Characterization of the Interfacial Interaction between Polyacrylamide and Silicon Substrate by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* **2005**, *38* (3), 839–843.
- (22) Gupta, M. K.; Bansil, R. Laser Raman Spectroscopy of Polyacrylamide. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981**, *19* (2), 353–360.
- (23) Xu, Y.; Little, M. W.; Rousell, D. J.; Laboy, J. L.; Murray, K. K. Direct from Polyacrylamide Gel Infrared Laser Desorption/Ionization. *Anal. Chem.* **2004**, *76* (4), 1078–1082.
- (24) Fidalgo, A.; Ilharco, L. M. The Defect Structure of Sol–gel-Derived Silica/polytetrahydrofuran Hybrid Films by FTIR. *J. Non-Cryst. Solids* **201AD**, 283, 144–154.
- (25) Griot, O.; Kitchener, J. A. Role of Surface Silanol Groups in the Flocculation of Silica Suspensions by Polyacrylamide. Part 2. Surface Changes of Silica Suspensions on Ageing. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 1032.
- (26) Doherty, E. A. S. ; Berglund, K. D.; Buchholz, B. A.; Kourkine, I. V.; Przybycien, T. M.; Tilton, R. D.; Barron, A. E. Critical Factors for High-Performance Physically Adsorbed (Dynamic) Polymeric Wall Coatings for Capillary Electrophoresis of DNA. *Electrophoresis* **2002**, *23*, 2766–2776.
- (27) Zhang, P.; Ren, J. Study of Polydimethylacrylamide- and Polydiethylacrylamide-Adsorbed Coatings on Fused Silica Capillaries and Their Application in Genetic Analysis. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *507* (2), 179–184.
- (28) Berryman, J. G. Random Close Packing of Hard Spheres and Disks. *Phys. Rev. A* **1983**, *27* (2), 1053.
- (29) Meyer, S.; Song, C.; Jin, Y.; Wang, K.; Makse, H. A. Jamming in Two-Dimensional Packings. *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* **2010**, *389* (22), 5137–5144.
- (30) Raux, P. Interfaces Mobiles: Friction En Mouillage Nul et Dynamiques de Fronts, Ecole Polytechnique X, 2013.
- (31) Boyd, I. W.; Wilson, J. I. B. Structure of Ultrathin Silicon Dioxide Films. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *50* (6), 320.

Chapitre VI

Assemblage d'hydrogels avec des nanoparticules de silice

Introduction	207
I. Matériels et Méthodes	209
I.1. Préparation des solutions de nanoparticules de silice	209
I.2. Protocole de collage et mesure d'adhésion par pelage	209
II. Paramètres gouvernant l'adhésion polymère/silice.....	210
II.1. Nature des chaînes de polymères.....	210
II.2. Effet du gonflement	214
II.3. Effet de la concentration de la solution déposée.....	215
II.4. Effet de la vitesse de traverse.....	217
II.5. Influence de la taille des particules.....	218
II.6. Effet de la surface des particules	220
II.7. Interprétation	222
III. Modulation de l'adhésion par la cohésion silice-silice	222
III.1. Effet de deux multicouches de silice sur le collage	222
III.2. De la solution stable à la poudre.....	224
Conclusion.....	226
Références	227

Introduction

Il a été démontré au laboratoire que l'adhésion entre deux hydrogels créée par une solution de nanoparticules est due à l'adsorption des chaînes de polymères sur la surface des particules.¹ Les nanoparticules jouent le rôle de connecteurs entre les chaînes de polymères. En effet, les surfaces des nanoparticules présentent de nombreux points d'ancrage sur lesquels les chaînes de polymère peuvent venir s'adsorber. Même si l'énergie de ces points d'ancrages est faible (liaisons faibles : forces de Van der Waals, liaison hydrogène), leur nombre important et leur caractère coopératif entraîne une énergie d'adhésion élevée pour le système gel/particules/gel. Il est alors difficile aux chaînes de polymères de se détacher des nanoparticules de silice. Cette adhésion a lieu en quelques minutes et n'implique pas de réactions chimiques.¹

Une condition nécessaire pour obtenir une adhésion entre les deux hydrogels est une interaction favorable entre les chaînes de polymères et la surface des nanoparticules.¹ De plus une contribution supplémentaire de la cohésion des particules a été montrée par Abe *et al.* pour obtenir une bonne adhésion.² Ils sont parvenus à coller deux hydrogels interpénétrés à l'aide d'une solution de nanoparticules de silice et ont attribué cette adhésion en partie à la formation de liaisons hydrogène entre les particules de silice. Leur procédure de collage est complexe et a été décrite au chapitre I. Une adhésion optimale de leur système gel/silice/gel est obtenue pour un pH égal à 3. A ce pH, la silice est neutre et sa surface est recouverte par des groupes silanols qui favorisent la formation de liaisons hydrogène entre les groupements silanols et donc une bonne cohésion entre particules de silice.² Abe *et al.* ont observé en microscopie électronique à balayage, non pas des particules individuelles mais des agrégats de silice sous forme de plaquettes à la surface des hydrogels pelés.²

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier quel est le rôle de l'interaction entre les chaînes de polymères et les particules de silice.

Dans une première partie, nous explorons les paramètres importants gouvernant l'adhésion créée par une solution de nanoparticules de silice à l'interface de deux hydrogels :

- l'affinité des chaînes polymères pour la surface des particules de silice
- l'état d'hydratation de l'hydrogel
- l'effet de concentration

- l'effet de vitesse
- la taille des particules
- l'état de surface des particules

Dans une seconde partie, nous avons vu que la cohésion entre les particules de silice peut aussi contribuer à l'énergie d'adhésion. Nous avons notamment vérifié que le système gel/silice-silice/gel où un dépôt de silice a été déposé des deux côtés de la jonction présente une énergie d'adhésion similaire au système classique gel/silice/gel. Pour finir, nous avons étudié le collage du système gel/silice/gel avec des poudres de silice, qui sont constitués d'agrégats de silice.

I. Matériels et Méthodes

I.1. Préparation des solutions de nanoparticules de silice

Nous rappelons brièvement ici le protocole de préparation des solutions de nanoparticules de silice déjà décrit dans le chapitre II. Les particules de silice ont été synthétisées à l'aide du procédé Stöber, puis elles ont ensuite été dialysées afin d'obtenir des suspensions colloïdales stables. Des particules de trois diamètres différents sont étudiées dans ce chapitre : 40, 100 et 300 nm. Les caractéristiques de ces particules, en particulier les diamètres mesurés en MET et en DLS sont décrites dans le chapitre II. Nous rappelons que les particules de silice sont nommées en tenant compte de leur diamètre théorique. Par exemple, les particules de silice de diamètre théorique 100 nm sont dites d_{100} .

I.2. Protocole de collage et mesure d'adhésion par pelage

Dans ce chapitre, l'énergie d'adhésion des joints collés par différentes solutions de silice est mesurée par l'essai de pelage à 90° décrit dans le chapitre III. Le protocole expérimental de collage est le suivant : sur la lanière de l'hydrogel supérieure d'une longueur totale de 100 mm, est déposé $10 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ d'une solution de silice à une concentration donnée sur une longueur de 50 mm. Cette lanière est ensuite posée immédiatement sans attendre le séchage de la solution sur l'hydrogel du bas par pression manuelle (environ 10 kPa) pendant un temps de contact de 1 min. L'eau se répartit ainsi dans les deux lanières en contact. Le joint collé est ensuite laissé sans pression en contact pendant 5 min, puis les essais de pelage sont effectués. Les essais de joints collés sont comparés à l'auto-adhésion des deux hydrogels issus du même lot de synthèse où un volume en eau équivalent au volume d'une solution de silice est déposée sur la lanière tirée : $V_{eau}=10 \mu\text{L}/\text{cm}^2$. Plusieurs solutions de silice d_{40} , d_{100} et d_{300} ont été préparées avec des concentrations allant de 0.01 wt% à 10 wt%. Les hydrogels étudiés dans ce chapitre seront le Poly(N,N-diméthyl-acrylamide) (PDMA) et de Polyacrylamide (PAAm) présentant une concentration de réticulant de 0.2 mol% et seront nommés respectivement PDMA_R0.2 et PAAm_R0.2.

Des essais de traction montrent que les lanières d'hydrogels de PDMA et de PAAm ont un comportement mécanique essentiellement élastique avec une dissipation visqueuse négligeable comme montré au chapitre II.³ Nous pouvons alors utiliser le modèle de Kendall pour le pelage à 90° , qui donne l'énergie d'adhésion G_{adh} égale à F/w où F est la force de

pelage et w la largeur de la lanière tirée. Pour tous les essais réalisés dans ce chapitre, w est égale à 10 mm. La force de pelage est la force corrigée du poids de la lanière tirée selon le protocole décrit dans le chapitre III. L'énergie d'adhésion est moyennée pour un déplacement traverse compris entre 10 et 40 mm. La vitesse de traverse est égale est fixée à 0.1 mm/s sauf dans certains cas où elle sera précisée.

II. Paramètres gouvernant l'adhésion polymère/silice

Cette partie traite de la contribution silice/polymère sur l'adhésion entre deux gels. Nous allons voir les paramètres gouvernant cette adhésion.

II.1. Nature des chaînes de polymères

Nous mettons en évidence l'importance de l'interaction du couple polymère/silice pour obtenir une adhésion entre les deux hydrogels par une solution de particules de silice. Deux hydrogels présentant une affinité différente avec la surface des particules de silice ont été étudiés : un hydrogel particulièrement hydrophile, le Polyacrylamide (PAAm) et un hydrogel moins hydrophile présentant des groupes alkyles hydrophobes, le Poly(N,N-diméthyl-acrylamide) (PDMA). Dans la littérature, il fait état que le PDMA s'adsorbe à la surface des particules de silice par formation de liaisons hydrogène et d'interactions hydrophobes comme nous l'avons vu au chapitre I. Au contraire, les chaînes de PAAm très hydrophiles ont tendance à interagir plus avec l'eau qu'avec la surface des particules de silice.

4,5,6,1

La comparaison des résultats des essais de pelage à 90° entre deux hydrogels de PDMA et de PAAm collés par des solutions de particules de silice d_{40} à différentes concentrations massiques est présentée en Figure VI. 1. Comme expliqué au chapitre III, les courbes de pelage de la force corrigée ne passent pas parfaitement par zéro, car nous tenons compte de la tension de la lanière décollée. Un régime de pelage stationnaire est atteint à partir d'un déplacement de 10 mm.

Les deux hydrogels PDMA et PAAm présentent la même concentration de réticulant ($R=0.2$ mol%) et le même gonflement à l'état de préparation. L'énergie de l'auto-adhésion des deux hydrogels de PAAm et PDMA est quasi-similaire : $G_{adh}=0.25\pm 0.05$ J/m² pour PAAm et $G_{adh}=0.20\pm 0.1$ J/m² pour PDMA comme le montre la Figure VI. 1 (courbes en

noir). Au chapitre III, nous avons vu que pour l'adhésion du système PDMA_R0.2/R0.2 pouvait varier de 0.1 à 0.3 J/m² selon les lots de synthèse.

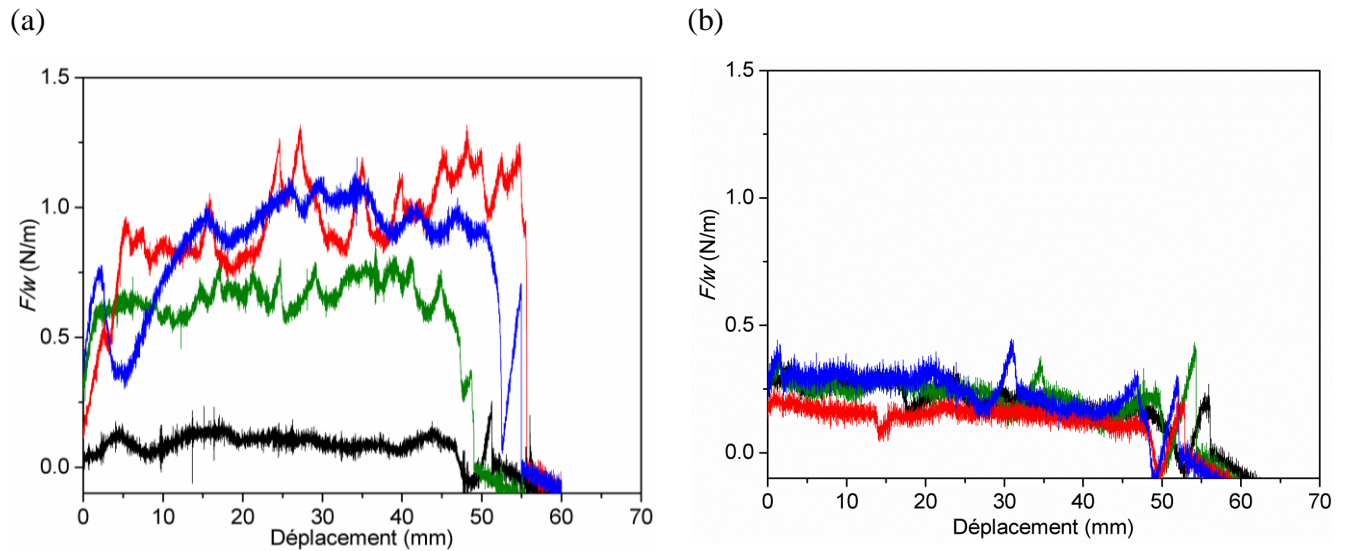


Figure VI. 1. Courbes de pelage à 90° pour deux hydrogels à l'état de préparation de PDMA_R0.2 (a) et PAAm_R0.2 (b) collés par une solution de particules de silice d₄₀ à différentes concentrations massiques: 0.1 wt% (vert) ; 1 wt% (rouge) et 8.5 wt% (bleu). Le volume de solution déposée est de 10 μL/cm². L'auto-adhésion de deux hydrogels sans particules, représentée en noir est prise pour un volume en eau équivalent au volume de solution de silice déposée (V=10 μL/cm²).

Pour le système PDMA/PDMA, l'énergie d'adhésion est estimée à 0.7±0.05 J/m² pour une concentration en silice de 0.1 wt% et à 1±0.1 J/m² pour les concentrations de 1 et 8.5 wt% comme le suggère la Figure VI. 1 (a). Au contraire, les gels de PAAm collés par une solution de particule de silice présentent une adhésion similaire à l'auto-adhésion. En effet, quelle que soit la concentration de la solution déposée, les courbes de pelage se superposent comme semble l'indiquer la Figure VI. 1 (b). Ces résultats sont cohérents avec l'absence d'adsorption des chaînes de PAAm sur les particules de silice comme confirmée expérimentalement dans le chapitre V par la spectroscopie ATR-IR. Le gel ayant une meilleure affinité avec la silice va donner une adhésion plus forte. On note par ailleurs que pour le système PDMA/silice/PDMA, une avancée irrégulière de la fissure est observée contrairement au système PAAm/silice/PAAm où la fissure se propage de façon plus régulière.

Quelques heures, après les essais de pelage de la Figure VI. 1, les surfaces des lanières pelées ont été observées post-mortem par spectroscopie ATR-IR. Pour éviter le séchage entre les essais de pelage et l'analyse ATR-IR, les lanières ont été conservées dans une boîte de Pétri hermétiquement clos par du parafilm[®] car il peut s'avérer qu'un peu d'eau s'évapore des hydrogels à l'air libre. Pour différencier les deux lanières, la lanière sur laquelle la solution de

silice a été déposée est dite de type « positive » (lanière tirée) et l'autre lanière où les particules sont transférées par contact est dite de type « négative » (lanière collée sur le support métallique). La Figure VI. 2 représentent les spectres ATR-IR des lanières de PDMA et de PAAm de type positive (en bleu) et de type négative (en rouge). En noir sont représentés les spectres de 'références', c'est-à-dire les spectres des hydrogels sur lequel une goutte ($10\mu\text{L}/\text{cm}^2$) d'une suspension colloïdale stable ($d=40\text{ nm}$, $c=1\text{ wt}\%$) a été étalée. La Figure VI. 2 montre le transfert de particules de la partie positive vers la partie négative pour les deux types d'hydrogels. La présence de silice est indiquée par la bande à 1100 cm^{-1} , qui correspond à un mode de vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si. Nous observons que les nanoparticules de silice déposées sur une lanière sont toujours transférées sur l'autre lanière même dans le cas où les chaînes de PAAm ne s'adsorbent pas à la surface des particules de silice. Néanmoins comme nous l'avons vu dans le chapitre V, après lavage des lanières de PAAm avec dépôt de silice, l'intensité du pic de silice à 1100 cm^{-1} diminue drastiquement pour les gels de PAAm contrairement aux gels de PDMA.

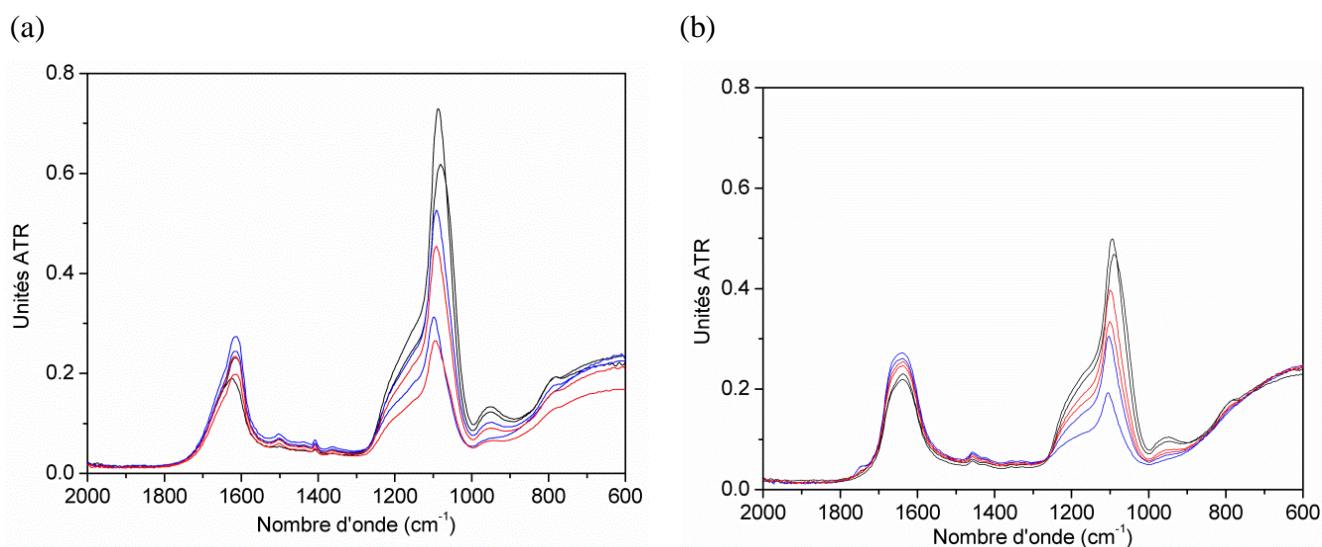


Figure VI. 2. Spectres ATR-IR des lanières de PDMA_R0.2 (a) et de PAAm_R0.2 (b) après les essais de pelage à 90° avec une vitesse de traverse de 0.1 mm/s . Les spectres en noir sont les spectres de référence, c'est-à-dire des hydrogels sur lequel une goutte ($10\mu\text{L}/\text{cm}^2$) d'une suspension colloïdale stable ($d=40\text{ nm}$, $c=1\text{ wt}\%$) a été étalée. Les spectres en rouge correspondent aux lanières de type « positive ». Les spectres en bleu correspondent aux lanières de type « négative ».

La Figure VI. 3 représente les aires des pics de la silice pour le système PDMA/silice/PDMA après les essais de pelage à différentes concentrations en silice : 0.1 , 1 et $8.5\text{ wt}\%$. Les aires du pic de la silice pour les 'références' sont en noir, pour les lanières 'positives' en rouge et 'négatives' en bleu. Après les essais de pelage, une très grande disparité dans la répartition de la silice que ce soit sur la lanière positive ou négative est

observée. Les dépôts de silice des lanières positives et négatives ne sont alors plus uniformes et présentent des zones de fortes et de faibles concentrations en silice. D'après la Figure VI. 3, on note également qu'en moyenne la lanière positive (points rouges) présente une quantité de silice légèrement supérieure à la lanière négative (points bleus). Cette observation est particulièrement marquée pour la concentration la plus élevée autour de 8.5 wt%. En effet, d'après le rapport des aires des pics de silice, nous en déduisons qu'1/3 des nanoparticules de silice sont transférées de la lanière positive à la lanière négative. On note par ailleurs l'observation d'un plateau à partir d'une concentration en silice déposée de 1 wt% comme au chapitre V.

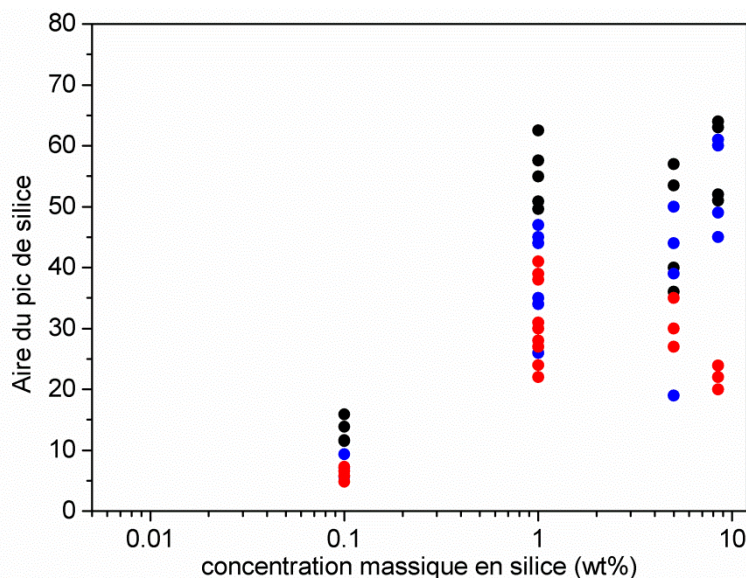


Figure VI. 3. Aire du pic de silice ($\nu(\text{Si-O-Si})$ et $\nu(\text{Si-OH})=1300-850 \text{ cm}^{-1}$) en fonction de la concentration massique en particules de silice : avant les essais de pelage (en noir) et après les essais de pelage : partie positive (en bleu) et partie négative (en rouge)

Lors d'un essai de pelage, les deux hydrogels se séparent et présentent à leurs surfaces des nanoparticules de silice qui peuvent se répartir de deux façons différentes comme le montre la Figure VI. 4. La rupture peut soit se faire au niveau des amas de silice ou soit les chaînes de polymères peuvent se désorber de la surface des particules de silice. Dans ce cas-là, la surface des hydrogels présentent des amas de silice avec la présence de 'trous'. Malheureusement, la spectroscopie ATR-IR ne permet pas de conclure car les échelles sont telles qu'il est impossible de sonder la surface avec une telle précision.

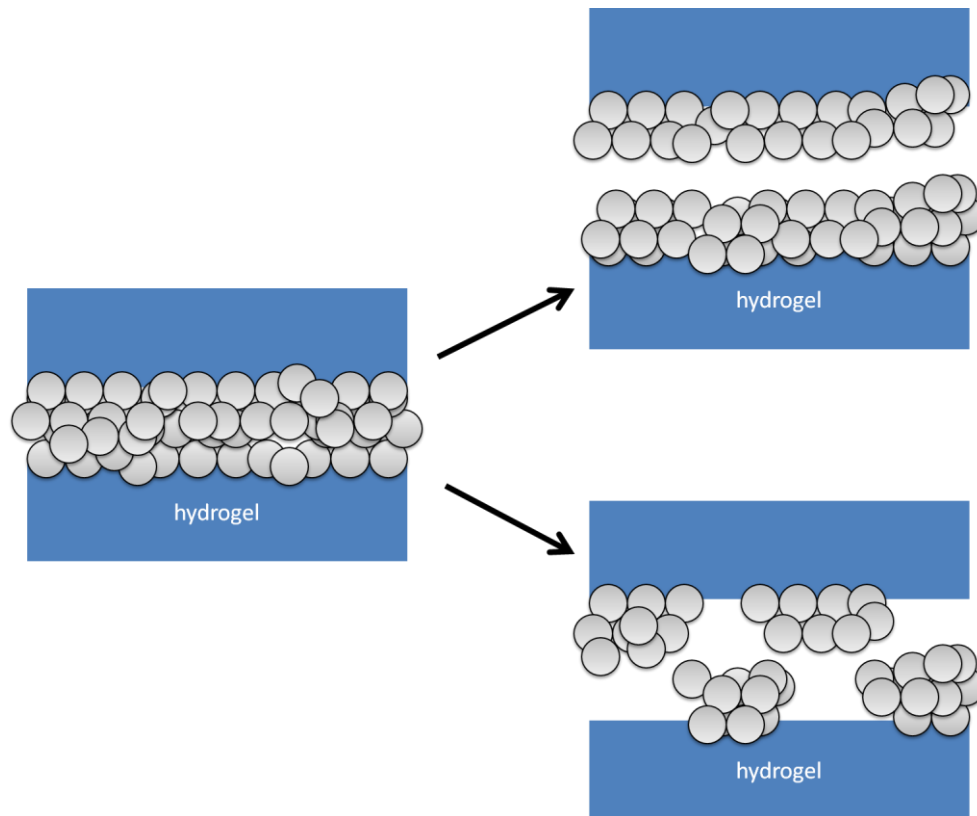


Figure VI. 4. Représentation schématique de la surface des hydrogels après séparation des deux lanières par un essai de pelage.

II.2. Effet du gonflement

L'effet du gonflement des hydrogels de PDMA sur leurs propriétés d'adhésion en présence de particules de silice d_{40} a été étudié pour cinq degrés de gonflements Q différents : à l'état de préparation Q_0 , à l'équilibre Q_e et pour trois états intermédiaires. Le degré de gonflement a été défini dans le chapitre II comme étant le rapport du volume de l'hydrogel gonflé d'eau sur le volume du polymère sec. La Figure VI. 5 représente la diminution de l'énergie d'adhésion de deux hydrogels de PDMA collés par une solution de particules de silice d_{40} en fonction du gonflement volumique Q . Nous avons choisi une concentration massique de 1 wt%, car à cette concentration, nous avons une adhésion maximale comme le montre la Figure VI. 1. A partir d'un gonflement $Q=15$, l'énergie adhésion diminue d'un facteur 2 pour la jonction collée par des nanoparticules de silice et quasiment pas pour l'auto-adhésion. En effet, nous avons vu au chapitre IV que le pelage à 90° ne permettait pas de voir la diminution de l'énergie d'adhésion avec l'augmentation du gonflement pour une vitesse de traverse de 0.1 mm/s. A partir d'un gonflement volumique, $Q=20$, l'effet des particules sur le collage est négligeable : les deux jonctions avec ou sans particules présentent la même énergie d'adhésion. Dans le chapitre V, les résultats ATR-IR ont confirmé que l'adsorption des

chaînes de polymères sur les particules de silice diminuait avec l'augmentation du gonflement des gels.

