



PhD-FSTC-2014-20  
Faculté des Sciences, de la Technologie et de la Communication

## THÈSE

Présentée le 18/07/2014 à Luxembourg  
en vue de l'obtention du grade académique de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG

EN PHYSIQUE

par  
Ralitsa Aleksandrova  
née le 1<sup>er</sup> octobre 1982 à Stara Zagora (Bulgarie)

PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET VOLUMIQUES EN ÉQUILIBRE ET  
HORS-ÉQUILIBRE PRÈS DE LA TRANSITION DE SÉGRÉGATION DE  
SOLUTIONS AQUEUSES DE PNIPAM PAR RÉFRACTOMÉTRIE  
MODULÉE EN TEMPÉRATURE

### Jury

Dr. Dr. h.c. Jan Kristian Krüger, Directeur de thèse  
*Professeur, Universität des Saarlandes*

Dr. Roland Sanctuary, Président  
*Professeur, Université du Luxembourg*

Dr. Martine Philipp  
*Technische Universität München*

Dr. Ulrich Müller  
*Management Consultant, Targus Management Consulting AG*

Dr. Ludger Wirtz  
*Professeur, Université du Luxembourg*

Dr. Thierry Belmonte  
*Professeur, Insitut Jean Lamour, Université de Lorraine*



## Abstract

Self-assembly is particularly important for soft condensed matter. It may lead to manifold equilibrium or non-equilibrium structures and macroscopic properties of soft materials. The self-organization may be induced by changes in environmental conditions such as temperature, pH and irradiation by light. Among the different polymer families, the stimuli-responsive polymers are particularly sensitive to external stimuli. A structural instability, which is usually related to a demixing phase transition, commonly occurs for stimuli-responsive polymer systems. For such aqueous polymer solutions and hydrogels, a demixing transition of the Lower Critical Solution Temperature (LCST) type often happens, this means that the segregation occurs upon heating. Its macroscopic order parameter is attributed to the difference in mass concentration within the segregated state. Since the variation in mass density is a closely related quantity, the transition is also called a volume phase transition. In case of hydrogels, the order parameter also is the macroscopic deformation. In consequence the related susceptibility is the isothermal compressibility and the demixing transition is denoted as being ferroelastic.

In this thesis, basic aspects of the static, kinetic and dynamical nature of the LCST-type demixing transition are analyzed. Aqueous solutions of the thermo-responsive model homopolymer poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) are studied. Part of the phase diagram is probed by varying the polymer concentration in solution and the temperature. In part unconventional experimental techniques were used to access the macroscopic order parameter susceptibilities, like the dynamical volume expansion coefficient, and linear and nonlinear elastic properties at GHz frequencies. The major experimental technique is Temperature Modulated Optical Refractometry (TMOR), which has recently been developed in collaboration with the company Anton Paar (Seelze, Germany) and patented in 2012 by the University of Luxembourg.

First studies by Brillouin spectroscopy were carried out on the segregation of aqueous PNIPAM solutions. The linear and in particular nonlinear elastic moduli are much more affected than the thermal expansion coefficient by this phase transition. Furthermore, it could be shown that the specific refractivity is astonishingly sensitive, probably to the changes in molecular interactions, during segregation. This allows for a novel perspective on the microscopic order parameters of the transition. The key investigations of this thesis focus on kinetics and thermo-mechanical relaxation processes related to the segregation, studying optical and mechanical quantities by TMOR. Sinusoidal temperature perturbations were therefore applied around the demixing temperature of different PNIPAM solutions. First direct indications for the location of the binodal and spinodal lines could be gained when addressing the metastability and instability of the different phases.

**Keywords:** LCST-type demixing transition, poly(N-isopropyl acrylamide), linear and nonlinear elastic moduli, temperature modulated optical refractometry, specific refractivity, binodal and spinodal lines, kinetics of phase separation



À Marie-Antoinette, Monique et Martine



## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'unité de recherche Physique et Matériaux de l'université du Luxembourg en étroite collaboration avec la Technische Universität München.

Merci au Pr. Dr. Dr. h.c. Jan Kristian Krüger, mon directeur de thèse, pour son soutien, pour ses encouragements, pour les nombreuses discussions scientifiques, pour m'avoir transmis toutes ces connaissances et pour m'avoir permis d'évoluer durant ces années de thèse !

Merci au Dr. Martine Philipp pour être toujours présente à mes côtés en tant qu'amie et autant que scientifique !

Merci au Dr. Ulrich Müller pour son soutien scientifique, pour le temps et la patience qu'il m'a accordée !

Merci au Pr. Dr. Roland Sanctuary de m'avoir donnée la possibilité de travailler au sein de son unité de recherche et d'avoir accepté de présider le jury de thèse !

Merci au Dr. Rafael Jiménez Riobóo (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid) pour les discussions intéressantes ayant contribué à cette thèse durant son séjour à l'université du Luxembourg.

Merci au Pr. Peter Müller-Buschbaum (Technische Universität München) pour les discussions enrichissantes concernant le système PNIPAM-eau étudié dans cette thèse.

Merci au Pr. Dr. Wulff Possart (Universität des Saarlandes, Saarbrücken) pour ses éclaircissements sur certains comportements du système étudié, ayant facilité les recherches au cours de cette thèse !

Merci au Pr. Dr. Thierry Belmonte (Institut Jean Lamour, Université de Lorraine) et au Pr. Dr. Ludger Wirtz d'avoir accepté de participer au jury de ma thèse!

Merci à Dipl.-Chem. Olga Astasheva et aux étudiants en bachelor Charlène Ramand et Antoine Bridet d'avoir pu travailler avec eux ainsi que pour leur contribution expérimentale dans le cadre de cette thèse!

Merci aux autres doctorants et collègues de l'unité Physique et Matériaux de s'être toujours montrés disponibles à mon égard! Merci en particulier à Carlo di Giambattista, moi voisin de bureau, pour son aide précieuse en informatique et nos discussions scientifiques, politiques... !

Merci à Dr. Matthieu Thomassey pour le temps qu'il a consacré à la relecture de cette thèse!

Merci à la société Anton Paar OptoTec (Seelze, Allemagne), en collaboration avec l'Université du Luxembourg, de m'avoir donnée la possibilité de faire une large partie des mesures avec une version beta d'un nouveau type de réfractomètre avec l'option réfractométrie modulée en température (TMOR).

Merci à la secrétaire de l'unité Mme. Astrid Tobias d'avoir toujours facilité les procédures administratives et pour son amitié !

Merci au FNR d'avoir financé ma thèse et de m'avoir soutenue même lors des moments délicats de ce parcours doctoral. Plus particulièrement je tiens à remercier Ulrike Kohl et Dr Helena Burg !

Merci à Mme. Virginie Mucciante, Mme. Anuschka Ocakdan-Sledsens et Mme Valérie Dessainte pour leur aide précieuse administrative durant ces années de thèse !

Merci à mes parents : Maya Nicolova, Aleksander Aleksandrov et Victor Marx d'avoir toujours été présents et de m'avoir encouragée à aller au bout de mes projets!

Merci à mes beaux-parents Marie-Antoinette et Guerrino Landini de s'être occupés de mon petit Dario avec autant d'amour, de gentillesse et de tendresse durant ces années de thèse !

Merci à mon mari Olivier d'avoir relu la thèse et surtout d'avoir toujours été auprès de moi, avec moi !

Merci à mon petit Dario, pour avoir changé ma vie !



# Sommaire

## Chapitre 1

Introduction.....11

## Chapitre 2

L'état de l'art sur la transition de ségrégation de solutions aqueuses de PNIPAM....17

## Chapitre 3

Méthodes de mesure.....33

## Chapitre 4

Evolution des propriétés élastiques lors de la transition de ségrégation de solutions de PNIPAM.....61

## Chapitre 5

Le caractère dualiste de l'indice de réfraction.....73

## Chapitre 6

L'étude du coefficient d'expansion thermique complexe par la TMOR de la phase de basse température d'une solution de PNIPAM.....89

## Chapitre 7

Cinétiques moléculaires provoquées par perturbation lors de modulation en température autour de la transition de phase volumique des solutions de PNIPAM.....99

## Chapitre 8

Conclusion.....123

Références bibliographiques.....127



# Chapitre 1

## Introduction

Il est bien connu dans le vaste domaine de la matière molle que le phénomène d'auto-assemblage moléculaire joue un rôle prépondérant en amenant à déterminer la structure, la dynamique moléculaire et le comportement de cette matière et ce de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique [DE92, RM03, BD02, JR02, BG79, HH83]. Pour des systèmes macromoléculaires donnés, différentes structures complexes, en équilibre ou bien hors-équilibre, peuvent être créées lors d'un auto-assemblage [KD98, DGP79, JR02, RM03]. Les conditions externes, comme la température ou la valeur du pH ont typiquement une influence considérable sur la formation de structure de la matière molle et donc aussi sur les propriétés résultantes. Parmi les nombreuses familles de polymères, il en existe plusieurs qui sont particulièrement sensibles aux conditions environnementales comme la température, le pH ou l'irradiation par la lumière ultraviolette ou visible [HM68, HS94, SA90, AM92, IF91, LY90]. De tels polymères répondant directement à des stimuli externes sont nommés en anglais « stimuli-responsive polymers ». Ces types de polymères sont des constituants clés d'assemblages de matériaux « stimuli-responsifs » [TI09, CM09, SS10, CCR09, LY12, SV12, KM07, MM12, LY12b, GB09, BO11, SS11]. En effet, ces chaînes polymères peuvent être facilement intégrées dans des solutions, des colloïdes, des gels ou bien des systèmes composites organiques-inorganiques complexes [TI09, FLC12, MM12, LY12b, WW09, AJ11, TV12, SMC11, BB10]. De par leur nature stimuli-responsive, de telles macromolécules possèdent un large potentiel d'application dans le domaine des capteurs et actionneurs en adoptant des formes et des géométries aussi diverses que variées (couches minces, capsules) selon les conditions d'utilisations et environnementales d'installation [TI09, CM09, GH11, MF11, CM11]. A ce jour, les domaines d'application potentiels majeurs de tels systèmes polymères se situent au niveau de la biotechnologie, de la médecine et de l'ingénierie.

En général, une instabilité structurelle du système macromoléculaire constitue la base de sa nature dite « stimuli-responsive » [JR02, RM03, HS94, WC98, SM92].

Dans la majorité de ces systèmes, cette instabilité est liée à une transition de phase dite de ségrégation [JR02, RM03]. Cette transition de ségrégation est une conséquence directe de la faible entropie de mélange du système polymère et mène à la démixtion partielle des constituants moléculaires du système. Le mécanisme responsable pour la ségrégation est une diffusion atypique, appelée en anglais « uphill diffusion », pour laquelle les gradients de concentration des constituants moléculaires du système sont amplifiés. Ce phénomène de ségrégation se produit pour la large majorité des systèmes lors de leur refroidissement en-dessous de la température de ségrégation. Au contraire, pour la rare classe des transitions de ségrégation de type LCST (« lower critical solution temperature » en anglais), la ségrégation du système macromoléculaire se produit en chauffant ce dernier au-dessus de sa température de ségrégation [HM68, TF09, MY00, PM14, PM12, HS94, OY06, OY07, TT85, QX07]. Ce comportement remarquable résulte de la concurrence entre différents types d'interaction tels que les interactions électrostatiques, les ponts hydrogène, les interactions hydrophobes pouvant exister entre les différents constituants du mélange [ZA11, ZA13, TF09, KH10, LY11, PM13b, MY00, LH10, WC98, SB08, KY02, KY07, OY05]. La structure et la dynamique moléculaire sont fortement affectées lors de cette transition de ségrégation [SY09, AJ11, WW09, HT04, WW10, AJ10, WW08, WW09b, PM14, KP06]. Il n'est alors pas étonnant que le comportement macroscopique diffère lui aussi considérablement entre l'état homogène et l'état dissocié qui se trouvent de part et d'autre de cette transition de démixtion [HS95, HS91, PM12, PM13, KP01, GB09, VDK04].

La différence de concentration massique des constituants dispersés dans l'état dissocié du système est considérée comme le paramètre d'ordre macroscopique de cette transition de ségrégation [RM03, BD02, JR02]. Étant donné que cette quantité est liée à la variation de la densité de la solution totale, la susceptibilité du paramètre d'ordre de la transition de ségrégation est alors le coefficient d'expansion thermique. C'est pour cette raison que la transition de ségrégation de solutions et d'hydrogels à base de polymères stimuli-responsifs peut être qualifiée de « transition de phase de volume » [LY90, SM92, IF91]. L'étude bibliographique montre que, même si les solutions et hydrogels à base de polymères stimuli-responsifs sont étudiés depuis plusieurs décennies, une multitude de questions fondamentales sur la nature de

cette transition de ségrégation de type LCST restent encore ouvertes [HM68, HS94, HS91, TF09].

Il a été récemment démontré que pour des hydrogels thermo-responsifs à base de PNIPAM, les propriétés élastiques de ces systèmes sont aussi largement affectées lors de la ségrégation. A l'approche de cette transition de phase, le module élastique longitudinal d'hydrogels stimuli-responsives devient en effet très faible [HS91, HS94, HS95]. Ce comportement peut être interprété comme une instabilité mécanique accompagnant la séparation de phases [HS94]. Il semble que le module élastique longitudinal soit même davantage modifié par la transition de ségrégation que le coefficient d'expansion thermique même si cette transition est couramment appelée une « transition de phase de volume » [PM12]. Cette observation indique que la déformation constitue aussi un autre paramètre d'ordre macroscopique de cette transition de ségrégation. Cela implique que la compressibilité isotherme est une autre susceptibilité de paramètre d'ordre macroscopique. Ce nouvel aspect montre que cette transition de ségrégation dans des solutions et des hydrogels à base de polymères stimuli-responsifs appartient probablement à une classe spéciale de transitions de phase qui est proche des transitions ferroélastiques, connues pour des solides cristallins et pour lesquelles la déformation est le paramètre d'ordre macroscopique [SE90]. Les changements de volume et de propriétés élastiques ne sont généralement pas indépendants les uns des autres. Cela signifie que les deux susceptibilités de paramètre d'ordre, à savoir le coefficient d'expansion thermique et la compressibilité, sont couplées. Toutefois, la dépendance entre ces deux susceptibilités est actuellement loin d'être comprise [HS94, PM12, PM13].

Il a été montré à travers de nombreuses études expérimentales à quel point les processus cinétiques et dynamiques qui gouvernent la ségrégation de solutions et d'hydrogels stimuli-responsives peuvent s'étendre sur des échelles de temps allant de la seconde à plusieurs heures [ZA11, ZA13, AJ11, AJ10, MKA12, PM13b, VDK04]. En effet, les lois de croissance des domaines riches en polymères sont étudiées afin d'approfondir la compréhension des mécanismes et des interactions guidant la séparation de phases. Ces processus cinétiques et dynamiques n'influent pas seulement sur la formation de structure au niveau moléculaire et mésoscopique, mais aussi sur les propriétés macroscopiques [PM13B, VDK04, LY90, MY00, HS94, MKA12]. On peut donc s'attendre à la présence de phénomènes cinétiques et

dynamiques influençant l'évolution des propriétés macroscopiques qui ont des échelles de temps pouvant aller de la seconde jusqu'à des heures lors de cette transition de ségrégation. Cependant, l'impact de ces processus cinétiques et dynamiques sur le comportement macroscopique est peu étudié lors de la séparation de phase. Les études bibliographiques se concentrant sur l'influence des processus cinétiques et dynamiques lors de multiples cycles de démixtion-remixtion sont encore plus rares.

Dans le cadre de cette thèse, différentes problématiques fondamentales concernant la nature statique, cinétique et dynamique de la transition de ségrégation de type LCST sont analysées. Des solutions aqueuses de homopolymères de poly(N-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) sont étudiées en tant que systèmes modèles standards thermo-responsifs. Différentes parties du diagramme de phases de ségrégation de solutions aqueuses de PNIPAM sont explorées en variant les paramètres « température » et « concentration de PNIPAM ». Des techniques expérimentales non conventionnelles sont utilisées afin d'accéder aux comportements statique, cinétique et dynamique des propriétés macroscopiques de ces solutions de PNIPAM (diluées à concentrées) lors de cette transition de ségrégation [MU13, PM11, PM12b, SJ82]. Les propriétés macroscopiques étudiées sont l'indice de réfraction, le coefficient d'expansion thermique et les propriétés élastiques linéaires et non-linéaires [PM12, PM13, PM13b, PM14]. La technique expérimentale majeure utilisée est la « réfractométrie modulée en température » (TMOR) [MU13]. Cette technique vient d'être développée récemment en collaboration avec la firme Anton Paar (Seelze, Allemagne) et brevetée en 2012 par l'Université du Luxembourg. Elle repose sur les idées développées par mon directeur de thèse, le Prof. Dr. Dr. Jan Kristian Krüger et par Dr. Ulrich Müller.

Lors de cette thèse, j'ai contribué aux premières études par spectroscopie Brillouin sur la transition de ségrégation de solutions thermo-responsives [PM12, PM13, PM13b]. Ces études pionnières, discutées au chapitre 4 de cette thèse, montrent pour la première fois à quel point les modules élastiques linéaires, et en particulier les modules élastiques non-linéaires, sont affectés lors de la ségrégation de type LCST de solutions aqueuses de PNIPAM. Elles mettent en évidence le rôle important des processus cinétiques, ainsi que celui des non-linéarités élastiques énormes, surgissant lors de la ségrégation de solutions de PNIPAM. Il découle de ces

expériences qu'il faut clarifier d'avantage le rôle central de processus cinétiques liés à la ségrégation de solutions de PNIPAM et à l'interférence de ces processus avec les non-linéarités intervenant aussi lors de cette transition de démixtion. Ces études indiquent la nécessité d'approfondir ce sujet peu considéré en littérature, mais qui peut s'avérer quand même comme principal, aussi pour beaucoup d'applications de polymères « stimuli-responsifs ». Les investigations de propriétés élastiques près de la transition de ségrégation de solutions de PNIPAM ont donc mené aux études principales de cette thèse, à savoir celles sur la nature cinétique et dynamique du coefficient d'expansion thermique complexe près de la transition de ségrégation de solutions aqueuses de PNIPAM. Ces études sont effectuées essentiellement à l'aide de la nouvelle technique TMOR [AR14, PM14b].

Dans une première étape, l'évolution statique de l'indice de réfraction est étudiée à travers la transition de ségrégation sur une large gamme de concentrations pour des solutions de PNIPAM diluées à concentrées. Ces études sont présentées au chapitre 5 de cette thèse. Elles permettent entre autres d'approfondir la compréhension de la relation existante entre l'indice de réfraction et le coefficient d'expansion thermique, qui est une susceptibilité de paramètre d'ordre pour la transition de ségrégation des solutions de PNIPAM. En particulier, la réfractivité spécifique joue un rôle rarement observé près de cette transition de phase, à tel point que l'indice de réfraction est plus affecté par la transition de phase de volume que le coefficient d'expansion thermique. Cette observation peut avoir des conséquences non seulement pour la compréhension de la transition de ségrégation, mais aussi pour des modélisations couramment utilisées pour estimer des propriétés optiques de matériaux [BT79, BC73, LL80, LH80, TI85].

Le domaine d'application et le potentiel de la nouvelle technique expérimentale TMOR sont exploités dans le chapitre 6 en étudiant la phase de basse température d'une solution aqueuse de PNIPAM. A l'aide d'une perturbation sinusoïdale de la température de l'échantillon, cette technique expérimentale permet de quantifier les processus de pertes thermo-optiques et thermomécaniques  $\gamma$  présentes aux fréquences mHz [AR14, PM14b, MU13]. A partir de la dépendance en température des indices de réfraction, des coefficients d'expansion thermique dynamiques peuvent en effet être calculés. Les conditions d'application de la technique sont exploitées lors des premières mesures par TMOR effectués en fonction de la

température. En particulier, des très faibles amplitudes de modulation de la température de seulement 0.05 °C sont utilisées. Remarquons que ces amplitudes sont au moins dix fois inférieures que celles utilisées couramment avec une technique similaire, la calorimétrie différentielle modulée en température. La comparaison entre l'évolution du coefficient d'expansion thermique dynamique en fonction de la température et du coefficient d'expansion thermique statique déterminé d'une manière indépendante par densimétrie, permet de conclure davantage sur la présence de processus cinétiques et dynamiques dans la phase de basse température.

Au chapitre 7, la méthode TMOR est utilisée pour la première fois pour résoudre de manière élégante l'impact des processus cinétiques liés à la transition de ségrégation de solutions de PNIPAM. L'approche expérimentale consiste à moduler la température de l'échantillon initialement homogène et équilibré de manière répétitive et sinusoïdale à travers la température de ségrégation. Un aspect important de ces expériences concerne la réponse hors-équilibre, étant soit stationnaire soit instationnaire de la solution de PNIPAM suite à cette perturbation de température. Un autre point important dans ce chapitre est l'étude de l'influence mutuelle des processus cinétiques et non-linéaires existants près de la transition de ségrégation. Pour ces expériences, les solutions de PNIPAM sont soumises de manière répétitive à des transitions de démixion-rémixion en variant systématiquement l'amplitude de la perturbation sinusoïdale de la température d'une solution de PNIPAM concentrée.

## Chapitre 2

### L'état de l'art sur la transition de ségrégation de solutions aqueuses de PNIPAM

Dans ce chapitre est d'abord donnée une introduction succincte dans la thermodynamique de mélanges, se concentrant sur les systèmes rares possédant des transitions de ségrégation du type LCST, *i.e.* « lower critical solution temperature ». Ensuite, les connaissances d'après la littérature sur la transition de phase de type LCST de solutions aqueuses de poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) sont abordées. Les changements structuraux de telles solutions ségrégantes, ainsi que leur comportement macroscopique sont décrits. Le chapitre se termine sur la discussion des paramètres d'ordre et des susceptibilités de paramètres d'ordre de cette transition de phase.

#### 2.1 Bases théoriques sur la thermodynamique de mélanges

Pour qu'un état d'un système soit thermodynamiquement stable, son énergie libre  $F$  doit être minimale en comparaison de celles des autres états possibles pour ce système [JR02]. Dans la suite, la théorie de Flory-Huggins est utilisée pour introduire les points essentiels de la thermodynamique de mélange, appliquée aux solutions aqueuses de PNIPAM [JR02, RM03, BD02, DGP79].

Pour pouvoir déterminer les régions de stabilité, de mélange ou de ségrégation de deux composants A et B en fonction de la concentration et de la température, on peut établir le diagramme de phase correspondant. Il est nécessaire d'étudier l'énergie libre de mélange  $F_{\text{mél}}$  du système. En s'appuyant sur la théorie de Flory-Huggins et en faisant quelques hypothèses simplificatrices (comme ignorer des interactions orientées), il est possible de prédire l'énergie libre de mélange  $F_{\text{mél}}$  en fonction de la concentration et de la température [JR02, RM03, BD02, DGP79]. Ce formalisme est d'abord introduit pour des systèmes à petites molécules de type A et B:

$$F_{\text{mél}} = F_{\text{AB}} - (F_{\text{AA}} + F_{\text{BB}}), \quad (2.1)$$

avec  $F_{\text{AB}}$ ,  $F_{\text{AA}}$  et  $F_{\text{BB}}$  les énergies libres respectivement du mélange de A et B, de la phase composée uniquement de A et de la phase composée uniquement de B. L'énergie libre de mélange peut aussi être représentée en fonction de l'énergie interne de mélange  $U_{\text{mél}}$  et de l'entropie de mélange  $S_{\text{mél}}$  :

$$F_{\text{mél}} = U_{\text{mél}} - TS_{\text{mél}}, \quad (2.2)$$

où  $T$  représente la température. Ainsi, pour déterminer  $F_{\text{mél}}$ , il faut calculer le changement de l'entropie de mélange  $S_{\text{mél}}$  et le changement de l'énergie libre de mélange  $U_{\text{mél}}$ . Dans le cadre du modèle de solution régulière, l'entropie peut s'exprimer en fonction de la constante de Boltzmann  $k_B$  et des fractions volumiques  $\Phi_A$  et  $\Phi_B$  des composants A et B [JR02]:

$$S_{\text{mél}} = -k_B (\Phi_A \ln(\Phi_A) + \Phi_B \ln(\Phi_B)). \quad (2.3)$$

L'énergie interne de mélange du système  $U_{\text{mél}}$  est donné par:

$$U_{\text{mél}} = \chi \cdot \Phi_A \cdot \Phi_B, \quad (2.4)$$

où  $\chi$  représente le paramètre d'interaction. Dans le cas d'une solution démixante en refroidissant, la dépendance en température du paramètre d'interaction peut être exprimé par :

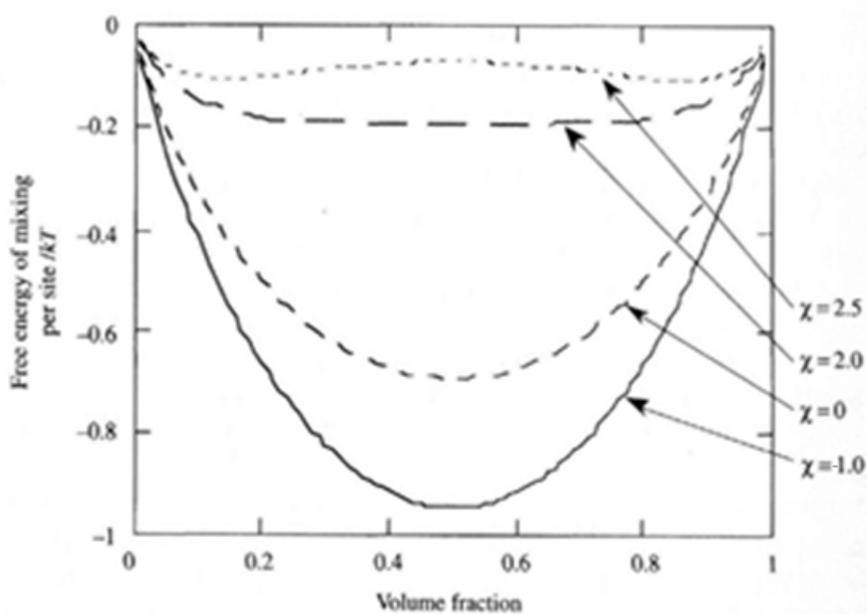
$$\chi = \frac{z}{2 \cdot k_B \cdot T} (2\varepsilon_{\text{AB}} - (\varepsilon_{\text{AA}} + \varepsilon_{\text{BB}})), \quad (2.5)$$

où  $\varepsilon_{\text{AB}}$ ,  $\varepsilon_{\text{AA}}$ ,  $\varepsilon_{\text{BB}}$  sont les énergies d'interaction respectivement entre A et B, entre A et A et entre B et B, et  $z$  est le nombre de voisins les plus proches.