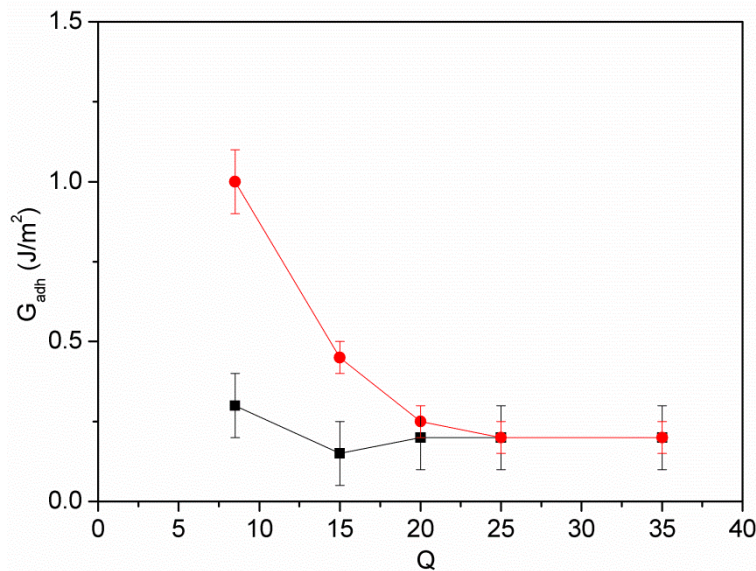


Figure VI. 5. Energie d'adhésion de deux hydrogels gonflés de PDMA_R0.2 collés par une solution de particules de silice d_{40} à une concentration de 1 wt% en fonction du gonflement volumique Q (en rouge). L'auto-adhésion est représentée en noir. L'état de préparation correspond à un gonflement volumique $Q_0=8.5$ et l'état d'équilibre à $Q_e=35\pm 3$

Dans la littérature, une diminution de l'énergie d'adhésion d'hydrogels collés par une solution de particules de silice avec leur gonflement a déjà été observée.^{1,2} En effet, ces résultats confirment l'hypothèse avancée par Rose *et al.* à savoir que la capacité d'adsorption des chaînes de polymères à la surface des nanoparticules diminue avec l'augmentation du taux de gonflement.¹ Ce même type d'observation a été constaté par Abe *et al.* En effet, ils ont constaté l'impossibilité de coller deux hydrogels interpénétrés chargés positivement lorsqu'ils se trouvent dans leur état de gonflement à l'équilibre. Ils attribuent ce problème au fait que la surface des hydrogels à l'équilibre de gonflement est très peu concentrée en chaînes de polymères. Pour palier ce problème, leurs hydrogels ont été séchés jusqu'à une teneur en eau de 65 wt% pour parvenir à obtenir une adhésion avec les nanoparticules de silice.²

II.3. Effet de la concentration de la solution déposée

L'effet de concentration d'une suspension colloïdale stable de particules d_{40} a été étudié pour un hydrogel de PDMA à l'état de préparation. La Figure VI. 6 (a) montre les courbes de pelage obtenues pour des concentrations de solutions déposée allant de 0.01 à 8.5 wt%. Nous observons que la force de pelage augmente avec la quantité de silice déposée et atteint un plateau à partir d'une solution de concentration de 0.5 wt%. Ce résultat est illustré

plus clairement sur la Figure VI. 6 (b) où l'énergie d'adhésion G_{adh} est représentée en fonction de la concentration en solution de silice déposée. Nous rappelons que l'énergie d'adhésion représente la moyenne du plateau de force pour un déplacement traverse entre 10 et 40 mm. Cette concentration de 0.5 wt% est en bonne adéquation avec la mesure expérimentale de la concentration de saturation déterminée par analyse ATR-IR dans le chapitre V qui est la concentration pour laquelle il n'y a plus de variation de l'aire du pic de silice. Ces observations suggèrent qu'à partir de cette concentration, il y a une couverture homogène de la surface en silice. On note par ailleurs qu'une concentration massique de 0.01 wt% (courbe rose) donne une énergie adhésion similaire à l'auto-adhésion de deux gels de PDMA sans particules (courbe noire).

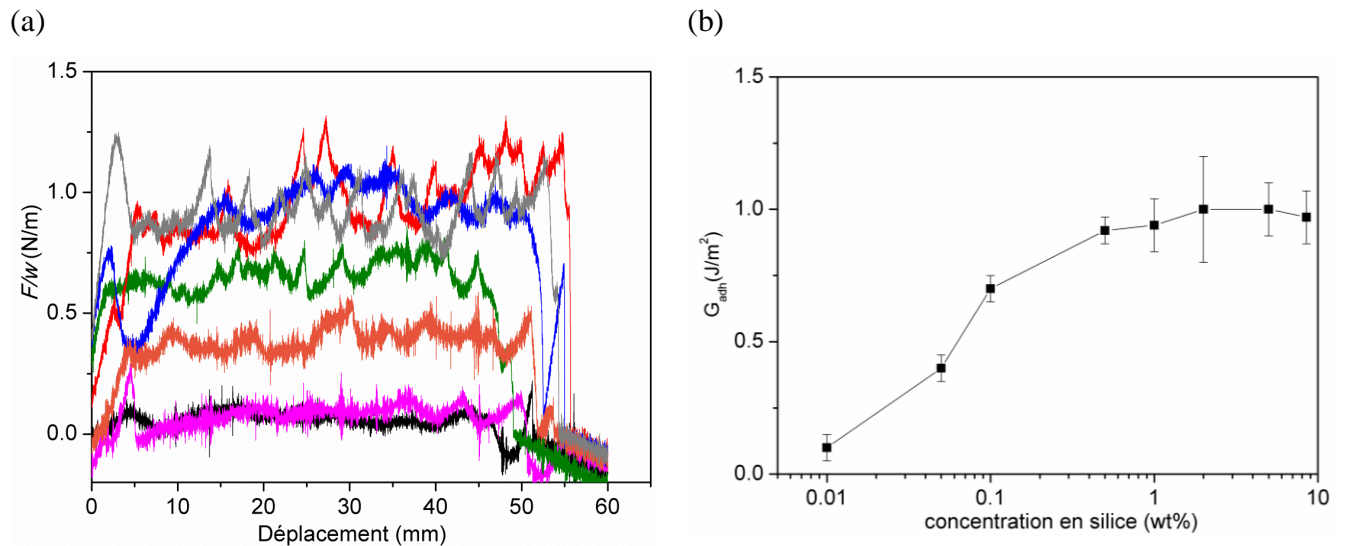


Figure VI. 6. (a) Effet de la concentration d'une solution stable de silice d_{40} sur la force de pelage. La force divisée par la largeur de la lanière tirée est représentée comme une fonction du déplacement de la traverse. La vitesse de la traverse est de 0.1 mm/s. Auto-adhésion de deux gels de PDMA_R0.2 en noir et collage par une solution stable de concentration : en rose 0.01 wt%, en orange 0.05 wt%, en vert 0.1 wt%, en gris 0.5 wt%, en rouge 1 wt% et en bleu 8.5 wt%. (b) Effet de la concentration d'une suspension colloïdale stable de silice d_{40} sur l'énergie d'adhésion de la jonction PDMA/silice/PDMA.

La concentration théorique de dépôt d'une seule couche (monocouche) de particules d_{40} à la surface d'un hydrogel de PDMA est estimée aux alentours de 0.05 wt%. Théoriquement pour cette concentration, toute la surface de l'hydrogel est recouverte de particules si elles sont déposées selon un packing compact. Or comme le montre la Figure VI. 6, la concentration à partir de laquelle l'énergie adhésion sature est dix fois supérieure à cette concentration théorique monocouche. L'explication la plus probable est que les particules ne se déposent pas de façon uniforme sous la forme d'une monocouche mais plutôt sous la forme de petits amas. Comme décrit précédemment dans le chapitre V, la concentration de 0.5 wt%

semble correspondre à la concentration pour laquelle la surface de l'hydrogel est complètement recouverte par les particules formant un film continu à la surface. Cette concentration de 0.5 wt% sera désignée dans la suite de ce chapitre comme étant la concentration de saturation.

II.4. Effet de la vitesse de traverse

L'effet de la vitesse de traverse R sur les énergies d'adhésion du système gel/silice/gel par différentes concentrations de particules d_{40} a été étudié pour cinq vitesses différentes: 0.1, 1, 3, 7 et 10 mm/s. Nous rappelons que dans le pelage à 90° , la vitesse de traverse R est égale à la vitesse de propagation de fissure. Les résultats sont présentés en Figure VI. 7. Nous constatons que l'énergie d'adhésion G_{adh} dépend de la vitesse de traverse que ce soit pour la référence gel/gel ou le système gel/silice/gel.

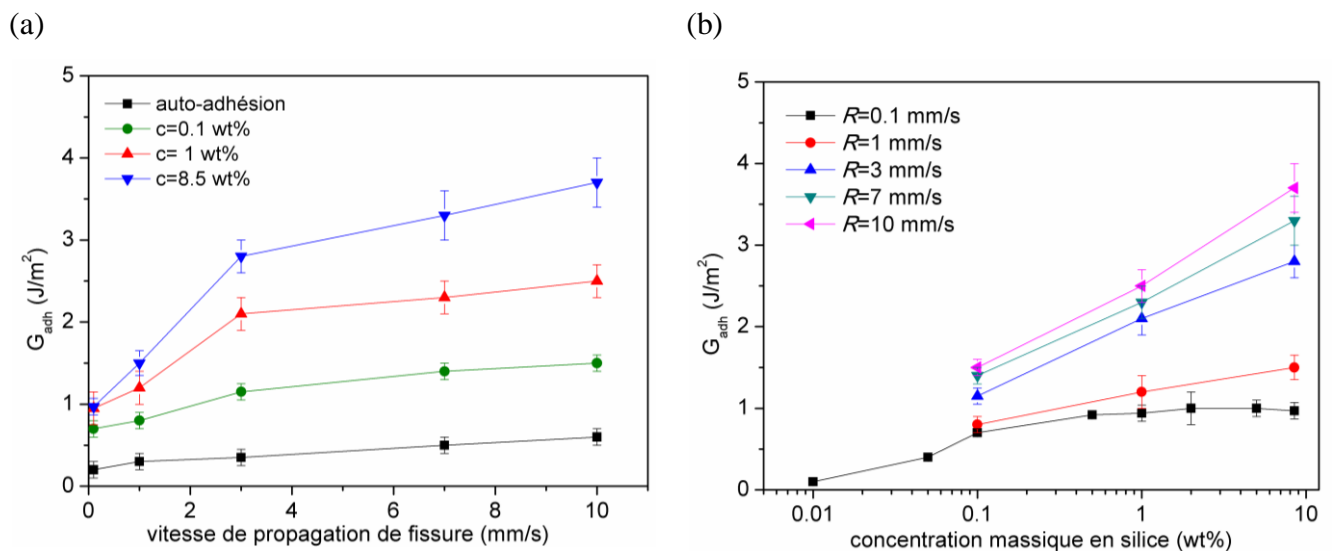


Figure VI. 7. (a) Energie d'adhésion de deux gels de PDMA_R0.2 collé par une solution de particules de silice d_{40} en fonction de la vitesse de pelage (b) Energie d'adhésion en fonction de la concentration massique en silice (wt %) pour différentes vitesses de pelage. A noter que pour la vitesse de 10 mm/s et les concentrations massiques de 1 wt% et 10 wt%, l'angle de pelage n'est plus égal à 90° mais à 85° et 80° respectivement.

Pour l'auto-adhésion de deux hydrogels de PDMA, G_{adh} augmente d'un facteur 3 lorsque la vitesse varie de 0.1 à 10 mm/s comme le montre la Figure VI. 7. Cette dépendance en vitesse du système gel/gel a déjà été discutée au chapitre IV.

Pour le collage avec des particules d_{40} , l'énergie d'adhésion augmente d'un facteur 4 pour une concentration massique en silice de 10 wt% et d'un facteur 2 pour les concentrations intermédiaires 0,1 et 1 wt% comme le montre la Figure VI. 7. Cette dépendance de l'énergie

d'adhésion avec la vitesse de pelage est non négligeable et pose la question des mécanismes responsables de l'adhésion. Elle peut être attribuée aux phénomènes viscoélastiques lors de la rupture des interactions faibles polymère/silice. En effet, de nombreux échanges et réarrangements ont lieu entre les chaînes de polymères et la surface des particules de silice. Ils permettent à la jonction collée de résister à de grandes déformations et de dissiper de l'énergie.¹ La Figure VI. 7 met en évidence que la dépendance en vitesse est d'autant plus grande que la concentration massique en silice à l'interface est élevée. Plus la couche de particules de silice est épaisse, plus l'énergie d'adhésion est élevée pour une vitesse de traverse grande. Pour une vitesse de pelage de 0.1 mm/s, l'énergie d'adhésion atteint un plateau à partir de la concentration de saturation comme discuté précédemment alors que pour la vitesse la plus élevée ($v \sim 10$ mm/s), l'énergie d'adhésion ne cesse d'augmenter avec l'augmentation de la concentration de particules de silice. L'hypothèse avancée est que l'augmentation de la concentration en silice déposée sur le gel entraîne une augmentation de la cohésion des agrégats de silice et donc à une vitesse imposée élevée, nous étirons les chaînes de polymères qui se désorbent de la surface des particules de silice.

Il semblerait que l'on observe à la fois une dissipation dans la couche formée par les particules de silice de la suspension concentrée et une dissipation viscoélastique des chaînes de polymères adsorbées à la surface des particules de silice. Dans la littérature, il a été montré que pour les gels nanocomposites (NC), composés d'une matrice de PDMA dans laquelle sont incorporés des particules de silice, la contribution viscoélastique est directement corrélée à la fraction volumique en silice dans le gel et cette contribution est d'autant plus élevée que la vitesse de sollicitation est grande.^{7,8,3} Pour limiter les effets dissipatifs, dans la suite de ce chapitre, les essais de pelage seront tous effectués à une vitesse de traverse de 0.1 mm/s.

II.5. Influence de la taille des particules

Si les interactions silice-silice jouent un rôle dans les propriétés d'adhésion du système gel/silice/gel alors l'adhésion diminuera avec l'augmentation de la taille des particules. En effet lors du séchage de la suspension colloïdale sur un gel, l'attraction entre les petites particules est plus forte que pour les grosses particules.^{11,12} Ainsi, les petites particules forment un dépôt de silice plus cohésif que les grosses particules. Pour étudier l'influence de la taille des particules sur l'adhésion, nous avons synthétisé trois types de particules d_{40} , d_{100} et d_{300} avec le même procédé de synthèse Stöber détaillé dans le chapitre II. Une augmentation du diamètre des particules entraîne une diminution du plateau de force pour une

concentration située autour de 1 wt% comme le montre la Figure VI. 8. En effet, l'énergie d'adhésion pour les particules d_{40} ($G_{adh}=1\pm 0.1 \text{ J/m}^2$) est deux fois plus importante que pour les particules d_{300} ($G_{adh}=0.5\pm 0.1 \text{ J/m}^2$).

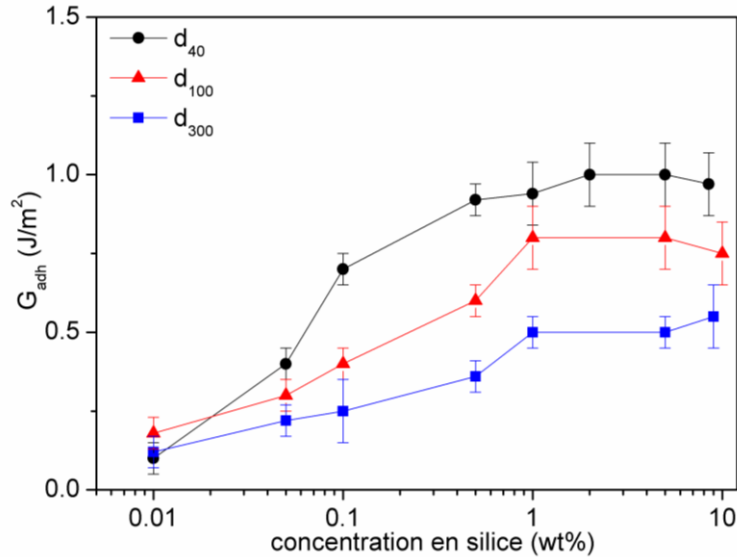


Figure VI. 8. Effet de la taille des particules sur l'énergie d'adhésion : d_{40} (en noir), d_{100} (en rouge) et d_{300} (en bleu). L'énergie d'adhésion est représentée en fonction de la concentration massique en silice.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la perte d'adhésion avec l'augmentation du diamètre des particules. La première hypothèse est que l'énergie d'adhésion est directement liée à la surface spécifique des particules. En effet pour une même concentration massique en silice, la surface spécifique est d'autant plus élevée que les particules sont petites comme démontré dans le chapitre II. Il suffit seulement de quelques unités monomères pour lier entre elles les petites particules d_{40} alors qu'il faut une ou plusieurs chaînes pour lier les grosses particules entre elles.¹¹ Nous avons représenté sur la Figure VI. 9 l'énergie d'adhésion au plateau pour les trois types de particules d_{40} , d_{100} et d_{300} en fonction de leur surface spécifique estimée par des analyses BET. Nous constatons bien une augmentation de l'énergie d'adhésion avec l'augmentation de la surface spécifique. L'autre hypothèse avancée est que les petites particules créent des agrégats plus cohésifs que les grosses particules lors du séchage de la suspension.^{11,12} En effet lorsqu'une solution de suspension colloïdale stable est déposée sur un hydrogel, l'hydrogel adsorbe l'eau et les particules sont forcées de se rapprocher et peuvent s'agréger en formant des liaisons Si-O-Si comme expliqué au chapitre V.^{13,14}

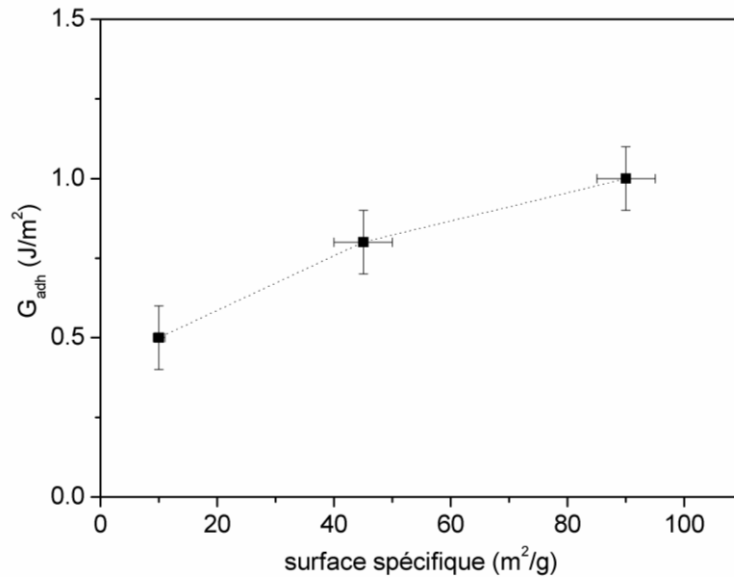


Figure VI. 9. L'énergie d'adhésion au plateau en fonction de la surface spécifique des particules.

On notera que dans le cas où une monocouche de silice se formerait entre les deux hydrogels, l'augmentation de la taille des particules décalerait le plateau de force vers des concentrations plus élevées. En effet, la concentration théorique monocouche pour les particules d_{300} est à peu près 6 fois plus élevée que celle des particules d_{40} . Or d'après la Figure VI. 8, la concentration de saturation se situe aux alentours de 0.5-1 wt% quelle que soit la taille des particules. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats des spectres ATR-IR de la Figure V.18 du chapitre V où l'on observait une saturation du signal de silice pour une concentration de 0.5-1 wt%. Le dépôt entre les deux hydrogels n'est alors pas une monocouche mais bien une multicouche de silice formant un film continu comme le montrait les clichés microscopiques présentés au chapitre VI.

II.6. Effet de la surface des particules

Les propriétés d'adhésion d'une suspension colloïdale stable d_{40} synthétisée par le procédé Stöber ont été comparées avec une solution de silice de précipitation commerciale : la Ludox[®] TM50 utilisée telle quelle ou dialysée. Nous rappelons que les particules de type Ludox sont synthétisées par précipitation de silicate de sodium et présentent donc des contre-ions sodiums à leurs surfaces.¹² Les particules Stöber ont été synthétisées par un procédé sol-gel et présentent des contre-ions H^+ à leur surface après dialyse.

La Figure VI. 10 compare les énergies d'adhésions en fonction de la concentration en particules d_{40} et en particules Ludox. Nous remarquons que l'énergie d'adhésion du système gel/silice/gel avec des particules de type Ludox à différentes concentrations est du même

ordre de grandeur que le système gel/silice/gel avec les particules d_{40} . A partir d'une concentration en silice de 1 wt%, le plateau de force des particules Ludox est légèrement supérieur. Cette petite différence d'adhésion pourrait s'expliquer par le fait que les particules de type Ludox ont un diamètre ($d_{MET} \sim 28 \pm 2$ nm) légèrement inférieur aux particules d_{40} ($d_{MET} \sim 40 \pm 5$ nm). Nous notons également que la dialyse des particules Ludox a peu d'effet sur le collage.

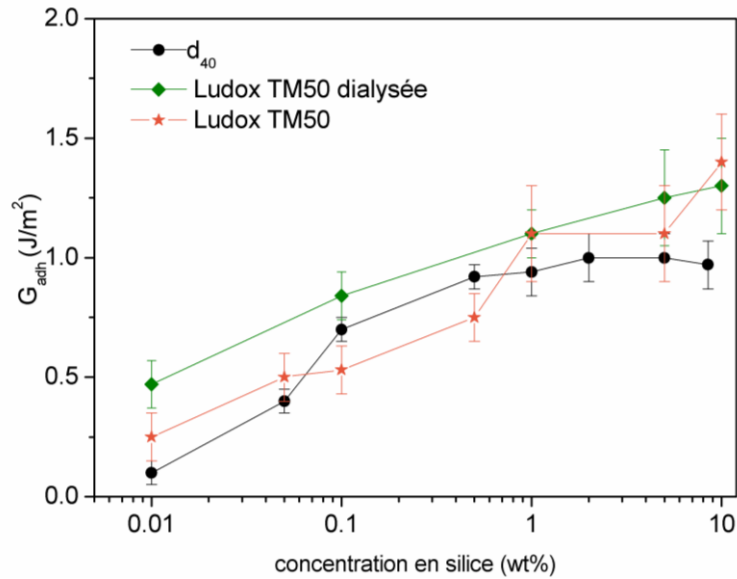


Figure VI. 10. Effet de la surface des particules sur l'énergie d'adhésion : d_{40} (en noir), Ludox[®] TM50 (en orange) et Ludox[®] TM50 dialysée (en vert). L'énergie d'adhésion est représentée en fonction de la concentration massique en silice.

Par contre pour une concentration de 0.01 wt%, la solution de Ludox dialysée présente une adhésion 5 fois plus élevée que la suspension colloïdale d_{40} . A cette concentration, la surface de l'hydrogel n'est pas entièrement recouverte de particules de silice. Une des interprétations possibles est que pour une même concentration de silice égale à 0.01 wt%, les particules de Ludox et les particules d_{40} ne se répartissent pas de la même façon à la surface de l'hydrogel.

Il faut garder à l'esprit qu'il est difficile de comparer ces deux suspensions colloïdales car de trop nombreux paramètres varient, que ce soit la méthode de synthèse, la présence de différents contre-ions dans la solution, la taille des particules ou encore la porosité. Des expériences supplémentaires auraient été nécessaires pour vérifier chaque paramètre individuellement.

II.7. Interprétation

Les résultats obtenus permettent d'avancer l'hypothèse que la rupture a lieu au niveau de la couche de silice plutôt qu'entre les particules de silice et les chaînes de polymère. Tout d'abord une énergie adhésion optimale est obtenue pour une concentration de 0.5 wt% correspondant à la concentration où toute la surface de l'hydrogel est recouverte de particules de silice. A partir d'une concentration de 0.5 wt%, nous sondons la rupture dans une multicouche de particules de silice. Ensuite l'énergie d'adhésion du système gel/silice/gel diminue avec l'augmentation de la taille des particules directement corrélé à la surface spécifique des particules. Enfin l'état de surface des particules ne semble pas affecter l'énergie d'adhésion pour une taille similaire de particule. Tous ces résultats indiquent que l'énergie d'adhésion mesurée sonde plus la cohésion des particules de silice que l'interaction des chaînes de polymères avec les particules de silice.

III. Modulation de l'adhésion par la cohésion silice-silice

Dans une première partie, nous avons discuté de la nécessité d'avoir une interaction entre les chaînes de polymère et les particules de silice pour obtenir une adhésion. Nous avons mis en évidence l'importance de choisir une vitesse de pelage de 0.1 mm/s pour limiter les effets dissipatifs liés aux interactions polymère-silice. Dans cette seconde partie, nous verrons que les interactions silice-silice jouent également un rôle important dans l'adhésion. Les essais étudiés précédemment suggèrent qu'une partie importante de l'adhésion provient de la cohésion des particules de silice

III.1. Effet de deux multicouches de silice sur le collage

Pour vérifier l'importance des interactions silice-silice, nous proposons une expérience originale où nous avons déposé le même volume d'une solution de particules de silice sur les deux lanières d'hydrogels. Nous avons ensuite laissé les lanières dans une boîte de Pétri pendant 15 min avant de les mettre en contact comme représenté schématiquement sur la Figure VI. 11 (c). Le temps d'imprégnation de 15 min a été choisi pour être sûr que le gel a adsorbé toute l'eau et qu'il ne reste à la surface du gel que le dépôt de silice. Les essais de pelage ont été effectués après une mise en pression manuelle de 1 min et temps de contact de 5 min sans pression. Ce temps de contact est identique à celui des essais précédents. Deux

hydrogels présentant deux dépôts de silice à leur surface mis en contact ont été nommés comme étant le système gel/silice-silice/gel.

La Figure VI. 11 (a) et (b) représente les courbes de pelage pour deux systèmes gel/silice/gel et un système gel/silice-silice/gel. Deux concentrations pour le système gel/silice-silice/gel ont été étudiées : 0.05 wt% et 1 wt%. Ces deux concentrations se situent avant et après la concentration de saturation estimée autour de 0.5 wt%.

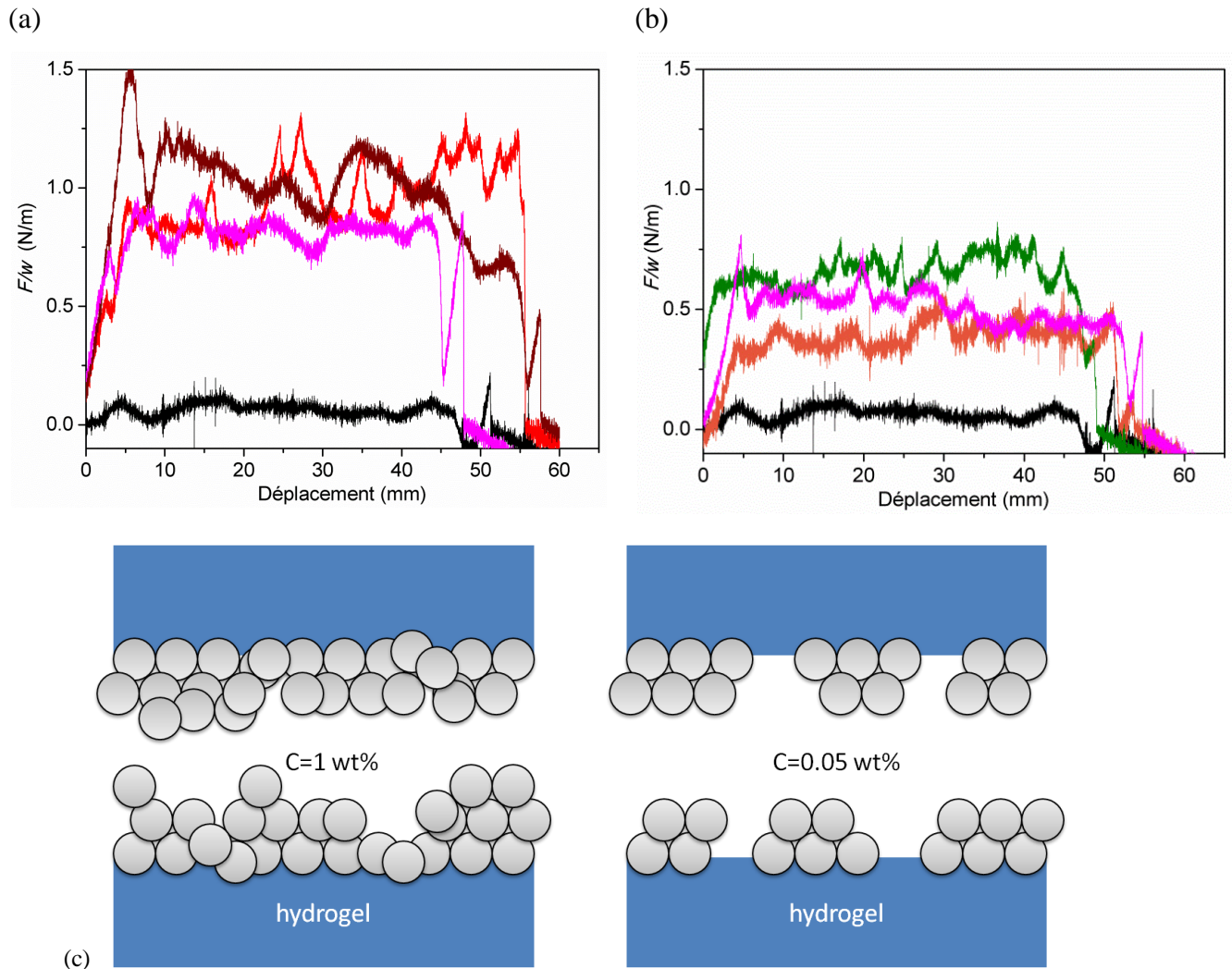


Figure VI. 11. (a) Courbes de pelage pour une concentration de 1 wt% (en rouge), de 2 wt% (en marron), de 1 wt% (en magenta) d'une solution de silice de 1 wt% déposée sur les deux lanières. Courbes de pelage pour une concentration de 0.05 wt% (en orange), de 0.1 wt% (en vert), 0.05 wt% (en magenta) solution de silice de 0.05 wt% déposée sur les deux lanières. La force divisée par la largeur de la lanière tirée est représentée comme une fonction du déplacement de la traverse. L'auto-adhésion de deux gels de PDMA R_0.2 est représentée en noir. (c) Représentation schématique de la mise en contact de deux multicouches dans le cas où $c=1 \text{ wt}\% > c_{\text{saturation}}$ et $c=0,05 \text{ wt}\% < c_{\text{saturation}}$

Dans le cas d'une concentration supérieure à la concentration de saturation, le système gel/silice-silice/gel à une concentration de 1 wt% présente une énergie d'adhésion similaire

aux deux systèmes gel/silice/gel présentant une concentration de 1 wt% et de 2 wt% comme le montre la Figure VI. 11 (a). En effet pour ces trois systèmes, l'énergie d'adhésion se situe dans la 'zone' où l'énergie d'adhésion est constante (Figure VI. 6 (b)).

Dans le cas d'une concentration inférieure à la concentration de saturation, l'énergie d'adhésion du système gel/silice-silice/gel présentant une concentration de 0.05 wt% se trouve entre les deux énergies d'adhésion du système gel/silice/gel à une concentration 0.05 wt% et 1 wt% comme le montre la Figure VI. 11 (b). Une des hypothèses avancée est que la silice est mieux répartie dans le cas d'un dépôt sur une seule lanière que dans le cas où le dépôt de particules de silice se fait sur les deux lanières.

Ces résultats ont montré que les systèmes PDMA/silice-silice/PDMA où la silice est déposée de part et d'autre de la jonction présentaient une adhésion similaire au système PDMA/silice/PDMA si la concentration de la solution de silice était supérieure à la concentration de saturation. Ce résultat montre ainsi que les interactions silice/silice jouent aussi un rôle dans l'adhésion car avec le système gel/silice-silice/gel, nous sondons l'énergie de cohésion des particules de silice. Or nous trouvons une adhésion similaire entre les deux systèmes ce qui nous laisse supposer que précédemment ce que l'on mesurait était la force de cohésion des particules de silice.

III.2. De la solution stable à la poudre

Les résultats précédents présentaient des essais de collage pour des suspensions colloïdales stables et dialysées. La Figure VI. 12 présente le collage de deux hydrogels de PDMA avec des poudres sèches de silice d_{40} , d_{100} et d_{300} . Le protocole expérimental de l'obtention de ces poudres est décrit dans le chapitre II. La poudre est déposée à la surface d'une lanière d'hydrogel à l'aide d'un pinceau permettant ainsi d'enlever le surplus de matière. La seconde lanière est ensuite placée sur la première lanière sans attendre. Après un temps de mise en contact de 5 min, les essais de pelage sont réalisés. L'énergie d'adhésion du système PDMA/silice/PDMA augmente avec la diminution de la taille des particules comme le montre la Figure VI. 12. Pour la poudre d_{40} , le collage des deux hydrogels est tellement fort que le gel s'étire puis casse en dehors de la jonction collée sans pelage. Pour les poudres d_{100} et d_{300} , les énergies d'adhésion sont estimées respectivement aux alentours de $3.3 \pm 0.3 \text{ J/m}^2$ et $2 \pm 0.2 \text{ J/m}^2$, soit 3 à 4 fois plus élevée que l'énergie d'adhésion maximale estimée pour les

suspensions colloïdales du même type de particules. On note que pour la poudre d_{100} , le collage est tellement fort que l'angle de pelage se situe autour de $75 \pm 5^\circ$.

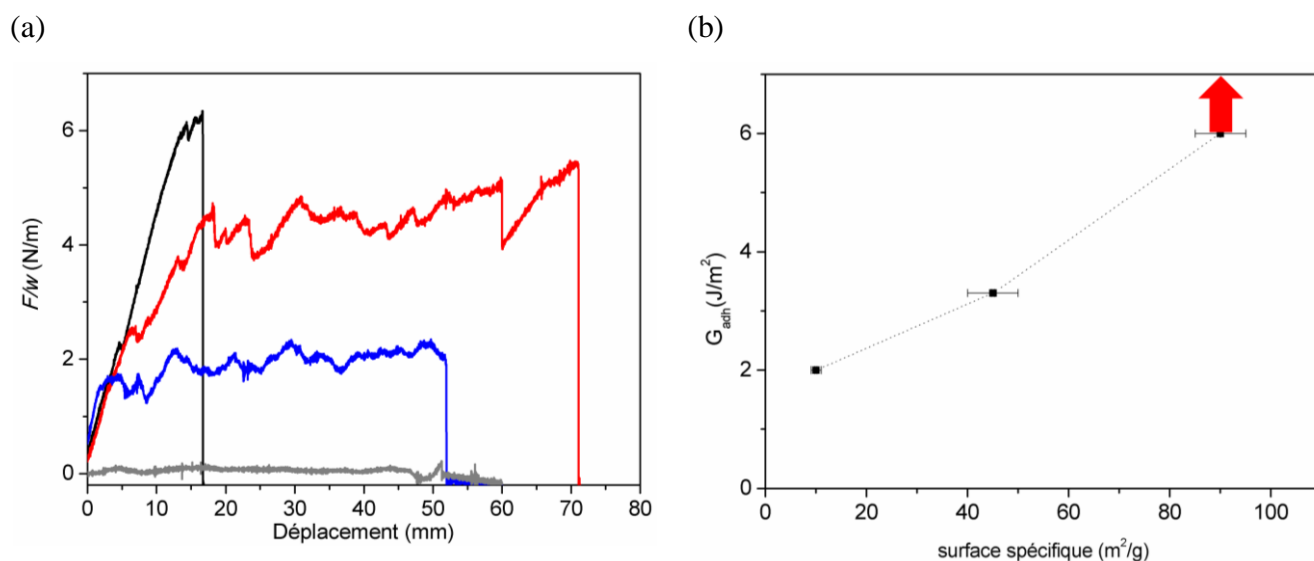


Figure VI. 12. (a) Courbe de pelage pour la référence (en gris), pour une poudre d_{40} (en noir), d_{100} (en rouge) et d_{300} (en bleu) pour une vitesse de traverse de 0.1 mm/s. (b) L'énergie d'adhésion des poudres en fonction de la surface spécifique des particules. Pour les particules d_{40} , la flèche rouge indique que G_{adh} est sûrement supérieure à 6 J/m^2 étant donné que l'hydrogel ne pèle pas mais casse en dehors de l'interface.

L'hypothèse avancée pour expliquer que les poudres présentent un collage plus fort que les solutions stables est que la cohésion entre particules à l'état solide est plus forte qu'entre les particules en solution. En effet, dans le chapitre II, nous avons vu qu'une fois les particules sont passées par un état sec, elles se trouvent dans état agrégé. En effet, pour passer d'une solution de particules de silice à de la poudre, les particules en solution sont laissées à l'étuve à une température de 100°C pendant 3h. L'augmentation de la température favorise la dissolution des particules de silice et la libération de silicate dans le milieu qui vont se condenser et former ainsi des agrégats irréversibles liés par liaisons covalentes.^{15,16,17} La cohésion de ces agrégats sera d'autant plus forte que les particules sont petites.^{12,11} De plus les agrégats formés par des petites particules présentent une surface spécifique plus élevée que des agrégats formés par des particules de silices plus gros. Ce résultat pourrait expliquer l'augmentation de l'adhésion d'un système PDMA/silice/PDMA avec la diminution de la taille des particules constituant la poudre.

Conclusion

Nous avons montré que l'adsorption des chaînes de polymères sur les particules de silice était une condition nécessaire pour obtenir une adhésion. De plus cette adsorption est tellement forte que ce sont les forces de cohésion des agrégats qui contrôlent l'adhésion. En effet, lorsqu'une solution de particules de silice est étalée à la surface d'un gel, le gel adsorbe l'eau et les particules sont forcées de se rapprocher et vont former un dépôt plus ou moins cohésif selon la taille des particules ou leur état de surface. Les expériences de spectroscopie ATR-IR montrent que l'on dépose à la surface des hydrogels non pas une monocouche de particules de silice mais une multicouche de particules. Ainsi, par les essais de pelage, nous mesurons la cohésion du dépôt de silice et non les interactions entre les chaînes de polymères et la surface des particules de silice. Un des moyens de mesurer ces interactions polymère/silice est de rendre le dépôt très cohésif. En effet, pour le système PDMA/silice/PDMA, une adhésion optimale a été obtenue pour une poudre de particules d_{40} . Malheureusement, nous avons observé qu'il est impossible de séparer ces deux gels ou plutôt les agrégats cohésifs se situant à l'interface sans casser le gel en dehors de l'interface. Les interactions polymères/silice semblent alors très élevées dans le cas du système PDMA/silice/PDMA. Pour parvenir à quantifier l'interaction polymère/silice, une idée serait de renforcer les hydrogels.

Dans la suite de ce travail, nous nous interrogerons sur les propriétés d'adhésion des hydrogels nanocomposites. Les particules de silice ne se trouveront non plus à l'interface mais dans le volume des hydrogels de PDMA.

Références

- (1) Rose, S.; Prevoteau, A.; Elzière, P.; Hourdet, D.; Marcellan, A.; Leibler, L. Nanoparticle Solutions as Adhesives for Gels and Biological Tissues. *Nature* **2013**, *505* (7483), 382–385.
- (2) Abe, H.; Hara, Y.; Maeda, S.; Hashimoto, S. Adhesion of Gels by Silica Particle. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (9), 2518–2522.
- (3) Rose, S. Interactions Polymère/silice: De La Structure Locale Au Renforcement Mécanique D'hydrogels Hybrides, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- (4) Griot, O.; Kitchener, J. A. Role of Surface Silanol Groups in the Flocculation of Silica Suspensions by Polyacrylamide. Part 2. Surface Changes of Silica Suspensions on Ageing. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 1032.
- (5) Zhang, P.; Ren, J. Study of Polydimethylacrylamide- and Polydiethylacrylamide-Adsorbed Coatings on Fused Silica Capillaries and Their Application in Genetic Analysis. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *507* (2), 179–184.
- (6) Hourdet, D.; Petit, L. Hybrid Hydrogels: Macromolecular Assemblies through Inorganic Cross-Linkers. *Macromol. Symp.* **2010**, *291–292* (1), 144–158.
- (7) Carlsson, L.; Rose, S.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Nano-Hybrid Self-Crosslinked PDMA/silica Hydrogels. *Soft Matter* **2010**, *6* (15), 3619.
- (8) Rose, S.; Dizeux, A.; Narita, T.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Time Dependence of Dissipative and Recovery Processes in Nanohybrid Hydrogels. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 4095–4104.
- (9) Smart, J. The Basics and Underlying Mechanisms of Mucoadhesion. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57* (11), 1556–1568.
- (10) Peppas, N. A.; Sahlin, J. J. Hydrogels as Mucoadhesive and Bioadhesive Materials: A Review. *Biomaterials* **1996**, *17*, 1553–1561.
- (11) Iler, R. K. Relation of Particle Size of Colloidal Silica to the Amount of a Cationic Polymer Required for Flocculation and Surface Coverage. *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, *37* (2), 364–373.
- (12) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerisation, and Surface Properties and Biochemistry*; Wiley: New York, 1979.
- (13) Boulogne, F. Atténuation Des Aspects Morphologiques Induite Par La Physico-Chimie de Fluides Complexes, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- (14) Boulogne, F.; Pauchard, L.; Giorgiutti-Dauphiné, F. Annular Cracks in Thin Films of Nanoparticle Suspensions Drying on a Fiber. *EPL Europhys. Lett.* **2013**, *102* (3), 39002.
- (15) Moro, S. Elaboration de Matériaux Poreux Par Agrégation et Consolidation de Suspensions de Silices Hydrophobées, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- (16) Babayan, D.; Chassenieux, C.; Lafuma, F.; Ventelon, L.; Hernandez, J. Formation of Rodlike Silica Aggregates Directed by Adsorbed Thermoresponsive Polymer Chains. *Langmuir* **2010**, *26* (4), 2279–2287.
- (17) Babayan, D. Elaboration D'agrégats Minéraux Nanométriques Linéaires À L'aide de Polymères Thermosensibles, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2006.

Chapter VII

Adhesion and self-adhesion of hydrogels filled by nanoparticles

Abstract.....	233
Introduction	235
I. Experimental Section	238
I.1. Materials	238
I.2. Gel preparation and composition	238
I.3. Swelling measurements	239
I.4. Tensile tests and stress relaxation	239
I.5. Adhesion Tests	240
I.6. Scanning Electron Microscope (SEM)	241
II. Results and Discussion	241
II.1. Bulk properties of nanocomposite gels	242
II.2. Self-adhesion properties of nanocomposite gels NCG.....	243
II.3. Adhesion properties induced by silica nanoparticles	248
II.4. Comparison with CG gels glued by silica nanoparticles.....	251
II.5. Effect of contact time	252
Conclusion.....	254
References	255
Supporting Information	257

Adhesion and self-adhesion of hydrogels filled by nanoparticles

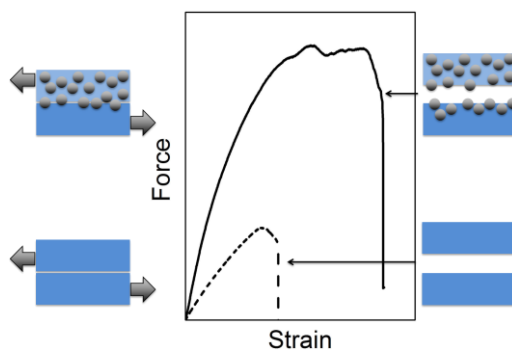
by Marie Gracia[†], Alba Marcellan^{†*} and Ludwik Leibler[†]

[†]*Matière Molle et Chimie, ESPCI Paris – CNRS, UMR-7167, PSL Research University, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*

^{*}*Present address : Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, ESPCI Paris – CNRS, UMR-7167 PSL Research University, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*

Abstract

Dispersing nanoparticles into hydrogel matrices is known to greatly enhance the stiffness and toughness of hydrogels. Here, we report that nanocomposite gels can exhibit self-adhesion and adhesion properties on other chemical gels for short contact time. Model nanocomposite hydrogels were prepared by dispersing silica nanoparticles into covalently cross-linked Poly(*N,N* dimethylacrylamide) (PDMA) hydrogel. Lap-shear experiments were used to quantify adhesion energy. Measurements at various speeds indicate that viscoelastic losses in bulk in nanocomposite gels contribute significantly to the adhesion energy. However, even at low speed when viscoelastic effects are almost negligible, we observe the increase of adhesion energy, which suggests that interfacial dissipation phenomena are important. This conclusion is reinforced by observation that silica nanoparticle solutions achieve a rapid and a robust adhesion of two PDMA gels. This adhesion energy is 6 times higher than for the self-adhesion of nanocomposite gels. Moreover, post-mortem observations of the peeled areas by scanning electron microscopy show that silica nanoparticles remained embedded into the unfilled gel. Adhesion seems to come from a progressive reorganization of particles at the interface and also from energy dissipation through dynamic adsorption/desorption processes of gel polymers on the particle surfaces.



Introduction

In principle, hydrogels are ideally suited for many applications such as actuation¹ or tissue engineering^{2,3}. Unfortunately, very often synthetic hydrogels exhibit undesirable softness and fragility. In 2002, Haraguchi *et al.* discovered that when clays nanoplatelets are introduced into a poly(*N*-isopropylamide) network, the gels become tough and can sustain a deformation up to 1000%.^{4,5} Remarkably these reinforced gels remain elastic up to large strains and they essentially recover their initial size and shape when stress is released.⁴ Subsequently reinforcement and toughening of other nanocomposite (NC) gels have been reported,⁶ e.g. poly(*N,N*-dimethylacrylamide) (PDMA) filled by silica nanoparticles,⁷ poly(ethylene glycol) (PEG) filled by silicate Laponite nanoparticles^{8,9} or silane-modified sodium montmorillonite (NaMMT),¹⁰ poly(acrylamide) (PAAm) with graphene oxide¹¹ or NaMMT.¹² Reinforcement stems from gel strands adsorption onto nanoparticle surfaces, which thus act as physical cross-links.^{13,14,15} Toughening results from the dissipation caused by adsorption/desorption processes occurring at the surface of particles when the system is under deformation.¹⁴ For anisotropic particles like clays, reorientation under stress was also shown to play a role.¹⁴ Here, we show that due to the presence of nanoparticles, self-adhesion of NC gels is greatly enhanced.

Dispersion of nanoparticles in gel matrix changes bulk properties and yield peculiar adhesive. For instance, Schmidt *et al.* observed that NC gels filled by Laponite are capable of adhering to moist surfaces as well as plastic gloves, glass, and skin.^{8,9,15,16} Adhesive strength depends significantly on content of nanoparticles and on density of dangling chains.^{9,17}

Remarkable self-healing properties have been found in NC gels.¹⁵ Self-healing is usually observed when cut NC gels recover fully or partially their bulk mechanical properties by simply pressing together the damaged surfaces. Aida *et al.* discovered that by dispersing clays in a solution of dendrimers with functional adsorbing groups, a self-healing of tough gel is obtained.^{18,19} Remarkably after damage, mechanical properties are recovered after few seconds. In chemically cross-linked NC gels self-healing could be observed as well, but recovering of initial properties required much longer time. Subsequently self-healing of damaged samples have been reported for other NC systems.^{20,21,22} All these studies focused on adhesion of damaged gels. However, the innovative question of whether NC by themselves are self-adhesive has not been addressed.

Recently, a detailed microscopic picture has been given explaining that the network strands of a NC gels rapidly switch between adsorbed and desorbed states at the surface of nanoparticles. This concept of dynamic exchanges has been applied to glue unfilled gel pieces with nanoparticle solutions.²³ In that case, nanoparticles are first spread onto the surface of a gel piece and gluing is obtained by pressing a second gel piece on this same surface. Adhesion is produced by nanoparticles acting as connectors between the two gel surfaces. In the present study, we argue that similar mechanisms might be responsible for the adhesive properties of NC gels. Even if the adsorption of multiple segments of a same network chain onto nanoparticles creates an irreversible anchorage, the succession of numerous and rapid adsorption/desorption events should allow local exchanges and rearrangements of particles within the gel matrix. Therefore, when the surface of a NC gel is pressed against the surface of another gel, nanoparticles act as connectors and link the two surfaces. This idea is illustrated in Figure VII. 1. when an unfilled gel is pressed onto a NC gel. In the initial state (i), nanoparticles are connected by the strands of the NC gels. Upon contact (ii), the repetition of numerous and rapid adsorption/desorption events induces local exchanges with strands of the unfilled gel, thus creating some adhesive forces. Moreover these exchanges might also allow a reorganization of the particles at the interface. The same type of mechanism should also apply to adhesion between two NC gels.

Here, we experimentally investigate the adhesive properties of NC gels using a model covalently cross-linked nanocomposite gels and a quantitative approach based on lap-shear experiments. Silica nanoparticles are incorporated into cross-linked poly(*N,N*-dimethylacrylamide) (PDMA) matrix and act as physical cross-links within the covalently cross-linked polymer network. The effect of the silica nanoparticles on the mechanical properties of these hydrogels has been extensively reported.^{13,24,7} In particular, strong bulk viscoelastic dissipation of NC have been shown to occur in bulk deformation. In the case of adhesion, this dissipation should contribute significantly to the adhesive energy, as explained by De Gennes.²⁵ We distinguish this bulk contribution from the interfacial adhesion by studying adhesion at different lap-shear displacement rates.

This paper is organized as follows. In a first part, bulk mechanical properties are reported, comparing the viscoelastic responses of unfilled and nanocomposite gels. In the second part adhesive properties of NC gels are studied using lap-shear experiments, exploring

a wide range of strain rates. In a third part, the adhesive process is explored using a mixed geometry between unfilled and NC gels.

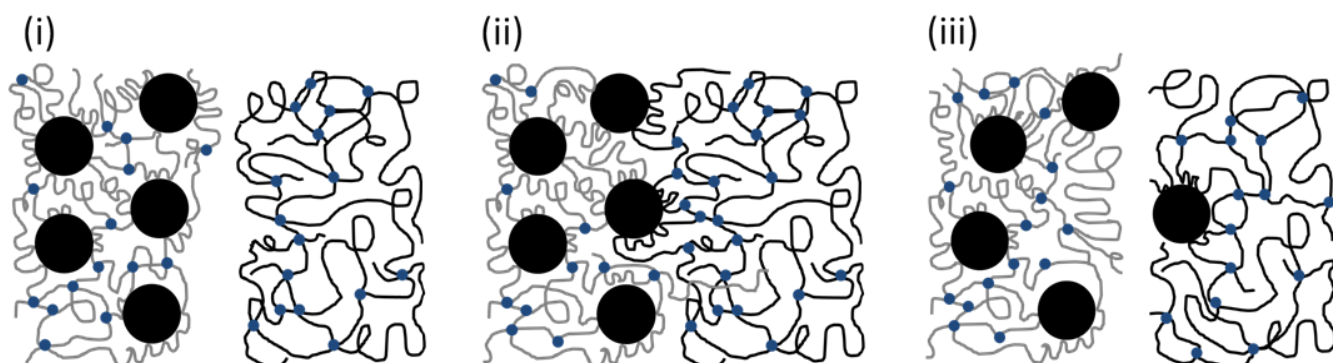


Figure VII. 1. Schematic illustration showing a possible scenario during the assembly of unfilled chemical gel CG and a nanocomposite gel NCG. Chains of unfilled gel CG (black) must be adsorbed onto nanoparticles of nanocomposite gel NCG (grey). Silica nanoparticles act as connectors between gel surfaces. After peeling of the assembly, some nanoparticles from NCG gels remained onto the peeled CG surface. The nanoparticle diameter is comparable with the mesh-size of the gel network.

I. Experimental Section

I.1. Materials

N,N'-dimethylacrylamide (DMA, 99%, Aldrich), potassium persulfate (KPS, Acros Organics), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED, 99.5 %, Sigma-Aldrich) and *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA, Fluka) were used as received. The silica nanoparticles (Ludox TM-50 from Grace Division) were purchased from Aldrich. The spherical shape of the nanoparticles as well their radii (diameter ~ 28 nm) were characterized elsewhere by scanning electron microscopy and small angle neutron scattering.²⁴ The nanoparticles suspension (52 wt.% and pH= 9) was used as received.

I.2. Gel preparation and composition

Hydrogels were prepared at 25 °C by free-radical polymerization (under nitrogen) of DMA in an aqueous suspension of silica nanoparticles using KPS and TEMED as redox initiators. Composition of hydrogels and their nomenclature are summarized in Table 1. Solid reagents were initially dissolved in water prior to synthesis: 4.5 wt.% for KPS and 1.2 wt% for MBA. The appropriate amounts of Ludox TM-50 nanoparticles water suspension and/or deionized water were prepared then the MBA solution and DMA were added. The homogeneous suspension was purged with nitrogen for 30 minutes under magnetic stirring at ice-water temperature to delay a fast gelation while adding the redox initiators. The aqueous solution of KPS was prepared and deoxygenated by nitrogen bubbling. KPS solution and TEMED were then added to the suspension whilst being stirred and the mixture was transferred into appropriate moulds. At the end of the reaction, the gels were cut with a die-cutter of the appropriate rectangular shape.

Table 1. Nomenclature and compositions of hydrogels

Sample	Preparation conditions					Swelling equilibrium
	Ludox TM50 (g)	DMA (g)	MBA (mg)	KPS (mg)	TEMED (μ L)	Q_e (v/v)
CG	0	1.485	2.3	41	22.5	45 \pm 3
NCG	14.3	1.485	2.3	41	22.5	23 \pm 3

Two gels were synthesized: a covalently cross-linked gel without nanoparticles (i.e. unfilled gels), referred to as CG and a nanocomposite gel containing 0.2 v/v of silica

nanoparticles denoted as NCG. In both cases, the polymer gel composition was maintained constant. The (DMA)/(KPS) and (DMA)/(TEMED) molar ratios were fixed at 100. The cross-linking density was held constant using a cross-linker/monomer molar ratio (MBA/DMA) of 0.1 mol %. In both case, the initial hydration of the gel matrix was kept at 88 wt. %. After the synthesis samples were kept 48 hours before use, to ensure the total completion of the polymerization reaction. The nomenclature of hydrogels is NCG pour nanocomposite gel and CG for chemical gel.

I.3. Swelling measurements

The samples, as prepared, were weighed and placed with a large excess of deionised water at room temperature. To obtain the swelling equilibrium Q_e , the deionised water was changed every day for 3 days. The swelling degree, Q was defined as the degree of swelling of the gel matrix and was calculated assuming negligible extractible contents and the addition of volumes:

$$Q = 1 + \frac{v_{spe}^w m_w}{v_{spe}^p m_p} = 1 + \frac{v_{spe}^w}{v_{spe}^p} \left(\frac{m_t}{m_p} - 1 \right)$$

where v_{spe}^p and v_{spe}^w are respectively the specific volume of the dry polymer network (for PDMA $v_{spe}^p = 0.95 \text{ ml g}^{-1}$) and water ($v_{spe}^w = 1 \text{ ml g}^{-1}$), m_p , m_w and m_t are the mass of the dry polymer network, the mass of absorbed water and the total mass of the gel respectively. In both cases, the swelling degree at preparation state Q_0 is 8.5 and the matrix hydration was fixed at 88 wt%.

I.4. Tensile tests and stress relaxation

Mechanical tests were performed on a tensile Instron machine (model 5565) equipped with a 10 N load cell and a video extensometer, which followed the local displacement of two spots. Two different mechanical tests were carried out: tensile tests and stress relaxation experiments in tensile mode. The geometry of the test was kept constant: ribbon length ($L_0 = 25 \text{ mm}$), width ($w = 5 \text{ mm}$), and thickness ($h = 2 \text{ mm}$). Strain was obtained from the optical extensometer. Nominal stress, defined as engineering stress, was calculated from the tensile force and the initial cross section area. The nominal strain rate of tensile tests was varied from $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ to 0.6 s^{-1} , corresponding to a displacement rates R comprised around 0.5 and $1000 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Slow mechanical tests required a specific cell that enables to immerse the sample in a bath of paraffin oil to avoid drying of gels

Stress relaxation tests consisted in maintaining a fixed strain level and recording the stress as a function of time. The desired strain level was attained after 2 seconds. To avoid drying of gels, the sample was immersed in a bath of paraffin oil.

I.5. Adhesion Tests

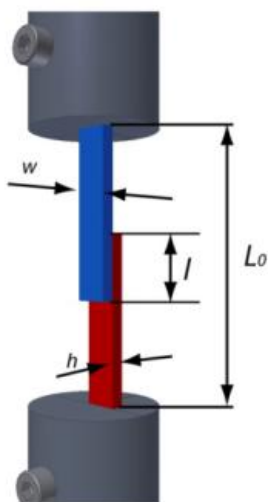


Figure VII. 2. Geometry of the lap shear experiments

Adhesion tests were performed on the same testing machine, as described in section 2.4. The lap-shear geometry was used as shown in Figure VII. 2. L_0 , w , h denote respectively the ribbons length, width and thickness whereas l denotes the overlap length. Experiments were carried out over a wide range of displacement rates: $R=0.5$ mm/min – 1000 mm/min. For lowest strain rates ($R=0.5$ and 2 mm/min) experiments lasted 1 h or 30 min and drying becomes an issue. For such displacement rates, drift in gel composition were avoided by immersing lap-joint in paraffin oil during the test.²⁶

Lap-shear junctions were named CG/NCG, when CG samples were glued to the NCG nanocomposite gel, and NCG/NCG or CG/CG for an assembly of two pieces of NCG or CG gel respectively. For NCG/NCG, contact was made under a mean pressure of 20 kPa for 60 seconds. No influence of pressure was observed for NCG/CG and CG/NCG.