Dans ce cas-là, l'énergie libre de mélange  $F_{\text{mél}}$  peut s'écrire:

$$\frac{F_{\text{mél}}}{k_B \cdot T} = \Phi_A \cdot \ln(\Phi_A) + \Phi_B \cdot \ln(\Phi_B) + \chi \cdot \Phi_A \cdot \Phi_B. \quad (2.6)$$

Ainsi l'énergie libre de mélange  $F_{\text{mél}}$  exprimée en fonction de la concentration de mélange et de la température à laquelle ce mélange se trouve, dépend du paramètre d'interaction  $\chi$ . Pour le cas le plus simple de solutions de petites molécules, ce paramètre exprime donc essentiellement l'énergie d'interaction entre les différents composants.



**Fig. 2.1** L'énergie libre de mélange  $F_{\text{mél}}$  en unité  $k_B T$  en fonction de la composition de  $\Phi_A$  pour différentes valeurs du paramètre d'interaction  $\chi$ , avec l'hypothèse d'incompressibilité  $\Phi_A + \Phi_B = 1$ . D'après [JR02].

Pour déduire le diagramme de phase de la solution A-B, l'énergie libre est exprimée pour différentes concentrations de A et B et pour différentes valeurs de  $\chi$ . Comme indiqué par la fig. 2.1, l'allure de la courbe  $F_{\text{mél}} = F_{\text{mél}}(\Phi_A)$  varie avec les différentes valeurs du paramètre d'interaction en fonction de la température à laquelle le système se trouve. Ainsi est illustré le développement du comportement de phase du mélange. En fonction de la valeur de  $\chi$ , la courbe de  $F_{\text{mél}}$  a des allures différentes. Dans le cas où le paramètre d'interaction  $\chi$  a une valeur inférieure à zéro ( $\chi < 0$ ), la courbe de l'énergie libre de mélange  $F_{\text{mél}}$  a un seul minimum. Le mélange est complètement miscible. Si sa valeur est supérieure à zéro, deux cas de figure se

présentent. Si sa valeur est entre zéro et deux, le mélange est énergiquement défavorable mais l'entropie de mélange est assez grande pour compenser ceci. Dans le cas où la valeur du paramètre d'interaction est supérieure à 2, l'énergie libre de mélange  $F_{\text{mél}}$  a deux minima et un maximum, la stabilité du mélange est évaluée en fonction de la courbature de la courbe.

La stabilité locale est en général définie par la condition :  $\frac{\partial^2 F_{\text{mél}}}{\partial \Phi^2} = 0$ . Si  $\frac{\partial^2 F_{\text{mél}}}{\partial \Phi^2} > 0$ , le

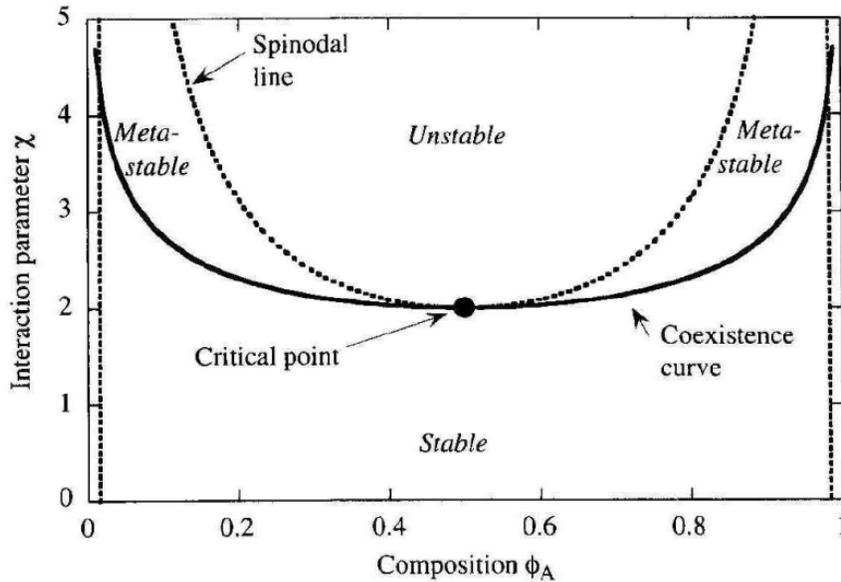
mélange est stable. Si  $\frac{\partial^2 F_{\text{mél}}}{\partial \Phi^2} < 0$ , une séparation de phase se produit pour

minimaliser l'énergie libre de mélange totale  $F_{\text{mél}}$ . Dans le cas  $\frac{\partial^2 F_{\text{mél}}}{\partial \Phi^2} = 0$ , la courbe

obtenue correspond à la condition spinodale. La courbe binodale, aussi appelé la courbe de coexistence du diagramme de phase est donnée par la condition :

$$\frac{\partial F_{\text{mél}}}{\partial \Phi} = 0 \text{ (fig. 2.2).}$$

Par conséquent, en connaissant la relation entre l'énergie libre de mélange et la composition, le diagramme de phase du mélange peut être calculé. Il montre en fonction de la composition et du paramètre d'interaction les régions où le mélange est stable, métastable et instable. Comme indiqué par la fig. 2.2 la condition critique  $(\chi_c, \Phi_c)$  est donnée par le minimum de la courbe spinodale et binodale, où les deux coïncident. Pour la concentration critique, la transition de ségrégation est supposée d'être continue, alors qu'elle devrait être discontinue pour toutes les autres concentrations de polymère [KH10, SM92, WC97]. En outre, des fluctuations critiques peuvent exister dans la phase homogène, juste en-dessous de la température de ségrégation, comme dans le cas de solutions aqueuses de PNIPAM [MKA12, SM92].



**Fig. 2.2** Diagramme de phase d'un mélange de liquides où l'énergie libre de mélange est décrite par le modèle régulier de mélange. D'après [JR02].

Pour pouvoir prédire le diagramme de phase en fonction de la température ( $T, \Phi$ ), au lieu du paramètre d'interaction  $\chi$ , il est nécessaire de connaître le comportement de  $\chi$  en fonction de la température [JR02]. Dans le cas simple décrit ci-dessus, le paramètre d'interaction  $\chi$  est inversement proportionnel à la température. Un tel mélange est miscible à haute température et se sépare à plus basse température. Ce comportement est observé pour la plupart des systèmes, qui forment donc des systèmes de type UCST (« Upper Critical Solution Temperature »). Pour un système de type LCST (« Lower Critical Solution Temperature »), qui se dissocie en chauffant,  $\chi$  doit augmenter avec la température. La raison de ce comportement rarement observé peut être entre autres due à des interactions spécifiques, comme des liaisons hydrogène [ZX08, VDK04, AF00, AM92, MY00, WC98, KY02, SH92].

Afin de décrire le comportement de ségrégation d'une solution de polymères, la théorie de Flory-Huggins doit être adaptée [DGP79, RM03, JR02, BD02]. Il faut considérer des contributions de mélange énergétiques et entropiques spécifiques aux polymères A, comme le degré de polymérisation  $N_A$ , la structure chimique et la flexibilité de macromolécules. En particulier, pour tenir compte de son caractère

macromoléculaire, chaque chaîne polymérique est vue comme étant constituée de  $N_A$  petites molécules (représentant les monomères). Bien sûr des restrictions géométriques doivent être introduites pour considérer que les monomères du polymère sont reliés par des liaisons covalentes. L'entropie de mélange d'une solution de polymères est alors donnée par :

$$S_{\text{mél}} = -k_B \left( \frac{\Phi_A}{N_A} \text{Ln}(\Phi_A) + \Phi_B \text{Ln}(\Phi_B) \right). \quad (2.7)$$

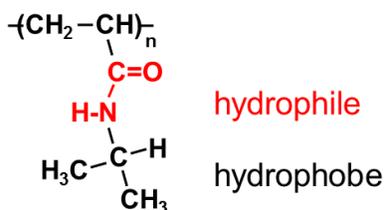
où  $N_A$  représente le degré de polymérisation du polymère A, et B désigne le solvant. Remarquons que l'entropie de mélange d'une solution de polymères est seulement légèrement supérieure à la moitié de celle de mélanges de petites molécules, comme le degré de polymérisation est typiquement de l'ordre de 100 à 1000 pour des polymères. Ceci est la raison primaire pour laquelle la tendance à la ségrégation est plus développée pour des polymères, que pour des petites molécules. L'équation 2.7 montre aussi que l'entropie de mélange n'est pas une fonction symétrique de la concentration volumique du polymère  $\Phi_A$ , ce qui implique que les diagrammes de phases  $(T, \Phi)$  de solutions de polymère sont généralement largement asymétriques par rapport à la fraction massique ou volumique  $\Phi = 0.5$ . L'énergie libre de mélange d'une solution de polymères est donnée par :

$$\frac{F_{\text{mél}}}{k_B \cdot T} = \frac{\Phi_A}{N_A} \text{Ln}(\Phi_A) + \Phi_B \cdot \text{Ln}(\Phi_B) + \chi \cdot \Phi_A \cdot \Phi_B. \quad (2.8)$$

Selon des modèles théoriques développés récemment pour des solutions de polymères et des mélanges de polymères, le paramètre d'interaction  $\chi$  contient aussi une partie entropique à côté de la partie énergétique. En outre, il peut dépendre de la température et de la concentration, selon la complexité du système étudié (p. ex. [MS94]). Pour des solutions de polymères de type UCST, le paramètre d'interaction  $\chi$  est toujours inversement proportionnel à la température, alors que pour les systèmes de type LCST il augmente avec la température. Les solutions de polymères de type LCST, comme les solutions aqueuses de PNIPAM, possèdent donc des diagrammes de phases asymétriques et elles démixent au plus tard en les chauffant dans la région instable, à savoir au-dessus de la spinodale [HM68, ZX08, VDK04, AF00, MY00, WC98, KY02].

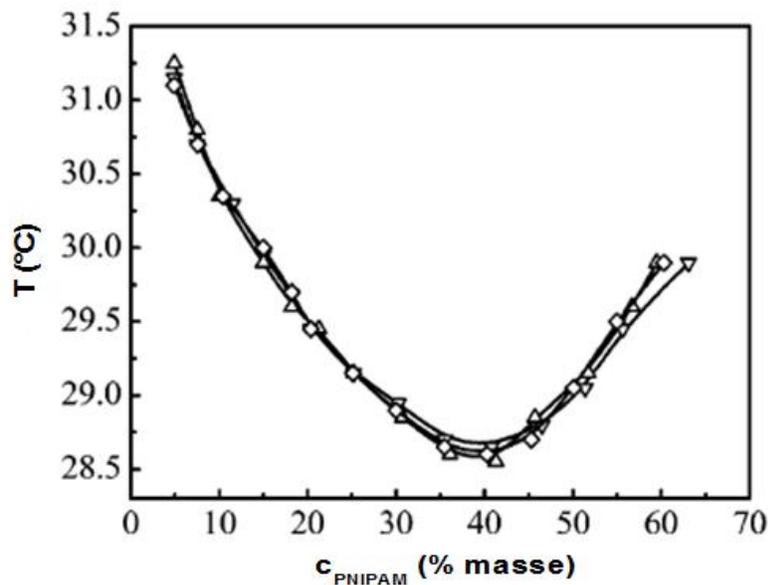
## 2.2 L'état de l'art sur la transition de ségrégation de solutions aqueuses de PNIPAM

Le homopolymère de poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) est un polymère électriquement neutre, dont la formule de structure est donnée en fig. 2.3 [HM68, SH92]. Ce polymère montre dans un environnement aqueux un comportement très sensible à la température (anglais : « thermo-responsive »). Le PNIPAM est classé dans les systèmes dits à LCST ; en effet il possède une température inférieure critique de solubilité (LCST) en milieu aqueux [HM68, ZX08, VDK04, AF00, MY00, WC98, KY02]. Comme décrit dans la partie 2.1, ceci veut dire que les solutions aqueuses de PNIPAM homogènes se dissocient par un processus de ségrégation spinodale ou binodale en les chauffant au-dessus de leur température de ségrégation  $T_c$ . Lors de beaucoup d'expériences, une température de ségrégation  $T_c$  est déterminée, souvent sans veiller à la nature exacte (binodale ou spinodale) du processus de ségrégation [HM68, ZX08, VDK04, AF00, MY00, WC98, KY02]. Cette température de ségrégation se trouve alors soit dans la région métastable, soit dans la partie instable du diagramme de phase. Dans le cas de solutions de PNIPAM, il semble que la binodale et la spinodale sont très proches, c.-à-d. la différence en température est probablement seulement de quelques °C. Ceci implique que le caractère continu ou discontinu de la transition de phase en fonction de la concentration en polymère est difficile à établir [KH10, WC97, SM92]. De plus la détermination de la nature continue ou discontinue de la transition de phase est aussi compliquée par la présence de processus cinétiques, liés entre autres à la séparation de phase et la gravitation [PM13b, VDK04].



**Fig. 2.3** Structure de Poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM), où n indique le degré de polymérisation. La partie hydrophile est marquée en rouge, la partie hydrophobe en noir.

La transition de ségrégation de solutions de homopolymères de PNIPAM est particulièrement abrupte, comparée à celles d'autres polymères possédant une transition de démixtion de type LCST. Le premier diagramme de phase ( $T, \Phi$ ) de solutions aqueuses de PNIPAM déterminé expérimentalement a été présenté en 1968 par Heskins et Guillet [HM68]. Plus récemment, d'autres auteurs se sont aussi intéressés au diagramme de phase du PNIPAM dans l'eau, en étudiant en autres l'influence de la concentration de PNIPAM, de la masse moléculaire et des groupements moléculaires aux bouts de chaînes du PNIPAM sur la température de ségrégation (p. ex. [HM68, SH92, ZX08, KP06, QX07, AJ11, AJ10, AF00, VDK04]). Il apparaît que pour des masses molaires supérieures à  $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ces paramètres n'ont pas une influence majeure sur le diagramme de phase de solutions aqueuses de PNIPAM. Selon la fig. 2.4, la température de ségrégation change seulement légèrement (d'environ  $3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sur une gamme de concentration de PNIPAM s'étendant de 5% à 60% de masse. La concentration critique se situe aux alentours de 40 mass% [HM68, ZW08, AF00, VDK04].

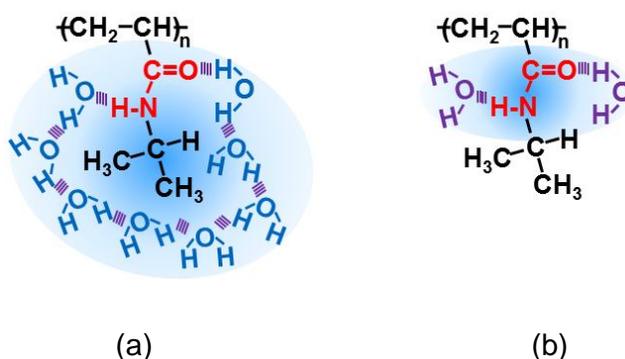


**Fig. 2.4** Diagramme de phase de solutions de PNIPAM-eau. D'après [ZW08].

En-dessous de la température de ségrégation  $T_c$ , les polymères PNIPAM sont hydrophiles et solubles dans l'eau. Les chaînes macromoléculaires sont enveloppées par des couches d'hydratation (en anglais : hydration shells) [PM14, MY00, SB08, KY02, KY07, LH10, ON09, SY09, OY06, OY07, KH05]. Ceci implique qu'au moins deux types de molécules d'eau existent dans des solutions homogènes de PNIPAM : de l'eau hydratant les chaînes de polymère et de l'eau libre. La solubilité du PNIPAM dans l'eau est généralement attribuée à la formation de couches d'hydratation de PNIPAM, incluant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Des liaisons hydrogène se forment entre la partie polaire (amide) du PNIPAM et l'eau [MY00, SB08, KY02, KY07, LH10]. Les molécules d'eau ne peuvent pas créer de liaisons hydrogène avec les groupements N-isopropyl apolaires du PNIPAM. Par contre, elles s'organisent spatialement pour former une sorte de cage moléculaire, appelée clathrate, autour de ces groupements [MY00, SB08, KY02, KY07, LH10, PM14, ON09] (fig. 2.5). Ce phénomène est connu sous le nom d'effet hydrophobe [TC91]. Il entraîne une diminution de l'entropie de mélange. C'est l'enthalpie de mélange fortement négative qui va l'emporter sur la réduction de l'entropie lors du mélange, ce qui permet la solubilité des molécules de PNIPAM dans l'eau en-dessous de  $T_c$ . L'ampleur de ces couches d'hydratation autour des macromolécules dépend probablement de beaucoup de paramètres, comme la masse molaire, la topologie macromoléculaire et la concentration de PNIPAM [SY09, PM14, OY06, OY07, KP01]. Le nombre de molécules d'eau hydratées par monomère de NIPAM correspond au nombre d'hydratation. Ce nombre équivaut à 5 pour des monomères de NIPAM dissous dans l'eau [OY07]. Remarquablement, il est plus large pour les macromolécules de PNIPAM et peut atteindre des valeurs de 11 ou de 13 [PM14, OY06, KP01].

Comme décrit par la théorie de Flory-Huggins, la ségrégation de solutions aqueuses de PNIPAM a une origine à la fois enthalpique et entropique [SH92]. D'une part, il faut considérer entre autres l'augmentation de l'entropie due à la libération des molécules d'eau, qui enveloppent les chaînes PNIPAM à cause de l'effet hydrophobe en-dessous de  $T_c$ . D'autre part, il y a une augmentation de l'enthalpie entraînée par la réorganisation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements amides. La contribution respective de ces deux effets à l'énergie libre de mélange  $F_{\text{mél}}$ , gouvernant la séparation de phase, est toujours largement

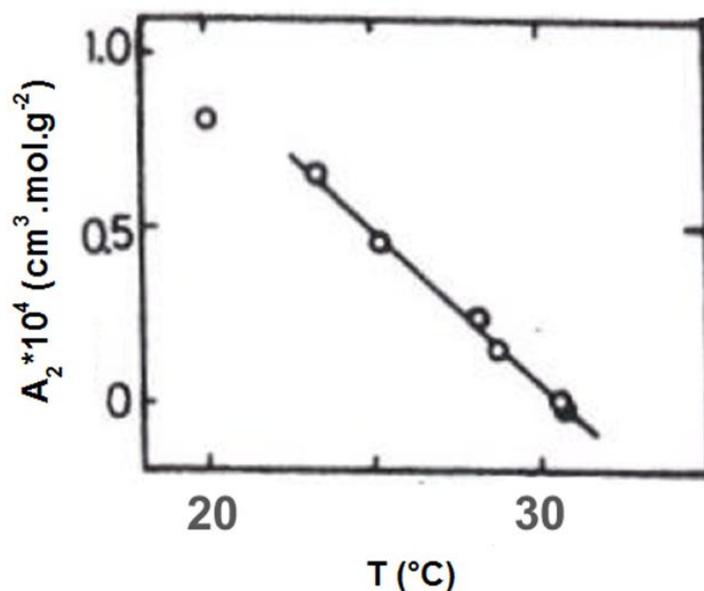
discutée. Même la réorganisation des ponts hydrogène au-dessus de la  $T_c$  est discutée de façon controversée. Il n'existe pas une vue globale cohérente sur les contributions relatives de ponts hydrogène entre les molécules d'eau et les groupes amides brisés et ceux formés de manière intra- ou intermoléculaire entre des groupements amides lors de la ségrégation [MY00, SB08, KY02, KY07, LH10]. Ceci peut être dû au fait que la restructuration de solutions de PNIPAM dissociantes est un phénomène complexe dépendant de beaucoup de paramètres, comme la concentration de la solution de PNIPAM, l'ampleur de sauts en température, la vitesse de chauffe, etc.



**Fig. 2.5** Représentation hypothétique de la couche d'hydratation autour du groupement hydrophile (amide) et hydrophobe (N-isopropyle) du PNIPAM, (a) pour  $T < T_c$  et (b) pour  $T > T_c$ .

La qualité du solvant « eau » n'est pas constante en-dessous de  $T_c$ , mais change considérablement [KH05, JR02, RM03, DPG79, PM14]. Quelques degrés Celsius en-dessous de la température de ségrégation, l'eau est considérée comme étant un bon solvant pour le PNIPAM. En augmentant la température de la solution de PNIPAM, la qualité du solvant passe de bon à mauvais en franchissant le point  $\theta$  [KH05, PM14]. Ceci implique que le rayon de giration de chaînes de PNIPAM diminue dans une solution aqueuse donnée en la chauffant, tout en restant dissous en-dessous de  $T_c$ . Remarquons que les solutions restent toujours homogènes, transparentes et ne se dissocient donc pas. Des études correspondantes ont été réalisées pour différentes solutions aqueuses de PNIPAM à l'aide de l'évolution en fonction de la température du rayon de giration  $R_g$ , du rayon hydrodynamique  $R_h$ , et du second coefficient du Viriel  $A_2$  [KK90]. Une décroissance quasi-linéaire d' $A_2$  en fonction de la température est observée. Ceci implique la diminution continue de la qualité du solvant avec

l'augmentation de la température de la solution de PNIPAM. La température  $T_{\theta}$ , vaut  $30.6^{\circ}\text{C}$  pour cette solution aqueuse de PNIPAM (fig. 2.6). L'importance de la variation de la qualité du solvant dans la phase homogène en-dessous de  $T_c$  a une répercussion sur des propriétés macroscopiques telles que la densité, l'indice de réfraction et le module élastique longitudinal de la solution de PNIPAM est étudiée et discutée dans les Chapitres 4 et 5.



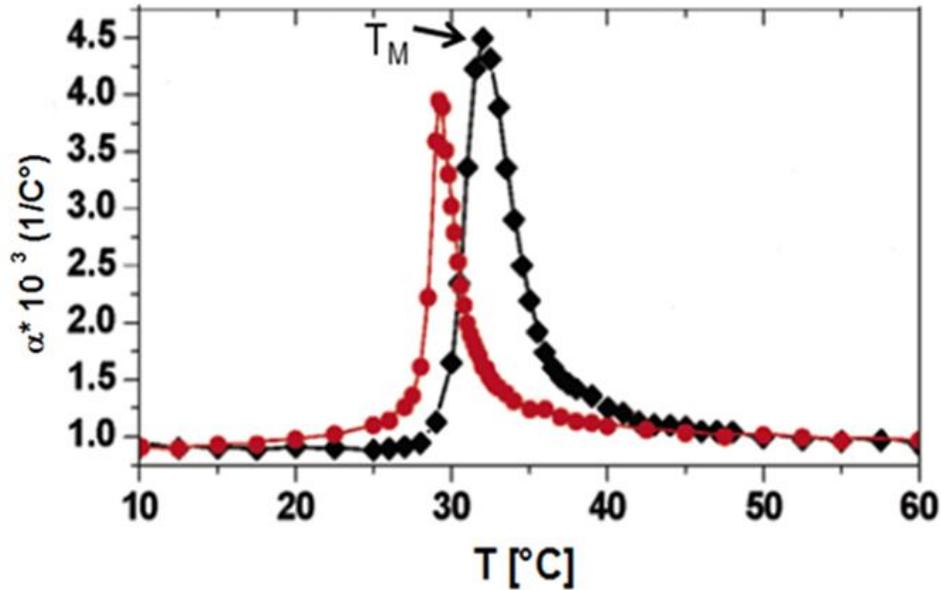
**Fig. 2.6** Effet de la température sur le second coefficient de Viriel  $A_2$ , déterminé par diffusion de lumière dynamique, du PNIPAM en solution aqueuse. D'après [KK90].

Une instabilité structurelle mène au collapse des macromolécules en solution à la température de ségrégation [WC98]. Une déshydratation partielle des molécules PNIPAM accompagne la réduction de leur rayon de giration [MY00, SB08, KY02, KY07, LH10, PM14]. Le nombre d'hydratation semble décroître en moyenne d'environ 11 ou 13 (pour  $T < T_c$ ) à environ deux (pour  $T > T_c$ ) au cours de la ségrégation [PM14, KH05, OY06, OY07]. Du point de vue des changements structuraux du polymère, la première étape de cette transition peut être vue comme une transition conformationnelle pelote-globule. Dans une deuxième étape, des globules riches en PNIPAM croissent dans les solutions au-dessus de  $T_c$ , afin de diminuer l'interface entre le PNIPAM et l'eau. La cinétique de cette croissance a lieu sur des échelles de temps allant de quelques minutes jusqu'à quelques heures

[AJ10, AJ11, VDK04, PM13b, TT85, ZA13, ZA11, LY11, RM04]. Beaucoup de paramètres peuvent influencer cette croissance, comme la largeur des sauts en température, la vitesse de chauffe ou la présence d'ions dans la solution [AJ10, AJ11, VDK04, PM13b, TT85, ZA13, ZA11, LY11, RM04]. Comme les diamètres des globules finalement obtenus peuvent largement dépasser les 100 nm, les solutions dissociées passent de transparentes à hautement opaques [PM12, PM13b]. D'après des considérations thermodynamiques [ZA13, ZA11], les globules deviennent plus compacts si la vitesse de chauffe est lente et les sauts en température au-dessus de  $T_c$  petits, typiquement d'un degré Celsius. Dans le cas contraire, la probabilité augmente pour que des globules ayant une structure tri-dimensionnelle fractale apparaissent par séparation de phase.

Un autre phénomène cinétique doit être pris en compte lors de la description de la phase dissociée, à savoir la précipitation de globules riches en PNIPAM, qui sont larges et compacts [VDK04, PM13b]. Cet effet est dominé par l'action de la gravitation. Par conséquent, des gradients en concentration se créent souvent dans le volume de la solution démixée. Ce point doit être pris particulièrement en considération pour les mesures en réfractométrie d'Abbe (Chapitre 3), car c'est une méthode de mesure qui s'applique à l'interface prisme/échantillon. De même pour les mesures en spectroscopie Brillouin, ces différents processus cinétiques ont pu être étudiés en détail [PM13b].