The strain energy release rate, G (J/m^2) for lap-joints was calculated by the following expressions:²⁷

$$\text{For long lap-joint, } l/w \geq 2 \quad G = \frac{(F/w)^2}{4hE} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$G = \frac{(F/w)^2}{2hE} \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_1 + E_2} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{For short lap-joint, } l/w \leq 2 \quad G = \frac{3(F/w)^2}{2hE} \quad (\text{Eq. 3})$$

with w and h being the ribbon width and thickness, respectively and E the tensile modulus. (Eq. 1) is written for symmetric bonds and (Eq. 2) refers to bonds constituted by two adhering layers with a modulus mismatch, respectively referred as E_1 and E_2 . These formulas are valid for long lap-joints, which have the ratio between the overlap length, l and ribbon thickness, h large. In our experiments, for the lap-joint CG/CG, CG/NCG and NCG/NCG, $l/w \geq 5$. The above expressions assume an elastic deformation. The equation 3 is written for the short lap-joints and was used in the case where our chemical gels were glued by a solution of silica nanoparticles.²⁸ For joints made of viscoelastic solids, the failure force depends on deformation rate. Viscoelastic dissipation in bulk contribute to adhesion strength G .^{27,25}

I.6. Scanning Electron Microscope (SEM)

The hydrogel surfaces were observed using a SEM equipped with a Field Emission Gun (Hitachi SU-70) and using an acceleration voltage of 7 kV. Samples were dried, previous to observation, for five days at room temperature conditions then at 60°C overnight. Samples were coated with a 10 nm layer of gold by sputtering.

II. Results and Discussion

For all studies, the gels were maintained at polymer concentration corresponding to the preparation state, *ie* the matrix hydration was fixed at 88 wt%. The equilibrium swelling was measured by immersion 3 days in deionised water at room temperature. It is 45 ± 3 for unfilled gels and 23 ± 3 for nanocomposite gels to be compared with 8.5 at the preparation state.

II.1. Bulk properties of nanocomposite gels

The tensile and shear mechanical response of PDMA gels filled by silica nanoparticles have been extensively studied.^{13,24,29} The main conclusion is that for typical deformation rates, nanocomposite gels are much tougher than unfilled gels. Our samples exhibit the same effect as shown by stress-strain curves in Figure VII. 3.

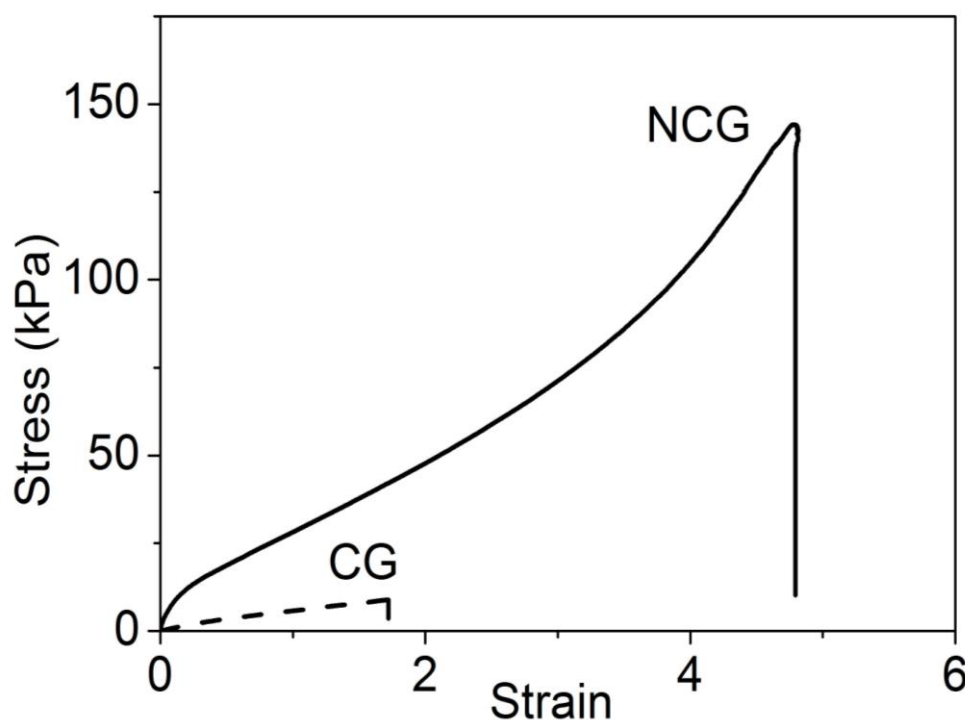


Figure VII. 3. Tensile behaviour of the nanocomposite gel NCG (solid line), containing a silica volume fraction of 0.2, compared to the analogous unfilled gel, CG (dashed line). Chemical cross-linking density was kept at 0.1 % mol. Experiments were conducted at a strain rate of 0.06 s^{-1} and in the preparation conditions of the gels ($Q_0=8.5$).

For NCG, stress at break about $150 \pm 10 \text{ kPa}$ is much larger than that of unfilled gels, which is about $8 \pm 1 \text{ kPa}$. In terms of stiffness, the incorporation of silica nanoparticles enhances the initial modulus by a factor 10 at a strain rate of 0.06 s^{-1} .

The viscoelastic character of both CG and NCG can be characterized by a simple stress relaxation test. The experiment consists in applying a constant strain of 100% and recording the stress as a function of time as shown in Figure VII. 4 for CG and NCG. For the unfilled gels, no significant stress relaxation (dashed line) is observed. This is consistent with the fact that network topology is fixed by permanent covalent cross-links. In contrast for NCG, the stress rapidly decreases by a factor 2 within the first 50 seconds of the experiment. At long-time scales, the relaxation is slower and a plateau is reached in about 10-20 min.

Stress relaxation can be attributed to a rearrangement of the adsorbed network at the particle surface.^{23,25,30} The value of the relaxation of modulus is of the order of 9 ± 1 kPa which is closed to the measured Young's modulus of CG around 8 ± 1 kPa. This is consistent with the idea that at large time scales, the physical network of nanocomposite gel is fully relaxed and only the chemical network holds the stress.

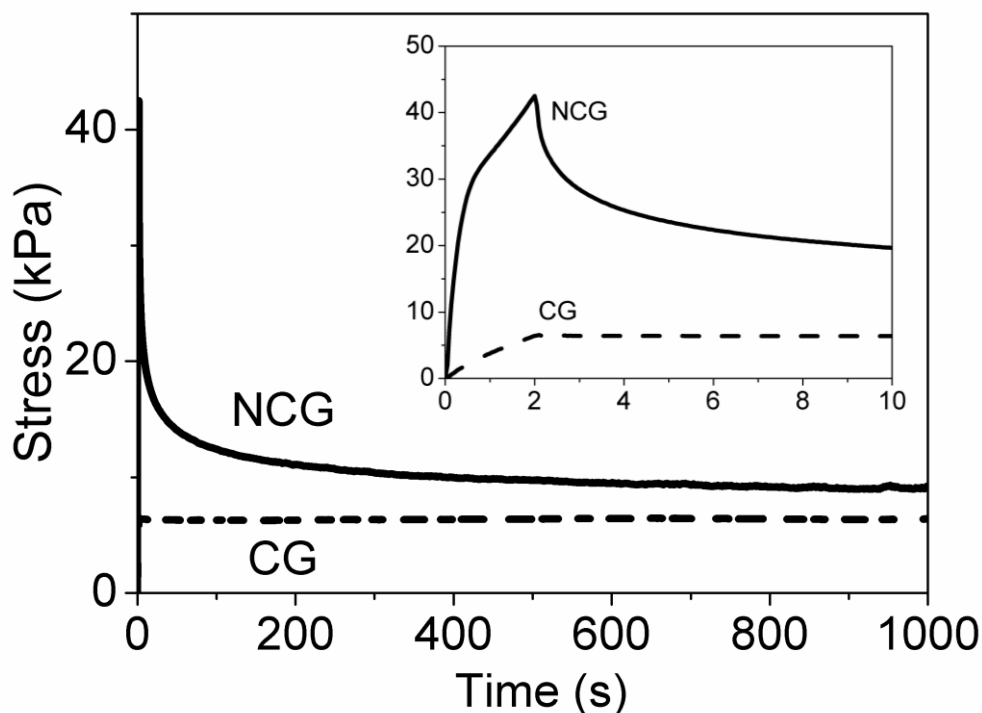


Figure VII. 4. Stress relaxation behaviour for CG (dashed line) and NCG (solid line) at an applied strain of $\varepsilon_0=100\%$.

II.2. Self-adhesion properties of nanocomposite gels NCG

The self-adhesion properties of lap-joint were measured by lap-shear tests. We used relatively long lap-joint, and kept the ratio between the overlap length l and ribbon thickness, h larger than 5. To achieve a good contact, a pressure of 20 kPa was applied on lap-joint during 60 seconds. Figure VII. 5 (a) shows a typical lap-shear test result for the self-adhesion of unfilled chemical gels (CG/CG) and nanocomposite gels (NCG/NCG). The lap-joint was deformed at a constant displacement rate of 20 mm/min. It is important to notice that for the unfilled gels, adhesion is so weak that samples had to be handled with much precaution in order to be set for measurements in tensile machine. Results are presented by plotting the force normalized by the sample width as a function of displacement. We notice that self-adhesion for NCG/NCG is much stronger than for CG/CG and sustain high loads and strain levels compared to CG/CG self-adhesion. In particular, the nanocomposite gels (solid lines)

sustain high loads up to 20 N/m while the unfilled gels (dashed line) separate for a value of 3 N/m.

Figure VII. 5 (b) and (c) illustrate various stages of crack propagation for NCG/NCG lap-joint. Cracks were observed to start either at one (black solid line) or at both ends (blue solid line) of the lap. This location of crack initiation depends on where stress concentration is a maximum.^{31,32} After initiation, cracks progressed inwards until complete separation of the material was achieved. For sufficiently long lap-joint, the crack speed along the lap during separation was measured by image analysis as shown in Figure VII. 5 (d). Except for the early stage corresponding to crack initiation and for the final stage close to complete rupture of the joint, the crack speed remained essentially constant during propagation over the lap-joint. In some cases, stick-slip instabilities occurred during crack propagation. When the crack type is at the distance between 10 and 30 mm of the lap-ends, crack velocity of lap-joint was around 60 mm/min for NCG/NCG (solid line), which is 10 times lower than CG/CG (dashed line). In the case where cracks start at both ends of the lap (blue solid line), crack velocity is calculated by summing the velocity of the two cracks. At one end of the lap, the crack travelled along the lap-joint over approximately 10 mm with $v=12$ mm/min then stopped as showed in Figure VII. 5 (c). At other end of the lap, the crack propagated over a longer distance of 40 mm until separation.

The dependence of lap-joint geometry on peeling force F was investigated by varying overlap dimension. Two overlap lengths ($l=10$ and 50 mm) and three widths ($w=5, 10$ and 15 mm) were studied as shown in Figure VII. 6. A critical force, F_c is defined as the force at the onset of interfacial debonding *i.e* the situation ① of Figure VII. 5 (a). For an applied displacement rate, the normalized force, F_c/w plotted in Figure VII. 6 appears to be essentially independent of overlap dimension. Therefore, it appears that edge effects are negligible and a relevant load parameter for lap-shear adhesion strength is failure force per unit width, F_c/w . Normalized force F/w will be used in most of following figures.

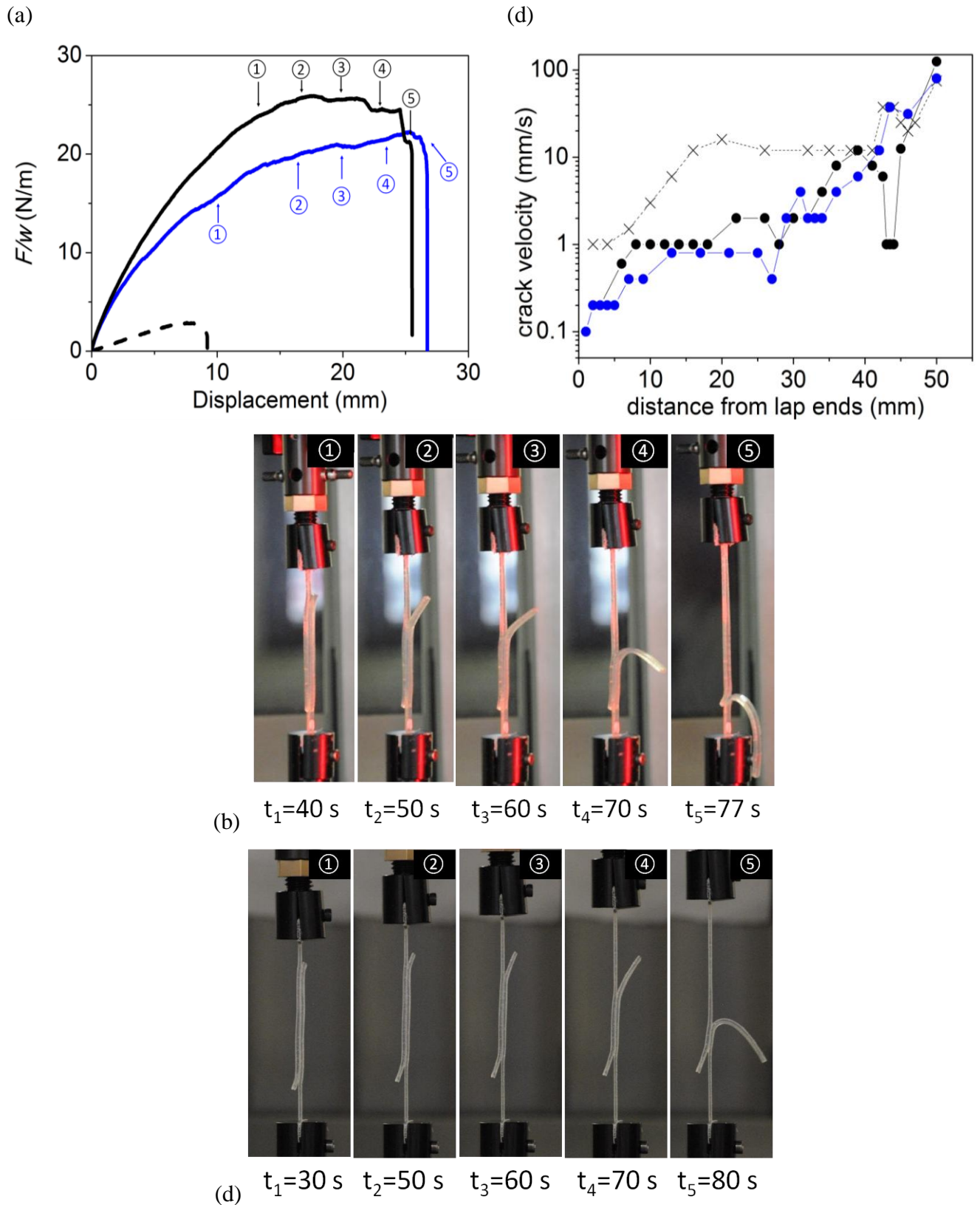


Figure VII. 5. (a) Lap-shear curves for NCG/NCG (solid line) and CG/CG (dashed line) lap bonds (testing conditions: overlap $l=50$ mm and displacement rate of 20 mm/min). Cracks were observed to start either at one (black solid line) or at both of ends of the lap (blue solid line). (b), (c) Corresponding pictures at various stages of crack propagation for the (b) black solid line or (c) blue solid line. (d) Estimate of the debonding velocity along the lap ($l=50$ mm) for CG/CG (dashed line with \times) and for NCG/NCG (solid line with \bullet) lap-joint showed in (a).

Our experiments suggest that adhesive failure takes place predominantly by crack propagation instead of slippage as demonstrated in the case of adherence of elastic solids on lap-joints.^{27,28} These results are in agreement with the typical lap-shear separation of soft elastic solids as explained by Kendall.²⁷ The fact that F_c/w does not depend on the overlap length, suggests that adhesive failure is not governed by shear of the interface but by the initiation and propagation of a crack at the lap ends as reported for rubber lap-shear²⁷

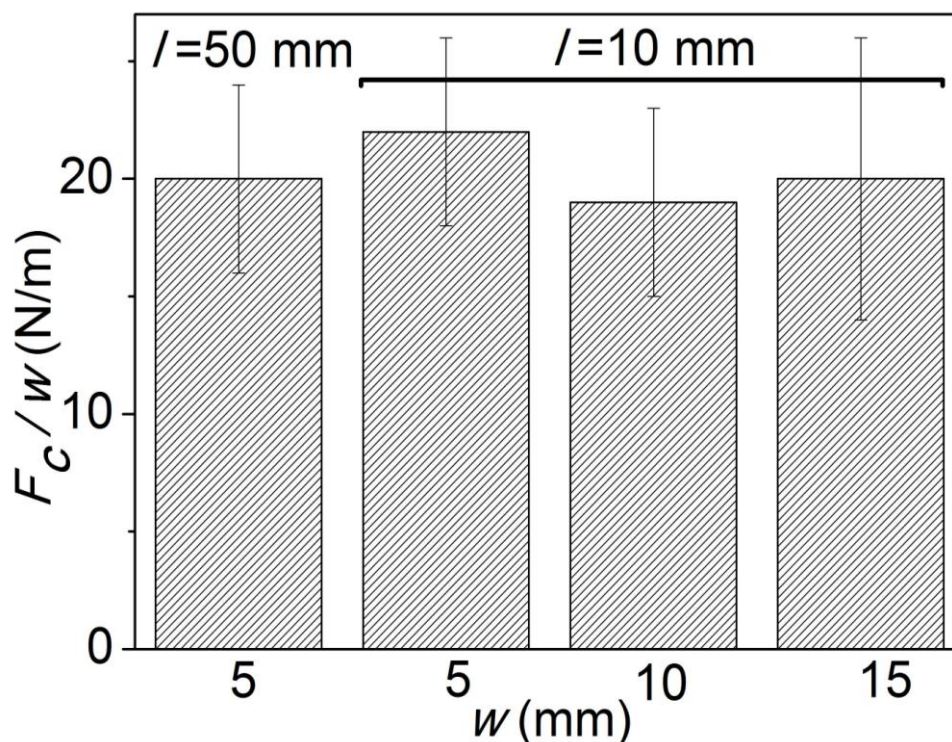


Figure VII. 6. Effect of lap-joint geometry on failure force normalized by ribbon width F_c/w for NCG/NCG lap bonds: overlap length, l and lap width w were varied (displacement rate 20 mm/min).

The contribution of viscoelastic effects to adhesion was studied by varying the displacement rate R . As shown in Figure VII. 7 (a), F_c/w was plotted as a function of displacement rate. A wide range of displacement rates has been explored from $R=0.5$ mm/min to 1100 mm/min. For CG/CG lap-joint, no effect of displacement rate is observed (dashed line) and F_c/w is constant. On the contrary, for NCG/NCG lap-joint, F_c/w depends on displacement rate (solid line with full symbol●). At the lowest strain rate, F_c/w is reduced by a factor 3 compared to the highest strain rate. Figure VII. 7 (b) shows that crack propagation for all lap-joint follow the applied displacement rate. Nevertheless for self-adhesion of CG/CG, in all applied displacement rate, crack propagation proceeds more rapidly, typically with one order of magnitude higher than adhesion involving nanocomposite gels.

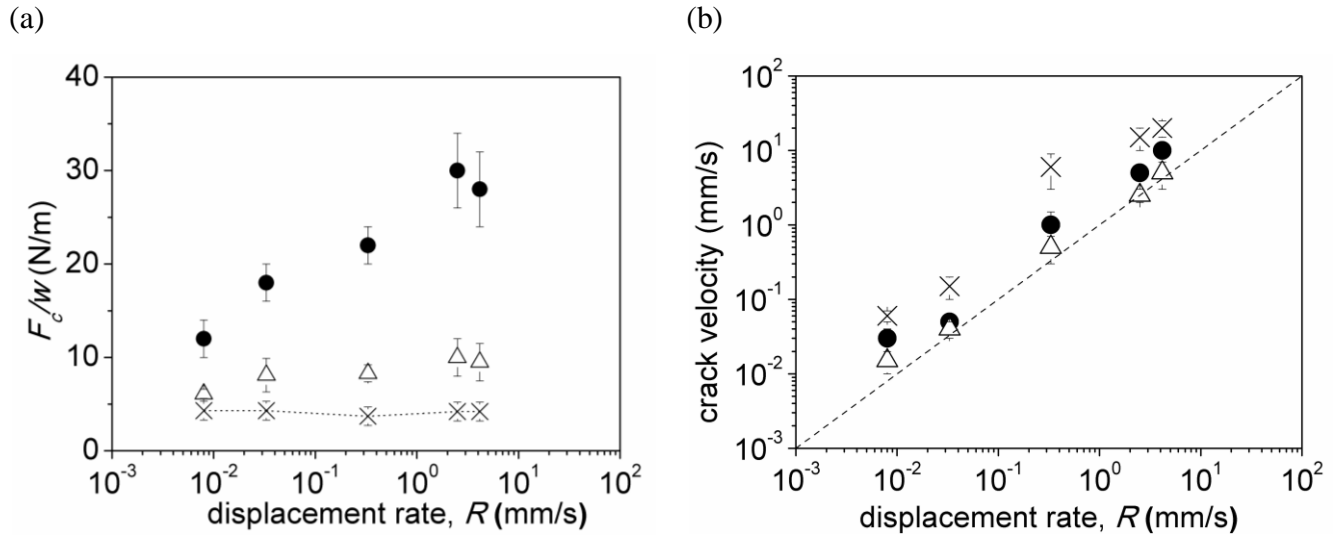


Figure VII. 7. (a) Effect of displacement rate R (mm/s) on failure force F_c/w for CG/CG (dashed line with \times), NCG/NCG (\bullet) and CG/NCG (Δ). For low displacement rates of cross-head ($R=0.5$ mm/min and 2 mm/min), lap-joint specimen were immersed in paraffin oil during the test (b) Crack propagation velocity versus the applied displacement rate, R .

The interpretation of the adhesion energy G_{adh} for such viscoelastic adherents is complex.³³ G_{adh} can be decomposed into the product of two factors: $G_{adh}=G_0f(v)$ with G_0 being a threshold value corresponding to the fully relaxed conditions and $f(v)$ a function of strain rate. G_0 is mostly determined by the surface chemistry while $f(v)$ reflects the contribution of irreversible processes, such as viscous losses. The term $f(v)$ greatly enhances G_{adh} values.²⁵ Stress relaxation experiments in Figure VII. 4 indicate that for a 100 % deformation, most of the dissipative process is relaxed in 1 min. Characteristic dimension of our sample is of the order of 1 mm. Thus, for displacement rates lower than 1 mm/min, it is reasonable to consider that the behaviour is mostly elastic. Therefore, we approximate threshold adhesion energy G_0 taking the value at the lowest speed $R=0.5$ mm/min. G_0 was calculated from simple expression of strain energy release rate proposed by Kendall²⁷ (Eq. 1). G_0 gives: 0.75 ± 0.1 J.m⁻² for NCG/NCG and 0.28 ± 0.1 J.m⁻² for CG/CG self-adhesion.

Concerning the CG/CG lap-joint, we find a weak adhesion of the order of 0.28 ± 0.1 J.m⁻². In the literature, this weak adhesion might be attributed to the presence of network defects such as dangling chains close to the gel surfaces or capillary forces.^{34,35,36,37,38}

For NCG/NCG lap-joint, the value of G_0 is 2 times higher than for CG/CG lap-joint for the lower displacement rate and 5 times for the higher as shown in Figure VII. 8. For the lowest displacement rate, the nanocomposite gel is fully relaxed and the bulk contribution is weak. Thus, the threshold energy reflects the local processes involved at the interface and

should converge to the thermodynamic work of adhesion. For higher applied displacement rate, for NCG/NCG lap-joint, a significant part of adhesion energy G_{adh} arises from the viscoelastic dissipation. For other applied displacement rate superior to 0.5 mm/min, G_{adh} remains constant and is around 1.5 ± 0.5 J/m², being 2 times higher than G_0 estimation at 0.5 mm/min. This result is explained by the increase of F_0/w and the tensile modulus E with increasing displacement rate R (Eq.1). Conversely, for self-adhesion of unfilled PDMA (CG/CG), G_{adh} remains constant whatever applied displacement rate as shown in Figure VII. 8 (dashed line).

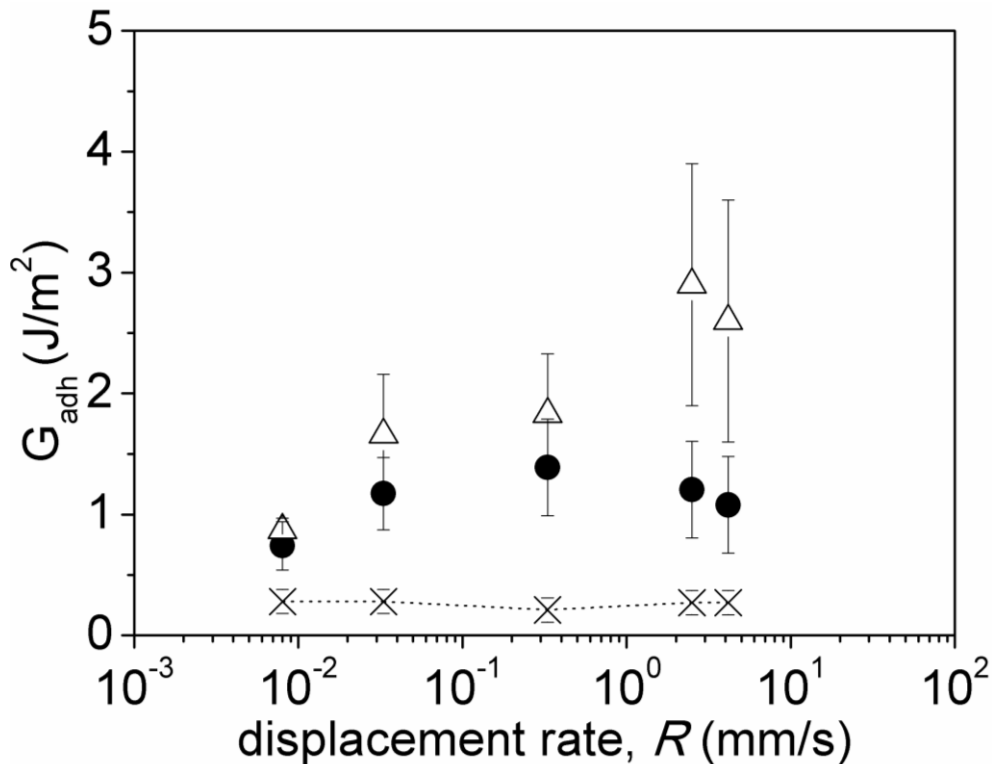


Figure VII. 8. Effect of displacement rate R (mm/s) on adhesion energy for CG/CG (dashed line with \times), NCG/NCG (\bullet) and CG/NCG (Δ). For low displacement rates of cross-head ($R=0.5$ mm/min and 2 mm/min), lap-joint specimen were immersed in paraffin oil during the test.

II.3. Adhesion properties induced by silica nanoparticles

To focus on the mechanisms of bridging and exchange of silica nanoparticles, a heterojunction was used where an unfilled gel ribbon (CG) is pressed against a nanocomposite gel (NCG). Figure VII. 9 (a) shows the results of CG/NCG adhesion experiments (solid line) in comparison with reference CG/CG (dashed line) for a constant displacement rate of 20 mm/min. Before crack propagation, the CG ribbon, which is much softer, deforms much more than the NCG one as illustrated in Figure VII. 9 (b) (Picture ① and ②). Then the crack always initiates on the side of the stretched CG ribbon as shown in Figure VII. 9 (b). This is

consistent with the prediction of Kendall equation, showing that crack initiation is energetically more favourable on the side of the softer ribbon.²⁷ After initiation, the crack propagates along the lap joint until final rupture, exhibiting several stick-slip instabilities as illustrated in Figure VII. 9 (c). The average of crack velocity is around 30 mm/min and close to the displacement rate of cross-head 20 mm/min. For the unfilled CG/CG lap-joint, the crack propagates rapidly with a velocity of 700 mm/min, being 20 times higher than for CG/NCG.