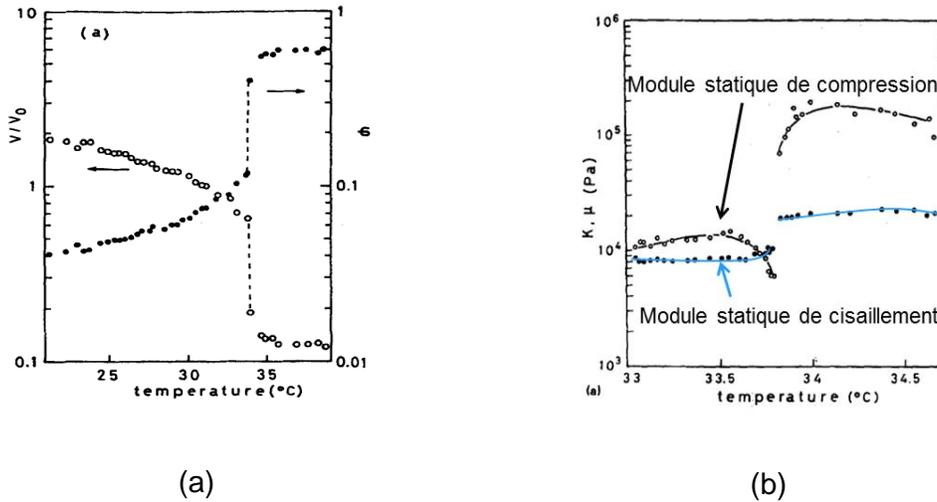
L'auto-assemblage se déroulant dans les solutions de PNIPAM dissociées a bien sûr aussi une répercussion sur leur comportement macroscopique. Même si maintes propriétés macroscopiques sont sensibles à la transition de ségrégation, il est particulièrement prometteur de se concentrer sur des susceptibilités qui sont couplées étroitement aux paramètres d'ordre macroscopiques de la transition de phase.



**Fig. 2.7** Dépendance en température du coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  de solution aqueuse de homopolymère de PNIPAM,  $M_w=10 \text{ kg.mol}^{-1}$  (courbe noire) et de PNIPAM téléchelique  $C_{18}$ -PNIPAM- $C_{18}$ ,  $M_w=12 \text{ kg.mol}^{-1}$  (courbe rouge). Concentration en polymère  $5.0\text{g/L}^{-1}$  (0.5% en masse de polymère). Mesures faites par « Pressure Perturbation Calorimetry » [KP06].

La différence de concentration dans l'état dissocié en fonction de la température est généralement considérée comme étant le paramètre d'ordre macroscopique de la transition de phase. Comme cette quantité est liée à la variation de la densité dans la solution, le coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  correspond à la susceptibilité de paramètre d'ordre de la transition de ségrégation. L'évolution des coefficients d'expansion thermique  $\alpha(T)$  de solutions aqueuses de PNIPAM à travers la température de ségrégation a déjà été rapportée dans la littérature [KP01, KP06, TT99, KH05, PM14]. Ces mesures ont été faites en partie par calorimétrie combinée avec des perturbations en pression (« Pressure Perturbation Calorimetry », PPC), et non pas par des densimètres classiques [KP01, KP06]. Par exemple, en 2006 Kujawa et al. ont étudié l'influence de groupements finaux de macromolécules PNIPAM en solution aqueuse sur le coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  près de la séparation de phase [KP06]. Les résultats expérimentaux correspondants sont montrés dans la fig. 2.7. Les courbes rouges correspondent aux solutions aqueuses de PNIPAM modifié de manière hydrophobe, et les courbes noires aux solutions

aqueuses de homopolymère PNIPAM. La concentration du PNIPAM correspond dans les deux cas à  $5.0 \text{ g.L}^{-1}$ , c.-à-d. à peu près à 0.5% en masse. Le coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  des deux types de solutions de PNIPAM montre un pic important dans une gamme de température de quelques degrés Celsius au-dessus de  $T_c$  pour des solutions aqueuses de PNIPAM. Ce pic n'a rien à voir avec le comportement de dilatation thermique habituel de l'eau, ou de solutions aqueuses de polymères diluées. En effet, il reflète la transition de phase, en particulier la saturation du paramètre d'ordre dans la phase dissociée au-dessus de  $T_c$ . L'allure hautement non-linéaire du coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  lors de la ségrégation montre qu'il faut être attentif aux non-linéarités près de la transition. Ces pics  $\alpha(T)$  permettent en principe aussi de quantifier le volume d'excès lié à la restructuration de l'eau déshydratée au cours de la ségrégation. Cependant, ces mesures ont été faites par PPC, nécessitant de provoquer de fortes différences de pression rapides de l'ordre de 500 kPa à la solution de polymère. Ceci indique qu'au moins l'évolution quantitative du pic  $\alpha(T)$  peut être largement influencée par la technique expérimentale et contenir une réponse non-linéaire du système proche de la transition de ségrégation. Cette problématique sera reprise au chapitre 4, lors d'études par densimétrie de solutions PNIPAM dissociantes. L'avantage de cette dernière technique est qu'elle travaille proche de la réponse linéaire, ce qui semble être essentiel pour étudier une transition de phase sensible.



**Fig. 2.8** (a) Mesure du ratio du volume de gonflement  $V/V_0$  (cercles) et de la concentration en polymère  $\phi$  (points) pour un hydrogel de NIPAM en équilibre avec l'eau en fonction de la température. (b) Module de compression statique mesuré en fonction de la température (cercle), module de cisaillement en fonction de la température (points) [HS94]

Dans le cas d'hydrogels de PNIPAM, les chaînes de PNIPAM sont liées par liaisons covalentes. Pour de tels hydrogels, la déformation mécanique a été identifiée comme étant un paramètre d'ordre macroscopique [HS94, HS95]. Contrairement aux études de changement de volume présentées ci-dessus pour des solutions aqueuses, où le système dissocié entier (phase riche et pauvre en PNIPAM) est considéré, les changements de l'hydrogel seul (donc appauvri en eau) sont montrés dans la fig. 2.8. Le module élastique longitudinal  $c_{11}(T)$  de l'hydrogel de PNIPAM, hautement appauvri en eau, montre effectivement une augmentation importante près de  $T_c$ , lorsqu'il est davantage appauvri en eau (fig. 2.8(b)). Ceci indique que la compressibilité isotherme est un autre paramètre d'ordre macroscopique de la transition de ségrégation. Selon Hirotsu et al., la transition de ségrégation de systèmes PNIPAM appartient à une classe spéciale de transitions de phases qui est proche de transitions ferroélastiques [HS94, SE90]. Pour celles-ci, la déformation est un paramètre d'ordre (fig.2.8(a)).

Le comportement très intéressant de modules élastiques à travers la transition de ségrégation est discuté pour la première fois dans le chapitre 4 pour différentes solutions aqueuses de PNIPAM. Ces mesures par spectroscopie Brillouin [SJ82,

PM11, PM12b] donnent en effet accès au module élastique longitudinal, déterminé aux fréquences d'excitation se situant au GHz, de solutions aqueuses de PNIPAM. Pour conclure, une compréhension profonde de la transition de ségrégation du type LCST de solutions aqueuses de PNIPAM demande une étude détaillée du comportement des susceptibilités de paramètre d'ordre correspondantes à travers la transition de phase. Comme indiqué ci-dessus, ceci ne concerne pas seulement la nature statique de ces susceptibilités, mais aussi leur comportement cinétique et dynamique.

## Chapitre 3

### Méthodes de mesure

En raison des forts changements de volume à l'approche de la transition de ségrégation de type LCST de solutions et d'hydrogels de PNIPAM, cette transition de phase est aussi appelée « transition de phase de volume ». Ceci est largement étudié pour les hydrogels et beaucoup moins fréquemment et systématiquement pour les solutions aqueuses de PNIPAM (Chapitre 2). Comme expliqué au chapitre 2, le volume, ou bien la densité, doit être fortement couplé à ce paramètre d'ordre. Cependant, les variations de densité  $\rho(T)$  et du coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  en température  $T$ :

$$\alpha(T) = -\frac{1}{\rho(T)} \frac{d\rho(T)}{dT} = \frac{1}{V(T)} \frac{dV(T)}{dT} \quad (3.1)$$

ne sont pas facilement accessibles près de cette transition de ségrégation [KP01, KP06, PM14, TT99, PM12, PM13, KH05]. La quantité  $V$  dans éq. 3.1 correspond au volume de l'échantillon. D'une part, la précision relative requise de l'instrument de mesure est assez élevée (ordre de grandeur :  $>10^{-4}$  pour les densités). D'autre part des non-linéarités considérables émergentes lors de la démixtion des solutions de PNIPAM (Chapitre 4 et 5) peuvent induire facilement de fausses interprétations des données expérimentales si on utilise des techniques expérimentales appliquant de forts changements de température ou de pression aux solutions de PNIPAM étudiées (Chapitre 2) [KP01, KP06]. Des techniques de résonance acoustique sont adéquates pour déterminer la densité de solutions de PNIPAM dissociantes avec une précision suffisante [PM12, PM14]. Un tel dilatomètre commercial est utilisé dans le cadre de cette thèse (sous-chapitre 3.1). Remarquons que pour différentes raisons techniques, comme l'inertie thermique, ces densimètres ne permettent pas l'étude systématique des effets cinétiques et dynamiques accompagnant la transition de ségrégation [AJ10, AJ11, VDK04, PM13b, TT85, ZA13, ZA11, LY11, RM04].

Afin d'accéder aux phénomènes cinétiques et dynamiques lors de la transition de ségrégation, une nouvelle technique expérimentale, la réfractométrie modulée en température (TMOR) [MU13], est utilisée pour cette thèse. La TMOR a été récemment introduite à l'Université du Luxembourg dans le laboratoire de Physique des Matériaux. Cette méthode expérimentale a été brevetée en 2012 et va bientôt être commercialisée par la firme Anton Paar OptoTec (Seelze, Allemagne). La TMOR permet pour la première fois d'accéder non seulement à la nature statique, mais aussi à la nature cinétique et dynamique du coefficient d'expansion thermique [MU13]. Comme expliqué en détail dans le sous-chapitre 3.2.4ff, le coefficient d'expansion thermique complexe mesuré par la TMOR tient compte des processus de relaxation (ou de dissipation d'énergie), suscités suite à une perturbation de la température de l'échantillon [HH83, KD98, MU13, AS03, RM94, RM93, GP93, HD96, SM95, HA96, HD97].

Comme la compressibilité isotherme est une autre susceptibilité de paramètre d'ordre de la transition de ségrégation de solutions de PNIPAM [HS94], les études par densimètres et par TMOR sont complétées par celles par spectroscopie Brillouin [SJ82, PM11, PM12b] (sous-chapitre 3.3ff).

### **3.1. Densimétrie**

L'évolution de la densité en fonction de la température est étudiée près de la transition de phase. D'une part, ces données expérimentales donnent accès au volume d'excès lié à la restructuration de l'eau déshydratée lors de la transition de ségrégation de solutions de PNIPAM. D'autre part, les coefficients d'expansion thermique statiques sont obtenus. Pour toutes ces mesures, un densimètre commercial DMA 5000 M d'Anton Paar, Autriche a été utilisé. Le principe de mesure est basé sur la détermination précise de la fréquence de résonance d'un tube de verre en borosilicate en forme de U. La densité est déduite à partir d'une relation où la fréquence de résonance est inversement proportionnelle à la densité. Les échantillons étudiés sont toujours liquides. Un monitor permet de suivre l'injection de l'échantillon d'environ 1 mL dans le densimètre en temps réel. Ainsi des erreurs peuvent être évitées comme par exemple la formation de bulles d'air dans l'échantillon lors de l'utilisation d'une solution aqueuse de PNIPAM concentrée. Une

correction de viscosité automatique est nécessaire dans le cas d'échantillons visqueux (solution aqueuse de PNIPAM concentrée). La précision concernant la densité est de  $5 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$  pour une gamme de densité comprise entre 0 à  $3 \text{ g.cm}^{-3}$ . La précision thermique de  $0.01^\circ\text{C}$  est garantie par l'usage d'un thermostat Peltier dans une gamme de température allant de  $0^\circ\text{C}$  à  $90^\circ\text{C}$ . Avant toute mesure de densité, le densimètre est calibré en utilisant comme référence l'air et l'eau distillée. De plus, un temps d'attente de 20 minutes, après injection de l'échantillon, est respecté pour permettre l'équilibrage en température de l'échantillon.

### 3.2 La réfractométrie modulée en température

Comme la réfractométrie modulée en température (TMOR) a été développée tout récemment [MU13] et qu'elle permet d'approfondir la compréhension de la transition de démixtions de solutions aqueuses de PNIPAM, elle constitue la méthode de mesure principale de cette thèse. Dans la suite, une introduction plus détaillée sera donnée des bases théoriques et de la réalisation expérimentale de la TMOR.

#### 3.2.1 Relation entre indice de réfraction et propriétés diélectriques microscopiques

L'interaction d'une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda_0$  incidente sur un échantillon diélectrique est brièvement décrite ci-dessous. Pour des diélectriques transparents et homogènes, l'indice de réfraction  $n_{\lambda_0}$  équivaut à la racine carrée de la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_{\lambda_0}$  [BM64, BC73, SH80, BT79, LH80, LL80]. Différents phénomènes de pertes intervenant lors de l'interaction de l'onde électromagnétique avec le diélectrique peuvent être considérés par la partie imaginaire de l'indice de réfraction (étant alors une grandeur complexe) :

$$n_{\lambda_0}^* = \sqrt{\epsilon_{\lambda_0}^*} = n_{\lambda_0} + i.n_{\lambda_0}'' \quad (3.2)$$

Le phénomène de perte généralement retenu est l'absorption de l'onde électromagnétique par l'échantillon. Celui-ci ne joue pas un rôle important dans le

cadre de cette thèse étant donné que les échantillons étudiés n'absorbent que très faiblement dans le domaine visible du spectre de la lumière. D'autres phénomènes de perte peuvent correspondre à des processus de relaxation sollicités par d'autres variables thermodynamiques que le champ électrique. Un tel paramètre peut être la température. Comme exposé en détail dans la partie 3.2.4.3, la thermodynamique irréversible permet de décrire mathématiquement de tels phénomènes de relaxation [HH83, KD98, MU13, AS03, RM94, RM93, GP93, HD96, SM95, HA96, HD97]. Cette base théorique est primordiale pour interpréter la plupart des études expérimentales de cette thèse, qui se reposent sur la nouvelle technique de réfractométrie modulée en température [MU13].

Un autre effet de perte à considérer dans le cadre de cette thèse est dû à la diffusion élastique de Rayleigh et de Mie de la lumière par des hétérogénéités diélectriques d'échantillons opaques [BM64]. En particulier, les solutions aqueuses de polymères étudiées lors de cette thèse, démixent au cours du temps jusqu'à l'échelle macroscopique lorsqu'on les chauffe au-dessus de leur température de ségrégation.

En 1880, Lorentz et Lorenz ont proposé une relation reliant la partie réelle de l'indice de réfraction  $n_{\lambda_0}$  à ses origines microscopiques en décrivant un milieu transparent, homogène et non soumis à des processus de pertes [LH80, LL80]. Plus précisément, ils ont relié l'indice de réfraction aux dipôles électroniques des atomes et des molécules constituant l'échantillon, ainsi qu'au champ électrique moyen existant aux alentours d'une « particule » considérée [LH80, LL80, BC73, BT79, SH80]. La relation de Lorentz-Lorenz sera déduite brièvement dans la suite.

Un champ électrique  $\vec{E}$  est capable de réorienter des dipôles permanents (polarisation dipolaire ou d'orientation) dans un diélectrique et peut induire deux types de dipôles électriques. Le déplacement relatif d'atomes ou de groupes d'atomes contribue à la polarisation atomique. La polarisation électronique est basée quant à elle sur le déplacement du nuage électronique par rapport au noyau atomique chargé positivement. Aux fréquences optiques de l'ordre de  $10^{15}$  Hz, la polarisation électronique  $P_e$  est la seule à contribuer à la polarisation totale :

$$\vec{P}_e = \epsilon_0 (n_{\lambda_0}^2 - 1) \vec{E}, \quad (3.3)$$

où  $\epsilon_0$  représente la permittivité diélectrique du vide. Notons que les dipôles permanents et les dipôles atomiques sont figés à ces hautes fréquences d'excitation. En négligeant le caractère tensoriel de la polarisabilité électronique  $\alpha_j$  de particules  $j$ , la polarisation électronique induite peut être reliée de la manière suivante au champ électrique interne  $\vec{E}_{in}|_j$  à l'endroit d'une particule  $j$  :

$$\vec{P}_e = \sum_{j=1}^k N_j \alpha_j \vec{E}_{in}|_j, \quad (3.4)$$

où  $N_j$  décrit la densité de particules de type  $j$ . Le champ électrique interne est alors défini comme le champ électrique moyen existant à l'endroit de la particule considérée  $j$ . Il tient donc compte de l'environnement diélectrique de la particule  $j$ . L'estimation exacte du champ électrique interne constitue toujours un grand défi. Dans le cadre de l'approche de Lorentz, le champ interne est composé du champ électrique moyen du milieu diélectrique  $\vec{E}$ , diminuée de la partie du champ résultant des dipôles électroniques de la particule  $j$  elle-même :

$$\vec{E}_{in} = \vec{E} + \frac{\vec{P}_e}{3\epsilon_0}. \quad (3.5)$$

L'environnement de la particule étudiée  $y$  est considéré comme étant un milieu diélectrique homogène et isotrope. En tenant compte de l'équation (éq. 3.3), nous obtenons :

$$\vec{E}_{in} = \frac{n_{\lambda_0}^2 + 2}{3} \vec{E}. \quad (3.6)$$

En insérant l'équation (3.6) dans l'équation (3.4), et en la comparant avec l'équation (3.3), nous obtenons finalement l'équation de Lorentz-Lorenz [LH80, LL80] :

$$\frac{n_{\lambda_0}^2 - 1}{n_{\lambda_0}^2 + 2} = \frac{\sum_{j=1}^k N_j \alpha_j}{3\epsilon_0}. \quad (3.7)$$

En supposant que la densité de particules  $j$  est proportionnelle à la densité de l'échantillon [BC73], nous pouvons finalement relier l'indice de réfraction à la densité  $\rho$  :

$$\frac{n_{\lambda_0}^2 - 1}{n_{\lambda_0}^2 + 2} = r \cdot \rho. \quad (3.8)$$

Naturellement les quantités  $n_{\lambda_0}$ ,  $r$  et  $\rho$  dépendent de la température. Dans le cas d'un échantillon à un seul constituant  $j$ , la réfractivité spécifique prend la forme simple suivante:

$$r = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0 M}, \quad (3.8a)$$

avec  $N_A$  : nombre d'Avogadro et  $M$  : masse moléculaire des molécules considérées.

La réfractivité molaire est alors donnée par  $R = r \frac{m}{n} = \frac{\alpha N_A}{3\epsilon_0}$ , (avec  $m$  : masse et  $n$  :

nombre de moles des molécules considérées). La réfractivité molaire d'un échantillon homogène et isotrope, de masse  $m$  et à  $k$  constituants peut être estimée à l'aide d'une moyenne faite sur les réfractivités molaires des  $k$  constituants:

$$R = \frac{\sum_{j=1}^k n_j R_j}{\sum_{j=1}^k n_j}. \quad (3.8b)$$

Différentes approches [TI85, FR07, KR05, NZ85, LM95, PA92, HB08] existent afin d'estimer les réfractivités molaires de polymères et de liquides en tenant compte de celles des groupements moléculaires impliqués (p. ex. tabulées dans le livre [VKD76]).

D'importantes approximations comme l'homogénéité et l'isotropie du milieu diélectrique entourant la particule considérée permettent donc d'établir cette relation simple (3.8) entre l'indice de réfraction et la densité. A priori, il faut supposer que ces hypothèses constituent des restrictions sérieuses pour l'applicabilité de la relation de Lorentz-Lorenz. Cependant, des expériences (p. ex. [TI85, FR07, KR05, NZ85, LM95, PA92, HB08, VKD76]) montrent que la relation de Lorentz-Lorenz permet

d'estimer la densité à partir de l'indice de réfraction avec une erreur relative souvent inférieure à 1 %. Notons aussi qu'il existe des modèles, souvent spécialisés à une classe de matériau, qui aboutissent à différentes formules décrivant la relation entre la densité et l'indice de réfraction [TI85, FR07, KR05, NZ85, LM95, PA92, HB08, VKD76].

Comme discuté au début du chapitre 3, le coefficient d'expansion thermique est une grandeur d'intérêt fondamental pour les solutions de PNIPAM dissociantes. Le coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  est relié de la manière suivante à la densité:

$$\alpha(T) = -\frac{1}{\rho(T)} \frac{d\rho(T)}{dT}. \quad (3.9)$$

Comme la densité est liée à l'indice de réfraction, l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température permet aussi d'accéder au coefficient d'expansion thermique. Dans la littérature, l'approximation est souvent faite que la réfractivité spécifique ne dépend pas beaucoup de la température du matériau étudié. La limite de validité de cette hypothèse est justifiée près de la transition de ségrégation de solutions de PNIPAM, est étudié en détail aux chapitres 5 et 6. Dans le cas où la réfractivité spécifique ne dépend pas de la température, on applique l'équation (3.9) à l'équation (3.8) nous obtenons [MU13] :

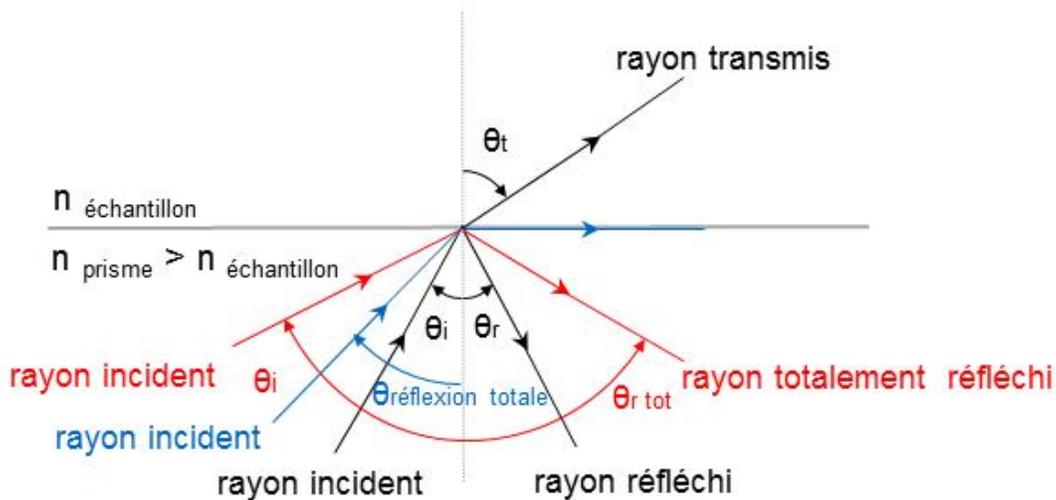
$$\alpha^{LL} = \frac{-6n_{\lambda_0}}{(n_{\lambda_0}^2 + 2)(n_{\lambda_0}^2 - 1)} \frac{\partial n_{\lambda_0}}{\partial T}. \quad (3.10)$$

Dans éq. 3.10 l'index « LL » indique que le coefficient d'expansion thermique est relié à l'équation Lorentz-Lorenz. La dérivée en température de l'indice de réfraction

$\frac{\partial n_{\lambda_0}}{\partial T}$  est appelée le coefficient thermo-optique. Comme discuté dans le sous-chapitre 3.2.4.4 pour la technique TMOR, ce coefficient joue un rôle primordial pour la description (et la détermination), non seulement de la nature statique du coefficient d'expansion thermique, mais aussi de sa nature cinétique et dynamique.

### 3.2.2 Principe de fonctionnement d'un réfractomètre d'Abbe

Les réfractomètres d'Abbe utilisent la réflexion totale d'un faisceau lumineux (généralement monochromatique) incident d'un prisme sur l'échantillon afin de déterminer l'indice de réfraction de ce dernier [BC73, SH80, MU13]. Généralement, l'absorption du prisme est négligeable, à savoir  $n_{\lambda_0 \text{prisme}}$ . Une condition nécessaire pour la réflexion totale est que l'indice de réfraction du prisme soit supérieur à celui de l'échantillon :  $n_{\lambda_0 \text{prisme}} > n_{\lambda_0 \text{échantillon}}$ . L'angle de la réflexion totale est donné par :



**Fig. 3.1** Angle limite de réflexion totale  $\theta_{\text{réflexion totale}}$  (couleur bleue). Si  $\theta_i < \theta_{\text{réflexion totale}}$  : Rayon incident partiellement réfléchi sur l'interface prisme-échantillon et partiellement transmis dans l'échantillon (couleur noire). Si  $\theta_i > \theta_{\text{réflexion totale}}$  : Réflexion totale (couleur rouge).

$$\theta_{\text{réflexion totale}} = \text{Arcsin}\left(\frac{n_{\lambda_0 \text{échantillon}}}{n_{\lambda_0 \text{prisme}}}\right) = \text{Arcsin}(n_{\lambda_0 \text{é/p}}). \quad (3.11)$$

Pour des angles d'incidence inférieurs à celui de la réflexion totale,  $\theta < \theta_{\text{réflexion totale}}$ , l'onde incidente est partiellement réfléchie sur l'interface prisme-échantillon et est partiellement transmise dans l'échantillon. Pour des angles d'incidence supérieurs à celui de la réflexion totale,  $\theta > \theta_{\text{réflexion totale}}$ , toute l'intensité du faisceau lumineux non-absorbée, se trouve dans le rayon réfléchi. Dans ce cas, l'intensité du rayon transmis

est nulle. Une onde évanescente se propage alors [SH80] le long de l'interface prisme-échantillon. Cette onde interagit avec l'échantillon avant d'être réfléchi dans le prisme. La profondeur de pénétration de cette onde évanescente dépend linéairement de la longueur d'onde incidente  $\lambda_0$  suivant :

$$d_{\text{profondeur}} = \frac{\lambda_0}{2\pi n_{\lambda_0 p} \sqrt{\sin^2(\theta) - n_{\lambda_0 \acute{e}/p}^2}}. \quad (3.12)$$

Par conséquent, un réfractomètre d'Abbe permet d'explorer les propriétés optiques d'un échantillon en contact avec un prisme sur une profondeur d'environ  $\lambda_0/2$ , à savoir quelques 100 nm. C'est donc une méthode sensible à la surface, et non au volume d'un échantillon. Une multitude d'expériences montre que pour des échantillons homogènes, la réfractométrie d'Abbe permet donc d'accéder à l'indice de réfraction du volume de l'échantillon (p. ex. [BC73, VKD76]). Ceci n'est plus vrai pour des échantillons possédant un gradient de concentrations, comme par exemple dans le cas d'échantillons à couches empilées. Comme le volume d'information se situe dans la région interfaciale de l'échantillon au contact avec le prisme, seules les propriétés optiques de cette partie de l'échantillon sont accessibles.