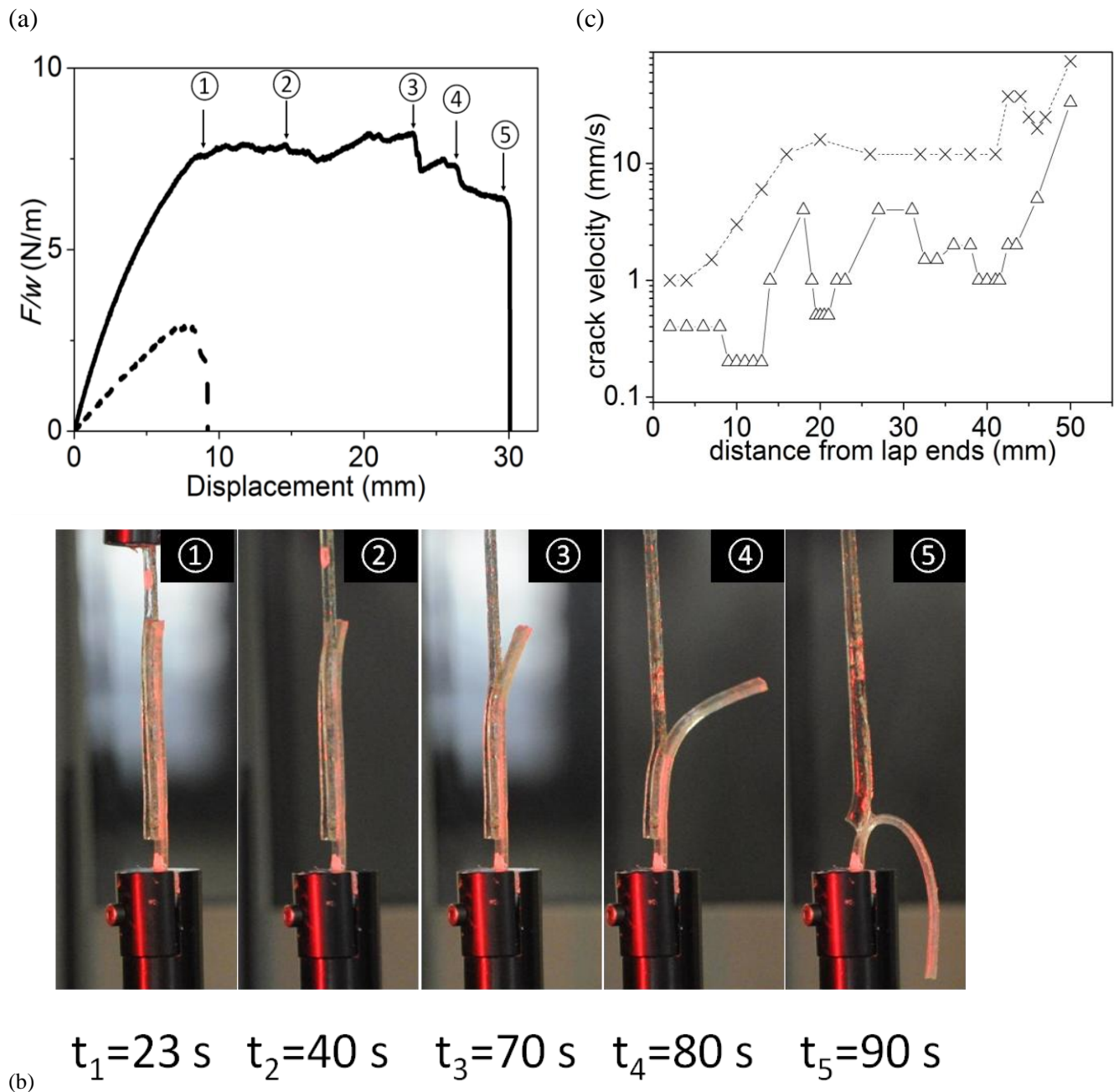


Figure VII. 9. (a) Lap-shear curves with testing conditions: overlap $l=50$ mm and displacement rate of 20 mm/min for CG/CG (dashed line) and CG/NCG (solid line) lap bonds (b) Pictures at various stages of crack propagation for CG/NCG (c) Estimate of the debonding velocity for CG/CG (dashed line with \times) and for CG/NCG (solid line with Δ).

We explore the same range in displacement rates as for the homojunctions. Figure VII. 7 shows that for CG/NCG, F_c/w increases by increasing the displacement rate (solid line with Δ). Nevertheless this sensitivity of displacement rate is lower than for NCG/NCG. For instance, F_c/w is increased only by a factor 2 between the lowest and highest studied strain rate. We explain this effect by the fact that in the heterojunction, most of the deformation occurs in the unfilled gel ribbon. Therefore viscoelastic losses are significantly lower. The adhesion energy G_0 for the lowest displacement rate was estimated to $0.87 \pm 0.1 \text{ J/m}^2$ (Eq. 2) close to G_0 of NCG/NCG lap joint.

The surfaces of the gels are observed by scanning electron microscopy for dried samples. Figure VII. 10 (a) and (b) show the surfaces of unfilled (CG) and nanocomposite (NCG) gels, respectively. Figure VII. 10 (c) and (d) show the peeled surfaces after a lap-shear test for the unfilled and nanocomposite ribbons, respectively. On the peeled CG surface, silica particles are clearly observed that were detached from the NCG ribbon. Similarly, on the NCG surfaces, parts of unfilled gels remain attached. These microscopic observations as well as the measured adhesion energies reveal the capability of the silica nanoparticles to form bridges between the two gels.

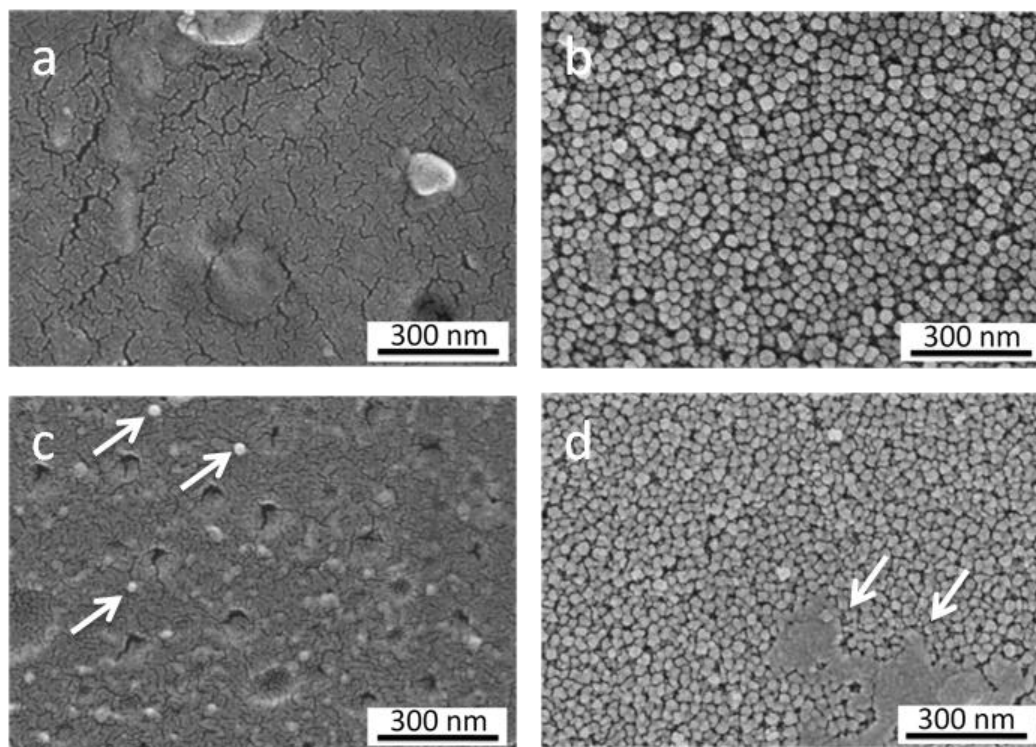


Figure VII. 10. SEM observations of the gel surface after debonding (displacement rate of 20 mm/min) focus on a region out of the bonded area (a) CG, (b) NCG and specific view of the peeled surface for a contact time of 5 min (c) Silica nanoparticles remain onto the peeled CG surface as shown by white arrows. (d) Parts of CG gel seem to remain onto the peeled NCG surface as shown by white arrows.

II.4. Comparison with CG gels glued by silica nanoparticles

For a short contact time of 5 min, adhesion energy of lap-joint including a nanocomposite gel is weak compared to the CG/CG lap junction glued by silica nanoparticles solutions. Actually lap-joints made of two hydrogels glued by a commercial solution of silica particles with a concentration around of 50 wt% (Ludox TM-50) were stronger than the gel itself and failure occurred outside the bonding junction. In order to obtain an interfacial failure by peeling, the overlap length was made comparable to the ribbon thickness.²³ Adhesion energy was estimated by Kendall formula (Equation 3) for short lap-joint²⁸ and was 5 times higher than NCG/NCG and CG/NCG lap-joint as shown in Figure VII. 11. Then the commercial solution of silica particles was diluted 1000 times to obtain a concentration of 0.05wt%. The adhesion energy of two CG glued by this dilute solution was similar to adhesion energy of the lap-joint NCG/NCG.

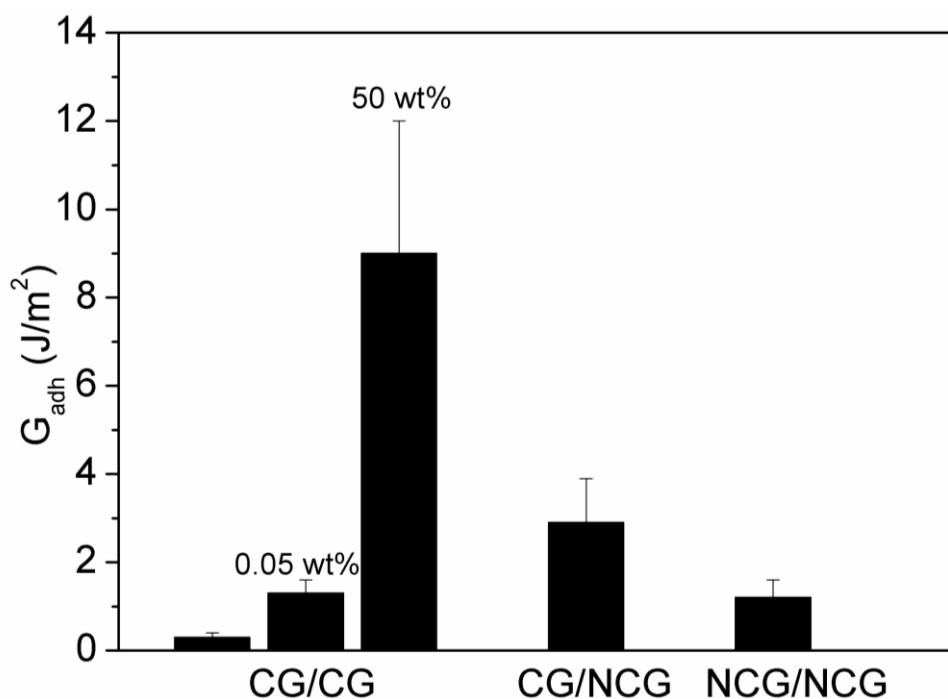


Figure VII. 11. Comparison of adhesion energy of CG/NCG and NCG/NCG lap-joint with adhesion energy of CG/CG lap-joint glued by a solution of silica nanoparticles with a concentration of 0.05% and 50%. Adhesion energies in this figure were estimated for a displacement rate of 150 mm/min.

Gluing with silica particles is very efficient and a strong adhesion was obtained even for a short contact time of 5 min. To optimize self-adhesion of NCG and adhesion of NCG with CG and to obtain adhesion energy similar to the gluing of silica nanoparticles, the effect contact time was investigated. This effect was extensively studied in the literature in order to increase the self-healing.^{20,21}

II.5. Effect of contact time

The effect of contact time was explored between 5 and 180 minutes. The lap-joint assembly was kept in paraffin oil to inhibit drying during the contact period. Lap shear experiments have been carried out at low speed of 0.5 mm/min to limit bulk viscoelastic contribution. Figure VII. 12 (a) and (b) show F/w as a function of strain for different contact times. Failure force F_c/w increases strongly with increasing contact time as reported in Figure VII. 12 for all the tested samples including a nanocomposite gel. Data for unfilled gels are given for comparison. No effect of contact time is observed for CG/CG. On the contrary for CG/NCG and NCG/NCG, F_c/w increases rather linearly with contact time in tested range of contact times. For a contact time longer than 120 min F_c/w for NCG/CG seems to saturate and failure occurred mostly outside the bonding junction in the unfilled gel CG. As regard SEM observations of CG/NCG lap-joint, Figure VII. 13 shows that a larger quantity of silica nanoparticles are anchored onto the CG peeled surface for $t=60$ min as compared to $t=5$ min

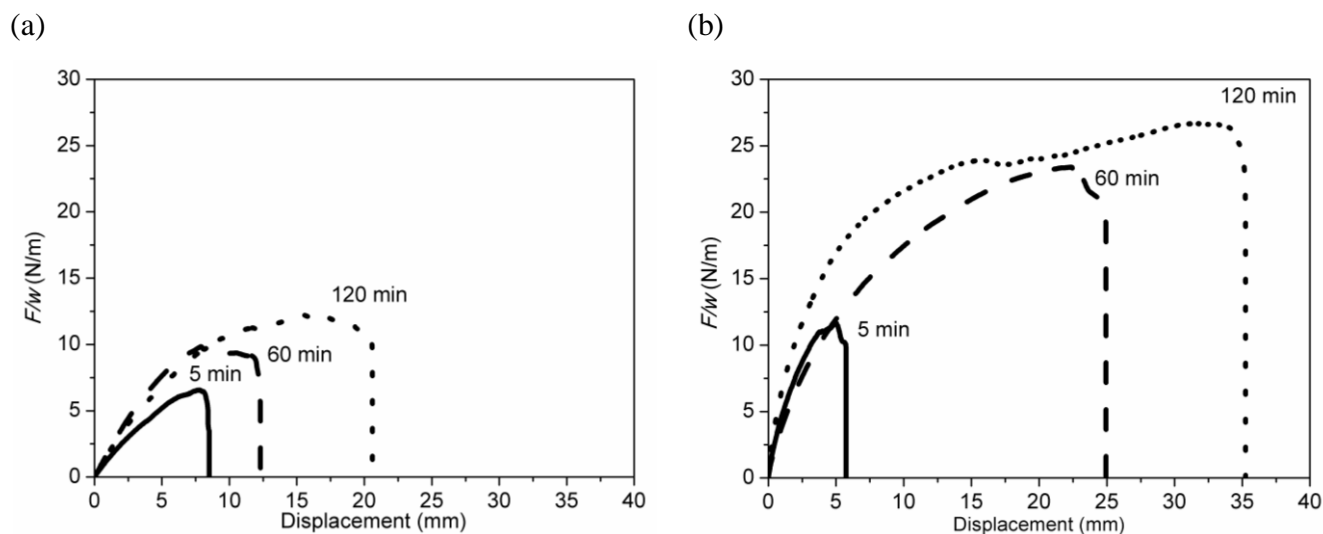


Figure VII. 12. Lap-shear curves with testing conditions: overlap $l=20$ mm and displacement rate 0.5 mm/min for (a) CG/NCG and (b) NCG/NCG at different contact time $t=5, 60$ and 120 min

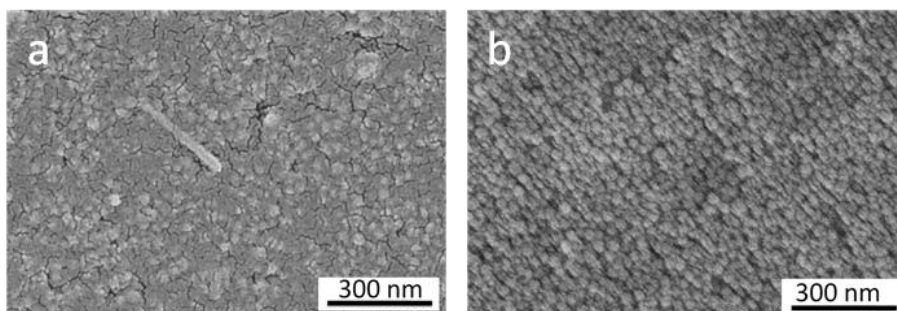


Figure VII. 13. SEM observations of the gel surface after debonding (displacement rate of 20 mm/min) focus on a region out of the bonded area. SEM observations focus on the peeled surface after a contact time of 60 min for CG (a) and NCG (b)

For the lowest contact time $t=5$ min, the threshold adhesion energy G_0 of self-adhesion NCG/NCG ($G_0=0.75\pm 0.1$ J/m²) and of the heterojunction CG/NCG ($G_0=0.87\pm 0.1$ J/m²) is comparable to the G_0 of CG/CG ($G_0=0.28\pm 0.1$ J/m²). However this energy G_0 increases strongly with contact time, for the longest contact time up to 4 ± 0.5 J/m². Such a large value of G_0 is of the same order of magnitude than those measured for CG gels glued with silica nanoparticles solutions ($G\sim 6$ J/m²).²³ By contrast, adhesion energy G_0 of CG/CG remained very low even for long contact times ($G_0=0.2-0.4$ J/m²) (dashed line in Figure VII. 14). These results reveal that the increase in G_0 is not due to the interpenetration of polymer chains across the interface, but mostly to the interaction between network strands and silica nanoparticles. We can explain the dependence of contact time by considering several mechanisms. With increasing contact time, more and more chains adsorb onto the nanoparticle close to the interface. But also polymer chains of unfilled gel CG interdiffuse deeper across the interface^{20,21} and adsorb onto larger quantity silica nanoparticles from NCG at surface gel, leading to the enhancement of bonding between the two gels.

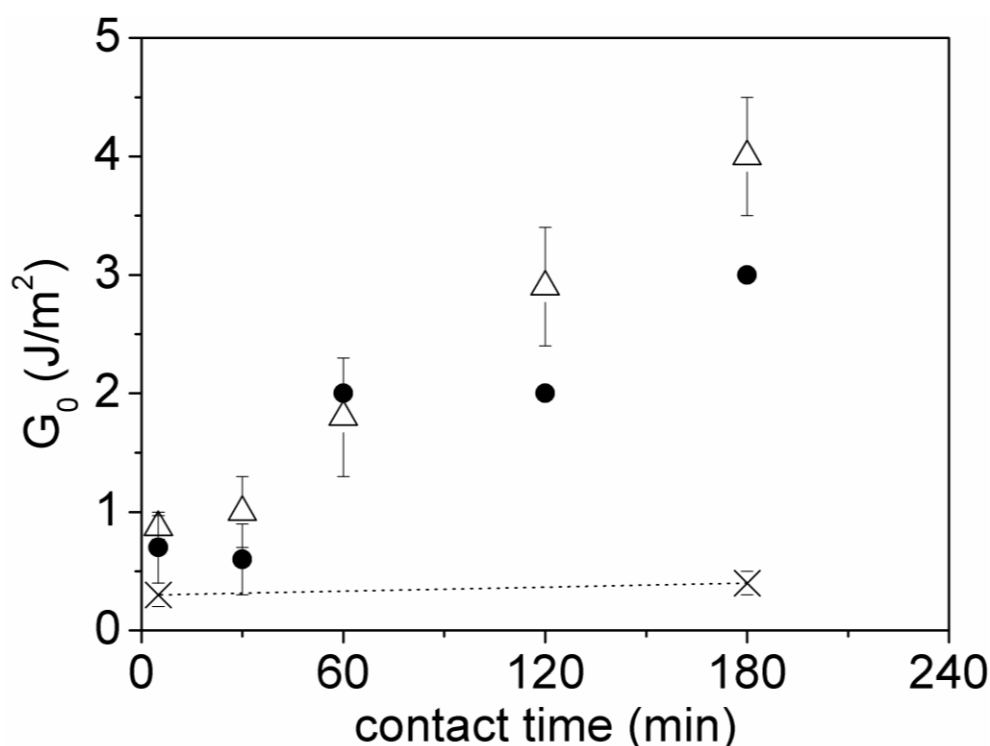


Figure VII. 14. Effect of contact time on adhesion energy (J/m²) for NCG/NCG (●) and CG/NCG lap bonds (Δ peeling) compared to the self-adhesion CG/CG (dashed line with \times).

Conclusion

Self-adhesive capabilities of chemically cross-linked nanocomposite gels (NCG) have been observed by investigating the peeling behaviour within a wide range of separation rates. Results have demonstrated the central role of nanoparticles in the adhesion mechanism and also underline the crucial role of bulk dissipative properties to design a robust bonding. More generally, here peeling force was found to be notably increased by the presence of nanoparticles. The ability of embedded nanoparticles in NCG gels to connect another gel has highlighted the subtle role of nanoparticles to provide a platform of exchangeable cross-links.

By increasing the time of contact, interfacial bridging by nanoparticles is even more efficient and can lead, without any chemical bonding, to bulk fracture out of the adhesive junction. The effect of contact time on the adhesion strength can be explained by the progressive replacement of chains at the surface of nanoparticles as well by some possible migration of nanoparticles. Observations by scanning electron microscopy of the peeled areas have shown a nanoparticle transfer from a nanocomposite gel to a pure organic gel.

Experimental parameters such as temperature, contact pressure, mesh-size of the gel network and nanoparticles content are still to explore in order to describe more quantitatively the mechanisms of adsorption across the interface and in bulk within the gel.

References

- (1) Calvert, P. Hydrogels for Soft Machines. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (7), 743–756.
- (2) Dvir, T.; Timko, B. P.; Kohane, D. S.; Langer, R. Nanotechnological Strategies for Engineering Complex Tissues. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (1), 13–22.
- (3) Lee, K. Y.; Mooney, D. J. Hydrogels for Tissue Engineering. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (7), 1869–1880.
- (4) Haraguchi, K.; Takehisa, T. Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/de-Swelling Properties. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (16), 1120.
- (5) Haraguchi, K.; Takehisa, T.; Fan, S. Effects of Clay Content on the Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(*N*-Isopropylacrylamide) and Clay. *Macromolecules* **2002**, *35* (27), 10162–10171.
- (6) Haraguchi, K. Nanocomposite Hydrogels. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, *11* (3–4), 47–54.
- (7) Carlsson, L.; Rose, S.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Nano-Hybrid Self-Crosslinked PDMA/silica Hydrogels. *Soft Matter* **2010**, *6* (15), 3619.
- (8) Gaharwar, A. K.; Rivera, C. P.; Wu, C.-J.; Schmidt, G. Transparent, Elastomeric and Tough Hydrogels from Poly(ethylene Glycol) and Silicate Nanoparticles. *Acta Biomater.* **2011**, *7* (12), 4139–4148.
- (9) Wu, C.-J.; Wilker, J. J.; Schmidt, G. Robust and Adhesive Hydrogels from Cross-Linked Poly(ethylene Glycol) and Silicate for Biomedical Use: Robust and Adhesive Hydrogels from Cross-Linked Poly(ethylene Glycol) *Macromol. Biosci.* **2013**, *13* (1), 59–66.
- (10) Wang, M.; Yuan, D.; Fan, X.; Sahoo, N. G.; He, C. Polymer Nanocomposite Hydrogels Exhibiting Both Dynamic Restructuring and Unusual Adhesive Properties. *Langmuir* **2013**, *29* (23), 7087–7095.
- (11) Liu, J.; Chen, C.; He, C.; Zhao, J.; Yang, X.; Wang, H. Synthesis of Graphene Peroxide and Its Application in Fabricating Super Extensible and Highly Resilient Nanocomposite Hydrogels. *ACS Nano* **2012**, *6* (9), 8194–8202.
- (12) Gao, G.; Du, G.; Sun, Y.; Fu, J. Self-Healable, Tough, and Ultrastretchable Nanocomposite Hydrogels Based on Reversible Polyacrylamide/Montmorillonite Adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 150218114922002.
- (13) Lin, W.-C.; Fan, W.; Marcellan, A.; Hourdet, D.; Creton, C. Large Strain and Fracture Properties of Poly(dimethylacrylamide)/Silica Hybrid Hydrogels. *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2554–2563.
- (14) Tang, J.; Xu, G.; Sun, Y.; Pei, Y.; Fang, D. Dissipative Properties and Chain Evolution of Highly Strained Nanocomposite Hydrogel. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116* (24), 244901.
- (15) Peak, C. W.; Wilker, J. J.; Schmidt, G. A Review on Tough and Sticky Hydrogels. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291* (9), 2031–2047.
- (16) Gaharwar, A. K.; Dammu, S. A.; Canter, J. M.; Wu, C.-J.; Schmidt, G. Highly Extensible, Tough, and Elastomeric Nanocomposite Hydrogels from Poly(ethylene Glycol) and Hydroxyapatite Nanoparticles. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (5), 1641–1650.
- (17) Loizou, E.; Butler, P.; Porcar, L.; Schmidt, G. Dynamic Responses in Nanocomposite Hydrogels. *Macromolecules* **2006**, *39* (4), 1614–1619.
- (18) Wang, Q.; Mynar, J. L.; Yoshida, M.; Lee, E.; Lee, M.; Okuro, K.; Kinbara, K.; Aida, T. High-Water-Content Mouldable Hydrogels by Mixing Clay and a Dendritic Molecular Binder. *Nature* **2010**, *463* (7279), 339–343.

- (19) Tamesue, S.; Ohtani, M.; Yamada, K.; Ishida, Y.; Spruell, J. M.; Lynd, N. A.; Hawker, C. J.; Aida, T. Linear versus Dendritic Molecular Binders for Hydrogel Network Formation with Clay Nanosheets: Studies with ABA Triblock Copolyethers Carrying Guanidinium Ion Pendants. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (41), 15650–15655.
- (20) Haraguchi, K.; Uyama, K.; Tanimoto, H. Self-Healing in Nanocomposite Hydrogels. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (16), 1253–1258.
- (21) Liu, J.; Song, G.; He, C.; Wang, H. Self-Healing in Tough Graphene Oxide Composite Hydrogels. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (12), 1002–1007.
- (22) Cong, H.-P.; Wang, P.; Yu, S.-H. Stretchable and Self-Healing Graphene Oxide–Polymer Composite Hydrogels: A Dual-Network Design. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (16), 3357–3362.
- (23) Rose, S.; PrevotEAU, A.; Elzière, P.; Hourdet, D.; Marcellan, A.; Leibler, L. Nanoparticle Solutions as Adhesives for Gels and Biological Tissues. *Nature* **2013**, *505* (7483), 382–385.
- (24) Rose, S.; Dizeux, A.; Narita, T.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Time Dependence of Dissipative and Recovery Processes in Nanohybrid Hydrogels. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 4095–4104.
- (25) De Gennes, P. G. Soft Adhesives. *Langmuir* **1996**, *12* (19), 4497–4500.
- (26) Gent, A.; Schultz, J. Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Material. *J. Adhes.* **3** (4), 281–294.
- (27) Kendall, K. Crack Propagation in Lap Shear Joints. *J. Phys. Appl. Phys.* **1975**, *8* (5), 512.
- (28) Kendall, K. Cracking of Short Lap Joints. *J. Adhes.* **1975**, *7* (2), 137–140.
- (29) Rose, S. Interactions Polymère/silice: De La Structure Locale Au Renforcement Mécanique D’hydrogels Hybrides, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- (30) Frantz, P.; Granick, S. Kinetics of Polymer Adsorption and Desorption. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66* (7), 899.
- (31) Kinloch, A. J. Kinloch, A. J. (1987). Adhesion and Adhesives: Science and Technology, Springer. *Adhes. Adhes. Sci. Technol. Springer* **1987**.
- (32) Volkersen, O. Die Nietkraftverteilung in Zugbeanspruchten Nietverbindungen Mit Konstanten Aschenquerschnitten. *Luftfahrtforschung* **1938**, *15* (41–47).
- (33) Creton, C.; Lakrout, H. Micromechanics of Flat-Probe Adhesion Tests of Soft Viscoelastic Polymer Films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2000**, *38* (7), 965–979.
- (34) Gong, J. P. Friction and Lubrication of Hydrogels?its Richness and Complexity. *Soft Matter* **2006**, *2* (7), 544.
- (35) Peppas, N. A.; Sahlin, J. J. Hydrogels as Mucoadhesive and Bioadhesive Materials: A Review. *Biomaterials* **1996**, *17*, 1553–1561.
- (36) Sahlin, J.; Peppas, N. Enhanced Hydrogel Adhesion by Polymer Interdiffusion: Use of Linear Poly (Ethylene Glycol) as an Adhesion Promoter. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **8** (6), 421–436.
- (37) Ikkai, F.; Shibayama, M. Inhomogeneity Control in Polymer Gels. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2005**, *43* (6), 617–628.
- (38) Huang, Y.; Leobandung, W.; Foss, A.; Peppas, N. A. Molecular Aspects of Muco- and Bioadhesion:: Tethered Structures and Site-Specific Surfaces. *J. Controlled Release* **2000**, *65* (1), 63–71.