Les formules de Fresnel permettent de décrire l'intensité des faisceaux transmis et réfléchis à une interface par rapport à celle du faisceau incident. Dans le cas d'une réflexion totale, les coefficients de réflexion en amplitude  $R_p$  et  $R_s$  des ondes réfléchies à polarisation parallèle (p) ou perpendiculaire (s) sont donnés par [BC73, SH80] :

$$R_p(\theta, \lambda_0, n_{\lambda_0 \acute{e}/p}^*) = \frac{\left( n_{\lambda_0 \acute{e}/p}^{*2} \cos\theta - \sqrt{n_{\lambda_0 \acute{e}/p}^{*2} - \sin^2\theta} \right)^2}{\left( n_{\lambda_0 \acute{e}/p}^{*2} \cos\theta + \sqrt{n_{\lambda_0 \acute{e}/p}^{*2} - \sin^2\theta} \right)^2} \quad (3.13a)$$

et

$$R_s(\theta, \lambda_0, n_{\lambda_0 \acute{e}/p}^*) = \frac{\left( \sqrt{n_{\lambda_0 \acute{e}/p}^{*2} - \sin^2\theta} - \cos\theta \right)^4}{\left( n_{\lambda_0 \acute{e}/p}^{*2} - 1 \right)^2}, \quad (3.13b)$$

où  $n_{\lambda_0 \text{é/p}}^* = \frac{n_{\lambda_0 \text{échantillon}}^*}{n_{\lambda_0 \text{prisme}}^*}$  décrit le rapport entre l'indice de réfraction complexe de l'échantillon et celui du prisme.

### 3.2.3 Réfractomètre d'Abbe à très haute performance

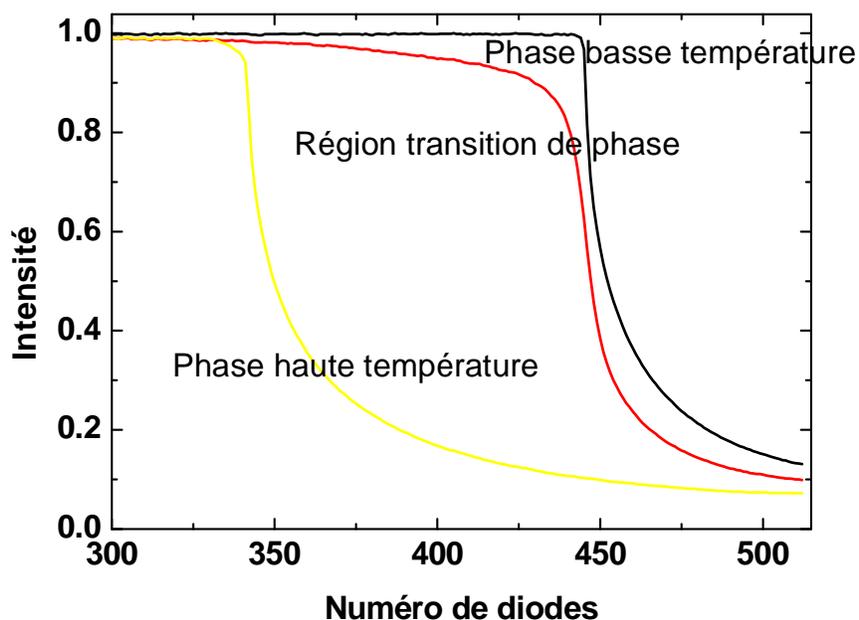
Toutes les mesures d'indices de réfraction présentées dans cette thèse ont été réalisées à l'aide d'un refractomètre d'Abbe digital ayant la meilleure résolution actuellement disponible sur le marché. Ce réfractomètre « Abbemat » a été développé par la firme Anton Paar Optotec, Seelze, Allemagne. Le logiciel de contrôle du réfractomètre a été largement modifié par Dr. U. Müller et Pr. J. K. Krüger de l'Université du Luxembourg afin d'inclure une technique de modulation sinusoïdale de la température du prisme, qui a été brevetée [MU13]. La base théorique de cette technique, ainsi que les domaines d'application vont être présentés en détail dans la partie 3.2.4.4.

A l'aide du réfractomètre Abbemat, les indices de réfraction de liquides isotropes, transparents ou légèrement opaques peuvent être étudiés. Le contrôle de la température de l'échantillon se fait au centième de degrés dans une gamme de température comprise entre 10°C et 80 °C. Le volume d'information, à l'aide duquel l'indice de réfraction de l'échantillon est déterminé, a une taille d'environ  $5 \times 5 \times 0.0005 \text{ mm}^3$  et se situe à l'interface prisme-échantillon. Les réfractomètres utilisés ont un faisceau lumineux non-polarisé monochromatique, correspondant à la ligne D du sodium ( $\lambda_0 = 589 \text{ nm}$ ). Le prisme est constitué soit de YAG (grenat d'yttrium et d'aluminium), soit de saphir et leurs indices de réfraction sont donc connus avec une précision suffisante.

Dans le cas d'un faisceau incident non-polarisé arrivant avec un angle d'incidence  $\theta$ , le coefficient de réflexion R en intensité s'exprime suivant (éq. 3.13a, b) :

$$R(\theta) = \frac{\left(\sqrt{n_{D \text{é/p}}^{*2} - \sin^2 \theta} - \cos \theta\right)^4}{\left(n_{D \text{é/p}}^{*2} - 1\right)^2} + \frac{\left(n_{D \text{é/p}}^{*2} \cos \theta - \sqrt{n_{D \text{é/p}}^{*2} - \sin^2 \theta}\right)^2}{\left(n_{D \text{é/p}}^{*2} \cos \theta + \sqrt{n_{D \text{é/p}}^{*2} - \sin^2 \theta}\right)^2}. \quad (3.13c)$$

La limite entre la partie claire et la partie ombreuse (zone de réflexion totale) de  $R(\theta)$  est toujours déterminée dans les réfractomètres d'Abbe, où un faisceau divergent est incident sur l'interface prisme-échantillon. Pour des instruments standards, la détermination de la limite de la zone de réflexion totale permet d'étudier l'indice de réfraction avec une précision absolue clairement inférieure à  $10^{-4}$ . Dans le cas des réfractomètres digitaux Abbemat, le profil d'intensité de la lumière réfléchié  $R(\theta)$  est capté dans le réfractomètre par un réseau unidimensionnel contenant des photodiodes. Etant donné que la géométrie de réflexion est mécaniquement très stable et le chemin optique est caractérisé de manière minutieuse, l'indice de réfraction complexe de l'échantillon est en principe le seul paramètre à ajuster lors de la modélisation de  $R(\theta)$ . Pour les réfractomètres Abbemat toute la partie de la courbe  $R(\theta)$  proche de  $\theta_{\text{réflexion totale}}$  est donc ajustée (et non seulement la limite ombre-clair). Ceci permet d'atteindre en principe une précision absolue de l'indice de réfraction de  $4 \cdot 10^{-5}$  et une excellente résolution relative de  $10^{-6}$ . Des calibrations du réfractomètre avec différentes substances sont requises afin d'éliminer entre autres des aberrations de lentilles et des imperfections du réseau de photodiodes. L'amélioration de l'isolation thermique de la chambre de mesure, permettant un vrai découplage thermique entre l'échantillon et son environnement, constitue un des défis techniques de cette thèse. L'excellente stabilité mécanique, optique et thermique dans le temps des réfractomètres Abbemat, ainsi que la possibilité de lancer de manière automatisée des profils complexes de température permettent d'étudier non seulement les propriétés statiques, mais aussi les comportements cinétiques et dynamiques de nos échantillons [MU13]. Comme décrit dans les chapitres 5 à 7, ceci a permis d'obtenir une perspective alternative et innovatrice sur les processus cinétiques et dynamiques se déroulant près de la transition de ségrégation de solutions aqueuses de PNIPAM.



**Fig. 3.2** Profils de Fresnel obtenus pour une solution aqueuse de PNIPAM de 20% en masse. Courbe noire : phase de basse température, à 25 °C. Courbe rouge : région de la transition de démixtion, à 32.5 °C. Courbe jaune : phase riche en PNIPAM sédimentée au cours du temps de la solution hétérogène, à 35 °C. Numéro de diode correspond à un lieu spécifique sur le détecteur optique linéaire, se situant dans le réfractomètre.

Pour fournir une meilleure compréhension des profils de Fresnel, une sélection représentative de tels profils est montrée dans la fig. 3.2 pour la phase de basse température, lors de la transition de ségrégation et pour la phase riche en PNIPAM sédimentée au cours du temps de la solution hétérogène au-dessus de la température de ségrégation. Étant donné que la solution aqueuse de PNIPAM concentrée est homogène dans la phase de basse température du point de vue de la longueur d'onde utilisée pour les mesures, l'indice de réfraction  $n_D$  peut être estimé à partir de la courbe de Fresnel avec haute précision (courbe noire, pente abrupte). Lors de la transition de phase, le système devient inhomogène. L'opacité qui en résulte, indiquant la présence de plusieurs indices de réfraction  $n_D$ , entraîne une modification claire dans le profil de Fresnel (courbe rouge, pente moins abrupte). Comme discuté au chapitre 5, les profils de Fresnel doivent être évalués avec beaucoup de prudence dans la zone de la ségrégation, au vu de l'influence de

l'opacité de l'échantillon (diffusion élastique de la lumière) et potentiellement la présence d'une deuxième phase riche en PNIPAM aux échelles de longueur considérées. Remarquons que si la phase riche en PNIPAM sédimente sur le prisme, après plusieurs heures, alors le comportement de cette phase-là peut être étudié spécifiquement (fig. 3.2 : courbe jaune, pente redevenue proche de l'abrupte).

#### **3.2.4. Réfractométrie modulée en température (TMOR)**

Comme d'autres susceptibilités, le coefficient d'expansion thermique n'est pas seulement une grandeur statique (grandeur décrivant un état d'équilibre), mais possède aussi une nature cinétique et dynamique [KD98, HH83, KG95, BD90, SA91, HD97, HD96, SC01, ME13, BA95, MA04, AM13, WK13, PM11, KJ07, KJ89, PM13b]. La nature dynamique du coefficient d'expansion thermique est liée à des processus de relaxation, impliquant que des phénomènes de création d'entropie ou de dissipation d'énergie sont excités dans une certaine gamme de fréquence lors de la perturbation de l'échantillon par la température. La nature dynamique de différentes susceptibilités comme la susceptibilité magnétique, diélectrique et élastique est connue depuis longtemps et décrite dans le cadre de la thermodynamique irréversible linéarisée (e.g. [KD98, HH83, KG95, BD90, SA91, HD97, HD96, SC01, ME13, BA95, MA04, AM13, WK13, PM11, KJ07, KJ89, PM13b]). La partie imaginaire de ces susceptibilités permet alors de quantifier les phénomènes de dissipation respectifs, qui sont induits dans une certaine gamme de fréquence. De même, la chaleur spécifique est une susceptibilité complexe car la perturbation est une modulation de la température alors que le flux de chaleur est la réponse généralisée. La chaleur spécifique complexe est devenue expérimentalement accessible à l'aide de calorimètre à balayage différentiel à modulation de température (TMDSC) [RM93, RM94, GP93].

Comme décrit ci-dessous, un concept similaire à la calorimétrie modulée a été introduit pour la TMOR [MU13]. La lumière (c.-à-d. le champ électromagnétique) réalise une première perturbation de l'échantillon et est un prérequis pour pouvoir déterminer l'indice de réfraction de l'échantillon. L'indice de réfraction est une grandeur figée en fonction de la fréquence du champ électrique de l'onde optique, donc en équilibre figé, par rapport au champ électromagnétique. Des phénomènes

de relaxation ne sont donc pas provoqués par la lumière. Un point central pour la technique TMOR est qu'il n'y a pas d'interférences entre les deux grandeurs perturbantes, à savoir le champ électromagnétique et la température. La modulation de la température de l'échantillon constitue la deuxième perturbation importante et l'indice de réfraction peut être considéré comme étant la réponse généralisée. La susceptibilité mesurée est le coefficient thermo-optique complexe. Comme décrit ci-dessous, cette grandeur peut être liée au coefficient d'expansion thermique complexe à l'aide d'un modèle adéquat, comme la relation de Lorentz-Lorenz [LH80, LL80]. La technique expérimentale TMOR innovante permet donc d'accéder pour la première fois au coefficient d'expansion thermique complexe à des fréquences d'excitation de l'ordre du millihertz [MU13].

### 3.2.4.1 Description de la base théorique de la TMOR

De manière analogue au profil de température choisi pour la calorimétrie à balayage différentielle modulée en température TMDSC [RM93, RM94, GP93], la température du prisme du refractomètre  $T_{\text{prisme}}$  doit être variée pour la technique TMOR selon [MU13]:

$$T_{\text{prism}}(t) = T_{\text{av}} + \beta \cdot t + A_{T,\text{prism}} \cdot \sin(\omega t). \quad (3.14)$$

Dans le cas des expériences TMOR « quasi-isothermes » réalisées lors de cette thèse, la rampe en température  $\beta = 0$ . La température varie donc de façon sinusoïdale au cours du temps autour d'une température moyenne  $T_{\text{moy}} = T_{\text{av}}$  :

$$T_{\text{prism}}(t) = T_{\text{av}} + A_{T,\text{prism}} \cdot \sin(\omega t). \quad (3.15)$$

Dans le cas idéal où il n'existe pas de décalage entre la température appliquée au prisme et celle de l'échantillon, on obtient pour la température de l'échantillon:

$$T_{\text{sample}}(t) = T_{\text{av}} + A_{T,\text{prism}} \cdot \sin(\omega t). \quad (3.16)$$

Comme le couplage thermique entre le prisme et l'échantillon est limité, une différence de température se développe entre les deux. Des flux de chaleurs

s'établissent alors à travers l'interface prisme-échantillon. Pour des échantillons suffisamment minces (couramment utilisés en réfractométrie) et pour des changements de température assez lents (mHz), le décalage en température existant entre le prisme et l'échantillon peut être représenté par un angle de phase  $\varphi_{\text{sample}}$ .

Cette approximation mène à un profil de la température de l'échantillon:

$$T_{\text{sample}}(t) = T_{\text{av}} + A_{T,\text{sample}} \cdot \sin(\omega \cdot t - \varphi_{\text{sample}}). \quad (3.17)$$

Le déphasage de la température de l'échantillon par rapport à celle du prisme est alors donné par  $\varphi_{\text{sample}} > 0$ . Il se peut que l'amplitude de la température de l'échantillon soit inférieure à celle du prisme, mais pour des petites fréquences d'excitation nous avons :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{A_{T,\text{sample}}}{A_{T,\text{prism}}} = 1. \quad (3.18)$$

En notation complexe (qui permet de faciliter les calculs qui suivent), les deux profils de température sont donnés par :

$$T_{\text{prism}}^*(t) = T_{\text{av}} + i \cdot A_{T,\text{prism}} \cdot e^{-i\omega t} \quad (3.19)$$

et

$$T_{\text{sample}}^*(t) = T_{\text{av}} + i \cdot A_{T,\text{sample}} \cdot e^{-i(\omega t - \varphi_{\text{sample}})}. \quad (3.20)$$

### 3.2.4.2 Relation entre $T(t)$ et $n_D(t)$

Il est clair que la variation temporelle de la température de l'échantillon  $T_{\text{sample}}(t)$  provoque une modification de l'indice de réfraction. Si l'amplitude de cette variation en température, ainsi que sa fréquence de modulation sont suffisamment petites (typiquement :  $A_T < 1$  K et  $\frac{\omega}{2\pi} \sim$  mHz), une condition de quasi-équilibre est réalisée. Dans ce cas-là, la fonction-réponse  $n(t)$  de l'échantillon à la perturbation en température peut être approximée de façon linéaire.

En choisissant un profil sinusoïdal de température (éq. 3.17), le taux de variation de la température par secondes de l'échantillon correspond à :

$$\frac{\partial}{\partial t} T_{\text{sample}}(t) = A_{T,\text{sample}} \cdot \frac{\partial \sin(\omega t - \varphi_{\text{sample}})}{\partial t}. \quad (3.21)$$

La réponse de l'indice de réfraction de l'échantillon  $n(t)$  à une telle modulation en température autour de  $T_{\text{av}}$  correspond à :

$$n_D(t) = n_{D_0} + A_n \cdot \sin(\omega t - \varphi_{\text{sample}}), \quad (3.22)$$

où  $A_n$  correspond à l'amplitude de l'indice de réfraction et  $n_{D_0}$  à l'indice de réfraction statique déterminé pour  $t=0$ .

Le taux de variation temporelle de  $n_D(t)$  est donnée par :

$$\frac{\partial}{\partial t} n_D(t) = A_n \cdot \frac{\partial \sin(\omega t - \varphi_{\text{sample}})}{\partial t}. \quad (3.23)$$

En combinant les équations (3.21) et (3.23), nous obtenons :

$$A_n = A_{T,\text{sample}} \frac{\partial n_D(t)}{\partial t} / \frac{\partial T_{\text{sample}}}{\partial t}. \quad (3.24)$$

La substitution de l'équation (3.24) dans les équations (3.22) et (3.23) donne :

$$n_D(t) = n_{D_0} + A_{T,\text{sample}} \frac{\partial n_D / \partial t}{\partial T / \partial t} \cdot \sin(\omega t - \varphi_{\text{sample}}). \quad (3.25)$$

L'équation (3.24) peut être réécrite selon :

$$\frac{\partial n_D}{\partial t} = \frac{A_n}{A_{T,\text{sample}}} \cdot \frac{\partial T_{\text{sample}}}{\partial t}. \quad (3.26)$$

Les deux dernières équations permettent de calculer la réponse de l'échantillon suite à une perturbation périodique de la température au cours du temps. Un formalisme, plus adéquat à la description d'expériences réelles, est introduit au paragraphe suivant.

### 3.2.4.3 Dérivation du coefficient thermo-optique dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire

Dans le contexte très général de la thermodynamique irréversible linéarisée [HH83, KD98, MU13], la réponse généralisée  $Y(t)$  à une perturbation quelconque  $X(t)$  peut être calculée à l'aide d'une intégrale « mémoire ». Cette intégrale mémoire tient compte de toutes les perturbations précédentes  $X(t)$  que l'échantillon a subies :

$$Y(t) = \int_{-\infty}^t dt' \cdot \chi(t-t') \cdot X(t'), \quad (3.27)$$

où  $\chi(t)$  décrit la fonction réponse linéaire. La théorie de la réponse linéaire tient compte des perturbations antérieures appliquées à l'échantillon avec des fréquences d'excitation  $\omega$ . La transformée de Fourier de  $\chi(t)$  est en effet une susceptibilité  $\chi^*(\omega)$  un nombre complexe qui dépend de la fréquence d'excitation  $\omega$  :

$$\chi^*(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot \chi(t) \cdot e^{-i\omega t}. \quad (3.28)$$

Dans le cas d'une perturbation sinusoïdale  $X(t) = A_x \cdot \sin(\omega t)$ , la réponse généralisée de l'échantillon  $Y(t)$  est donnée par :

$$Y(t) = |\chi^*(\omega)| \cdot A_x \cdot \sin(\omega t + \Phi), \quad (3.29)$$

avec :

$$\tan\Phi = \frac{\text{Im}\chi^*(\omega)}{\text{Re}\chi^*(\omega)}. \quad (3.30)$$

A l'aide du module  $|\chi^*(\omega)|$  et de la phase  $\Phi$  la susceptibilité complexe  $\chi^*(\omega)$  est complètement définie.

Pour la TMOR, la perturbation correspond à la modulation sinusoïdale de la température :

$$X(t) = \delta T_{\text{sample}}(t) = A_{T,\text{sample}} \sin(\omega t - \varphi_{\text{sample}}) \quad (3.31)$$

et la réponse généralisée à la variation de l'indice de réfraction complexe :

$$Y(t) = \delta n_D^*(t) = \left| \chi^*(\omega) \right| A_{T,\text{sample}} \sin(\omega t - \varphi_{\text{sample}} + \Phi). \quad (3.32)$$

Des deux dernières équations découle que dans le cas de la TMOR la « susceptibilité généralisée complexe » n'équivaut pas à une vraie susceptibilité (comme p. ex. la permittivité diélectrique  $\epsilon^*(\omega)$ ), mais à :

$$\chi^*(\omega) = \frac{\partial n_D^*}{\partial T}(\omega). \quad (3.33)$$

Par conséquent, la réponse généralisée d'un échantillon perturbé par une modulation de sa température, mesurée à l'aide de la TMOR, est le module de l'indice de réfraction :

$$\left| n_D^*(t, \omega) \right| = n_{D_0} + \left| \frac{\partial n_D^*}{\partial T}(\omega) \right| \cdot A_{T,\text{sample}} \cdot \sin(\omega t - \varphi_{\text{sample}} - \Phi). \quad (3.34)$$

Remarquons que le déphasage  $\Phi$  est dû à des processus de relaxations internes, menant à de la dissipation d'énergie. Comme décrit en haut, le déphasage  $\varphi_{\text{sample}}$  résulte d'une différence de température créée par une équilibration en température insuffisante à l'interface prisme-échantillon.

En utilisant  $n_D^* = n_D' + i n_D''$ , le déphasage  $\Phi$  peut être exprimé par:

$$\tan \Phi = \frac{\text{Im} \left( \frac{\partial n_D^*}{\partial T}(\omega) \right)}{\text{Re} \left( \frac{\partial n_D^*}{\partial T}(\omega) \right)} = \frac{\frac{\partial n_D''}{\partial T}(\omega)}{\frac{\partial n_D'}{\partial T}(\omega)} = \frac{\partial n_D''}{\partial n_D'}(\omega). \quad (3.35)$$

En se basant sur ce résultat, la relation entre l'indice de réfraction et les amplitudes de température est donnée en fonction de la fréquence d'excitation par :

$$\left| \frac{\partial n_D^*}{\partial T}(\omega) \right| = \frac{A_n}{A_{T,\text{sample}}}(\omega). \quad (3.36)$$

Les équations (3.35) et (3.36) nous fournissent donc un accès direct à la susceptibilité, à savoir le coefficient thermo-optique complexe. Comme montré ci-dessous, il suffit de tenir compte d'un modèle adéquat décrivant la relation entre l'indice de réfraction et la densité afin de calculer le coefficient d'expansion thermique complexe des mesures TMOR.

#### 3.2.4.4 Relation entre le coefficient thermo-optique complexe et le coefficient d'expansion thermique complexe

Les changements de l'indice de réfraction d'un échantillon  $n_D(t)$  peuvent être liés à des variations de la densité  $\rho(t)$ . Un des modèles décrivant ce lien est la relation de Lorentz-Lorenz [LH80, LL80]. Comme décrit dans la partie 3.2.1, la réfractivité spécifique  $r$  reflète la polarisabilité électronique moléculaire. Elle est sensible entre autres à l'arrangement moléculaire et à leurs interactions. Pour une perturbation de la température suffisamment faible, étant typiquement inférieure à 1 K, la réfractivité spécifique est généralement considérée comme étant constante. Ceci est fondé sur le fait que la contribution principale de  $r$  provient des propriétés électroniques moléculaires qui sont censées avoir généralement une faible dépendance en température [BC73]. Par contre, cette hypothèse peut s'avérer totalement fautive près de transitions de phases, comme montré dans le chapitre 5. Les changements de l'indice de réfraction dus à une perturbation en température sont donc souvent dominés par les variations de densité, sauf près de transitions de phases.

Nous supposons pour la suite que les changements de densité sont le résultat d'une perturbation sinusoïdale en température qui est appliquée à l'échantillon (éq. 3.17). En appliquant la théorie de réponse linéaire introduite ci-dessus, la variation temporelle du module de la densité de l'échantillon  $\hat{\rho} = \rho' + i \cdot \rho''$ , suite à la perturbation de la température, est donnée par:

$$|\hat{\rho}^*(t, \omega)| = \rho_0 + \rho_0 \cdot |\alpha^*(\omega)| \cdot A_{T, \text{sample}} \cdot \sin(\omega t + \eta), \quad (3.37)$$

où  $\alpha^*(\omega) \cong -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \hat{\rho}^*}{\partial T}(\omega)$  décrit le coefficient d'expansion thermique complexe

$\alpha^* = \alpha' + i \cdot \alpha''$  et  $\eta$  l'angle de phase:

$$\tan\eta = \frac{\alpha''}{\alpha'}. \quad (3.38)$$

En choisissant la relation de Lorentz-Lorenz pour décrire la relation entre la densité et l'indice de réfraction, nous obtenons pour le coefficient d'expansion thermique complexe :

$$\alpha^{LL*}(\omega) = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho^*}{\partial T}(\omega) = \frac{-6n_D^*(n_{D_0}^2 + 2)}{(n_{D_0}^2 - 1)(n_D^{*2} + 2)^2} \frac{\partial n_D^*}{\partial T}(\omega). \quad (3.39)$$

Si la perturbation en température est petite, les changements relatifs de l'indice de réfraction complexe  $n_D^*$  peuvent être négligés et en bonne approximation  $|n_D^*| \approx n_{D_0}$ .

En utilisant les modules, l'équation (41) peut être simplifiée :

$$|\alpha^{LL*}(\omega)| = \frac{6n_{D_0}}{(n_{D_0}^2 + 2)(n_{D_0}^2 - 1)} \left| \frac{\partial n_D^*}{\partial T}(\omega) \right|. \quad (3.40)$$

Cette équation relie donc directement le coefficient d'expansion thermique complexe au coefficient thermo-optique complexe (qui est déterminé par TMOR). Finalement, les parties réelle et imaginaire du coefficient d'expansion thermique complexe  $\alpha^{LL*}(\omega)$  sont données par :

$$\text{Re}(\alpha^{LL*}(\omega)) = \frac{6n_{D_0}}{(n_{D_0}^2 + 2)(n_{D_0}^2 - 1)} \left| \frac{\partial n_D^*}{\partial T}(\omega) \right| \cos(\Phi(\omega)). \quad (3.41a)$$

et

$$\text{Im}(\alpha^{LL*}(\omega)) = \frac{6n_{D_0}}{(n_{D_0}^2 + 2)(n_{D_0}^2 - 1)} \left| \frac{\partial n_D^*}{\partial T}(\omega) \right| \sin(\Phi(\omega)). \quad (3.41b)$$

Les parties réelle et imaginaire du coefficient d'expansion thermique sont donc accessibles expérimentalement si la température de l'échantillon est perturbée de manière sinusoïdale (la période est assez longue, typiquement 60 à 120 s) et si l'amplitude et la phase du signal  $n_D(t)$  résultant peuvent être résolues temporellement avec une précision suffisante. Les exigences expérimentales correspondant aux

réfractomètres d'Abbe, ainsi que quelques défis liés à l'évaluation de données TMOR sont discutées dans le sous-chapitre suivant [MU13].

### 3.2.4.5 Prérequis technologiques pour la TMOR

L'évolution temporelle de l'indice de réfraction doit être déterminée avec de très grandes précisions absolues et résolutions relatives lors de mesures TMOR afin de pouvoir en calculer le coefficient d'expansion thermique complexe. Une estimation de la résolution requise peut se faire de la manière suivante. D'une part, pour qu'une mesure de l'indice de réfraction soit effectuée sous des conditions de réponse linéaire, d'après les connaissances empiriques [MU13], les modulations en température doivent typiquement être inférieures à 1°C. De l'autre part, pour la plupart des liquides, la dépendance en température de l'indice de réfraction est de l'ordre de  $-10^{-4} \text{ K}^{-1}$  :  $-5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  pour l'acétone,  $-4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  pour l'éthanol,  $-2.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  pour la glycérine, et  $-0.9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  pour l'eau [BC73, JRR09, TI85, FR07, NZ85PA92]. Pour des matériaux solides, le coefficient thermo-optique est typiquement d'un ordre de grandeur inférieur. Il en résulte que la résolution relative de l'indice de réfraction doit être au moins de l'ordre de grandeur de  $10^{-5}$ , pour pouvoir résoudre des variations  $n_D(T)$  pour des changements en température d'une amplitude inférieure à 1°C. Une résolution plus élevée est bien sûr bénéfique, étant donné que la condition de réponse linéaire peut être justifiée plus facilement en réduisant d'avantage l'amplitude de la perturbation en température.

Une autre exigence concerne le contrôle de la température de l'échantillon (et donc de la température du prisme du réfractomètre) en fonction du temps. Il faut être capable de garantir la forme sinusoïdale du programme de température, ainsi qu'un rapport signal-bruit acceptable. Pour des raisons de réponse linéaire, les amplitudes du sinus  $T(t)$  doivent typiquement être inférieures à 1°C. Des modulations de température du prisme à fréquence au-dessus du mHz sont de nos jours difficilement réalisables pour la TMOR, analogiquement à la TMDSC. Ceci est dû aux propriétés (inertie) thermiques des matériaux impliquées dans la réalisation de la modulation sinusoïdale de la température du prisme. Un rapport signal-bruit acceptable nécessite que l'amplitude de la température mesurée soit au moins d'un facteur 20

fois supérieur à celle de l'amplitude du signal de température  $T(t)$  utilisé. Ceci implique que la résolution nécessaire est au moins de  $0,005^{\circ}\text{C}$ .

De nos jours, ces prérequis technologiques sont seulement réalisés par les réfractomètres commerciaux Abbemat d'Anton Paar OptoTec. Ces réfractomètres ont été récemment modifiés par Dr. U. Müller et Pr. J. K. Krüger de l'Université du Luxembourg afin de réaliser la technique expérimentale TMOR [MU13]. Les études expérimentales de cette thèse font donc partie des premières études expérimentales réalisées par TMOR et montrent la capacité de cette technique pour contribuer à la clarification de problèmes scientifiques. Le fait que cette technique va bientôt être commercialisée par Anton Paar OptoTec indique aussi la large gamme d'applications potentielles de la TMOR dans les secteurs académiques et industriels.

#### **3.2.4.6 Evaluation de données TMOR**

Dans le plus simple des cas d'une réponse purement sinusoïdale,  $n_D(t)$  est suscitée suite à une perturbation sinusoïdale de la température de l'échantillon. Dans ce cas, seulement l'amplitude et la phase du signal  $n_D(t)$  sont analysées en détail. Le déphasage  $\Phi(\omega)$  entre les signaux  $T(t)$  et  $n_D(t)$  (éq. (3.35)) constitue une des grandeurs-clés extraites de mesures TMOR, étant donné qu'il est généré par des processus de relaxation, c.-à-d. de dissipation d'énergie, propres à l'échantillon. Remarquons que, lors de l'évaluation de données, il faut tenir compte aussi d'autres déphasages qui sont introduits dans les signaux  $T(t)$  et  $n_D(t)$  et qui ont d'autres origines physiques. Premièrement, le logiciel de commande du réfractomètre ne permet pas encore de contrôler la phase initiale du sinus du programme de température choisi. Ceci ne constitue pas un vrai problème pour la majeure partie des études TMOR, comme la phase initiale de  $T(t)$  peut simplement être soustraite des signaux  $T(t)$  et  $n_D(t)$ . Un deuxième déphasage, qui est souvent plus difficile à corriger correctement, est le déphasage  $\varphi_{\text{sample}}$  (éq. 3.22). Ce déphasage résulte du transport de chaleur entre le prisme et l'échantillon et dépend donc des chaleurs spécifiques, des conductivités thermiques et des densités de tous les matériaux impliqués. Si la chaleur spécifique totale de l'échantillon et son environnement ne changent pas significativement au cours d'une expérience, alors  $\varphi_{\text{sample}}$  peut être

considéré comme constant. Ceci n'est pas donné pour de nombreuses études, comme par exemple celles de transitions vitreuses où la chaleur spécifique change de manière créneau. La façon, la plus simple pour corriger le déphasage relatif, est de poser comme hypothèse que la phase mesurée  $\varphi_{\text{sample}} + \Phi(\omega) = 0$  pour les régimes loin du régime de relaxation. Une procédure adéquate de correction des signaux a été introduite pour la TMOR ; elle est moins complexe que pour la TMDSC comme ce n'est pas une mesure différentielle de température entre l'échantillon et une référence où la différence thermique entre les deux doit aussi être considérée.

Les amplitudes des signaux sinusoïdaux  $T(t)$  et  $n_D(t)$  constituent les autres grandeurs clés lors des mesures TMOR. Il est aussi difficile d'estimer l'amplitude en température réalisée dans l'échantillon pour des fréquences d'excitation arbitraires. Ceci est de nouveau dû aux propriétés thermiques, à savoir les chaleurs spécifiques et les coefficients de transport de chaleur de l'échantillon, du prisme et de leur environnement. Pour de basses fréquences d'excitation et des chaleurs spécifiques faibles (réalisées en choisissant de petits volumes d'échantillon), la différence entre l'amplitude en température du prisme et de l'échantillon est généralement faible, voire négligeable. La relation suivante est généralement applicable :

$$\left| \frac{\partial n_D^*}{\partial T}(\omega) \right|_{\text{measured}} = \frac{A_n(\omega)}{A_{T,\text{prism}}} \begin{cases} < \frac{A_n(\omega)}{A_{T,\text{sample}}} = \left| \frac{\partial n_D^*}{\partial T}(\omega) \right|_{\text{real}}, \text{ pour } c_p \text{ et } \omega \text{ arbitraires} \\ \sim \frac{A_n(\omega)}{A_{T,\text{sample}}} = \left| \frac{\partial n_D^*}{\partial T}(\omega) \right|_{\text{real}}, \text{ pour } c_p \text{ et } \omega \text{ petits} \end{cases} \quad (3.42)$$

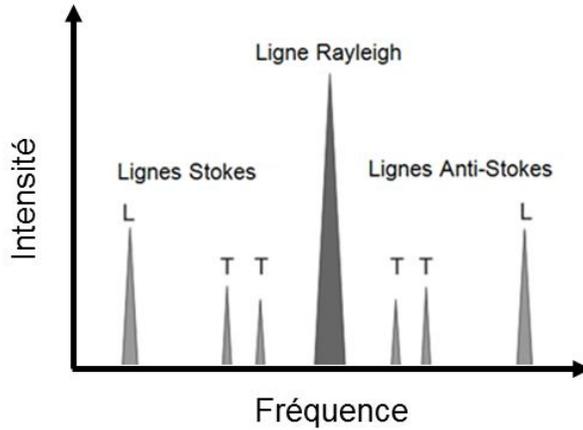
D'un point de vue technique, ces considérations montrent que le volume d'information de l'échantillon doit être aussi proche que possible du point de mesure de la température du prisme/échantillon. En outre, le volume de l'échantillon doit être assez limité. Ces conditions peuvent être facilement réalisées pour la réfractométrie d'Abbe où une petite quantité d'échantillon (quelques microlitres) est placé sur le prisme.

### 3.3. Spectroscopie Brillouin

#### 3.3.1 Bases de la méthode de mesure

La spectroscopie Brillouin est une technique de mesure optique non-destructive, qui donne accès aux propriétés hypersoniques d'échantillons optiquement transparents ou translucides pour des fréquences GHz [SJ82, KJ89, PM11]. Si l'indice de réfraction et la densité de l'échantillon sont également connus, les modules élastiques comme le module longitudinal ou le module de cisaillement peuvent être calculés à partir de données issues de la spectrométrie Brillouin [PM12]. Cependant il ne s'agit pas des modules élastiques statiques, mais des modules élastiques déterminés pour des fréquences d'excitation se situant vers le gigahertz (GHz).

La spectroscopie Brillouin est basée sur la diffusion inélastique de la lumière par les fluctuations de densité du milieu dans lequel le faisceau lumineux se propage. Ainsi sont obtenues des informations sur la propagation des ondes acoustiques (donc les propriétés élastiques) de l'échantillon [SJ82, KJ89, PM11, GG86, MU08, PM12, PM13]. Dans l'approximation semi-classique, la diffusion de Brillouin est un processus de diffusion des photons de la lumière par les phonons acoustiques du matériau étudié. Ces phonons thermiques sont reliés aux fluctuations de densité qui existent spontanément dans un matériau à cause de la température non-nulle de ce dernier. La plus grande part des photons de la lumière sont diffusés élastiquement (diffusion Rayleigh) et seulement une petite partie est diffusée inélastiquement. Par diffusion inélastique, un phonon peut être créé (ligne Stokes, la différence de fréquence engendrée est de  $-\Omega(\vec{q})$ ) ou un phonon peut être adsorbé (ligne Anti-Stokes, la différence de fréquence engendrée est alors de  $+\Omega(\vec{q})$ ).



**Fig. 3.3** Schéma du spectre Brillouin: interaction élastique Rayleigh, interaction inélastique Stokes et anti-Stokes entre un photon et un phonon acoustique.

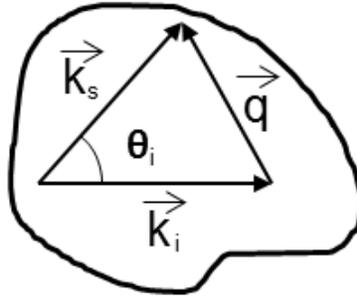
La lumière diffusée inélastiquement est détectée avec une fréquence légèrement différente de celle du rayon incident. Les décalages de fréquence sont de l'ordre de 1 à 200 GHz. La loi de conservation d'énergie appliquée au processus de diffusion inélastique permet de relier la fréquence hypersonique des phonons de l'échantillon étudié, aux fréquences angulaires  $\omega_i$  et  $\omega_s$  respectivement de la lumière incidente et diffusée [SJ82, KJ89, PM11, GG86, MU08, PM12, PM13] :

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i + \hbar\Omega = \hbar\omega_i + 2\pi\hbar f, \quad (3.43a)$$

sous condition de conservation de la quantité de mouvement :

$$\vec{k}_s = \vec{k}_i \pm \vec{q}. \quad (3.43b)$$

ou  $(\omega_i, \vec{k}_i)$ ,  $(\omega_s, \vec{k}_s)$  et  $(\Omega, \vec{q})$  représentent les fréquences angulaires et les vecteurs d'onde du photon incident (i), du photon diffusé (s) et du phonon impliqué.



**Fig. 3.4** Représentation schématique d'une expérience de diffusion Brillouin.

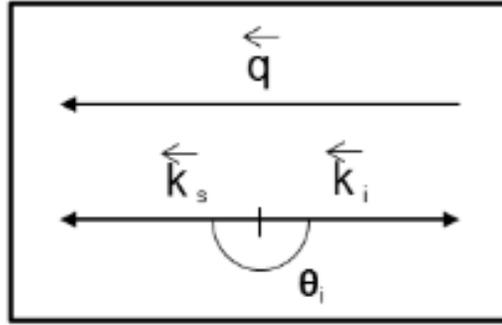
Durant les mesures par spectrométrie Brillouin, le vecteur d'onde du phonon  $\vec{q}$  dépend du choix de la géométrie utilisée. La variable mesurée est la fréquence du phonon  $\Omega$ . En utilisant la conservation de la quantité de mouvement, le module du vecteur d'onde du phonon  $\vec{q}$  émis ou absorbé peut être calculé de la manière suivante :

$$q = \sqrt{k_s^2 + k_i^2 - 2k_s k_i \cos\theta_i} . \quad (3.44)$$

Puisque le transfert d'énergie est très faible pour ce processus de diffusion inélastique de la lumière, l'approximation  $k_s \approx k_i$  est valable, ce qui implique que :

$$q = \sqrt{2k_i^2 (1 - \cos\theta_i)} = 2k_i \sin\frac{\theta_i}{2} . \quad (3.45)$$

Dans la géométrie de diffusion « rétrodiffusée », (angle de diffusion égal à  $180^\circ$ ), les vecteurs d'onde incident  $\vec{k}_i$  et diffusé  $\vec{k}_s$  sont antiparallèles (fig. 3.5). Cette géométrie a été choisie pour toutes les études présentées au chapitre 4 de cette thèse. En effet, cette géométrie de diffusion est la moins sensible à la violation de la conservation de  $\vec{q}$ . Il faut effectivement être très attentif à cet effet engendré par la nature hétérogène des échantillons étudiés (solutions de polymères ségrégués), où la diffusion élastique optique et acoustique est importante. De plus, cette géométrie permet de placer le volume de diffusion dans la partie de l'échantillon qui se situe près de la paroi avant de la cuvette. Ainsi se produit moins de diffusion élastique par rapport un volume de diffusion se trouvant au milieu de la cuvette.



**Fig. 3.5** Géométrie de diffusion « rétrodiffusée » ou diffusion 180°.

Dans la fig.3.5 la géométrie de diffusion Brillouin en « rétrodiffusion » ou diffusion-180° est montrée. Le module du vecteur d'onde du phonon  $\bar{q}$  pour la géométrie rétrodiffusée est donné par [SJ82, KJ89, PM11, GG86, MU08, PM12, PM13]:

$$q^{180} = \frac{4\pi}{\lambda_0} n . \quad (3.46)$$

La vitesse du son :

$$v = \frac{\Omega}{q} \quad (3.47)$$

vaut alors :

$$v^{180} = f^{180} \frac{\lambda_0}{2n} . \quad (3.48)$$

Dans le cas général d'un solide cristallin, il existe trois types d'ondes acoustiques pour un vecteur d'onde donné: une polarisée longitudinalement et deux polarisées transversalement (fig. 3.3). Dans le cas de solides isotropes, pour des raisons de symétrie, le nombre d'ondes acoustiques se réduit à deux : une onde polarisée transversalement et une longitudinalement. Pour des liquides isotropes, tels que les solutions aqueuses de PNIPAM étudiées, il ne reste plus qu'une seule onde acoustique de polarisation longitudinale à basses fréquences. Ce qui implique qu'un fluide idéal n'a pas de rigidité par rapport au cisaillement (module de

cisaillement statique étant égal à zéro). Aux fréquences GHz, certains liquides et gels peuvent être dynamiquement figés impliquant que des ondes de cisaillement à hautes fréquences peuvent se propager. Notons que celles-ci ne sont pas observables dans la géométrie rétrodiffusée pour des raisons de symétrie.

Ainsi pour des liquides, la relation suivante existe entre la vitesse de l'onde acoustique longitudinale  $v_L = \frac{\Omega_L}{q}$  et le module élastique longitudinal :

$$c_{11} = \rho v_L^2, \quad (3.49)$$

où  $\rho$  est la densité de l'échantillon.

### 3.3.2 Structure du spectromètre Brillouin

Pour des expériences de spectrométrie Brillouin [KJ89, PM11, MU08, PM12, PM13, PM13b], un faisceau laser monochromatique, ayant une longueur d'onde de 532 nm est dirigé sur l'échantillon. La quantité des photons diffusés élastiquement (ligne de Rayleigh) est généralement supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle diffusée inélastiquement (lignes Stokes et Anti- Stokes). La géométrie de diffusion définit dans quelle direction la lumière diffusée est analysée. Un interféromètre Fabry-Pérot agit comme filtre optique ajustable très sensible pour la lumière diffusée par l'échantillon. Il est capable de laisser passer uniquement la lumière d'une certaine longueur d'onde avec une précision nanométrique. Il permet donc de discrétiser la lumière diffusée par l'échantillon. En conséquence un photomultiplicateur, placé à la sortie de l'interféromètre, reçoit les photons d'une lumière quasi-monochromatique de longueur d'onde connue. Finalement, le signal optique est converti en signal électronique, ce qui permet de construire les spectres de diffusion Brillouin pour l'échantillon étudié.

## Chapitre 4

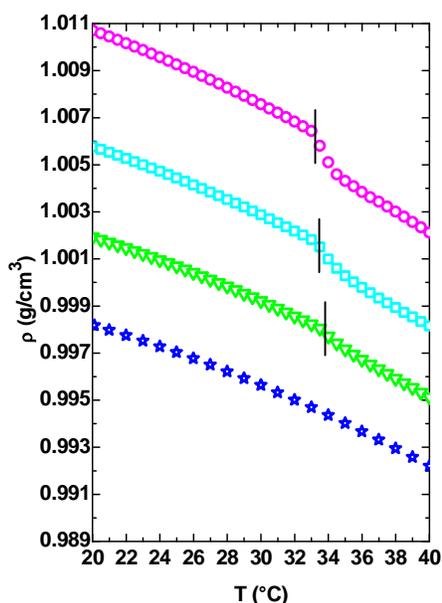
### Evolution des propriétés élastiques lors de la transition de ségrégation de solutions de PNIPAM

Le projet de recherche sur la transition de démixtion de solutions aqueuses de PNIPAM a été lancé en 2011 au sein d'une collaboration étroite entre le groupe du Pr. J. K. Krüger de l'Université de Luxembourg et le groupe du Pr. P. Müller-Buschbaum de la Technische Universität München. Du côté de la Technische Universität München, Dr. Martine Philipp travaillait sur ce thème et était au cours des dernières années un de contact important pour moi sur beaucoup d'aspects généraux de la transition de démixtion lors de ses nombreux séjours à l'Université du Luxembourg. La collaboration étroite entre essentiellement Pr. Krüger et Dr. Philipp ont mené aux études expérimentales par spectroscopie Brillouin décrites par la suite et ont été réalisées dans notre groupe à l'Université du Luxembourg [PM12, PM13, PM13b, PM14]. Même si j'ai seulement réalisé et interprété une petite partie de ces expériences (à savoir celles par densimétrie et réfractométrie modulée en température [AR14, PM14b]), je vais les introduire toutes brièvement par la suite à cause de leur importance pour les études centrales de ma thèse. En effet les mesures principales de ma thèse (Chapitres suivants) sont la suite logique des résultats inattendus obtenus sur les évolutions cinétiques et largement non-linéaire des propriétés élastiques de solutions de PNIPAM ségrégeantes [PM12, PM13, PM13b]. Suite à ma contribution à l'étude du comportement élastique de solutions de PNIPAM, je suis devenu co-auteur de deux articles sur la nature élastique de la transition de ségrégation [PM12, PM13].

Comme introduit au chapitre 2, il existe beaucoup de questions ouvertes concernant les propriétés élastiques de solutions de PNIPAM lors de leur transition de démixtion. Comme montré dans la fig. 2.8, la spectroscopie Brillouin est capable de démontrer la nature élastique de la transition de démixtion d'hydrogels chimiques de PNIPAM [HS91, HS94, HS95]. A cause des fortes anomalies élastiques observées pour les hydrogels de PNIPAM à la transition de phase, Hirotsu a en effet qualifié cette transition de ferroélastique [SE90]. Pour des solutions aqueuses de PNIPAM

ségrégantes, des premiers résultats concernant les propriétés élastiques ont été obtenus par spectroscopie Brillouin dans le groupe du Pr. Müller-Buschbaum à la Technische Universität München. Au sein de notre collaboration, ces études ont été poursuivies et approfondies dans le groupe du Pr. Krüger à l'Université du Luxembourg en utilisant un spectromètre Brillouin automatisé ayant une résolution et un contraste largement meilleur.

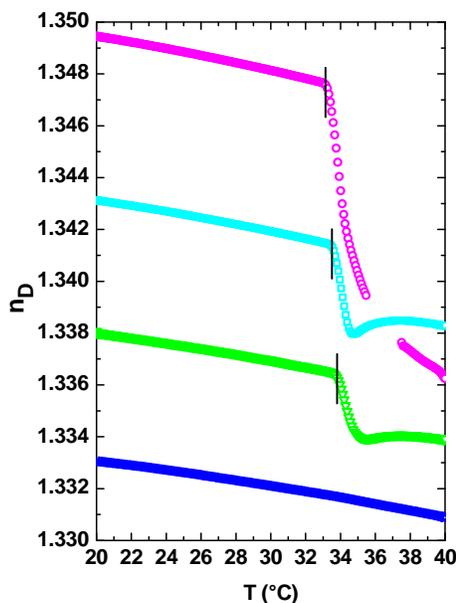
Remarquons que la matière molle est susceptible de réagir élastiquement de manière fortement non-linéaire, même pour des amplitudes de déformation très petites. Ceci est d'autant plus probable que l'on est proche d'une transition de phase. Un comportement élastique fortement non-linéaire est en effet connu pour les transitions de phase ferroélastiques dans des cristaux [SE90]. Par contre, des modules élastiques non-linéaires n'ont pas encore pu être quantifiés pour la matière molle, et donc pas non plus pour des solutions aqueuses de PNIPAM. Il en résulte qu'un des buts de notre collaboration entre l'Université du Luxembourg et la Technische Universität München est d'étudier non seulement le comportement élastique linéaire, mais aussi le comportement non-linéaire à travers la transition de demixtion de solutions aqueuses de PNIPAM. Pour pouvoir étudier les non-linéarités élastiques, Pr. Krüger et Dr. Philipp ont introduit une approche innovante, à savoir celle de combiner des mesures par spectroscopie Brillouin avec le concept théorique des paramètres de mode Grüneisen [PM13, MU08, GG86, KJ07]. Ces paramètres de mode Grüneisen sont connus de la physique des solides et permettent d'avoir accès aux non-linéarités élastiques. Comme explicité ci-dessous, le calcul des modules élastiques linéaires et non-linéaires nécessite la connaissance de la densité  $\rho$ , du coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  et de l'indice de réfraction  $n_D$ , à côté de la fréquence hypersonore longitudinale  $f_L$  obtenue par spectroscopie Brillouin. Mes études de densimétrie et de réfractométrie modulée en température (Chapitre 3) ont fourni ces données absolument nécessaires pour pouvoir calculer l'évolution du module longitudinal  $c_{11}$  et d'un module non-linéaire de troisième ordre  $c_{111}^+$  à travers la transition de demixtion pour des solutions de PNIPAM.



**Fig. 4.1** Evolution thermique de la densité  $\rho(T)$  pour trois solutions aqueuses de PNIPAM et d'eau pure. Du bas en haut: eau pure, solutions aqueuses de PNIPAM de 3%, de 6% et de 10% en masse. Traits verticaux noirs indiquent les températures de transition de démixtion  $T_c$ .

La densité a été mesurée à l'aide d'un densimètre (Chapitre 3) pour trois concentrations massiques de PNIPAM dans l'eau: 3%, 6% et 10% en masse. De plus la densité de l'eau pure a été mesurée et pris comme référence. Pour pouvoir comprendre le comportement de la densité, il faut noter que contrairement aux études faites par Hirotsu [HS94, HS95] sur les hydrogels chimiques de PNIPAM, nos mesures ont été réalisées sous la condition de la conservation de la masse totale. A part dans la zone proche de la transition de démixtion, la densité se comporte approximativement de manière linéaire en fonction de la température. Ce comportement est interprété comme étant dû à l'anharmonicité thermique classique. Une évolution fortement non-linéaire de  $\rho(T)$  est observée dans le régime de la transition de phase, correspondant à une diminution de la densité. Celle-ci reflète les changements volumiques macroscopiques accompagnant le collapse moléculaire et la déshydratation des chaînes de PNIPAM lors de la démixtion. Selon la fig. 4.1, la densité de la solution de PNIPAM croît avec la concentration de PNIPAM pour une

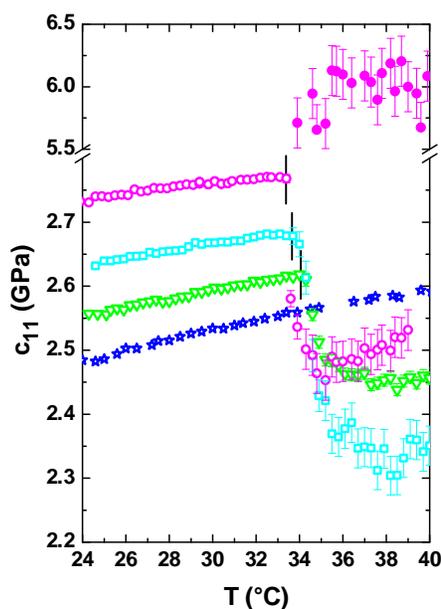
température donnée. Ceci est attribué aux changements que subit l'anharmonicité thermique et surtout l'influence des liaisons hydrogène sur l'arrangement moléculaire. Une discussion plus approfondie de cet effet est donnée au Chapitre 5 où la réfractivité spécifique  $r(T)$  est étudiée en profondeur.



**Fig. 4.2** Evolution thermique de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  pour trois solutions aqueuses de PNIPAM et pour eau pure. Du bas en haut: eau pure, solutions aqueuses de PNIPAM de 3%, de 6% et de 10% en masse. Traits verticaux noirs indiquent les températures de transition de démixtion  $T_c$ .

Comme annoncé dans le chapitre 3, la connaissance de l'indice de réfraction  $n_D$  est nécessaire pour pouvoir extraire les vitesses hypersonores à partir des spectres Brillouin mesurés dans la géométrie de rétrodiffusion. Les courbes d'indices de réfraction  $n_D(T)$  en fonction de la température sont données dans la fig. 4.2 pour les trois solutions de PNIPAM, ainsi que pour de l'eau pure. La transition de démixtion mène à un changement encore plus net pour les courbes d'indice de réfraction  $n_D(T)$  que pour celles de la densité  $\rho(T)$ . L'évolution des courbes d'indice de réfraction  $n_D(T)$  et de densité  $\rho(T)$  différant au niveau qualitatif pour une solution de PNIPAM donnée indique que  $n_D(T)$  n'est pas seulement déterminé par la densité  $\rho(T)$  (ce qui est souvent supposé être le cas). Ceci laisse supposer que la réfractivité spécifique

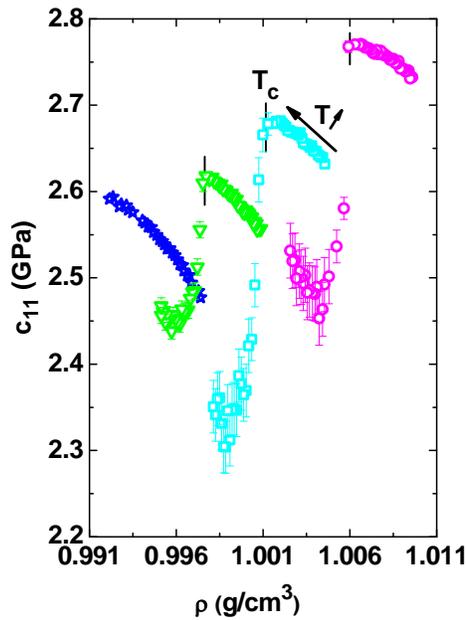
est aussi affectée lors des changements de structure complexes, qui se déroulent dans les solutions aqueuses de PNIPAM ségrégeantes. Cet aspect sera discuté en détail dans le chapitre suivant (Chapitre 5). La connaissance de la fréquence hypersonore, de l'indice de réfraction  $n_D$  et de la densité  $\rho$  donne alors accès à l'évolution d'une constante élastique du deuxième ordre, à savoir le module longitudinal  $c_{11}=\rho v_L^2$ . Les résultats correspondants sont donnés dans la fig. 4.3 et discutés en détail dans les articles [PM12, PM13b].