Supporting Information

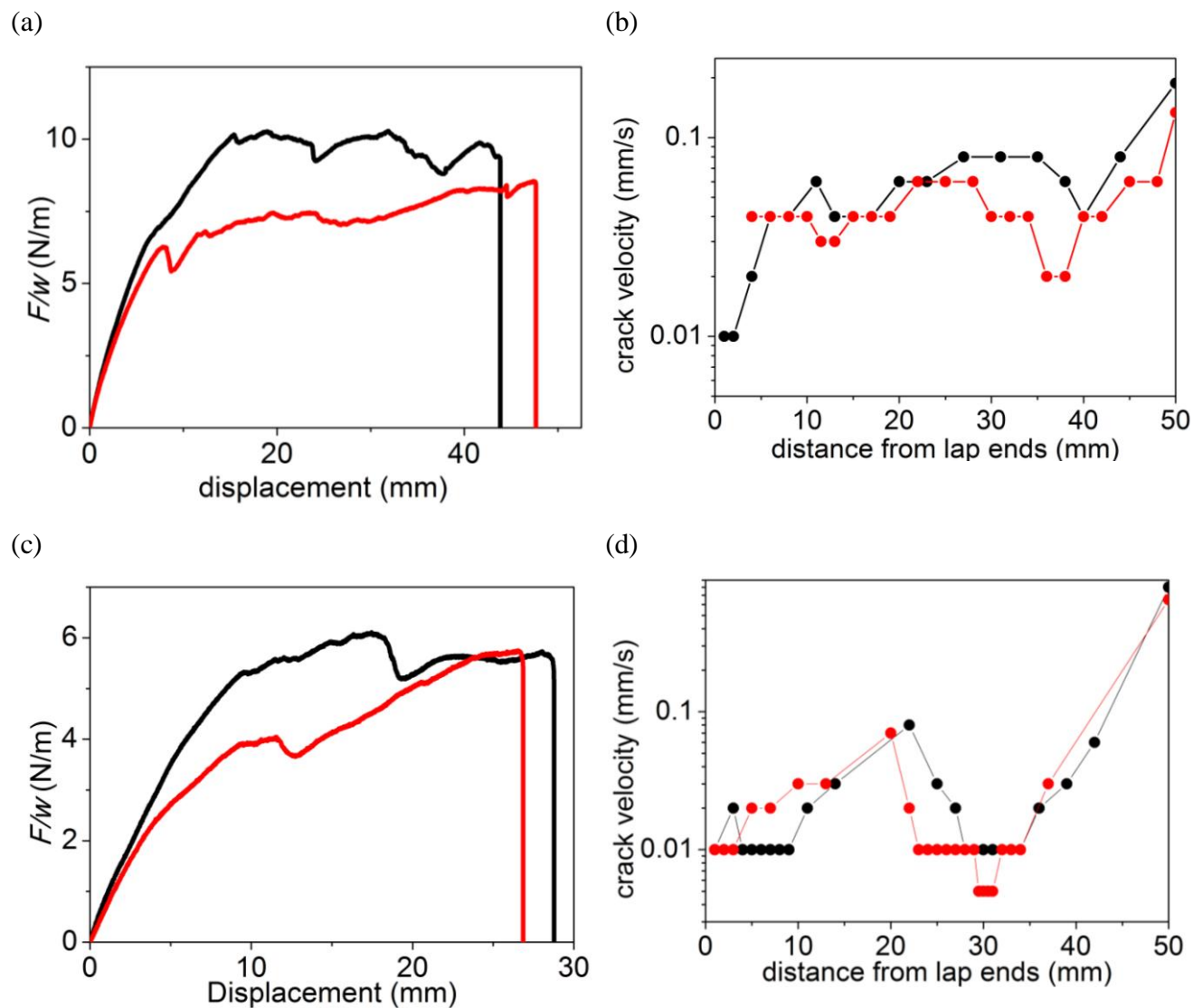


Figure S11. Lap-shear curves with testing conditions: overlap $l=50$ mm and displacement rate of 2 mm/min (a) and (b) 0.5 mm/min for CG/NCG (c), (d) Estimate of the debonding velocity along the lap ($l=50$ mm)

Table S11: Tensile elastic moduli obtained from tensile experiments at various strain rates. Unfilled gels (GG) is unaffected by the change of strain rates compared to the nanocomposite gels (NCG)

Strain rate	Tensile elastic modulus (kPa) vs. strain rate			
	3.10^{-4} s^{-1}	6.10^{-3} s^{-1}	6.10^{-2} s^{-1}	6.10^{-1} s^{-1}
CG	8 ± 1	8 ± 1	8 ± 1	8 ± 1
NCG	25 ± 7	45 ± 5	95 ± 15	175 ± 20

Table S12. Lap-shear results for CG/CG, CG/NCG and NCG/NCG lap-joint. R refers as the applied displacement rate. Crack speed was determined by image analysis. G is the adhesion energy calculated by Eq. (1) for CG/CG and NCG/NCG junction and by Eq. (2) for CG/NCG junction. The lap length was $l=50$ mm except (*) $l=10$ mm. (**) Experiments were carried out in paraffin oil.

R (mm/min)	CG/CG			CG/NCG			NCG/NCG		
	Crack speed (mm/min)	F_c/w (N/m)	G (J/m ²)	Crack speed (mm/min)	F_c/w (N/m)	G (J/m ²)	Crack speed (mm/min)	F_c/w (N/m)	G (J/m ²)
0.5 (**)	4±2	4.3±0.9	0.28±0.1	1±0.5	6.1±0.5	0.87±0.1	1.5±0.5	12±2	0.75±0.2
2 (**)	10±2	4.3±1	0.28±0.1	2.5±0.5	8.1±0.8	1.7±0.5	3±0.5	18±2	1.2±0.3
20	700±100	3.7±0.8	0.21±0.1	30±10	8.3±0.9	1.8±0.5	60±20	22±4	1.4±0.4
110 (*)	800±100	4.2±0.5	0.27±0.1	140±20	10±2	2.9±1	300±50	30±4	1.2±0.4
250	1200±100	4.2±0.7	0.27±0.1	250±50	9.5±2	2.6±1	600±50	28±6	1.1±0.4

Chapter VIII

Tough double-network hydrogels glued by silica nanoparticles solutions

Abstract.....	263
Introduction	265
I. Experimental Section	269
I.1. Materials & Gel preparation.....	269
I.2. Sample preparation	270
I.3. Adhesion Testing	270
I.4. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) coupled with attenuated total reflectance (ATR)	271
I.5. Swelling measurements	271
II. Results.....	271
II.1. Adsorption of silica nanoparticles on DN gel surfaces	271
II.2. Adhesion energy of DN gels glued by silica nanoparticle solutions	273
II.3. Adhesion of prestretched PAMPS/PDMAAm DN gels.....	275
II.4. PDMAAm – PAMPS/PDMAAm DN gels junction glued by silica nanoparticles	277
III. Discussion	278
Conclusion.....	280
References	281
Appendix 1. Effect of batch PAMPS/PDMAAm	283
Appendix 2. Effect of aging PAMPS/PDMAAm (batch no 1)	285
Appendix 3. Effect of the face or the edge (in bulk)	286

Tough double-network hydrogels glued by silica nanoparticles solutions

by Marie Gracia[†], Michel Cloitre[†], Ludwik Leibler[†] and Jian Ping Gong^{*}

[†]*Matière Molle et Chimie, ESPCI Paris – CNRS, UMR-7167, PSL Research University, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, 75005 Paris, France*

^{*}*Faculty of Advanced Life Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810 Japan*

Abstract

Strong adhesion between two tough double-network (DN) gels is challenging: DN gels are stiff and their surfaces are slippery, which makes achieving a good contact difficult. As a result, chemical reactions are usually required to create adhesion. Here, we report an adhesion between two DN gels, consisting of negatively charged first network and the neutral second network, by using a solution of silica nanoparticles. This bonding method was already used to assemble hydrogels or soft living tissues. The principle relies on the adsorption of gel chains at the surface of nanoparticles acting as connectors and on the ability of the adsorbed gel chains to reorganize under stress. We demonstrate that only the poorly cross-linked neutral network imparts adhesion with silica nanoparticles. Although, the cross-linked polyelectrolyte network, when negatively charged, could not adsorb onto silica nanoparticles because of electrostatic repulsion. However, replacement of poly(dimethylacrylamide) (PDMAAm) with polyacrylamide (PAAm) as a second network leads to an adhesion of tough DN gels by silica nanoparticles. These results were confirmed by ATR-FTIR experiments which highlight adsorption of PDMAAm chains onto silica.

Introduction

There is a growing interest in designing hydrogels for applications such as soft robotics¹ or tissue engineering.² Improving the mechanical resistance while maintaining the osmotic responsiveness of these gels remains a key challenge for such developments. Nevertheless, covalently cross-linked gels are often too brittle particularly for gels at a high swelling ratio. Several strategies have been proposed to overcome this intrinsic fragility.³ A major step forward was the introduction of sacrificial bonds within the network. Such approaches led to impressive improvement in the toughness of gels. Pioneered by Gong *et al.*, double network (DN) gels demonstrated stiffness (elastic modulus of 0.1-10 MPa), strength (failure tensile stress ~1-10 MPa, strain 1000-2000%) and fracture energies (~100-1000 J.m⁻²) around those obtained with classic rubbers.^{4,5} Remarkably the DN gels contained as much as 90 wt% of water. By such mechanical performances, DN gels combined with important swelling are of interest for tissue engineering and regenerative medicine.⁶ However, bonding a DN gel either to another hydrogel or to solid by using conventional glue is difficult. Indeed their surfaces are slippery and show low sliding friction due to the high water content.⁷ Recently a simple method to assemble hydrogels using nanoparticle solutions as a glue has been proposed.⁸ The principle relies on the adsorption of gel chains at the surface of the nanoparticles acting as connectors and on the ability of adsorbed gel chains to reorganize under stress. Here, we extend this adhesion method to tough double network gels.

Several methods for the bonding of tough DN gels have already been proposed. Gong *et al.* developed a new method of synthesis, which consists of polymerizing the second network inside both of two pieces of the first network, which are joined.⁹ The peeling energy of the united DN gels is the same order of magnitude of the fracture energy of the normal DN gels. However, this method is difficult requiring chemical reactions at the interface. Figure VIII. 1 shows strong bonding of two pieces of DN gels.

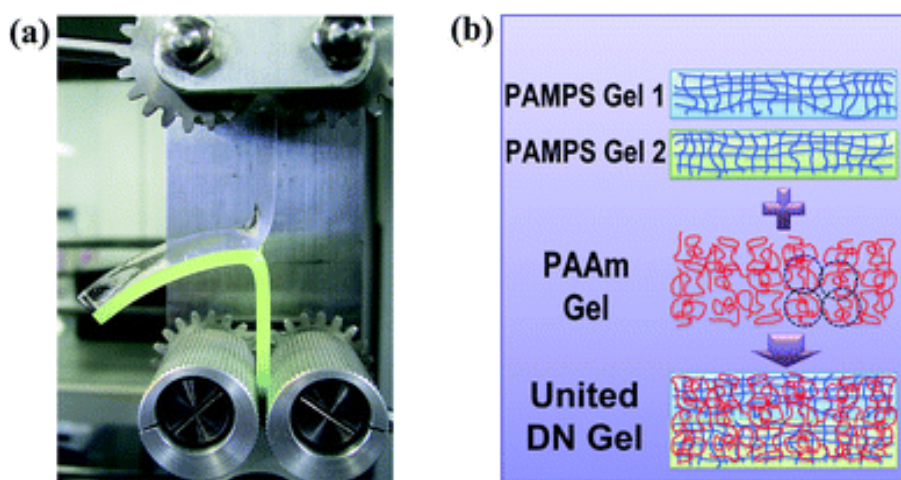


Figure VIII. 1. (a) Photograph of the united hydrogel sheets prepared by applying the double network (DN) structure. The lower gel sheet was colored by yellowish green pigment for easier visualisation. (b) Schematic illustration of the formation of the DN structure between a pair of PAMPS gel sheets by synthesizing PAAm gel inside both the PAMPS gel sheets and the interface. The PAAm gel is also slightly cross-linked with the PAMPS gels by residual unsaturated vinyl bonds of the PAMPS gels. The dashed circles in the PAAm polymer indicate the characteristic expanding length of PAAm polymer chain.⁹

Hashimoto *et al.* designed a relatively complex procedure in six steps exploiting electrostatic interactions as shown in Figure VIII. 2. It consists of using negatively charged silica particles as a binder to glue two positively charged DN gels.¹⁰ The adhesion force was around 20 kPa. The authors attribute this adhesion to two kinds of interactions: (i) an electrostatic attractive force between the positively charged DN gel surfaces and the negatively charged silica nanoparticles; (ii) a cohesion force due to hydrogen bonding between the silica particles. In this case, adhesion strongly depends on pH conditions. Thus, some steps (step 1 and step 5 of Figure VIII. 2) of this adhesion process required the immersion of the gels in a dilute aqueous solution of hydrochloric acid. At pH 3, the silica particles aggregate due to hydrogen bonding among the silica particles¹¹ and at this pH adhesion between two glued DN gels with silica particles is stronger than for other pHs. On the contrary at pH 9-10, DN gels do not adhere to each other with silica particles, because silica particles are stably dispersed. This method allowed for the bonding of cationic gels, however it was unsuccessful with two negatively charged DN gels. The authors attribute this behavior to electrostatic repulsive interactions between the polymer chains negatively charged and silica nanoparticles.¹⁰

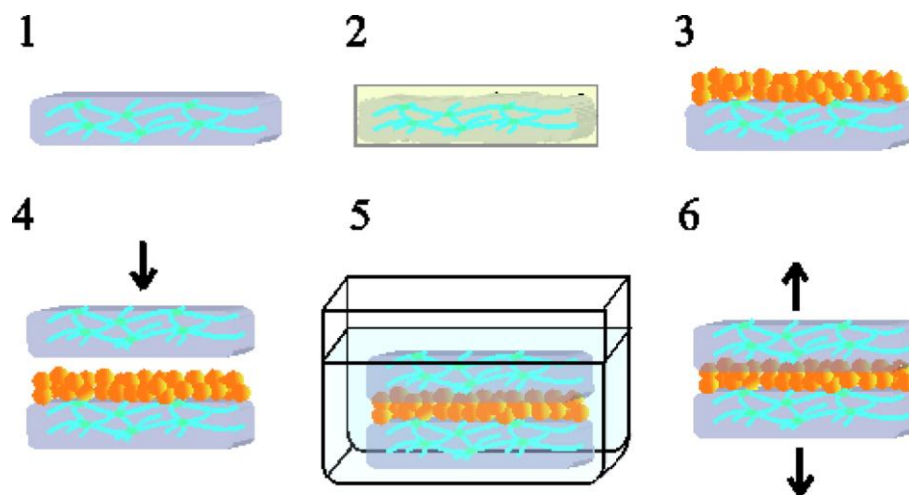


Figure VIII. 2. Steps of the adhesion processing procedure. (1) Gels were immersed in a pH 3 aqueous solution and then left to dry to 65% water content. (2) Gels were wrapped in Saran Wrap and then stored for 1 week. (3) A 20 wt % silica particle dispersion was applied to one surface. (4) A second gel was placed in contact under 0.2 MPa load for 10 min. (5) The aggregate was immersed in pH 3 aqueous solution for 2 days. (6) The gels were separated at a rate of 200 mm/min.¹⁰

In this work, adhesion of DN gels is simple and occurred in one step. This approach raises several new questions that are specific to DN gels: which impact of the first or second network contribute to the adhesion? How do you create intimate contact? Compared to simple hydrogels, the DN gels possess hardness. Given their high elastic moduli (approximately 0.1-1 MPa) a pressure in the same order of magnitude than the elastic modulus of the DN gels must be applied into order to obtain energy adhesion independent of the applied pressure.¹²

These questions are addressed here by comparing two model DN gels with a different second network. In both cases, the first network is negatively charged and the second network is neutral and in large excess to the first network.^{4,5} Thus the negatively charged silica nanoparticles could not attach to the first network because of electrostatic repulsion.¹⁰ Therefore, adhesion between two DN gels could come from the ability of silica nanoparticles to adsorb onto polymer chains of the second network. This idea is illustrated in Figure VIII. 3 when two DN gels are glued together by silica solution. Upon contact, chains of the second network adsorb onto nanoparticles and link the two surfaces.

This paper is organized as follows. In a first part, the surface of DN gels and the adsorption of silica particles at these surfaces were characterized by attenuated total reflection infrared spectroscopy. In the second part adhesive properties of DN gels glued by silica particles are studied using lap-shear experiments. In a third part, the gluing between a DN gel and a simple hydrogel of PDMAAm is explored.

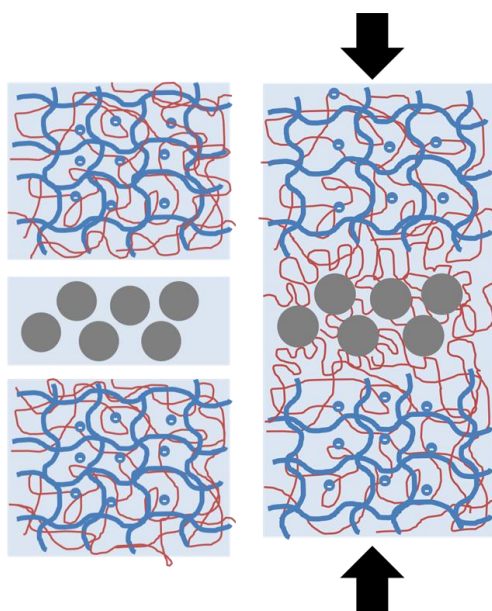


Figure VIII. 3. Schematic illustration of the gluing of two DN gels using silica nanoparticles. The DN gels consist of highly cross-linked polyelectrolyte gel (first network in blue) and poorly cross-linked gel (second network in red). The second network is large excess to the first network.⁵ The nanoparticle diameter is comparable with the gel network mesh size. To obtain a strong adhesion, chains of the second network must be adsorbed on nanoparticles. Particles act as connectors between gel surfaces. The black arrows indicate the applied pressure to squeeze the two DN gels together.

I. Experimental Section

I.1. Materials & Gel preparation

Particles

Silica nanoparticles (Ludox TM-50, Grace Division) were purchased from Aldrich. The spherical shape of the nanoparticles as well their radii (diameter $\sim 30 \pm 2$ nm) were characterized elsewhere by scanning electron microscopy and small angle neutron scattering.¹³ The nanoparticle suspension (52 wt.% and pH= 9) was used as received.

Gel synthesis

PAMPS/PDMAAm DN gel

2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) (Toa Gosei Co., Ltd.) was used as received. Dimethylacrylamide (DMAAm) (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) was purified by recrystallizing from chloroform. Both the cross-linker *N,N'*-methylenebis(acrylamide) (MBAA) (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) and the initiator 2-oxoglutaric acid (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) were used as received. First, glass molds were prepared by sandwiching silicone rubber spacers (1 mm thickness between two glass plates). The 1st network precursor solution was prepared by dissolving 1 M of AMPS, 4 mol% of MBAA as cross-linker and 0.1 mol% of 2-oxoglutaric acid as photo-initiator (the molar percentages are respective to the monomer concentration). The solution was then moved to an argon blanket, made oxygen-free by shaking and then poured into the pre-made glass molds. After irradiation with UV light of 365 nm wavelength on both sides the 1st network gel (PAMPS gel) was obtained for 8 hours in argon atmosphere. Next, these PAMPS gels were immersed and swollen in the 2nd network precursor solution which contained 2 M of DMAAm, 0.1 mol% of MBAA, and 0.1 mol% of 2-oxoglutaric acid for 3 days. The swollen PAMPS gels containing DMAAm monomers were then sandwiched by two glass plates, wrapped, moved to an argon blanket and again irradiated by 365 nm UV light from one side for 8 hours. In this way, the 2nd network was subsequently polymerized in the presence of the 1st network and the interpenetrating double network (DN) gels were obtained. The as-prepared DN gels were then swollen in physiological saline solution for 4-5 days to remove any un-reacted monomer and then used for further tests. For photo-polymerization

purpose, we used UV lamps with an intensity of 4 mW/cm² located at a distance of 10 cm from the samples.

PNaAMPS/PAAm DN gel

PNaAMPS/PAAm DN gel was synthesized with the same procedure as that of PAMPS/PDMAAm. The NaAMPS solution was used to synthesize PNaAMPS. Then PNaAMPS gels were swollen in the aqueous solution which contained 2 M of AAm, 0.01 mol% of MBAA, and 0.1 mol% of 2-oxoglutaric acid and the second polymerization was carried out in the first network.

PDMAAm and PAAm gels

PDMAAm and PAAm gels were prepared following the method of ref.¹⁴. N,N'-methylene bisacrylamide (MBA) was used as the crosslinker. Potassium persulphate (KPS) and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) were used as redox initiators.

I.2. Sample preparation

Samples were made in the shape of 1 mm of thickness with dimension 10 mm × 10 mm. Ribbons with a 5 mm width were cut from these plates. Plates were stored in hermetically sealed box for 3-4 weeks before lap-shear experiments

I.3. Adhesion Testing

Adhesion tests were performed on a tensile apparatus Instron machine 5565 equipped with a 10 N load cell. The lap-shear geometry was used. L_0 , w , h denote the ribbon length, width and thickness, respectively, whereas l denotes the overlap length. Gluing was achieved by spreading droplets of nanoparticle solution with a coverage of 0.1 μL/mm². Contact was made under a mean pressure of 0.1 MPa for 5 min. Glued ribbons were separated at a constant displacement rate of 150 mm/min. When failure occurred by interfacial peeling, the adhesion energy for lap-joints, G_{adh} was calculated using the following expression:¹⁵

$$G_{adh} = \frac{(F/w)^2}{4hE}$$

with E being the Young's modulus of the gel. This formula is valid for long lap-joints, for which the ratio l/h is large. In this study, the ratio l/h was of the order of 5.

I.4. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) coupled with attenuated total reflectance (ATR)

Fourier transform infrared spectroscopy was carried out using a Bruker TENSOR 37 spectrometer fitted with a diamond ATR accessory. ATR-IR spectra were recorded at 4 cm^{-1} . On the OPUS software provided by Bruker, the transmitted signal, I/I_0 , is converted into ATR units via the following expression: $\text{ATR} = -\log(I/I_0) \times x/1000$ where x is the wavenumber in cm^{-1} .

I.5. Swelling measurements

The swelling degree, Q of the gels was determined as the ratio of the weight of the swollen hydrogel to the weight of the dry polymer. Swollen hydrogels were tested just after synthesis. The DN gels were dried at 100°C for 24h in a vacuum oven to measure the dry weight. Each measurement was performed on four samples

II. Results

II.1. Adsorption of silica nanoparticles on DN gel surfaces

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) coupled with attenuated total reflectance (ATR) was used to determine the chemical composition at the surface of DN gels. In Figure VIII. 4, the IR spectrum of a simple hydrogel of PAAm or PDMAAm is compared to the spectrum of the DN gel PNaAMPS/PAAm or PAMPS/PDMAAm. The spectra were normalized using the 1400 cm^{-1} band assigned to the CH_3 bending mode for PDMAAm and 1458 cm^{-1} band assigned to the $-\text{CH}_2$ scissoring vibration in the methylene backbone for PAAm¹⁶ because these peak are almost constant during dehydration process. All these peaks are according to the assignments of literature.^{17,18} The large peak around 1600 cm^{-1} is assigned to the $\text{C}=\text{O}$ hydrogen bonded to water molecules. The spectra of the PNaAMPS/PAAm and PAMPS/PDMAAm DN gel are very similar to the spectra of the simple PAAm and PDMAAm hydrogel respectively. This result confirms that the amount of second network is in large excess to that of the first network.⁵

In Figure VIII. 4 (a), the intensity of the band at 1609 cm^{-1} changes with the swelling of hydrogels. In Figure VIII. 4 (b), the only difference between the two spectra is in the region $1050\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$. Two explanations are possible. First, this difference can be due to existence

of the first network in small quantity. Indeed the characteristic band of PAMPS chains is located in this area. This band corresponds to the S-O stretching mode typical of the sulfonate group.^{19,20,21} The second possible explanation is that this region is sensitive to dehydration process.¹⁷ The peaks at 1255 and 1153 cm^{-1} are assigned to the C-N stretching mode and to the CH_3 rocking mode, respectively. Water molecules could bind to the nitrogen attached to the methyl groups and thus causes the variation of the absorbance with dehydration in the region 1050-1250 cm^{-1} .¹⁷

These observations show that the surfaces of DN gels are mostly composed of chains of the second network. As a consequence, it is likely that adsorption phenomena will be dominated by interactions between nanoparticles and the second network chains.

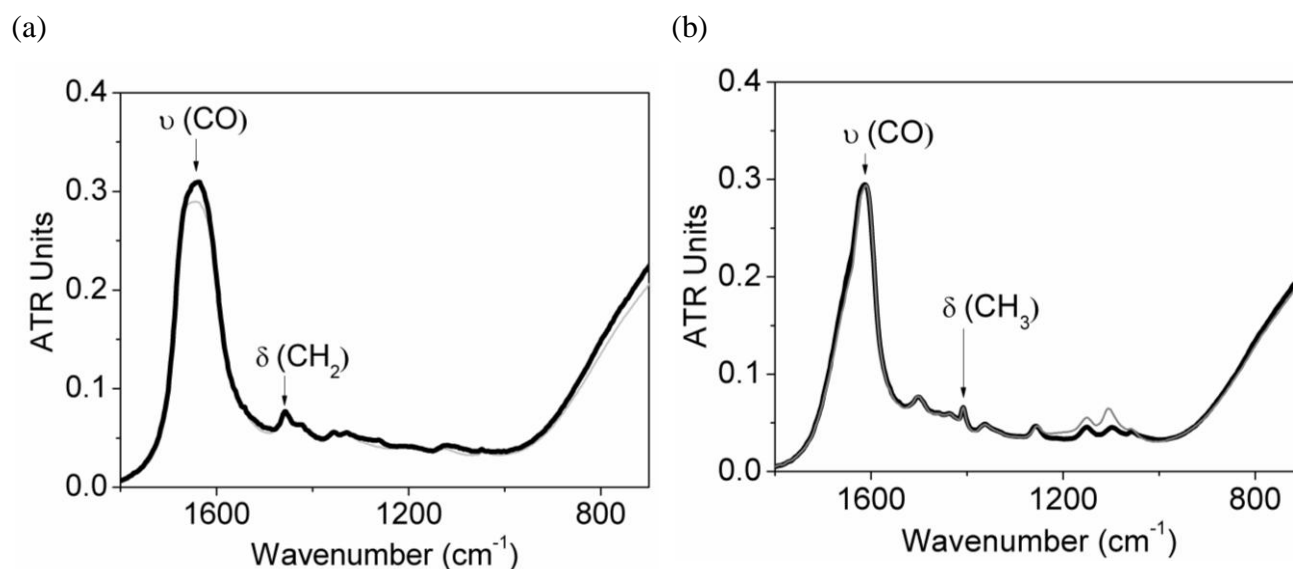


Figure VIII. 4. ATR-FTIR spectrum of a simple hydrogel of PAAm (a) and PDMAAm (b) in black solid line compared to the spectrum of PAMPS/PDMAAm and PNaAMPS/PAAm DN gel in grey solid line. (a) Gels spectra were normalized using the 1458 cm^{-1} band assigned to the $-\text{CH}_2$ scissoring vibration in the methylene backbone.¹⁶ (b) Gel spectra were normalized using the 1400 cm^{-1} band assigned to $\delta(\text{CH}_3)$ of PDMAAm wherein δ is the bending mode.^{18,17} The peak at 1609 cm^{-1} is assigned to the C=O hydrogen bonded to water molecules.