**Fig. 4.3** Evolution du module élastique longitudinal en fonction de la température  $c_{11}(T)$ : eau pure (étoiles bleues), solution aqueuse de PNIPAM 3% en masse (triangles verts), solution aqueuse de PNIPAM 6% en masse (carrés cyans), solution aqueuse de PNIPAM 10% en masse (cercles roses creux et pleins). Traits verticaux noirs indiquent les températures de transition de démixtion  $T_c$ .

A la transition de démixtion, les modules élastiques  $c_{11}(T)$  décroissent de manière abrupte et importante. Dans la phase haute température, les valeurs  $c_{11}(T)$  continuent à baisser sur quelques degrés Celsius, ce qui est caractéristique pour un mode mou. Cet effet est d'autant plus prononcé que la concentration de PNIPAM est élevée. Quelques degrés Celsius au-dessus de  $T_c$ , les modules élastiques  $c_{11}$  augmentent à nouveau et possèdent donc une dépendance en température plus

similaire à celle de l'eau, ou à celle existant loin de  $T_c$  dans la phase basse température. Remarquons que le module élastique  $c_{11}(T)$  de l'eau montre déjà une anharmonicité thermique inattendue, à savoir que l'eau devient apparemment plus « dure » en chauffant (module longitudinal plus élevé). Cet effet est attribué généralement au polymorphisme de l'eau, menant à des changements structuraux importants dans l'eau liquide dans l'intervalle de température considéré [PM12]. Une deuxième observation étonnante est celle de la diminution des modules élastiques  $c_{11}$  des solutions aqueuses de PNIPAM ségrégeantes en-dessous des valeurs correspondantes de l'eau. Ce comportement ne correspond clairement pas à une loi de mélange simple entre l'eau et le polymère. Même si les détails de ce phénomène n'ont actuellement pas encore pu être clarifiés, il semble qu'il soit lié à la restructuration de l'eau lors de la déshydratation des chaînes de PNIPAM. L'hypothèse est que dans les solutions ségrégeantes une large partie des molécules d'eau libérées lors de la démixtion ne se comportent pas comme dans de l'eau pure, mais elles sont encore perturbées au niveau de leur comportement de diffusion. Des mesures de diffusion quasi-élastique de neutrons faites par nos collaborateurs sur une solution concentrée de PNIPAM supportent effectivement ce point de vue [PM14]. Une fois que le paramètre d'ordre est saturé, c'est-à-dire que la restructuration de la solution de PNIPAM est terminée, une loi de mélange plus classique est attendue. Pour les solutions de 3% et 6 % en masse de PNIPAM, au moins la dépendance en température de  $c_{11}(T)$  approche celle de l'eau quelques degrés Celsius au-dessus de  $T_c$ . Par contre, pour des solutions de PNIPAM plus concentrées il faut prendre en compte l'apparition éventuelle d'un deuxième phonon longitudinal dans les spectres Brillouin. Ceci implique la présence d'hétérogénéités dans la solution ségrégeante qui sont plus larges que la longueur d'onde acoustique utilisée pour les mesures avec le spectromètre Brillouin. Donc ce deuxième phonon longitudinal est un signe clair pour l'apparition de globules riches en PNIPAM ayant des dimensions au-dessus de quelques 100 nm. Pour la solution de PNIPAM de 10% en masse, nous avons effectivement pu résoudre de tels globules riches en PNIPAM. Le terme « riche en PNIPAM » est utilisé ici, car le module longitudinal  $c_{11}$  correspondant ne correspond pas à un matériau vitreux, comme le PNIPAM pur, mais à un gel. La concentration en PNIPAM des globules riches en PNIPAM peut être estimée à 70% en masse [PM12].



**Fig. 4.4** Evolution du module longitudinal en fonction de la densité  $c_{11}(\rho)$ : eau (étoiles bleues), solution aqueuse de PNIPAM 3% en masse (triangles verts), solution aqueuse de PNIPAM 6% en masse (carrés cyans), solution aqueuse de PNIPAM 10% en masse (cercles roses). Traits verticaux noirs indiquent les températures de transition de démixtion  $T_c$ .

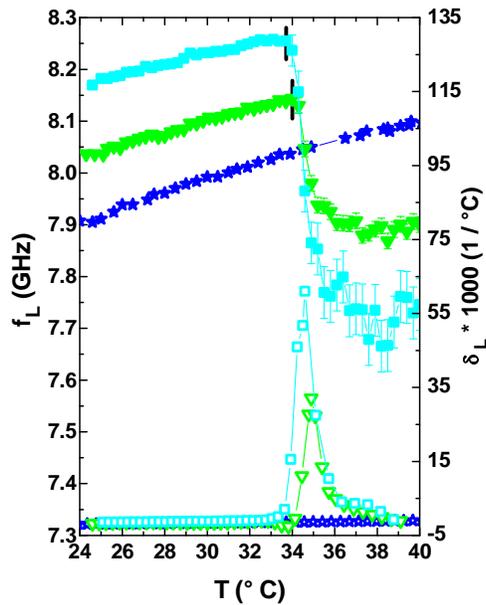
La fig. 4.4 montre finalement que le module élastique longitudinal  $c_{11}$  est affecté plus que la densité  $\rho$  lors la transition de démixtion des trois solutions de PNIPAM. La température est utilisée comme paramètre. La courbe correspondante de l'eau montre une décroissance pratiquement linéaire du module longitudinal  $c_{11}$  avec l'augmentation de la densité  $\rho$ . Le point le plus marquant de ce graphe est l'évolution de  $c_{11}(\rho)$  lors de la transition de démixtion des solutions de PNIPAM: le module longitudinal  $c_{11}$  décroît en effet fortement au-dessus de  $T_c$ , alors que la densité  $\rho$  change peu. Ceci démontre la nature élastique de la transition de démixtion de solutions de PNIPAM qui n'était pas considérée dans la littérature jusqu'à présent. En outre, cette décroissance dramatique de  $c_{11}(\rho)$  fournit une première indication de l'émergence de fortes non-linéarités élastiques près de  $T_c$ . Ce point est étudié davantage en analysant l'évolution de modules élastiques non-linéaires, à savoir de troisième ordre, pour les mêmes solutions de PNIPAM.

Comme décrit en détail dans l'article [PM13], ces modules élastiques non-linéaires sont liés au paramètre de mode Grüneisen. Le paramètre de mode Grüneisen  $\gamma$  pour une onde hypersonore de polarisation  $p$  et de direction de propagation  $\bar{q}$  est donnée par [GG86]:

$$\gamma(p, \bar{q}) = \frac{\partial \ln f(p, \bar{q})}{\partial \ln \rho} = \frac{\rho}{f(p, \bar{q})} \cdot \frac{\partial f(p, \bar{q})}{\partial \rho}. \quad (4.1)$$

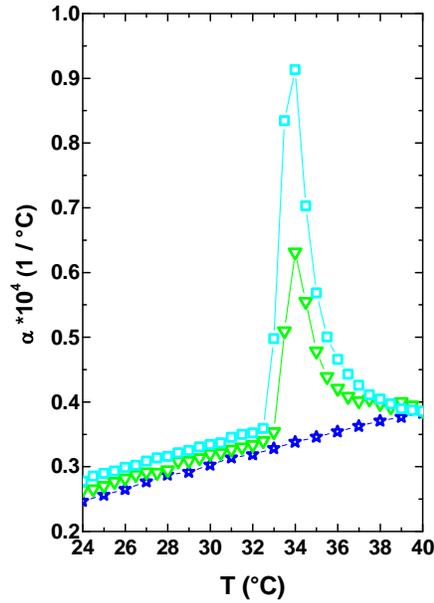
Afin de le calculer, il faut donc étudier le changement de fréquence de l'onde hypersonore en fonction de la densité. Ces deux quantités sont mesurées en fonction de la température à travers la transition de démixtion par Dr. Philipp et Pr. Krüger à l'aide de la spectroscopie Brillouin. Le paramètre de Grüneisen longitudinal  $\gamma_L$  peut être exprimé en fonction du coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T) = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial T}$  et de la variation relative de la fréquence hypersonique de l'onde polarisée longitudinalement avec la température  $\delta_L(T) = -\frac{1}{f_L} \cdot \frac{\partial f_L}{\partial T}$ :

$$\gamma_L = \frac{\delta_L(T)}{\alpha(T)}. \quad (4.2)$$



**Fig. 4.5** Evolution de la fréquence longitudinale hypersonique  $f_L(T)$  déterminée pour un vecteur d'onde acoustique constant  $q=0.0032 \text{ nm}^{-1}$  (symboles fermé) et de la dérivée relative de la fréquence hypersonique de l'onde polarisée longitudinalement  $\delta_L(T)$  (symboles ouverts) en fonction de la température  $T$ : eau pure (étoiles bleues), solution aqueuse de PNIPAM 3% en masse (triangles verts), solution aqueuse de PNIPAM 6% en masse (carrés cyans). Traits verticaux noirs indiquent les températures de transition de démixtion  $T_c$ .

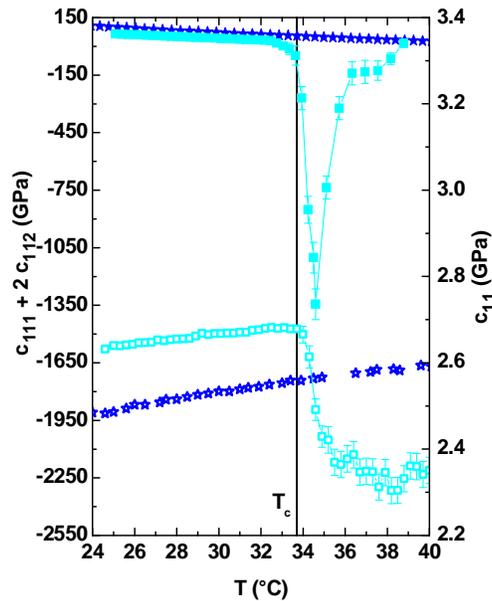
Pour les solutions en PNIPAM de 3% et 6% en masse, le calcul de  $\delta_L$  à partir des fréquences hypersonores  $f_L(T)$  nécessite l'utilisation de splines cubiques (fig. 4.5). Il est important de remarquer que les maxima de  $\delta_L(T)$  se situent au-dessus de la température de transition  $T_c$ , donc dans l'état ségrégué. La température de transition  $T_c$  se situe effectivement là où la première déviation vers des valeurs plus élevées de  $\delta_L(T)$  a lieu. Ceci implique que ces maxima montrent le régime d'instabilité (ou de la séparation de phase) du système ayant lieu lors de la saturation du paramètre d'ordre, et ne correspondent pas à la température de transition elle-même.



**Fig. 4.6** Evolution du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température  $\alpha(T)$ : eau pure (étoiles bleues), solution aqueuse de PNIPAM 3% en masse (triangles verts), solution aqueuse de PNIPAM 6% en masse (carrés cyans).

L'évolution de  $\alpha(T)$ , calculée à partir des densités  $\rho$  fournies par la fig. 4.1, est donnée dans la fig. 4.6 pour les solutions de 3% et 6% en masse de PNIPAM et l'eau. Ces courbes seront discutées en détail au chapitre 5. Ayant accès au coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  et à  $\delta_L$ , le calcul du paramètre de Grüneisen  $\gamma_L$  est rendu possible en utilisant l'équation 4.2. Finalement, à partir de ces données, un module élastique de troisième ordre  $c_{111}^+(T)$  peut être calculé [PM13]:

$$c_{111}^+ = c_{111}(T) + 2c_{112}(T) = -6c_{11}(T) \left( \gamma_L(T) + \frac{5}{6} \right). \quad (4.3)$$



**Fig. 4.7** Comparaison entre l'évolution en température de la constante élastique du troisième ordre  $c_{111}^+(T) = c_{111}(T) + 2c_{112}(T)$  (symboles pleins) et du module longitudinal  $c_{11}(T)$  (symboles ouverts) à travers la transition de phase de démixtion: eau pure (étoiles bleues), solution aqueuse de PNIPAM 6% en masse (carrés cyans). Droite verticale noire indiquent la température de transition de démixtion  $T_c$ .

Comme montré par la fig. 4.7, le module élastique non-linéaire  $c_{111}^+(T)$  décroît de façon dramatique lors de la ségrégation des solutions de PNIPAM et aboutit même à des valeurs de -1400 GPa. Notons que  $c_{111}^+(T)$  atteint des valeurs beaucoup plus élevées en valeur absolue que le module linéaire  $c_{11}$ , ce qui montre la dominance des non-linéarités élastiques lors de la démixtion des solutions de PNIPAM. La loi de Hooke n'est donc pas du tout applicable près de cette transition de démixtion. Ceci correspond à l'émergence d'un très fort adoucissement sous traction (en anglais : strain softening) sur un intervalle de température de quelques °C au-dessus de  $T_c$  pour des solutions de PNIPAM ségrégantes. Ces mesures montrent la présence d'un « strain softening » d'un ordre de grandeur plus important que celui observé jusqu'à présent pour d'autres systèmes condensés. Pour la première fois, l'importance des effets non-linéaires, qui sont peu considérés en littérature dans le contexte de cette

transition de demixtion, est donc très clairement démontrée. Comme ces fortes non-linéarités élastiques sont clairement non négligeables, ces expériences (faites en large partie par Dr. Philipp et Pr. Krüger) nous ont suscités d'étudier d'avantage les phénomènes non-linéaires de solutions de PNIPAM ségrégantes. En autres cette observation a mené aux études principales de ma thèse. Comme expliqué aux chapitres 5 à 7, j'ai étudié systématiquement l'importance de non-linéarités de l'expansion volumique près de  $T_c$  pour des solutions aqueuses de PNIPAM en utilisant un densitomètre et la nouvelle technique TMOR. En outre, l'interdépendance de non-linéarités et de phénomènes cinétiques de solutions de PNIPAM ségrégantes est étudiée au chapitre 7.

## Chapitre 5

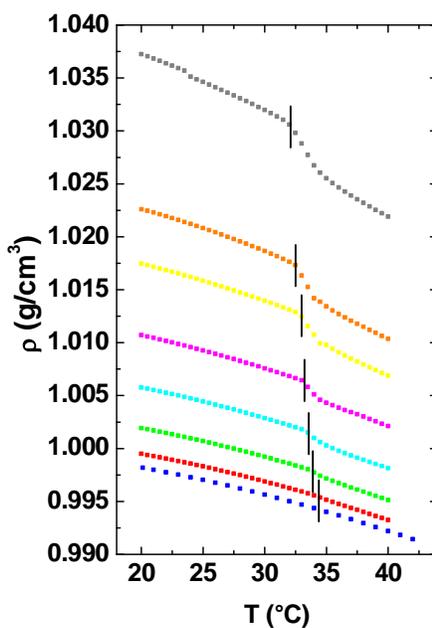
### Le caractère dualiste de l'indice de réfraction

Dans ce chapitre l'attention sera portée sur l'évolution de deux grandeurs qui couplent fortement à la transition de démixtion des solutions de PNIPAM, à savoir la densité  $\rho$  et l'indice de réfraction  $n_D$ . Les études sont faites sur une large gamme de concentrations de PNIPAM, à savoir sur des solutions de PNIPAM diluées, semi-diluées et concentrées. D'un côté ceci nous permet d'étudier à quel point les évolutions de l'indice de réfraction  $n_D$  et de la densité  $\rho$  diffèrent de manière qualitative lors de la séparation de phases. Ceci permet de tirer des conclusions sur la réfractivité spécifique  $r$ , une grandeur qui reflète plutôt les propriétés microscopiques du système considéré [PM14b]. D'un autre côté, la variation de concentration de PNIPAM des solutions donne accès systématiquement au rôle des interactions et de l'enchevêtrement des macromolécules lors de cette transition de démixtion.

Comme discuté au chapitre 3, l'indice de réfraction  $n_D$  et la densité  $\rho$  peuvent en effet être reliés par la réfractivité spécifique  $r$  (relation de Lorentz-Lorenz). La dernière est une quantité très sensible à la polarisabilité microscopique du matériau étudié. Nous allons montrer au cours de ce chapitre que, contrairement aux cas habituels [TI85, VKD76, FR07, KR05, NZ85, LM95, PA92, HB08, LL80, LH80], la réfractivité spécifique  $r$  change fortement lors de la transition de ségrégation de solutions de PNIPAM, même si la constitution globale de ces liquides reste préservée. Ces études mettent finalement en évidence que la réfractivité spécifique  $r$  est beaucoup plus sensible à la transition de démixtion que la densité  $\rho$ , alors que cette transition de phase est couramment appelée une « transition de phase de volume ». Les raisons profondes de ce comportement remarquable sont finalement discutées.

## 5.1 L'aspect volumique de la transition de démixtion

L'évolution de la densité en fonction de la température  $\rho(T)$  de solutions aqueuses de PNIPAM semi-diluées à concentrées est mesurée avec le densimètre de haute résolution introduit au chapitre 3. La précision concernant la densité est de  $5 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$  dans le cas d'une phase homogène (solution aqueuse de PNIPAM au-dessous de  $T_c$ ). Remarquons qu'à l'aide de cette technique expérimentale, pour des solutions hétérogènes données, la densité  $\rho$  est déterminée pour le volume integral et non pas seulement pour une phase spécifique au-dessus de la température de démixtion  $T_c$ . Comme ces mesures sont plus difficiles à réaliser sur les solutions hétérogènes, la barre d'erreur est légèrement plus élevée au-dessus de  $T_c$ .



**Fig. 5.1** Evolution thermique de la densité  $\rho(T)$  pour solutions aqueuses de PNIPAM semi-diluées et concentrées et pour eau pure. Du bas en haut : eau pure, solutions aqueuses de PNIPAM de 1%, 3%, 6%, 10%, 15%, 20%, 25% et 30% en masse. Traits verticaux noirs indiquent les températures de transition de démixtion  $T_c$ .

Les courbes de densité  $\rho(T)$  sont montrées en fig. 5.1 sur l'intervalle de température allant de 20 à 40  $^\circ\text{C}$  pour les solutions aqueuses ayant des concentrations de PNIPAM comprises entre 1 et 30 % en masse. La densité  $\rho(T)$  de l'eau est aussi

indiquée et prise comme référence. La densité  $\rho(T)$  adopte des valeurs de plus en plus grandes en augmentant la concentration de PNIPAM des solutions aqueuses homogènes à une température donnée. Ceci peut être interprété qualitativement comme étant dû à la densité  $\rho$  du PNIPAM étant plus élevée que celle de l'eau. Par contre, ces réflexions simplifiées ne tiennent pas compte des interactions spécifiques existantes entre les deux partenaires eau et PNIPAM, qui mènent à la formation de couches d'hydratation autour des macromolécules [PM14, MY00, KH05, SY09, OY06, OY07]. Plus la concentration de PNIPAM augmente, plus la pente des courbes  $\rho(T)$  devient raide dans la phase basse température. Comme montré dans la fig. 5.2, pour une température donnée en-dessous de  $T_c$ , le coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  est donc plus élevé pour les solutions avec des concentrations plus importantes en PNIPAM.

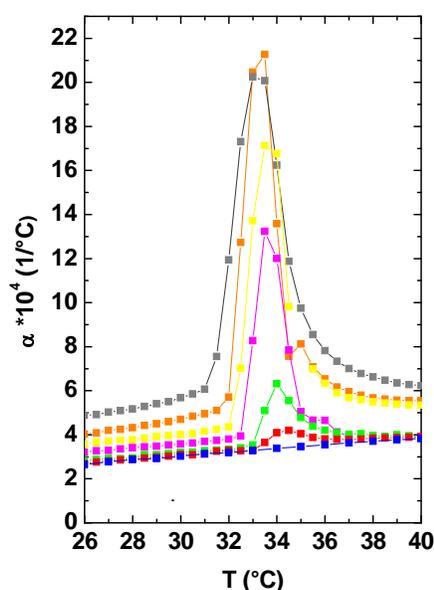
A la température de démixtion  $T_c$ , les courbes de densité  $\rho(T)$  subissent un changement de pente vers des valeurs plus basses pour toutes les solutions de PNIPAM étudiées. Visiblement, la transition de démixtion est d'autant plus marquée, c.-à-d. impliquant des changements de densité  $\rho(T)$  plus importants, que la concentration de PNIPAM est élevée. Quelques degrés Celsius au-dessus de la température de démixtion  $T_c$ , la densité  $\rho(T)$  adopte à nouveau une pente habituelle pour un liquide, qui est en plus proche de celle de l'eau.

Comme décrit au chapitre 2, le coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  des solutions de PNIPAM ségrégeantes peut être considéré comme étant une susceptibilité de paramètre d'ordre de cette transition. Il est donc logique de calculer le coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  des solutions aqueuses à l'aide des courbes de densité  $\rho(T)$  montrées en fig. 5.1, selon l'équation :

$$\alpha(T) = -\frac{1}{\rho(T)} \frac{d\rho(T)}{dT}. \quad (5.1)$$

Comme montré dans la fig. 5.2, le coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  de l'eau augmente quasi linéairement avec la température. Le comportement des solutions de PNIPAM est semblable dans la phase basse température et aussi à partir de quelques °C au-dessus de  $T_c$ . Les valeurs absolues du coefficient d'expansion

thermique  $\alpha(T)$  sont légèrement plus élevées, mais possèdent pratiquement la même pente. Par contre, lors de la démixtion des solutions de PNIPAM, le coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  montre un pic important, et change donc de façon largement non-linéaire. Comme déjà vu au chapitre précédent, la saturation du paramètre d'ordre a lieu sur un intervalle de température d'environ 3 à 5 °C au-dessus de  $T_c$ . Les études actuelles sur une large gamme de concentrations montrent que la largeur de cet intervalle augmente avec la concentration de PNIPAM allant de 0.5 à 30 % en masse.



**Fig. 5.2** Evolution thermique du coefficient d'expansion thermique  $\alpha(T)$  pour solutions aqueuses de PNIPAM semi-diluées et concentrées et pour eau pure. Du bas en haut : eau pure, solutions aqueuses de PNIPAM de 1%, 3%, 10%, 15%, 20%, et 30% en masse.

Remarquons que la forme des pics  $\alpha(T)$  correspond bien à celle observée par Kujawa et al. [KP01, KP06] (Chapitre 2). En effet la pente des pics est plus raide du côté basse température. Cependant les valeurs absolues que nous observons pour les coefficients d'expansion thermique  $\alpha(T)$  sont nettement inférieures à celles de Kujawa et al. [KP01, KP06]. Ceci est peut-être dû au fait que nous utilisons une méthode de mesure qui perturbe l'échantillon de manière nettement moins

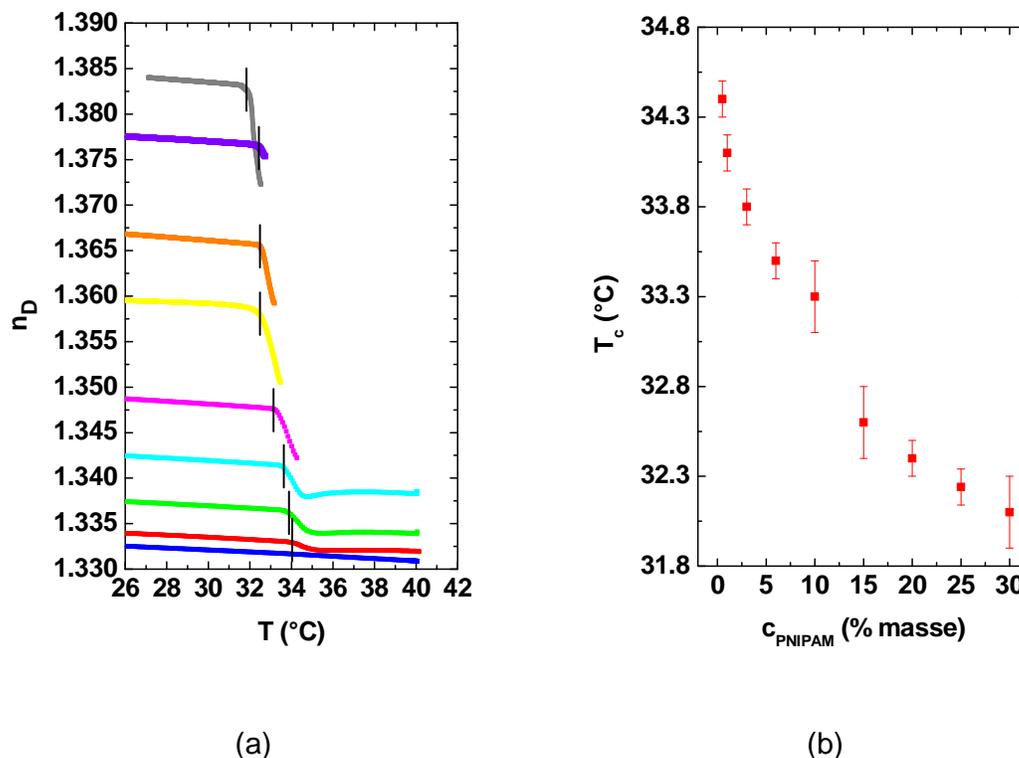
importante. Lors de leurs investigations par « pressure perturbation calorimetry », l'échantillon est soumis à des changements abrupts de pression de 500 kPa, et ceci aussi proche de la transition de phase. Vu nos résultats sur des non-linéarités élastiques et thermo-volumiques importantes qui surgissent dans un intervalle de température de quelques °C au-dessus de  $T_c$  (Chapitres 4 et 7), les perturbations en pression auxquelles l'échantillon est soumis lors de leurs expériences calorimétriques pourraient aussi induire des réponses fortement non-linéaires proche de  $T_c$ . Si on n'en tient pas compte explicitement lors de l'analyse de données, la présence de non-linéarités peut alors être interprétée comme une réponse linéaire beaucoup plus importante que celle réellement présente.

L'aire sous les pics  $\alpha(T)$  peut être attribuée aux changements de volume qui sont liés directement à la séparation de phase ayant lieu dans les solutions aqueuses de PNIPAM. Ces changements de volume sont appelés volumes d'excès. Ils sont positifs dans le cas des solutions de PNIPAM. Pour la gamme de concentrations étudiée, les volumes d'excès sont d'autant plus grands que la concentration de PNIPAM dans la solution est élevée. Les changements relatifs de volume, liés à la transition de démixtion sont inférieurs à 1 % [PM14]. Ces volumes d'excès sont attribués à la restructuration de l'eau présente dans les couches d'hydratation des macromolécules lors du processus de déshydratation partielle du PNIPAM accompagnant la séparation de phases. Visiblement, en moyenne, les molécules d'eau des couches d'hydratation nécessitent plus de volume quand elles sont expulsées des couches de solvatation du PNIPAM que quand elles sont intégrées dans ces couches.

## **5.2 La nature dualiste de l'indice de réfraction lors de la séparation de phase des solutions aqueuses de PNIPAM**

L'évolution de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  en fonction de la température est mesurée pour les mêmes solutions aqueuses de PNIPAM que celles discutées ci-dessus, à savoir des solutions de PNIPAM diluées, semi-diluées et concentrées. La plage de température étudiée débute à 20 °C pour toutes les mesures, traverse la transition de démixtion des solutions de PNIPAM et se termine à 40 °C pour tous les

échantillons. Pour toutes les mesures montrées en fig. 5.3(a), une vitesse de chauffe de 0.5 °C/min est utilisée.



**Fig. 5.3** a) Evolution thermique de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  pour solutions aqueuses de PNIPAM semi-diluées et concentrées et pour eau pure. Du bas en haut : eau pure, solutions aqueuses de PNIPAM de 1%, 3%, 6% 10%, 15%, 20%, 25% et 30% en masse. Traits verticaux noirs indiquent les températures de transition de démixtion  $T_c$ . b) Partie du diagramme de phase du type LCST déterminé pour nos solutions aqueuses de PNIPAM, pour toutes les concentrations précédentes, en plus complété par une solution aqueuse de PNIPAM de 0.5% en masse.

C'est beaucoup plus difficile d'effectuer les mesures réfractométriques sur les solutions hétérogènes au-dessus de  $T_c$  que sur les solutions homogènes en-dessous de  $T_c$ . Au-dessus de  $T_c$ , il ne faut pas seulement tenir compte de la cinétique de croissance des globules riches en PNIPAM, mais aussi de l'adsorption potentielle des globules par le prisme et de la sédimentation des globules suffisamment larges et compacts. Pour analyser l'impact de ces trois phénomènes cinétiques sur l'évolution de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  et pour réduire autant que possible l'effet de l'adsorption et de la sédimentation, une multitude d'expériences et de modifications

de la chambre de mesure du réfractomètre ont été réalisées. Celles-ci incluent le changement du programme de température (vitesse de chauffe constante ou changements de température en sauts, différentes vitesses de chauffe, etc.), l'utilisation de prismes faits de matériaux différents (YAG ou saphir) et mettre le réfractomètre à l'envers pour que le prisme soit en haut de la chambre de mesure (afin d'éviter la sédimentation de globules riches en PNIPAM sur le prisme).

Ces tests ont mené à la conclusion qu'avec une vitesse de chauffe des échantillons de 0.5 °C/min, l'indice de réfraction  $n_D(T)$  des solutions hétérogènes peut être déterminé d'une manière fiable jusqu'à 40 °C pour les solutions semi-diluées ayant une concentration de PNIPAM maximale de 6 % en masse. Ceci est en accord avec les expériences par spectroscopie Brillouin présentées au chapitre 4, où pour les concentrations inférieures ou égales à 6 % en masse, un seul doublet de phonon est observé. Cette observation correspond au fait que ces solutions dissociées se comportent de manière homogène aux échelles de longueur sondées (quelques 100 nm). Ainsi l'évaluation des courbes Fresnel, se basant sur des milieux homogènes aux longueurs d'ondes étudiées, reste en principe valable. L'effet de l'adsorption des globules de PNIPAM est étudié en utilisant différentes vitesses de chauffe des solutions à travers la transition de démixtion. Les données expérimentales montrées en fig. 5.3 pour les petites concentrations sont finalement tout à fait précises et fiables, aussi dans la phase de haute température. Pour les solutions plus concentrées, l'adsorption de PNIPAM sur le prisme et la déformation de la courbe de Fresnel à cause de la présence de deux phases distinctes aux échelles de longueurs observées limite l'étude de la phase dissociée (Chapitre 3). Ceux-ci sont les raisons majeures pourquoi l'évolution des indices de réfraction  $n_D(T)$  est montrée sur un intervalle de température beaucoup plus réduit, à savoir de moins de 2 °C au-dessus de  $T_c$ , pour les solutions contenant au minimum 10 % en masse de PNIPAM.

D'après la fig. 5.3(a), pour une température donnée dans la phase de basse température, les valeurs de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  augmentent avec la concentration de PNIPAM de la solution aqueuse. Ceci peut être expliqué qualitativement par une règle de mélange simple: l'indice de réfraction  $n_D(T)$  du

PNIPAM (1.495 à 25 °C) est supérieur à celui de l'eau (1.333 à 25 °C). Par contre, cette approche néglige les couches d'hydratation formées autour des molécules de PNIPAM, et donc aussi la présence de différentes populations de molécules d'eau ayant possiblement des contributions légèrement différentes à l'indice de réfraction  $n_D(T)$ .

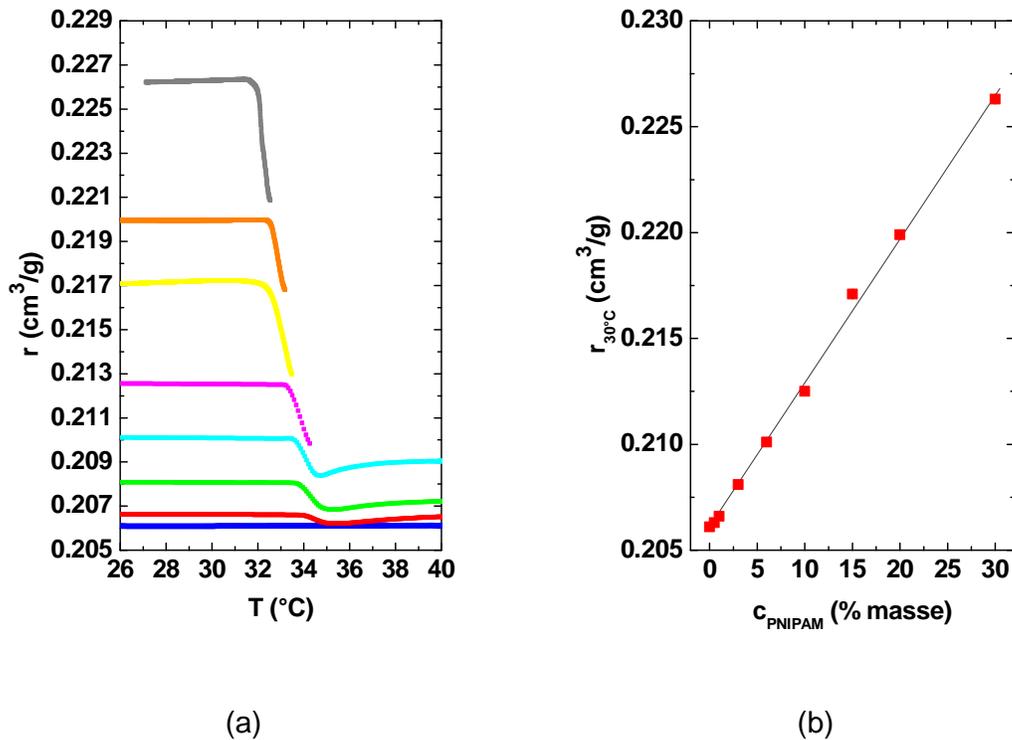
La transition de démixtion est marquée par un changement de pente abrupte, qui est indiqué par des barres verticales dans la fig. 5.3(a). Les solutions contenant au maximum 6 % en masse de PNIPAM mettent bien en évidence que la pente négative de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  en fonction de la température devient seulement plus importante sur quelques °C au-dessus de  $T_c$ . Les courbes  $n_D(T)$  atteignent en effet un minimum, avant d'adopter à nouveau le comportement normal d'un liquide. Cette évolution est donc clairement liée à la saturation du paramètre d'ordre de la transition de phase, de manière analogue au comportement observé pour la densité  $\rho(T)$  (fig. 5.1). Le changement de pente près de  $T_c$  devient de plus en plus prononcé pour des concentrations élevées de PNIPAM.

A partir des températures  $T_c$  obtenues à partir des courbes  $n_D(T)$  pour ces différentes concentrations de PNIPAM allant de 0.5 à 30 % en masse, le diagramme de phase du type LCST de nos solutions aqueuses de PNIPAM peut être construit. Il est montré en fig. 5.3(b). Ce diagramme de phase est qualitativement en accord avec les diagrammes de phases expérimentaux présentés dans la littérature, qui sont obtenus soit par calorimétrie, soit par turbidimétrie [ZX08, VDK04, AF00, HM68]. Bien sûr, la température de démixtion  $T_c$  d'une solution aqueuse de PNIPAM ne dépend pas seulement de la concentration de polymères, mais aussi de la nature chimique exacte du PNIPAM utilisé, ce qui implique que les diagrammes de phases de différents homopolymères de PNIPAM diffèrent légèrement. Comme discuté au chapitre 2, les diagrammes de phases théoriques de la démixtion du type LCST contiennent la binodale (limite de la zone stable-métastable) et la spinodale (limite de la zone métastable-instable), alors que, lors des expériences typiquement une seule température de démixtion  $T_c$  est observée. Les conditions expérimentales exactes (vitesse de chauffe, présence d'impuretés, concentration de PNIPAM) déterminent si plutôt un processus de démixtion binodal ou spinodal a lieu. Cette thématique est en général peu abordée dans la littérature sur la séparation de phases des solutions de PNIPAM [AJ10, AJ11, ZA11, ZA13, PM13b]. Elle sera reprise au chapitre 7, lors de

la discussion des phases métastables et instables d'une solution de PNIPAM concentrée qui est chauffée et refroidie de manière périodique à travers la température de démixtion.

La détermination de la densité  $\rho$  et de l'indice de réfraction  $n_D$  par des méthodes expérimentales indépendantes permet de calculer la réfractivité spécifique  $r(T)$  en dépendance de la température pour toutes les solutions aqueuses de PNIPAM étudiées. Comme discuté au chapitre 3, la réfractivité spécifique  $r(T)$  peut être très sensible à la structure et aux interactions moléculaires. Pour cette raison on peut s'attendre à ce qu'elle change considérablement à la transition de démixtion, même si la réfractivité spécifique  $r(T)$  est considérée couramment comme étant constante pour un système de composition donnée. Dans la suite, nous étudions donc à quel point l'indice de réfraction  $n_D$  est influencé par la densité  $\rho$  (une quantité reflétant plutôt des propriétés macroscopiques) et par la réfractivité spécifique  $r(T)$  (une quantité reflétant plutôt des propriétés microscopiques) lors de la séparation de phases des solutions de PNIPAM.

Un prérequis pour le calcul de la réfractivité spécifique  $r(T)$  est l'applicabilité de la relation de Lorentz-Lorenz [LL80, LH80] pour les solutions de PNIPAM (Chapitre 3). Cette thématique sera étudiée au chapitre suivant en comparant les coefficients d'expansion thermique  $\alpha$  obtenus de manière indépendante par densimétrie et par réfractométrie modulée en température pour une solution de PNIPAM concentrée. Le résultat de ces études est que la relation de Lorentz-Lorenz peut être appliquée aux solutions de PNIPAM dans le cadre de la précision expérimentale donnée.



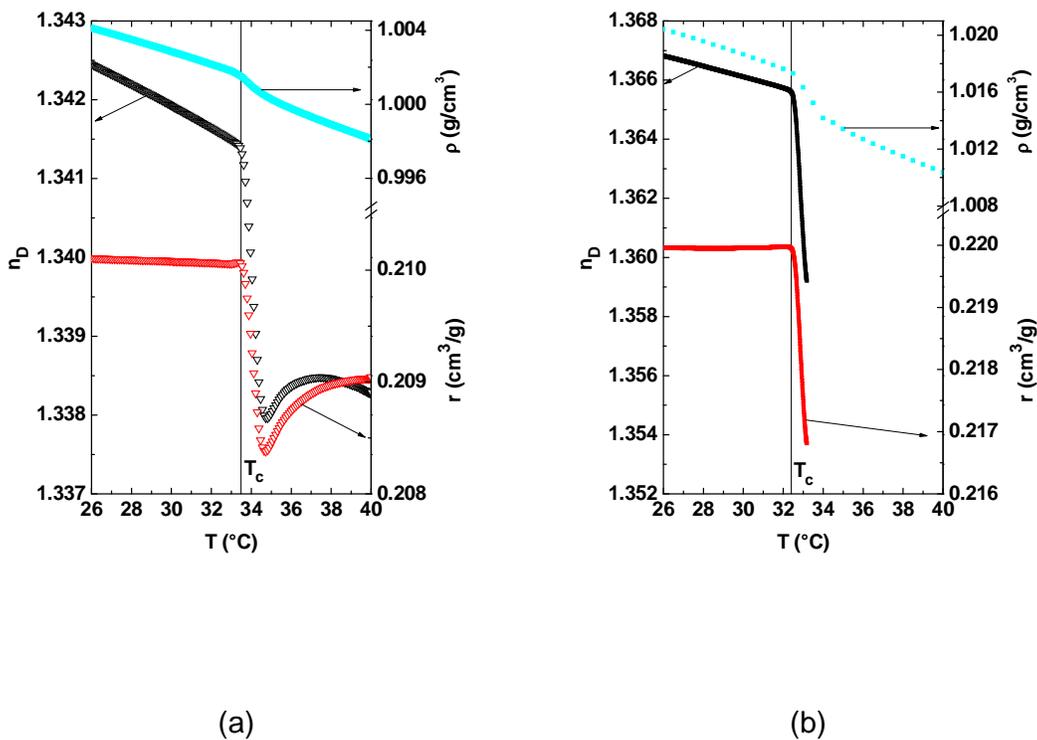
**Fig. 5.4** a) Evolution thermique de la réfractivité spécifique  $r(T)$  pour les solutions aqueuses de PNIPAM semi-diluées et concentrées et de l'eau pure. Du bas en haut : eau pure, solutions aqueuses de PNIPAM de 1%, 3%, 6% 10%, 15%, 20%, 25% et 30% en masse. Traits verticaux noirs indiquent les températures de transition de démixture  $T_c$ . b) Evolution de la réfractivité spécifique  $r_{30°C}(c_{PNIPAM})$  en fonction de la concentration de solutions aqueuses de PNIPAM homogènes à 30°C, pour toutes les concentrations précédentes, complétée par une solution aqueuse de PNIPAM de 0.5% en masse.

L'évolution de la réfractivité spécifique en fonction de la température  $r(T)$  est donnée dans la fig. 5.4(a) pour les solutions de PNIPAM diluées, semi-diluées et concentrées étudiées par densimétrie et réfractométrie. Dans la phase de basse température, la réfractivité  $r(T)$  reste quasiment constante pour une solution donnée. Comme montré par la fig. 5.4(b), les valeurs de la réfractivité  $r(T)$  spécifique pour une température donnée dans cette phase augmentent quasi linéairement avec la concentration en PNIPAM de la solution aqueuse. Ceci implique que la réfractivité spécifique  $r(T)$  des solutions homogènes n'est apparemment pas affectée par la nature complexe des solutions, qui contiennent au moins deux populations de molécules d'eau différentes (eau du volume et eau des couches d'hydratation du PNIPAM) [PM14].

Apparemment, la réfractivité spécifique  $r(T)$  n'est pas sensible à ces changements de structure et des interactions dans la phase homogène en-dessous de  $T_c$ .

A partir de la température de démixtion, la réfractivité spécifique  $r(T)$  montre un fort changement de pente abrupte vers des valeurs plus basses. Visiblement, la réfractivité spécifique  $r(T)$  est largement influencée par les changements de la structure et des interactions dans les solutions de PNIPAM dissociantes. Un point remarquable est que la déshydratation partielle des molécules de PNIPAM débute déjà très légèrement en-dessous de  $T_c$ , mais ceci n'a pas d'influence sur la réfractivité spécifique  $r(T)$ . Pour le moment, on ne sait pas clairement si des arguments de nature plutôt qualitatifs ou quantitatifs sont responsables du fait que la déshydratation partielle semble affecter la réfractivité spécifique  $r(T)$  de manière beaucoup plus forte au-dessus de  $T_c$ , qu'en-dessous de  $T_c$ .

Pour les solutions semi-diluées contenant au maximum 6 % en masse de PNIPAM, l'évolution de la réfractivité spécifique  $r(T)$  peut être mesurée à travers la transition de démixtion jusqu'à 40 °C. La réfractivité spécifique  $r(T)$  y possède un comportement dominé largement par la transition de phase dans un intervalle de température de quelques °C au-dessus de  $T_c$ . De façon analogue à l'indice de réfraction  $n_D(T)$ , la réfractivité spécifique  $r(T)$  atteint un minimum avant d'adopter des valeurs quasi-constantes dans la nouvelle phase demixée, qui sont inférieures à celles de la phase de basse température. Ceci implique que la polarisabilité totale est plus importante dans la phase de basse température que celle de haute température établie ; une interprétation de ceci ne peut pas être fournie pour le moment. Le comportement anormal de la réfractivité spécifique  $r(T)$  observé lors de la séparation de phases est provoqué par la saturation du paramètre d'ordre, donc lié à l'établissement de l'état hétérogène de la solution. La largeur de l'intervalle modifié par la transition de démixtion au-dessus de  $T_c$  est en accord avec celle observée par le module élastique longitudinal présenté au chapitre précédent pour les solutions de 3 et 6 % en masse de PNIPAM. Il est remarquable que la réfractivité spécifique  $r(T)$  soit si fortement couplée au paramètre d'ordre de la transition de démixtion. Il est nécessaire d'approfondir davantage la compréhension de cette observation intrigante.

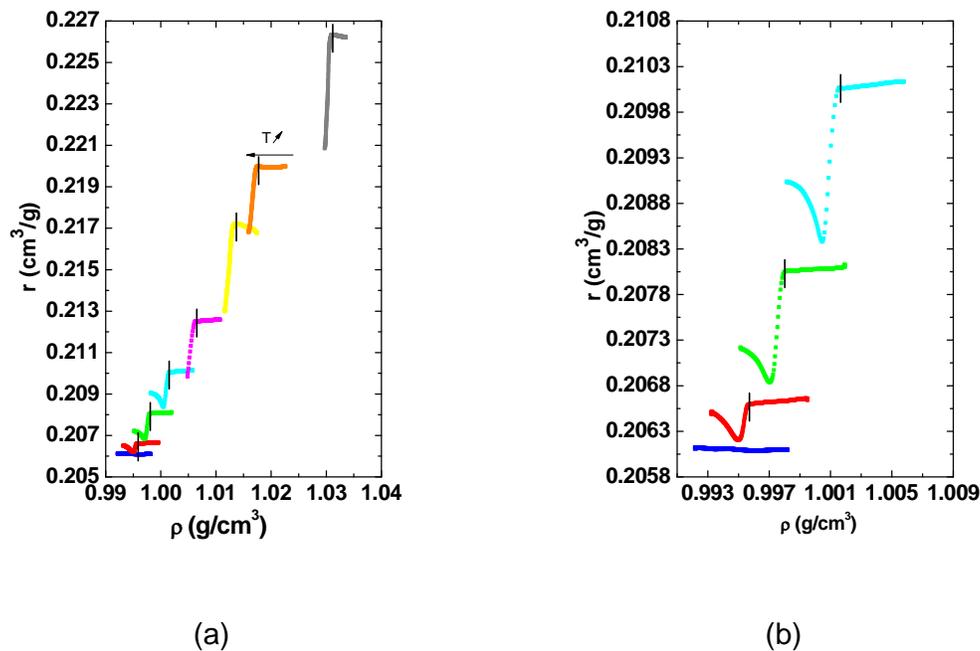


**Fig. 5.5** Comparaison de l'évolution de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  (triangles noirs), de la densité  $\rho(T)$  (carrés bleus) et de la réfractivité spécifique  $r(T)$  (triangles rouges) pour deux solutions aqueuses de PNIPAM : a) 6 % en masse et b) 20 % en masse. Traits verticaux noirs indiquent les températures de transition de démixtion  $T_c$  pour les deux solutions.

La fig. 5.5 montre la comparaison de la densité  $\rho(T)$ , l'indice de réfraction  $n_D(T)$  et la réfractivité spécifique  $r(T)$  pour une solution de PNIPAM semi-diluée, à savoir celle contenant 6 % en masse de PNIPAM, et une solution de PNIPAM concentrée, à savoir celle contenant 20 % en masse de PNIPAM. Les températures de transition de phase  $T_c$  déterminées par le changement de pente à partir de la courbe de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  et de celle de la réfractivité spécifique  $r(T)$  coïncident visiblement pour les deux solutions montrées. C'est aussi le cas pour toutes les autres solutions de PNIPAM. Pour la solution aqueuse de 6 % en masse de PNIPAM la température de transition est estimée à  $33.4 \pm 0.1^\circ\text{C}$  et pour la solution de 20 % en masse elle est estimée à  $32.4 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .

Les changements relatifs de trois quantités indiquées en fig. 5.5 sont évalués lors de la séparation de phases, afin de déterminer laquelle est le plus affectée par la

transition de phase. Pour chacune des deux solutions de PNIPAM, la variation relative des trois grandeurs est déterminée sur le même intervalle de température. Pour la solution de 6 % en masse de PNIPAM, le changement relatif de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  est de -0.25 %, celui de la densité  $\rho(T)$  de -0.1 % et celui de la réfractivité spécifique  $r(T)$  de 1 % entre  $T_c$  et  $T_c+1.2$  °C (minima des courbes  $n_D(T)$  et  $r(T)$ ). Pour la solution de 20 % en masse de PNIPAM, le changement relatif de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  est d'environ -0.5 %, celui de la densité  $\rho(T)$  est d'environ -0.15 % et celui de la réfractivité spécifique  $r(T)$  est d'environ 1.5 % entre  $T_c$  et  $T_c+0.8$  °C. On peut en conclure que la transition de démixtion entraîne un changement relatif de la réfractivité spécifique  $r(T)$  qui est environ dix fois plus important que celui de la densité  $\rho(T)$  ! Cette observation très inattendue montre que cette transition de phase de volume affecte non seulement largement le module élastique longitudinal (Chapitre 4), mais aussi des propriétés phénoménologiques, qui sont sensibles à la structure et aux interactions moléculaires. Ceci pourrait indiquer que la coopérativité liée à la transition de phase n'est pas seulement présente au niveau macroscopique, mais aussi déjà au niveau microscopique. Afin de pouvoir juger si la réfractivité spécifique  $r(T)$  peut être reliée directement à un paramètre d'ordre microscopique, des études plus ciblées sur cette problématique devraient être menées dans le futur.



**Fig. 5.6** a) Evolution de la réfractivité spécifique en fonction de la densité  $r(\rho)$  pour solutions aqueuses de PNIPAM semi-diluées et concentrées et pour eau pure. Du bas en haut : eau pure, solutions aqueuses de PNIPAM de 1 %, 3 %, 6 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 % et 30 % en masse. Traits verticaux noirs indiquent les températures de transition de démixtion  $T_c$ . b) Zoom sur solutions de plus faibles concentrations : jusqu'à 6 % en masse de PNIPAM.

Habituellement, on suppose que l'évolution de l'indice de réfraction  $n_D$  est dominé en majeure partie par l'évolution de la densité  $\rho$ , et non pas par celle de la réfractivité spécifique  $r$ . Comme nous avons vu précédemment que la réfractivité spécifique  $r(T)$  change le plus lors de la séparation de phases, comparé aux changements de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  et de la densité  $\rho(T)$ , cette déclaration ne peut pas être vraie près de la transition de démixtion des solutions aqueuses de PNIPAM. Afin de mieux pouvoir juger sur cette nature dualiste de l'indice de réfraction  $n_D(T)$ , la réfractivité spécifique  $r$  est représentée en fonction de la densité  $\rho$  pour les solutions de PNIPAM étudiées dans le chapitre.

La fig. 5.6 montre toutes les courbes  $r(\rho)$ , obtenues pour des solutions ayant des concentrations en PNIPAM allant de 0 à 30 %. Dans la phase de basse température, la réfractivité spécifique  $r(\rho)$  ne dépend pas de la densité  $\rho$ , mais reste pratiquement constante pour toutes les solutions. Ceci implique que les modifications que subit la

réfractivité spécifique  $r(T)$  par le changement de température sont largement inférieures à celles subies par la densité  $\rho(T)$ . Le comportement de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  est donc dominé par la densité  $\rho(T)$  dans la phase de basse température. Les courbes de la réfractivité spécifique  $r$  en fonction de la densité  $r(\rho)$  indiquent que cette condition est brusquement changée à la température de démixtion. La réfractivité spécifique  $r(\rho)$  subit alors d'énormes changements au cours de petites modifications de la densité  $\rho$ . La réfractivité spécifique  $r$  ne peut donc plus être considérée comme quasi-constante à partir de la température de démixtion  $T_c$  et sur quelques °C au-dessus de celle-ci. Ceci est très clairement illustré par les résultats sur les solutions allant jusqu'à 6 % en masse de PNIPAM, montrés en fig. 5.6(b). Seulement quelques °C au-dessus de  $T_c$  la réfractivité spécifique  $r(\rho)$  tend vers une évolution pratiquement constante en fonction de la densité. Donc loin de la transition de phase, dans la phase homogène de basse température et dans la phase démixée de haute température, l'indice de réfraction  $n_D(T)$  est gouverné par la densité  $\rho(T)$  des solutions de PNIPAM. Par contre, lors de la séparation de phases, les changements structuraux et la déshydratation partielle des molécules de PNIPAM semblent entraîner un changement important de la polarisabilité, qui ne repose pas sur des changements de densité. Ceci implique que proche de la transition de démixtion des solutions aqueuses de PNIPAM, c'est la réfractivité spécifique  $r(T)$  qui domine le comportement de l'indice de réfraction  $n_D(T)$ , et non pas de la densité  $\rho(T)$ , comme habituellement.