The adsorption of silica nanoparticles on DN gels was also characterized by ATR-FTIR. For that purpose, 50 wt% silica solutions (Ludox TM-50) were spread on the surface of DN gel ribbons with a coverage of 0.1 $\mu\text{L}/\text{mm}^2$ and rinsed by dipping in a large volume of deionized water after 5 min of impregnation. Figure VIII. 5 shows the spectra obtained for adsorption of silica nanoparticles on PAMPS/PDMAAm and PNaAMPS/PAAm DN gels respectively. On these spectra, the presence of silica nanoparticles is indicated by the major adsorption band of silica at 1100 cm^{-1} , which is attributed to asymmetric Si-O-Si stretching.^{22,23} As shown in Figure VIII. 5 (a), on DN gels with PAAm, the intensity of the

silica peak is low. These result confirms the fact that PAAm, in large excess to the surface, does not adsorb onto silica.^{24,25,26} On the contrary, on DN gels with PDMAAm, the intensity of the Si-O-Si stretching band is high (Figure VIII. 5 (b)) and reveals that the PDMAAm second network adsorbs readily onto silica.^{27,28,29}

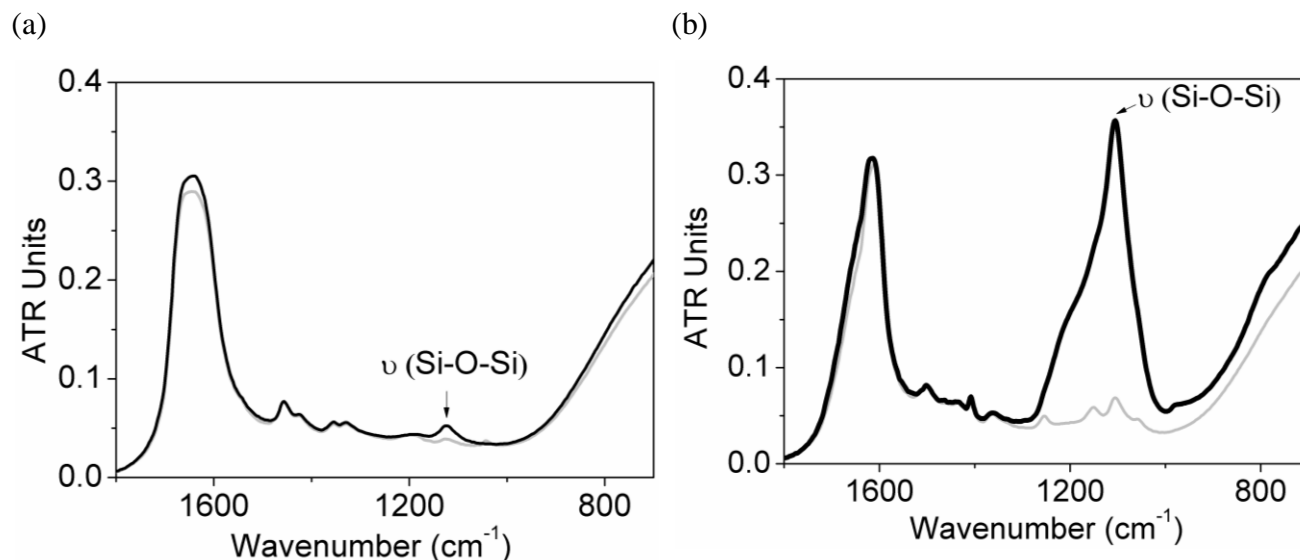


Figure VIII. 5. ATR-FTIR spectra of DN gels reference (grey solid line) compared to DN gels after spreading a nanoparticle solution (50 wt%, Ludox TM-50) on their surfaces and then washing after 5 min of impregnation (black solid line). (a) PNaAMPS/PAAm DN gels. (b) PAMPS/PDMAAm DN gels. Presence of silica nanoparticle on PNaAMPS/PAAm (a) and PAMPS/PDMAAm (b) is tracked respectively by the 1125 and 1105 cm^{-1} band.²²

II.2. Adhesion energy of DN gels glued by silica nanoparticle solutions

The adhesion produced by nanoparticle adsorption at the interface between the DN gel ribbons was characterized quantitatively by lap-shear experiments, as described in the Experimental Section. For both PNaAMPS/PAAm and PAMPS/PDMAAm DN gels, we compared the self-adhesion between two ribbons and the adhesion between ribbons glued by nanoparticles. It is important to note that it was difficult to handle the lap-joint made of two ribbons of DN gels without particles because their surfaces were very slippery. Lap joints glued with nanoparticles were produced by spreading a droplet of $0.1 \mu\text{L}/\text{mm}^2$ of silica solution on the surface of one ribbon and by pressing another ribbon of DN gel under a pressure of 0.1 MPa for 5 min to achieve a good contact. In all experiments, the lap-joint was strained at a constant displacement rate of 2.5 mm/s.

Figure VIII. 6 (a) shows the debonding force-strain curves obtained for PNaAMPS/PAAm DN gels. These curves are divided into two parts: the first part corresponds to the stretching of the DN gel (part before the arrows) and the second part corresponds to the

sliding (part after the arrows). The lap-joint glued with silica nanoparticles (black solid line) exhibit a failure force at the interface of the same order of magnitude than the self-adhesion (red dashed line). The two ribbons separate for a value of 0.5 N and slid over each other as illustrated by the pictures in Figure VIII. 6 (b). It is difficult to estimate the initiation force and crack speed with accuracy because of the sliding. The crack speed for both lap-joints is around 6 ± 2 mm/s.

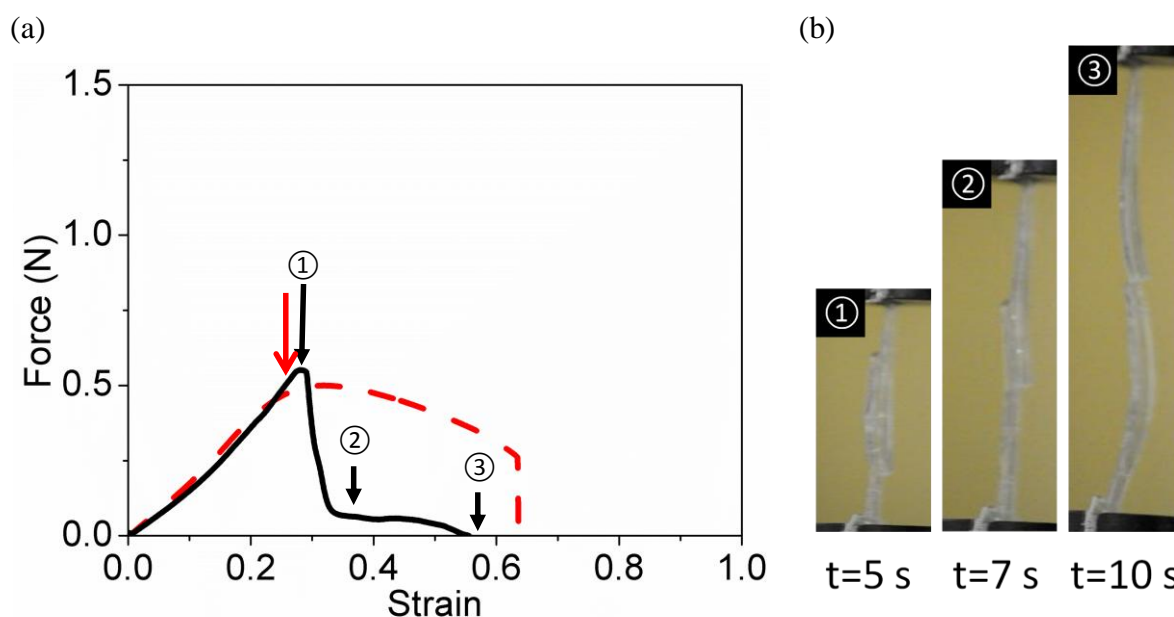


Figure VIII. 6. (a) Lap-shear tests of PNaAMPS/PAAm DN gels glued by silica particles (solid black line) compared to self-adhesion (dashed red line) for a constant displacement rate of 150 mm/min. Lap-joint dimensions were overlap $l=30$ mm, $w=5$ mm and $h=0.8$ m and the black and red arrows indicates the beginning of slipping. The elastic modulus of PNaAMPS/PAAm is 0.3 MPa.^{6,30,31} (b) Corresponding pictures at various stages of sliding.

Figure VIII. 7 (a) shows the self-adhesion of PAMPS/PDMAAm DN gel compared to the glued lap-joint. The self adhesion is weak and separation occurred through sliding for a value of 0.25 N (red dashed line) with a crack speed similar to the displacement rate. On the contrary, the lap-joint glued by silica particles sustains higher forces, up to 1.20 N and separation occurred through crack propagation and sliding instead of only sliding of the ribbons as illustrated in Figure VIII. 7 (b). The crack initiates at one edge of the joint for a strain of 0.4 which corresponds to the maximum force. As illustrated in Figure VIII. 7 (b), the black arrows (1) indicate the initiation of crack propagation. The average of crack speed of the glued joint was estimated around 11 ± 2 mm/s, five times higher than cross-head speed. The crack speed does not remain constant during crack propagation but increases with the distance from lap-ends.

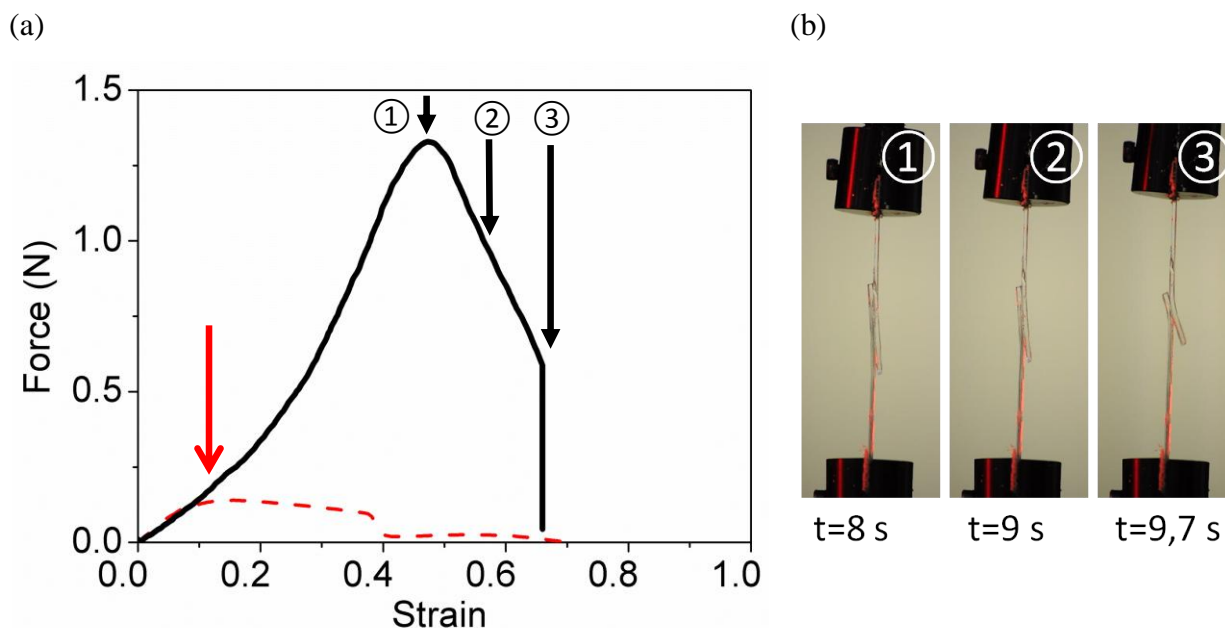


Figure VIII. 7. (a) Lap-shear tests of PAMPS/PDMAAm DN gels glued by silica particles (solid black line) compared to self-adhesion (dashed red line) for a constant displacement rate of 150 mm/min. Lap-joint dimensions were overlap $l=20$ mm, $w=5$ mm and $h=1$ mm and the black and red arrows indicate respectively the beginning of crack propagation and the slipping. The elastic modulus of PAMPS/PDMAAm is 0.25 MPa.^{6,30,31} (b) Corresponding pictures at various stages of crack propagation

II.3. Adhesion of prestretched PAMPS/PDMAAm DN gels

To show the importance of the second network on the gluing, lap-shear tests on prestretched PAMPS/PDMAAm DN gels were carried out. The adhesion measurements from lap-shear tests can include both the contributions from interfacial cracking and bulk deformation. For DN gels, the bulk deformation is highly dissipative and dominated by the destruction of the first tight network. With the PAMPS/PDMAAm DN gel for instance, the PAMPS network is brittle and fragments into small clusters even for low deformation, thus dissipating energy. This fragmentation of the first network is irreversible. If the damaged DN gel is deformed again, dissipation is much reduced and the formed clusters play the role of physical cross-linking points for the long flexible chains of PDMAAm.^{5,32}

Here, we separated the interfacial and bulk contributions by performing lap-shear tests on prestretched PAMPS/PDMAAm DN gels for which the first PAMPS network has been broken. Prestretching of PAMPS/PDMAAm DN gels was carried out by applying three loading-unloading cycles to 70% of tensile strain at a constant displacement rate of 150 mm/min, as shown in Figure VIII. 8 (a). As expected, a significant hysteresis was observed for the first loading cycle. This is attributed to the fracture of covalent bonds in the first PAMPS network.^{5,32} After damaging, the tensile behavior is almost perfectly elastic with

negligible dissipation and the elastic modulus decreases from 0.25 MPa to 0.15 MPa. Figure VIII. 8 (b) shows schematic illustration of fracture mechanism of DN gels.³³

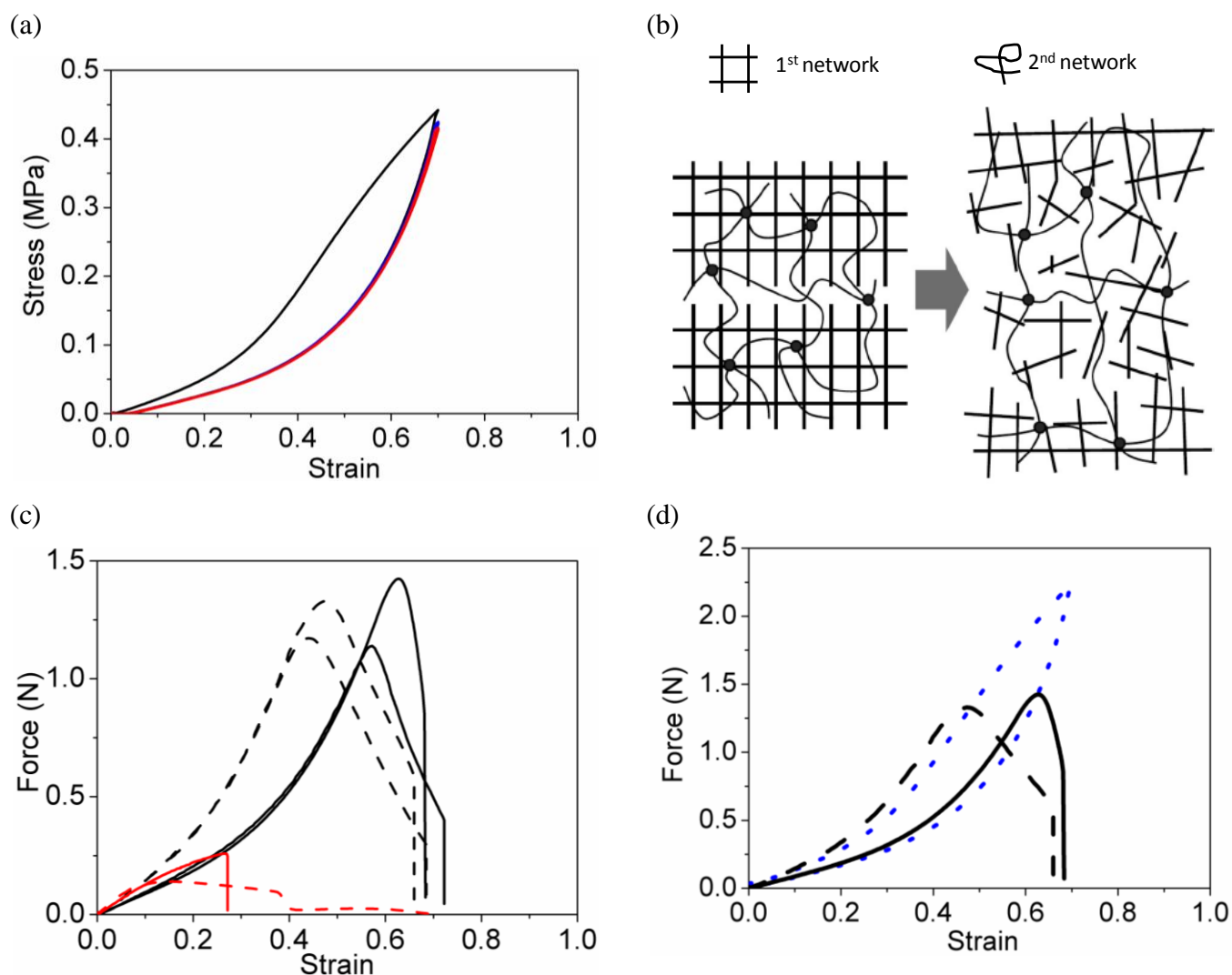


Figure VIII. 8. (a) Loading-unloading cycles at $v=150$ mm/min for PAMPS/PDMAAm DN gel sample and applied strain of 70%. Cycle was repeated 3 times. The first cycle is in black, the second cycle in blue and the third cycle in red. (b) Schematic illustration of fracture model of DN gels, which explains the internal fracture process of brittle network. With elongation of DN, a wide range of the first network (PAMPS) breaks into fragments and the second network (PDMAAm) is elongated.³³ (c) Lap-shear tests showing that after prestretching to 70% of deformation, two PAMPS/PDMAAm DN gels could be glued together using silica solution (black solid line). For the purpose of comparison, the undamaged DN gels samples are in black dashed line. The self-adhesion of two damaged DN gels sample (red solid line) is compared to self-adhesion of undamaged DN gels sample (red dashed line). Lap-joint dimensions were $L_0=40$ mm, overlap $l=20$ mm, $w=5$ mm and $h=1$ mm. (d) Lap-shear curves before (black dashed line) and after prestretching (black solid line). The first loading-unloading cycle is in blue dashed line.

Figure VIII. 8 (c) and (d) show the lap-shear curves for prestretched PAMPS/PDMAAm DN gels glued with silica nanoparticles (black solid line) compared to undamaged DN gels (black dashed line). Failure force and failure strain for prestretched DN gels are similar to undamaged gels. These results highlight that prestretching of the first

network PAMPS does not affect the gluing with silica nanoparticles. The only difference between the lap-shear curves is located for the small deformation due to the difference of elastic modulus between the prestretched and non prestretched DN gel. Figure VIII. 8 (d) shows that the first part of the curves corresponds only to the stretching of DN gels

II.4. PDMAAm – PAMPS/PDMAAm DN gels junction glued by silica nanoparticles

PAMPS/PDMAAm DN gel can adhere to another hydrogel with silica nanoparticles. As shown in Figure VIII. 9, a lap-joint was made with a PAMPS/PDMAAm DN gel ribbon and a simple hydrogel of PDMAAm. Such chemical gels are soft and fragile with a low elastic modulus around 10 ± 1 kPa compared to PAMPS/PDMAAm ($E \sim 0.25 \pm 0.05$ MPa). The adhesion between the two gels is weak. The two ribbons separate for a value of 0.04 N and peeling was observed (grey dashed line). On the contrary, the adhesion with silica particles was so strong that the failure occurred systemically outside the junction inside the PDMAAm gel, not at the interface of the junction.

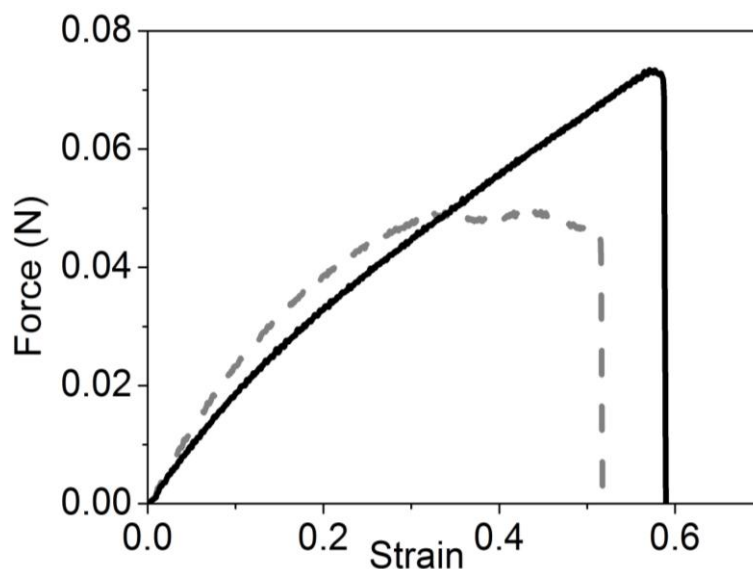


Figure VIII. 9. Lap-shear tests of PAMPS/PDMAAm DN gels glued with a simple PDMAAm hydrogel by Ludox TM50 (black solid line) compared to the adhesion of DN gel with PDMAAm (grey dashed line). Lap-joint dimensions were overlap $l=20$ mm, $w=5$ mm and $h=1$ mm for PAMPS/PDMAAm and $h=2$ mm for PDMAAm.

III. Discussion

These results demonstrate that a strong adhesion stems from the adsorption of the second network onto silica particles. The second network is in large excess to the first network at the surface of DN gels, and thus its affinity with surface of silica particle controls adhesion energy. These results confirm those in reference 8. Simple hydrogels made of PAAm do not adhere to each other with silica nanoparticles because their chains do not adsorb onto silica nanoparticles. In contrast, PDMAAm adsorbs readily.⁸ One possible explanation given by Zhang *et al.* is that adsorption phenomenon is attributed to the hydrophobicity of the different substituents on nitrogen atom for PDMAAm.²⁹

The adhesion energy G_{adh} is evaluated from the measured adhesive failure force F_c using the expression of Kendall for long lap-joints. The critical failure force F_c is defined as the force at the onset of interfacial debonding. Thus for PAMPS/PDMAAm DN gel, adhesion energy G_{adh} could be estimated to $50 \pm 10 \text{ J/m}^2$ ($E=0.25 \text{ MPa}$, $h=1 \text{ mm}$, $w=5 \text{ mm}$). This value of adhesion energy is ten times higher than the value measured for two simple hydrogels of PDMAAm exhibiting a same ratio of crosslinker MBAA (0.1 mol%) glued by the same silica particles (Ludox TM50) with the same concentration (50 wt%). This value takes into account the bulk and interfacial contributions and depends strongly on the stretching of the DN gel. The adhesion energy of two prestretched DN gels glued by silica particles was estimated around $130 \pm 10 \text{ J/m}^2$ ($E=0.15 \text{ MPa}$, $h=1 \text{ mm}$, $w=5 \text{ mm}$). This value is higher than the previous one because after prestretching, the elastic modulus decreases because of the breaking of the first network. Because Kendall's theory relies on the presumption that the hydrogels are purely elastic and the crack propagation is stable, *i.e.* the applied force and crack speed remain constant during crack propagation; the values reported here may contain systematic inaccuracies. Here, applied force increases until a maximum, which corresponds to the initiation force and then decreases during the peeling and crack speed is not constant.

Another difficulty with these hydrogels is the reproducibility between sample formulations. To obtain a good reproducibility, lap-shear tests on DN gels have to be carried out just after their synthesis to avoid their degradation. It has been reported that a degradation of polymer network of DN gels occurs over time. Azuma *et al.* notice that the elastic modulus of PAMPS/PAAm, which is kept in water for 6 months, decreases with an increase of the water content.³¹ One possible explanation is that hydrogen ions could cut crosslinks in

MBAA, because PAMPS is a strongly acidic molecule.³¹ Indeed we measure a pH 3 for the DN gels surfaces.

Conclusion

In summary, we report that DN gels mainly exhibit the second network at their surfaces and adhesion between two DN gels comes from the affinity between the silica particles and the second network chains. The first network does not interact with silica particles. Thus, replacement of PAAm with PDMAAm as second network leads to the gluing of DN gels by silica nanoparticles. Furthermore DMAAm is less toxic than AAm and it could be an advantage for biomedical applications.^{34,35,36}

References

- (1) Calvert, P. Hydrogels for Soft Machines. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (7), 743–756.
- (2) Dvir, T.; Timko, B. P.; Kohane, D. S.; Langer, R. Nanotechnological Strategies for Engineering Complex Tissues. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (1), 13–22.
- (3) Peak, C. W.; Wilker, J. J.; Schmidt, G. A Review on Tough and Sticky Hydrogels. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291* (9), 2031–2047.
- (4) Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (14), 1155–1158.
- (5) Gong, J. P. Why Are Double Network Hydrogels so Tough? *Soft Matter* **2010**, *6* (12), 2583.
- (6) Yasuda, K.; Kitamura, N.; Gong, J. P.; Arakaki, K.; Kwon, H. J.; Onodera, S.; Chen, Y. M.; Kurokawa, T.; Kanaya, F.; Ohmiya, Y.; Osada, Y. A Novel Double-Network Hydrogel Induces Spontaneous Articular Cartilage Regeneration *in Vivo* in a Large Osteochondral Defect. *Macromol. Biosci.* **2009**, *9* (4), 307–316.
- (7) Gong, J. P. Friction and Lubrication of Hydrogels?its Richness and Complexity. *Soft Matter* **2006**, *2* (7), 544.
- (8) Rose, S.; PrevotEAU, A.; Elzière, P.; Hourdet, D.; Marcellan, A.; Leibler, L. Nanoparticle Solutions as Adhesives for Gels and Biological Tissues. *Nature* **2013**, *505* (7483), 382–385.
- (9) Saito, J.; Furukawa, H.; Kurokawa, T.; Kuwabara, R.; Kuroda, S.; Hu, J.; Tanaka, Y.; Gong, J. P.; Kitamura, N.; Yasuda, K. Robust Bonding and One-Step Facile Synthesis of Tough Hydrogels with Desirable Shape by Virtue of the Double Network Structure. *Polym Chem* **2011**, *2* (3), 575–580.
- (10) Abe, H.; Hara, Y.; Maeda, S.; Hashimoto, S. Adhesion of Gels by Silica Particle. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (9), 2518–2522.
- (11) Batteas, J. D.; Quan, X.; Weldon, M. K. Adhesion and Wear of Colloidal Silica Probed by Force Microscopy. *Tribol. Lett.* **1999**, *7* (2–3), 121–128.
- (12) Creton, C.; Leibler, L. How Does Tack Depend on Contact Time and Contact Pressure? *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* *34* (3), 545–554.
- (13) Rose, S.; Dizeux, A.; Narita, T.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Time Dependence of Dissipative and Recovery Processes in Nanohybrid Hydrogels. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 4095–4104.
- (14) Carlsson, L.; Rose, S.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Nano-Hybrid Self-Crosslinked PDMA/silica Hydrogels. *Soft Matter* **2010**, *6* (15), 3619.
- (15) Kendall, K. Crack Propagation in Lap Shear Joints. *J. Phys. Appl. Phys.* **1975**, *8* (5), 512.
- (16) Lu, X.; Mi, Y. Characterization of the Interfacial Interaction between Polyacrylamide and Silicon Substrate by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* **2005**, *38* (3), 839–843.
- (17) Sekine, Y.; Ikeda-Fukazawa, T. Structural Changes of Water in a Hydrogel during Dehydration. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130* (3), 34501.
- (18) Katsumoto, Y.; Tanaka, T.; Ozaki, Y. Molecular Interpretation for the Solvation of Poly(acrylamide)s. I. Solvent-Dependent Changes in the CO Stretching Band Region of Poly(*N,N*-Dialkylacrylamide)s. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (44), 20690–20696.
- (19) Erdemi, H.; Bozkurt, A.; Meyer, W. H. PAMPSA–IM Based Proton Conducting Polymer Electrolytes. *Synth. Met.* **2004**, *143* (1), 133–138.

- (20) Staiti, P.; Lufrano, F.; Arico, A. S.; Passalacqua, E.; Antonucci, V. Sulfonated Polybenzimidazole Membranes—preparation and Physico-Chemical Characterization. *J. Membr. Sci.* **2001**, *188* (1), 71–78.
- (21) Glipta, X.; El Haddad, M.; Jones, D. J.; Rozière, J. Synthesis and Characterisation of Sulfonated Polybenzimidazole: A Highly Conducting Proton Exchange Polymer. *Solid State Ion.* **1997**, *97* (1), 323–331.
- (22) Parida, S. K.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K. Adsorption of Organic Molecules on Silica Surface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *121* (1–3), 77–110.
- (23) Lagström, T.; Gmür, T. A.; Quaroni, L.; Goel, A.; Brown, M. A. Surface Vibrational Structure of Colloidal Silica and Its Direct Correlation with Surface Charge Density. *Langmuir* **2015**, *31* (12), 3621–3626.
- (24) Griot, O.; Kitchener, J. A. Role of Surface Silanol Groups in the Flocculation of Silica Suspensions by Polyacrylamide. Part 1. Chemistry of the Adsorption Process. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 1026.
- (25) Pefferkorn, E.; Carroy, A.; Varoqui, R. Dynamic Behavior of Flexible Polymers at a Solid/liquid Interface. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1985**, *23* (10), 1997–2008.
- (26) Bijsterbosch, H. D.; Cohen Stuart, M. A.; Fleer, G. J. Adsorption of Graft Copolymers onto Silica and Titania. *Macromolecules* **1998**, *31* (25), 8981–8987.
- (27) Hourdet, D.; Petit, L. Hybrid Hydrogels: Macromolecular Assemblies through Inorganic Cross-Linkers. *Macromol. Symp.* **2010**, *291–292* (1), 144–158.
- (28) Doherty, E. A. S. ; Berglund, K. D.; Buchholz, B. A.; Kourkine, I. V.; Przybycien, T. M.; Tilton, R. D.; Barron, A. E. Critical Factors for High-Performance Physically Adsorbed (Dynamic) Polymeric Wall Coatings for Capillary Electrophoresis of DNA. *Electrophoresis* **2002**, *23*, 2766–2776.
- (29) Zhang, P.; Ren, J. Study of Polydimethylacrylamide- and Polydiethylacrylamide-Adsorbed Coatings on Fused Silica Capillaries and Their Application in Genetic Analysis. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *507* (2), 179–184.
- (30) Yasuda, K.; Ping Gong, J.; Katsuyama, Y.; Nakayama, A.; Tanabe, Y.; Kondo, E.; Ueno, M.; Osada, Y. Biomechanical Properties of High-Toughness Double Network Hydrogels. *Biomaterials* **2005**, *26* (21), 4468–4475.
- (31) Azuma, C.; Yasuda, K.; Tanabe, Y.; Taniguro, H.; Kanaya, F.; Nakayama, A.; Chen, Y. M.; Gong, J. P.; Osada, Y. Biodegradation of High-Toughness Double Network Hydrogels as Potential Materials for Artificial Cartilage. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2007**, *81A* (2), 373–380.
- (32) Webber, R. E.; Creton, C.; Brown, H. R.; Gong, J. P. Large Strain Hysteresis and Mullins Effect of Tough Double-Network Hydrogels. *Macromolecules* **2007**, *40* (8), 2919–2927.
- (33) Nakajima, T.; Furukawa, H.; Tanaka, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y.; Gong, J. P. True Chemical Structure of Double Network Hydrogels. *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 2184–2189.
- (34) Suekama, T. C.; Hu, J.; Kurokawa, T.; Gong, J. P.; Gehrke, S. H. Double-Network Strategy Improves Fracture Properties of Chondroitin Sulfate Networks. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (2), 137–140.
- (35) Friedman, M. Chemistry, Biochemistry, and Safety of Acrylamide. A Review. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51* (16), 4504–4526.
- (36) DeJongh, J.; Nordin-Andersson, M.; Ploeger, B. A.; Forsby, A. Estimation of Systemic Toxicity of Acrylamide by Integration of in Vitro Toxicity Data with Kinetic Simulations. *Toxicol. Applied Pharmacol.* **1999**, *158*, 261–268.

Appendix 1. Effect of batch PAMPS/PDMAAm

All the figures for the batch no 2 were described previously in the paper. We observe a significant difference for the shape of lap-shear curves between the two batches. For the glued lap-joint of batch no 1, the crack initiates at one edge of the joint for a strain of 0.25. Interestingly, we found that the force kept on increasing during the propagation of the crack along the lap-joint interface as illustrated by pictures in Figure 1b. This is different from most lap-shear measurements for which the force usually remains constant during peeling. The increase of the force may be due the stretching of the first network. For the batch no 1, adhesion energy G_{adh} was estimated to 4 ± 1 J/m² (E=0.20 MPa, h=1mm, w=5 mm). For the glued lap-joint of batch no 2, after crack initiations, the ribbons slide over each other and no peeling was observed.

The prestretching was investigated as well for the batch no 1. Figure 1c shows that failure force decreases with the prestretching of DN gels. The elastic modulus decreases with prestretching. Thus G_{adh} of two prestretched DN gels gives a value with the same order of magnitude than for no-prestretched DN gels: 3.0 ± 0.5 J/m² (E=0.15 MPa, h=1 mm, w=5 mm).

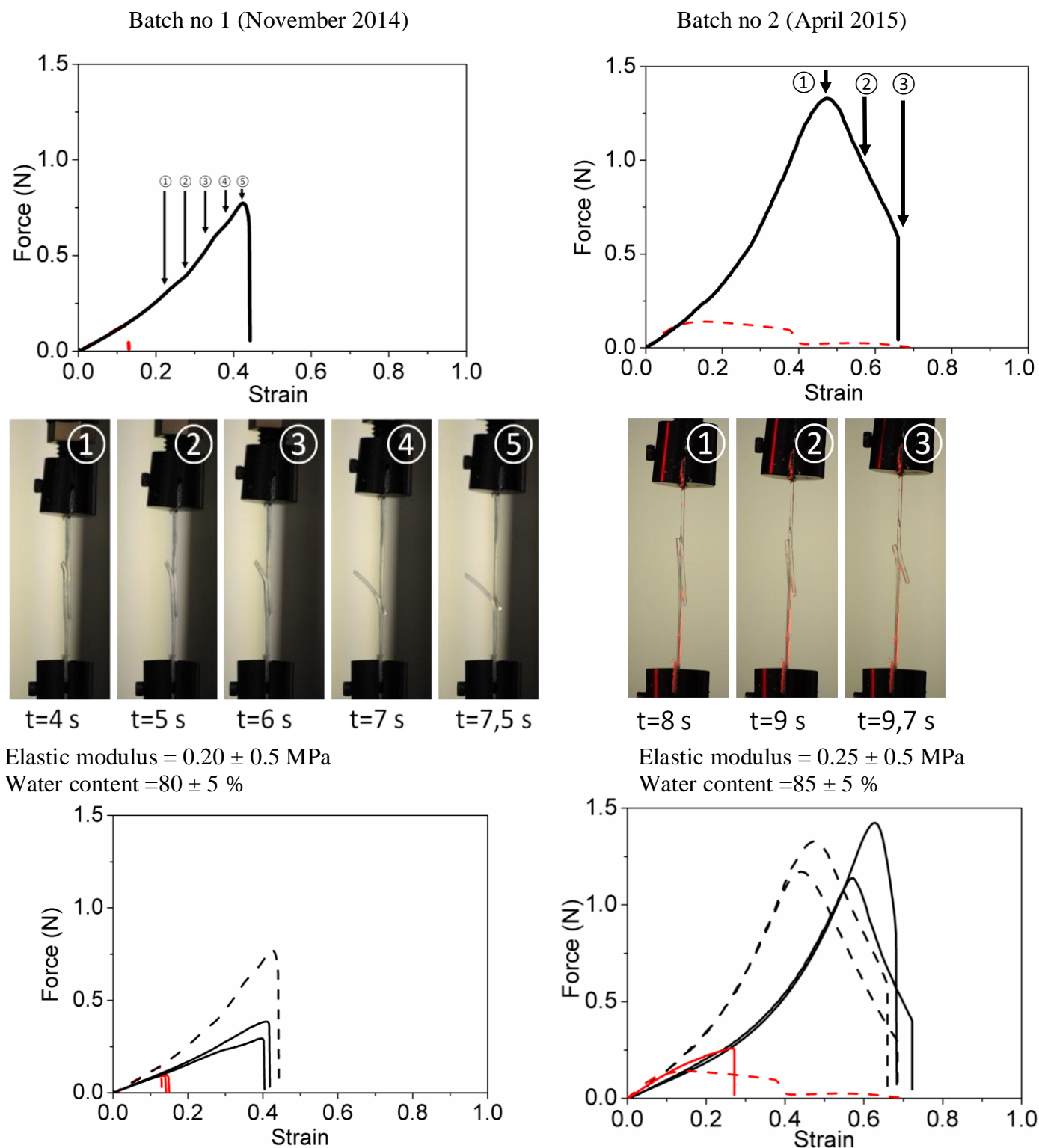


Figure A1. (a) Lap-shear tests of PAMPS/PDMAAm DN gels batch no 1 and batch no 2 glued by Ludox TM50 (solid black line) compared to self-adhesion (dashed red line) for a constant displacement rate of 150 mm/min. Lap-joint dimensions were overlap $l=20$ mm, $w=5$ mm and $h=1$ mm and the black arrows indicates the different stages of crack propagation. (c) Lap-shear tests showing that after prestretching to 70% of deformation, two PAMPS/PDMAAm DN gels could be glued together using silica solution (black solid line). For the purpose of comparison, the no prestretched DN gels samples are in black dashed line. The self-adhesion of two damaged DN gels sample (red solid line) is compared to self-adhesion of no damaged DN gels sample (red dashed line). Lap-joint dimensions were $L_0=40$ mm, overlap $l=20$ mm, $w=5$ mm and $h=1$ mm.

Appendix 2. Effect of aging PAMPS/PDMAAm (batch no 1)

It has been reported that DN gels are minimally degraded after only 6 weeks when they are implanted into a living body.³¹ This deterioration is due to biodegradation and simple degradation of polymer network. The authors notice that the elastic modulus of PAMPS/PAAm, which is kept in water for 6 months, decreases with an increase of the water content. One possible explanation is that hydrogen ions could cut crosslinks in MBAA, because PAMPS is a strong acid. We measure a pH 3 for the DN gels surfaces.³¹ We notice as well that for our batch of PAMPS/PAAm that the elastic modulus decreases from 0.3 MPa to 0.2 MPa 6 months after synthesis.

Figure 2 shows the lap-shear curves for PAMPS/PDMAAm DN gels with different aging. We plotted the force-strain curves of a same batch tested in lap-joint geometry only few weeks (red solid line) or six months (black solid line) after his synthesis. The degraded DN gel tested after 6 months sustains lower value of failure force than the DN gel tested few weeks after its synthesis. The maximum force is divided by 2. We notice as well the strain of DN gel increases with aging. This result is in agreement with the deterioration of the first network.

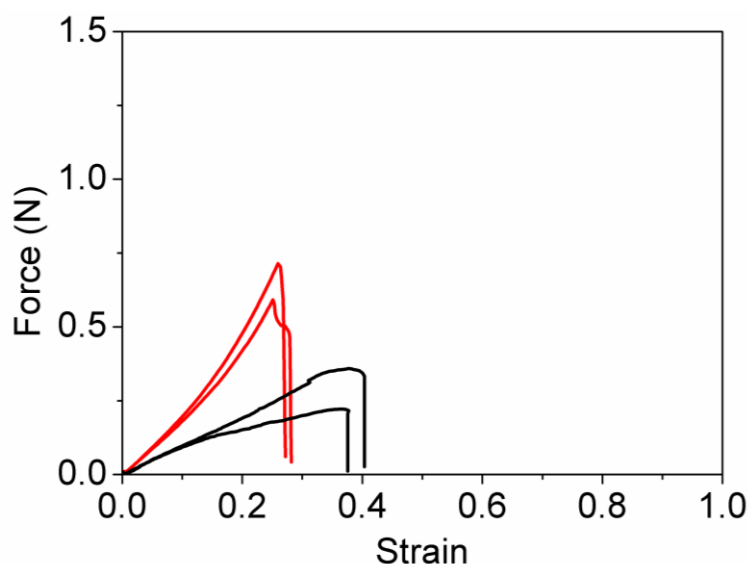


Figure A2. Lap-shear tests of the batch no. 1 of PAMPS/PDMAAm gel glued by Ludox TM-50 few weeks (red solid line) and 6 months after synthesis of gels (black solid line). The displacement rate was 150 mm/min. Lap-joint dimensions were $L_0=40$ mm, overlap $l=20$ mm, $w=5$ mm and $h=1$ mm.

Appendix 3. Effect of the face or the edge (in bulk)

IR spectra showed that the second network is in large excess to the first network on the face of DN gel. We do not manage to see the first network PAMPS. But inside the bulk, the IR spectrum of DN gel could show some traces of PAMPS. Slices of 1-1.2 mm of thickness were cut from DN gels of 5 mm of thickness. We notice that the ‘edge’ cut in bulk show some ‘wrinkles’, which could indicate the presence of PAMPS. Figure 3a shows the spectrum of the face of PAMPS/PDMAAm DN gel (black solid line) compared to its edge (red solid line). We notice that the two spectra are similar. The only difference between the spectra is located in the region $1050-1250\text{ cm}^{-1}$, which depends on dehydration process. These two spectra highlight that on both face and edge, PAMPS/PDMAAm exhibit only the second network PDMAAm at their surfaces.

Figure 3b shows the two spectra of the face and the edge of DN gel after spreading silica nanoparticles. Silica solution was left for 5 min and then washed with deionized water. The band of silica for the edge is as high as for the face. Thus, the two spectra show that silica nanoparticles adsorb on the face as well as on the edge of the DN gel.

Figure 3c shows lap-shear curves for the face and edge glued by silica particles. A weak adhesion was observed for the face and no adhesion at all for the edge. The two gels separate for a value of 0.25 N (black dashed line) for the face. On the contrary, the glued lap-joint sustains high loads up to 1.2 N for both face and edge; 5 times higher than self-adhesion. The adhesion energy is estimated: $41\pm 8\text{ J/m}^2$ for the edge and $43\pm 8\text{ J/m}^2$ for the face.

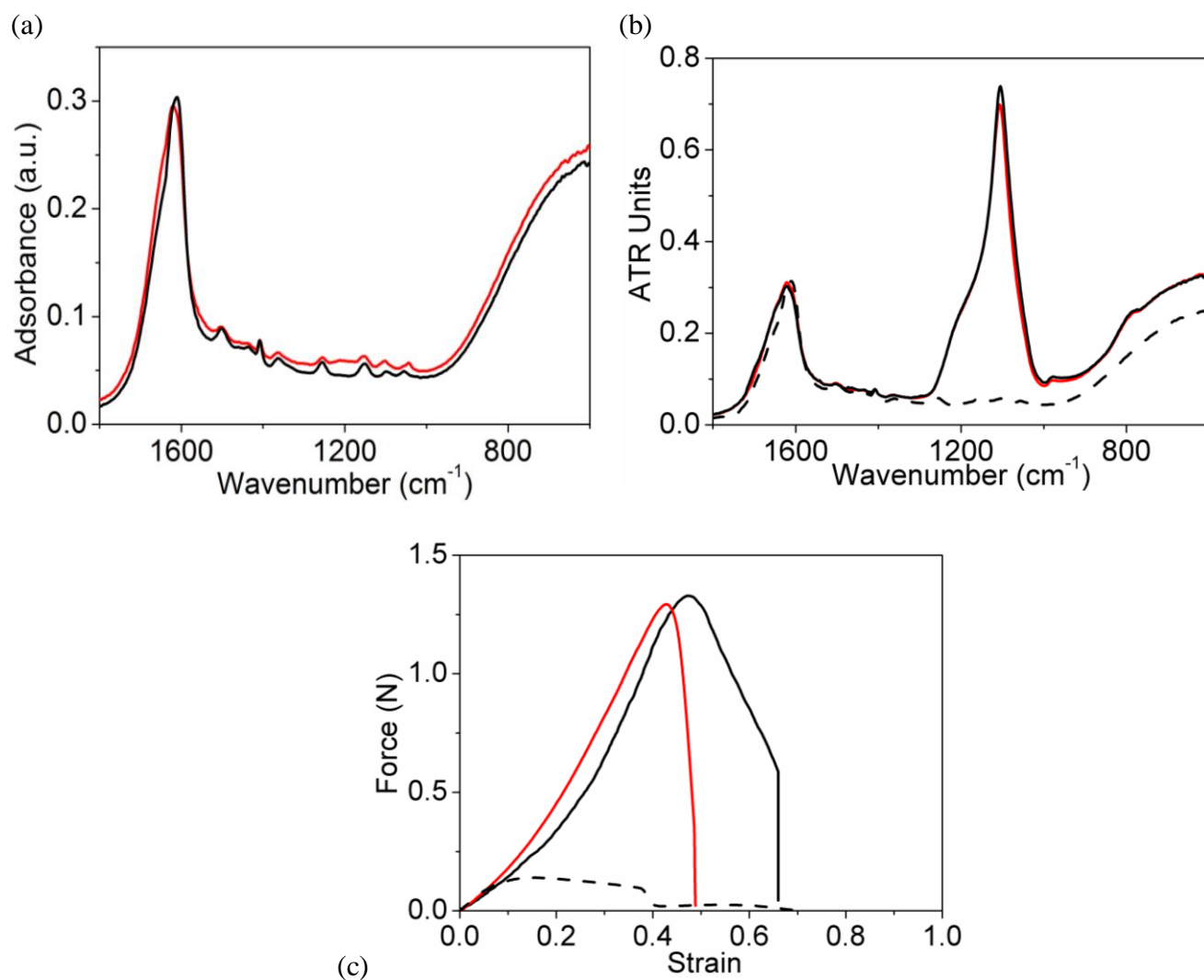


Figure A3. (a) ATR-FTIR spectra of the face (**black solid line**) and the edge (**red solid line**) of DN gels (b) ATR-FTIR spectra of the surface of DN gels reference (**black dashed line**) compared to the face (**black solid line**) and the edge (**red solid line**) of DN gels after spreading a nanoparticle solution Ludox TM-50 on their surfaces and then washing after 5 min of impregnation. (c) Lap-shear tests of DN gels PAMPS/PDMAAm glued by Ludox TM50 on the face (solid black line) or on the edge (**red solid line**) for a constant displacement rate of 150 mm/min. For purposes of comparison self-adhesion of DN gels on face is indicated by dashed line. Arrows indicate the initiation of slipping.

Conclusion générale

Ces dernières années, nous avons vu l'émergence de nombreuses colles chirurgicales polymères dont le rôle est de se substituer ou de venir en complément aux points de sutures et aux agrafes.^{1,2,3} Une alternative à ces colles polymères pourrait consister à utiliser des nanoparticules a été mis au point par Leibler et ses collaborateurs.^{4,5}

Par bien des aspects, les hydrogels présentent des fortes similitudes avec les tissus biologiques. Ils sont utilisés dans cette thèse comme modèle très simplifié des tissus biologiques. Cependant leurs mécanismes d'adhésion sont intéressants en eux-mêmes. L'augmentation de l'adhésion par des nanoparticules posait des questions fondamentales non résolues. Comprendre mieux leur adhésion permettrait de choisir les nanoparticules et les procédés de collage les plus efficaces.

A partir d'un système modèle constitué de deux hydrogels neutres et de particules de silice, nous avons étudié les mécanismes moléculaires responsables de cette adhésion. Les hydrogels étudiés sont essentiellement des hydrogels neutres de Poly(N,N-diméthylacrylamide) (PDMA) présentant toute une gamme de réticulation. Les nanoparticules de silice utilisées sont des nanoparticules synthétisées au sein du laboratoire selon le procédé développé par Stöber⁶ et des nanoparticules commerciales de silice Ludox TM50. Les nanoparticules se présentent soit sous forme de suspensions colloïdales stables et dialysées soit sous la forme de poudre.

Afin de mesurer l'adhésion entre deux gels avec ou sans particules de silice, trois méthodes et montages expérimentaux ont été développés et mis en place au laboratoire : essai de joint de recouvrement, le pelage à 90° et le pelage en Y. L'essai de joint de recouvrement a permis de comparer l'adhésion entre deux systèmes dans le cas où l'énergie d'adhésion est forte (gels nanocomposites, gels à double-réseaux). Néanmoins il s'est révélé peu adapté dans le cas où l'adhésion entre deux gels était faible car les hydrogels glissent sous l'effet de leur propre poids. De plus il n'a permis ni de contrôler la force de pelage ni la vitesse de propagation de fissure. L'essai de pelage à 90° est plus simple à mettre en œuvre car l'un des gels est fixé au support métallique. Cet essai a été très utile pour comparer l'adhésion entre deux gels collés par différentes solutions de nanoparticules de silice. Au contraire des essais précédents où la vitesse de traverse était appliquée, le pelage en Y a permis d'accéder à une force d'initiation et une vitesse de propagation de fissure qui est une vitesse intrinsèque de l'interface par une analyse d'image.

Ces trois méthodes nous ont permis de caractériser l'adhésion entre deux hydrogels neutres. Il semblerait que pour des vitesses de propagation de fissure faibles, nous mesurons une force capillaire du même ordre de grandeur de la valeur de tension superficielle air/eau. Nous avons ensuite démontré que l'augmentation du gonflement et du taux de réticulation entraînait une diminution de l'adhésion. Deux mécanismes ont été discutés. Le premier mécanisme est lié à la rupture de l'interface par un processus d'extraction des chaînes par rapport au solvant. Le second mécanisme, qui pourrait s'opérer pour des hydrogels présentant des gonflements élevés, est qu'un gel soumis à une force extérieure exsude de l'eau à sa surface et ce film d'eau entraîne la rupture de l'interface.

Après avoir étudié le mécanisme d'adhésion système gel/gel, notre étude s'est portée sur la caractérisation du système gel/silice/gel. Avant de quantifier l'adhésion d'un tel système, la répartition des particules de silice à la surface des hydrogels de PDMA a été observée en microscopie à fluorescence. La visualisation de l'interface des deux hydrogels collés a révélé la formation d'un film continu à partir d'une concentration de silice de 0.5 wt%. Une technique de spectroscopie à infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR-IR) a été mise au point pour quantifier le nombre de particules déposées. Les spectres ATR-IR ont mis en évidence une concentration de silice à partir de laquelle la valeur de l'aire du pic de silice sature. Cette concentration dite concentration de saturation est la concentration pour laquelle le dépôt de silice forme un film continu à la surface du gel et elle se situe autour de 0.5-1 wt%. A cette concentration, la surface des gels est entièrement recouverte d'une multicouche de particules de silice et non d'une monocouche de particules. A partir de cette concentration, nous avons constaté que l'énergie adhésion sature et que cette concentration est indépendante de la taille des particules. Nous avons alors optimisé cette adhésion en jouant sur différents paramètres comme la taille ou l'état de surface ou l'état de dispersion des particules. L'adhésion la plus forte a été obtenue pour la poudre de particules ayant la plus petite taille (~40 nm). L'adhésion était tellement forte qu'il a été impossible de séparer les agrégats cohésifs et la rupture a eu lieu dans le gel en dehors de l'interface. Il semblerait alors que l'adsorption des chaînes de polymères est tellement forte, que lors d'un essai de pelage, nous ne mesurons non pas l'adsorption mais les forces de cohésion des agrégats qui contrôlent l'adhésion. Le mécanisme d'adhésion est contrôlé par l'adsorption des chaînes de polymères à la surface des particules de silice. Nous avons montré que les particules de silice ne s'adsorbaient pas sur les hydrogels de polyacrylamide (PAAm) et ainsi aucune adhésion de ces hydrogels par des particules de silice n'a été observée. Inversement les particules de silice

ont permis de coller deux hydrogels de PDMA, étant donné que les chaînes de PDMA s'adsorbent à la surface de ces particules.

Le concept de collage a été élargi à des gels plus rigides que ce soit les gels nanocomposites et les gels à double-réseaux. Nous avons montré que les gels nanocomposites pouvaient adhérer à de simples hydrogels et que l'adhésion augmentait avec le temps de contact.

En résumé, ce travail a permis de donner un éclairage sur l'adhésion des gels neutres et sur la possibilité d'utiliser des nanoparticules comme adhésifs.

Références

- (1) Perrin, B.; Brichon, P.-Y.; Bracini, M.; Derail, C.; Leterrier, Y.; Papon, É.; Barrandon, Y.; Sessa, C.; Chavanon, O. Une Revue Des Colles Utilisées En Chirurgies Cardiaque, Thoracique et Vasculaire. *Chir. Thorac. Cardio-Vasc.-2012* **2012**, *16* (1), 33–42.
- (2) Duarte, A. P.; Coelho, J. F.; Bordado, J. C.; Cidade, M. T.; Gil, M. H. Surgical Adhesives: Systematic Review of the Main Types and Development Forecast. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (8), 1031–1050.
- (3) Annabi, N.; Tamayol, A.; Shin, S. R.; Ghaemmaghami, A. M.; Peppas, N. A.; Khademhosseini, A. Surgical Materials: Current Challenges and Nano-Enabled Solutions. *Nano Today* **2014**, *9* (5), 574–589.
- (4) Rose, S.; PrevotEAU, A.; Elzière, P.; Hourdet, D.; Marcellan, A.; Leibler, L. Nanoparticle Solutions as Adhesives for Gels and Biological Tissues. *Nature* **2013**, *505* (7483), 382–385.
- (5) Meddahi-Pellé, A.; Legrand, A.; Marcellan, A.; Louedec, L.; Letourneur, D.; Leibler, L. Organ Repair, Hemostasis, and In Vivo Bonding of Medical Devices by Aqueous Solutions of Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (25), 6369–6373.
- (6) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62–69.

Adhesion of hydrogels by silica nanoparticles

It is very challenging to achieve strong adhesion between two soft and wet materials like hydrogels. Recently Leibler and his collaborators invented a new concept to assemble hydrogels or biological tissues using nanoparticles. The principle relies on the adsorption of gel chains at the surface of nanoparticles, which act as connectors, and on the ability of the adsorbed gel chains to reorganize under stress. The main objective of this work is to identify and control the physical mechanisms fundamental to gel adhesion by silica nanoparticles. Many questions are investigated: the nature of the nanoparticles (size, surface chemistry, concentration, state of dispersion), the gel structure and its state of swelling, the distribution of the nanoparticles at the gel surface. Experiments are conducted using several types of gels: Poly(*N,N* dimethylacrylamide) (PDMA), Poly(acrylamide) (PAAm), nanocomposite gels (PDMA reinforces with silica nanoparticles), or double-network (DN) gels. We quantify the adhesive properties using lap-shear experiments, peeling tests at 90°, and Y-peeling tests that we developed. We use ATR-FTIR experiments, confocal microscopy and scanning electron microscopy to demonstrate the adsorption of polymers onto the silica nanoparticles and characterize their spatial repartition. The results allow us to propose a mechanism explaining the adhesion and to define conditions for optimal adhesion.

Keywords: silica nanoparticles; hydrogels; adhesion; peeling test; ATR-FTIR spectroscopy; confocal microscopy.

Collage d'hydrogels par des nanoparticules de silice

Il est difficile de réaliser une forte adhésion entre deux hydrogels par un procédé simple. Récemment, un nouveau concept a été proposé par Leibler et ses collaborateurs pour coller des hydrogels ou des tissus biologiques. Il consiste à utiliser des nanoparticules sur lesquels s'adsorbent les chaînes de polymère et qui jouent ainsi le rôle de connecteurs. L'objectif principal de la thèse est d'identifier et de contrôler les mécanismes à l'origine de l'adhésion de deux hydrogels par des nanoparticules. De nombreuses questions sont abordées : la nature des nanoparticules de silice (taille, charge, concentration, état de dispersion), l'influence de la structure de l'hydrogel et son état de gonflement, la répartition des nanoparticules sur les interfaces. Les expériences sont menées avec plusieurs catégories d'hydrogels: le Poly(*N,N* diméthyl-acrylamide) (PDMA), le Polyacrylamide (PAAm), des gels nanocomposites (PDMA renforcé par des nanoparticules de silice), ou encore des gels à double-réseaux. Nous mesurons les propriétés adhésives à l'aide de tests de joints de recouvrement, de pelage à 90°, et de pelage en Y, que nous avons mis au point. Nous avons utilisé des expériences d'ATR-FTIR, de microscopie confocale à fluorescence et de microscopie électronique à balayage pour mettre en évidence l'adsorption des chaînes polymères à la surface des hydrogels, évaluer la quantité de particules de silice à la surface du gel, et caractériser leur distribution. Les résultats nous permettent de proposer un mécanisme d'adhésion et de définir les conditions qui permettent de réaliser une adhésion optimale.

Mots clés : nanoparticules de silice ; hydrogels ; adhésion ; tests de pelage ; spectroscopie ATR-FTIR ; microscopie confocale.