## Chapitre 6

### **L'étude du coefficient d'expansion thermique complexe par la TMOR de la phase de basse température d'une solution de PNIPAM**

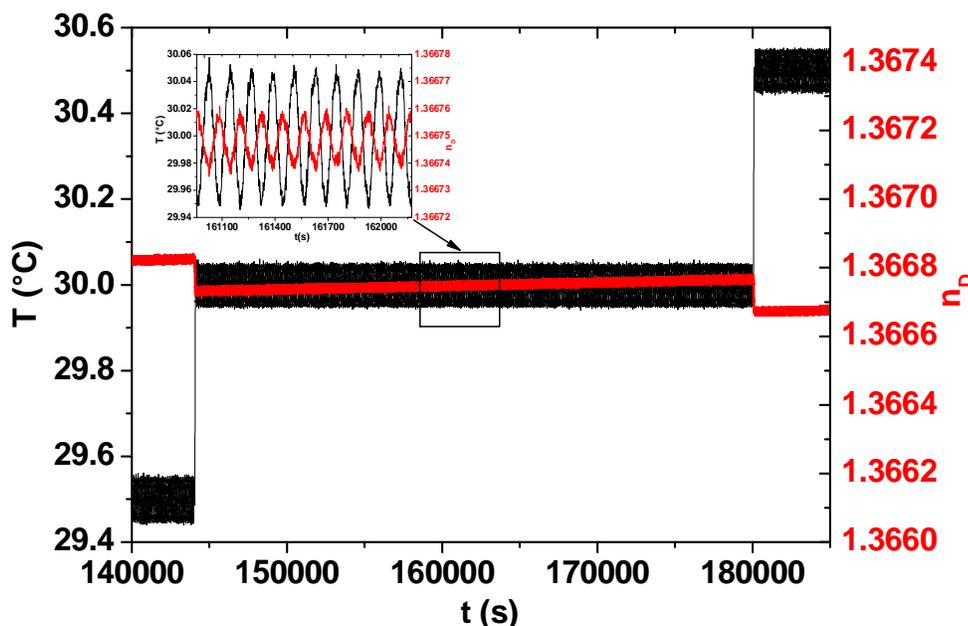
Après l'étude des changements importants de propriétés volumiques et optiques à travers la transition de démixtion pour une large gamme de solutions aqueuses de PNIPAM au chapitre 5, l'attention est portée dans la suite sur le coefficient d'expansion thermique complexe déterminé par la nouvelle technique de réfractométrie modulée en température (TMOR) [MU13]. Dans une première étape, la phase homogène de basse température d'une de ces solutions de PNIPAM (contenant 20% en masse de PNIPAM) est étudiée. En effet, le chapitre précédent montre bien que la phase de basse température homogène et stable d'une solution de PNIPAM est adéquate pour effectuer les premières expériences de haute précision en fonction de la température par TMOR. Les résultats de ces investigations sont comparés à ceux obtenus indépendamment par densimétrie sur la phase homogène d'une solution aqueuse contenant 20% en masse de PNIPAM [PM14b]. Ceci permet, pour la première fois, de comparer quantitativement des coefficients d'expansion thermique obtenus indépendamment par ces deux techniques pour un liquide donné. En effet, en utilisant des perturbations en température d'une très faible amplitude à savoir de  $0.05^{\circ}\text{C}$ , le champ d'applicabilité et les restrictions technologiques de la nouvelle technique TMOR [MU13] sont étudiés à l'aide d'une solution aqueuse de PNIPAM concentrée. Ces études donnent accès aux phénomènes dynamiques et cinétiques potentiellement présents dans la phase homogène de basse température de solutions de PNIPAM en-dessous de la température de ségrégation  $T_c=32.4^{\circ}\text{C}$ .

Plage de température (°C)		20 - 27.5	28 - 32.2		
			28 – 31	31 - 32	32 - 32.2
<b>Modulation</b>	<b>Saut en température (°C)</b>	0.5	0.5	<b>0.1</b>	<b>0.05</b>
	<b>Durée palier (h)</b>	10	10	10	<b>20</b>
	<b>Période (s)</b>	60	<b>120</b>	120	120
	<b>Amplitude (°C)</b>	0.5	0.5	0.5	0.5

**Tab. 6.1** Profil de température utilisé lors de la mesure TMOR réalisée dans la phase de basse température jusqu'à la transition de phase de démixtion pour une solution aqueuse de PNIPAM de 20% en masse. Valeurs mises en gras correspondent au(x) paramètre(s) changé(s) par rapport à ceux de la plage de température précédente.

La solution aqueuse de PNIPAM est soumise au profil de température décrit ci-dessus afin de pouvoir étudier les phénomènes cinétiques et dynamiques présents avec une haute précision à l'aide de la TMOR [PM14b]. La mesure débute à 20°C et dure un peu plus d'un mois avant d'atteindre finalement la température de ségrégation de la solution de PNIPAM se situant à 32.4°C. Comme montré dans la fig. 6.1 pour la partie de la mesure TMOR proche de 30°C, les sauts en température sont suivis de paliers à température moyenne constante et à modulation en température très petite d'une amplitude de 0.05°C. Les paliers en température, d'une durée augmentant de 10 à 20 h au cours de l'expérience, permettent de vérifier la présence de phénomènes cinétiques lents. Des effets cinétiques pourraient en effet mener à un changement de la valeur moyenne de l'indice de réfraction à long terme, à savoir sur des échelles de temps de minutes à des heures. Une autre raison pourquoi une durée de mesure si longue est choisie résulte de l'amplitude de modulation de la température sélectionnée qui est si petite (en effet 0.05°C), afin de perturber l'échantillon aussi peu que techniquement réalisable. De longues mesures TMOR sur les paliers à température moyenne constante, correspondant à beaucoup de périodes de modulation  $T(t)$  permettent d'aboutir quand même à une haute précision pour les coefficients d'expansion thermique complexes extraits de la courbe

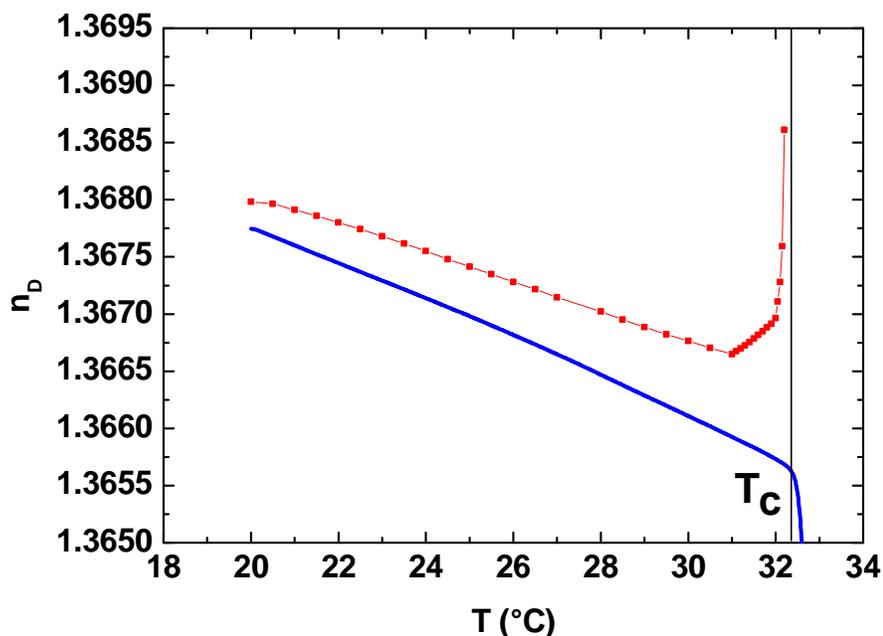
de l'indice de réfraction  $n_D(t)$  mesurée (Chapitre 3 et [MU13]). A cause des effets dynamiques et cinétiques potentiellement présents proche de la transition de ségrégation dans la phase de basse température de la solution de PNIPAM, le profil de température de l'échantillon est adapté au fur et à mesure lors de l'avancement de l'expérience (tab. 6.1). Remarquons que cette expérience est aussi réalisée avec le réfractomètre mis à l'envers pour pouvoir exclure toute sédimentation éventuelle de PNIPAM sur le prisme du réfractomètre tout au long de cette longue mesure.



**Fig. 6.1** Réponse temporelle en forme sinusoïdale de l'indice de réfraction  $n_D(t)$  pour une solution aqueuse de PNIPAM de 20% en masse (Courbe rouge), suite à une perturbation par sauts en température de  $0.5^\circ\text{C}$  combinée avec la modulation en température sur les paliers  $T(t)$  (amplitude de modulation  $0.05^\circ\text{C}$ , période de modulation 120 s) (Courbe noire). Zoom sur l'évolution temporelle de la température  $T$  et de l'indice de réfraction  $n_D$ .

La valeur moyenne de l'indice de réfraction  $n_D(t)$  obtenue sur un palier est pratiquement constante lors de l'expérience TMOR (voir la mesure proche de  $30^\circ\text{C}$  détaillée dans la fig. 6.1). Ceci implique que, comme attendu, des phénomènes cinétiques majeurs n'ont pas lieu dans la phase de basse température homogène de la solution de PNIPAM sur les échelles de temps étudiées. La valeur moyenne de

$n_D(t)$  déterminée à la fin de chaque palier devrait donc coïncider avec la valeur de l'indice de réfraction déterminée de manière statique pour la température donnée. La fig. 6.2 compare les valeurs  $n_{D\text{ moy}}(T)$ , déterminées par TMOR, avec des valeurs de référence de l'indice de réfraction  $n_D(T)$ , présentés au chapitre 5 pour une solution de PNIPAM de 20% en masse. Rappelons que ces indices de réfraction sont obtenus en utilisant une vitesse de chauffe de l'échantillon constante de 0.5°C/min. L'écart systématique entre les deux courbes d'indice de réfraction, qui existe déjà à 20°C, est attribué à une légère différence de concentration en PNIPAM entre les deux solutions utilisées, et non pas à des effets cinétiques. En effet, cette différence d'indice de réfraction vaut déjà environ 0.0004 à 20°C, ce qui correspond effectivement à une petite différence de concentration en PNIPAM d'environ 0.2%. Cette dernière peut facilement être introduite lors de la préparation indépendante des deux solutions polymériques. L'écart entre les deux courbes d'indice de réfraction ne reste pas constant au cours de la mesure, mais a tendance à augmenter avec la température. Il se peut qu'une légère adsorption de polymère sur le prisme ait lieu lors de la mesure TMOR nécessitant plus d'un mois, ce qui peut contribuer à la pente un peu moins raide de cette mesure d'indice de réfraction. Une augmentation de l'indice de réfraction plus forte est observée près de la température de ségrégation de la solution de PNIPAM dans le cas de l'étude TMOR. Le changement relatif de  $n_D(T)$  correspond seulement à 0.03% entre 31°C et 32.2°C. Ceci est repris à la fin du chapitre et discuté dans le cadre de la modélisation des profils de Fresnel, sur laquelle la détermination des indices de réfraction se base (Chapitre 3).



**Fig. 6.2** Evolution thermique de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  pour la phase de basse température de solutions de PNIPAM de 20% en masse. Carrés rouges : mesure par TMOR, correspondant à une vitesse de chauffe moyenne de 0.0005°C/min. Courbe bleue : mesure par réfractométrie classique avec une vitesse de chauffe de 0.5°C/min. Droite verticale noire indique la température de démixion  $T_c$ .

Comme décrit au chapitre 3, une perturbation sinusoïdale de la température  $T(t)$ , comme celle appliquée à la solution de PNIPAM tout au long des études TMOR des figs. 6.1 et 6.2, peut permettre d'extraire l'évolution en dépendance de la température du coefficient d'expansion thermique complexe des données  $n_D(t)$  et  $T(t)$ . La réponse complexe de l'indice de réfraction et du coefficient d'expansion thermique du système est ici due à la perturbation de sa température (impliquant des processus de relaxation) et non pas, par exemple, à des phénomènes d'absorption de lumière.

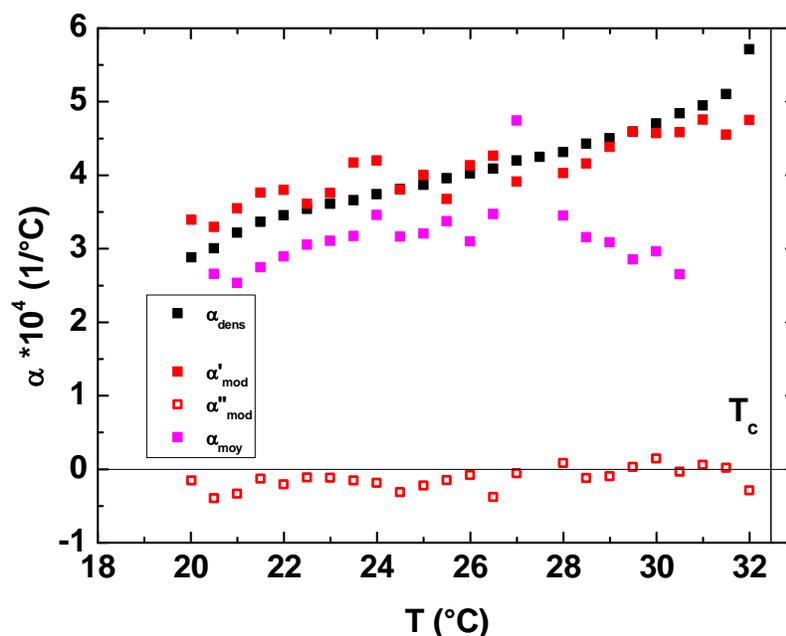
Remarquons que quelques conditions doivent être vérifiées afin de pouvoir calculer le coefficient d'expansion thermique complexe à partir de données TMOR. Premièrement la condition de réponse linéaire doit être vérifiée, ce qui était testé pour notre cas en utilisant différentes amplitudes de la modulation en température (Chapitre 7). Deuxièmement, la relation de Lorentz-Lorenz (Chapitres 3 et 5) doit être

applicable, avec la condition supplémentaire que la réfractivité spécifique doit être considérée comme constante sur l'intervalle de température exploitée avec la perturbation de température, à savoir sur 0.1°C pour notre expérience TMOR. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que si la relation de Lorentz-Lorenz [LL80, LH80] est applicable, alors elle mène à des valeurs de la réfractivité spécifique qui sont pratiquement constantes sur des intervalles de température largement supérieurs à 0.1°C dans la phase de basse température. Ce résultat a été interprété de la manière suivante : l'indice de réfraction est dominé par la densité, et non pas par des changements de structure et des interactions dans la phase de basse température homogène des solutions de PNIPAM.

La valeur absolue du coefficient d'expansion thermique complexe est liée de la manière suivante au coefficient thermo-optique, si la relation de Lorentz-Lorenz est applicable (Chapitre 3):

$$|\alpha^{LL*}(\omega)| = \frac{6n_{D_0}}{(n_{D_0}^2 + 2)(n_{D_0}^2 - 1)} \left| \frac{\partial n_{D_0}^*}{\partial T}(\omega) \right|. \quad (6.1)$$

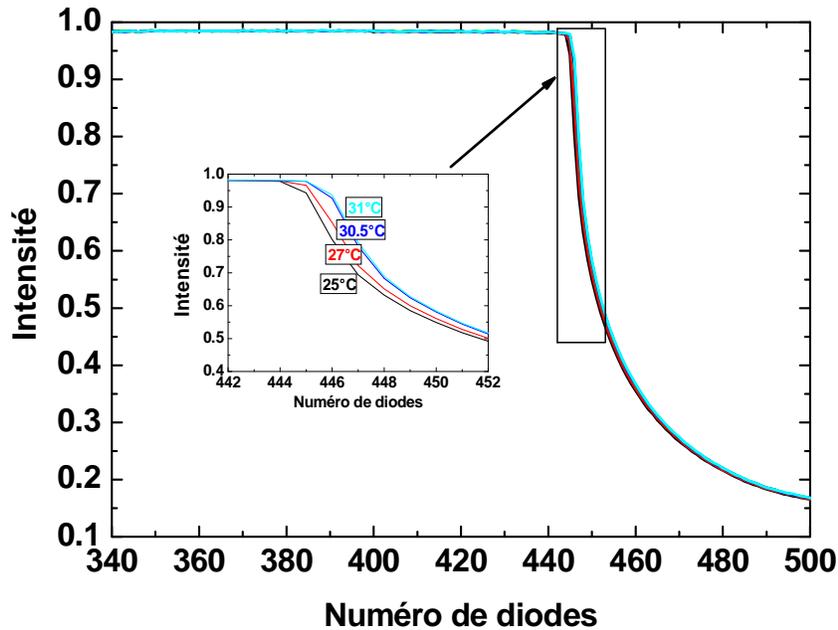
Le coefficient d'expansion thermique dynamique  $\alpha^{LL*}(\omega)$  possède une partie réelle  $\alpha'(\omega)$  et une partie imaginaire  $\alpha''(\omega)$ . Si la partie imaginaire  $\alpha''(\omega)$  est nulle, le coefficient d'expansion thermique complexe est une quantité purement réelle et des processus de relaxations thermomécaniques sont alors absents aux fréquences d'excitation étudiées (fréquences se situant dans les mHz pour la TMOR) [MU13]. Si des processus cinétiques ne sont pas non plus présents, alors la partie réelle  $\alpha'(\omega)$  du coefficient d'expansion complexe coïncide avec le coefficient d'expansion déterminé de manière statique. Les coefficients d'expansion présentés au chapitre 5, qui étaient déterminés par densimétrie, peuvent être considérés comme des valeurs statiques dans la phase de basse température des solutions de PNIPAM.



**Fig. 6.3** Evolution du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température  $\alpha(T)$  pour la phase de basse température de solutions de PNIPAM de 20% en masse. Carrés noirs : coefficient d'expansion thermique  $\alpha_{\text{dens}}(T)$  déterminé par densimétrie (mesure de référence). Carrés rouges pleins et creux: parties réelle  $\alpha'(T)$  et imaginaire  $\alpha''(T)$  du coefficient d'expansion complexe, déterminées par TMOR. Carrés magenta: coefficient d'expansion thermique statique  $\alpha_{\text{moy}}$  déterminé à l'aide de la relation de Lorentz-Lorenz à partir de la valeur  $n_{D_{\text{moy}}}(T)$  de la mesure TMOR. La droite verticale noire indique la température de démixtion  $T_c$ .

Fig. 6.3 sont représentés les coefficients d'expansion thermique déterminés de différentes manières. La partie réelle  $\alpha'(T)$  et la partie imaginaire  $\alpha''(T)$  du coefficient d'expansion thermique complexe, extraites des données TMOR comme discuté ci-dessus et au chapitre 3, sont indiquées par les carrés rouges pleins et creux respectivement. Le coefficient d'expansion thermique moyen  $\alpha_{\text{moy}}(T)$  peut être calculé à partir de la valeur moyenne de l'indice de réfraction  $n_{D_{\text{moy}}}(T)$  de la mesure TMOR (carrés magenta, fig. 6.2), en y appliquant la relation de Lorentz-Lorenz. Comme référence, le coefficient d'expansion thermique  $\alpha_{\text{dens}}(T)$  obtenu par densimétrie pour la solution aqueuse de PNIPAM de 20% en masse est indiqué par les carrés noirs dans la fig. 6.3 (Chapitre 5).

La courbe  $\alpha_{\text{moy}}(T)$  dévie légèrement de la courbe du coefficient d'expansion thermique déterminé à l'aide de la densimétrie, en accord avec les observations faites dans le contexte de la fig. 6.2. Les raisons profondes de ce comportement restent à être clarifiées dans le futur. Il est remarquable que les courbes de la partie réelle  $\alpha'(T)$  du coefficient d'expansion thermique dynamique obtenu par TMOR et du coefficient d'expansion déterminé par densimétrie coïncident en tenant compte de la barre d'erreur (pour  $\alpha'(T)$  et  $\alpha''(T)$  elle est de  $0.3 \cdot 10^{-4} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ , pour  $\alpha_{\text{moy}}(T)$  elle est de  $0.5 \cdot 10^{-4} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ). En accord avec cette observation et le fait que la partie imaginaire du coefficient d'expansion thermique dynamique  $\alpha''(T)$  est nul dans le domaine de température étudié. Ceci implique qu'il n'y a pas de processus de pertes thermomécaniques qui sont suscités aux fréquences du mHz dans la solution homogène de PNIPAM. Vu l'absence de processus de relaxations et de processus cinétiques pour la solution homogène de PNIPAM, on s'attend effectivement à la coïncidence de  $\alpha'(T)$  avec l'évolution du coefficient d'expansion thermique déterminé de manière pratiquement statique par densimétrie. Le graphe 6.3 montre donc que la méthode de mesure TMOR est bien applicable pour déterminer le coefficient d'expansion thermique dynamique pour ce premier échantillon étudié en fonction de la température par TMOR. En outre, il découle aussi de la coïncidence de  $\alpha'(T)$  avec le coefficient d'expansion thermique déterminé par densimétrie que la relation de Lorentz-Lorenz est bien applicable à la phase de basse température de la solution de PNIPAM [PM14b].



**Fig. 6.4** Evolution thermique des profils de Fresnel, lors de la mesure TMOR dans la phase de basse température pour une solution aqueuse de PNIPAM de 20% en masse. Courbe noire : à 25°C. Courbe rouge : à 27°C. Courbe bleue : à 30.5°C. Courbe azur : à 31°C. Zoom : évolution des profils de Fresnel près du bord abrupt du plateau de la réflexion totale.

Il reste encore à commenter pourquoi la courbe  $\alpha_{\text{moy}}(T)$  (et donc aussi la courbe  $n_{D \text{ moy}}$ ) commence à dévier à partir de 31°C du comportement pratiquement linéaire en fonction de la température attendu (Chapitre 5). Il est remarquable que la partie réelle  $\alpha'(T)$  et la partie imaginaire  $\alpha''(T)$  du coefficient d'expansion dynamique, qui sont calculés à partir des mêmes données TMOR, ne sont pas faussées d'une manière similaire (fig. 6.3). La raison profonde de ce comportement peut résulter de l'évaluation des profils de Fresnel, sur laquelle toute la détermination des indices de réfraction et des coefficients d'expansion se base (Chapitre 3). Les profils de Fresnel sont en effet enregistrés et évalués toutes les dix secondes par le refractomètre pour déterminer l'indice de réfraction, ainsi que le coefficient thermo-optique dans le cas de la TMOR. La fig. 6.4 montre comment les profils de Fresnel changent en chauffant la solution de PNIPAM dans la phase de basse température lors de l'expérience TMOR. En chauffant la solution, le bord abrupt du plateau de la réflexion totale se déplace légèrement vers des angles plus élevés (correspondant à des index de

diodes plus grands). Ceci correspond à une augmentation de l'indice de réfraction. A partir de 31°C, le bord du plateau de la réflexion totale ne s'arrondit pas seulement un peu plus, mais le niveau du plateau de la réflexion totale baisse aussi. Ces deux observations indiquent une influence croissante de la diffusion élastique de la lumière. Ceci doit être dû à des hétérogénéités optiques, qui pourraient être provoquées proche de  $T_c-1^\circ\text{C}$  par une légère absorption d'agglomérats riches en PNIPAM sur le prisme pendant cette expérience de très longue durée (plusieurs semaines). En effet, la température  $\theta$  se situe probablement vers  $T_c-1^\circ\text{C}$  [KH05, PM14]; lorsque cette température est franchie, la qualité du solvant « eau » passe de bon à mauvais pour le PNIPAM, ce qui favorise à long terme une adsorption de PNIPAM sur le prisme. Remarquons que cet effet n'intervient que beaucoup moins fortement lors des expériences présentées aux chapitres 5 et 7, vu les temps de mesures beaucoup plus courts. L'évaluation des profils Fresnel se complique largement sous cette condition d'hétérogénéités présentes dans l'échantillon à l'échelle des dizaines de nanomètres. Il est alors fort probable que la détermination exacte du coefficient thermo-optique soit plus fiable (détermination de la position relative du bord du plateau de la réflexion totale) que celle de la valeur absolue de l'indice de réfraction (modélisation de tout le profil de Fresnel dans la zone proche du bord du plateau de la réflexion totale). Ceci pourrait être la raison pour laquelle l'évaluation du coefficient d'expansion complexe  $\alpha^*(T)$  (se basant sur le coefficient thermo-optique) mène à des valeurs fiables (fig. 6.3) alors que la détermination de  $\alpha_{\text{moy}}(T)$  à partir des mêmes données de base TMOR ne le soit plus.

Pour conclure, les premières expériences TMOR réalisées en fonction de la température sont présentées dans ce chapitre, en étudiant la phase de basse température d'une solution de PNIPAM concentrée [PM14b]. Les conditions d'applicabilité de la TMOR et de la relation de Lorentz-Lorenz sur ce type de problématique sont étudiées et vérifiées. Ces études permettent en outre d'analyser à l'aide du coefficient d'expansion complexe les phénomènes cinétiques et dynamiques présents dans les solutions de PNIPAM.

## Chapitre 7

### **Cinétiques moléculaires provoquées par perturbation lors de modulation en température autour de la transition de phase volumique des solutions de PNIPAM**

Les processus cinétiques sont connus pour jouer un rôle important dans la transition de phase de ségrégation de solutions aqueuses de PNIPAM [PM13b, ZA11, ZA13, LY11, AJ10, AJ11, VDK04]. Ils sont liés dans une certaine mesure au transport moléculaire induit par la ségrégation des solutions, conséquence de cette transition de phase de démixtion de type pelote - globule. L'agrandissement des agglomérats prend typiquement entre quelques minutes à quelques heures, en fonction de la vitesse de chauffe appliquée mais aussi en fonction du saut de température au-dessus de la température de cette transition de démixtion  $T_c$  [PM13b, ZA11, ZA13, LY11, AJ10, AJ11, VDK04]. Les interactions attractives entre les domaines riches en PNIPAM en formation de même que leur élasticité déterminent la taille finale et la compacité des agglomérats de PNIPAM formés [PM13b, ZA11, ZA13, LY11]. La transition de démixtion provoque une déshydratation partielle autour des molécules de PNIPAM [PM14, KH05, SY09, OY06, OY07, MY00, KY02, KY07, SB08]. Cette déshydratation se fait dans un intervalle de température d'environ 4°C au-dessus de la température de transition de ségrégation  $T_c$ . Dans ce même domaine de température, le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  (Chapitre 5) et la compressibilité (Chapitre 4) liés au paramètre d'ordre macroscopique saturent [PM12, PM13, PM14, HS94, HS95, KP01, KP06]. La réfractivité spécifique  $r$  liée aux propriétés plutôt microscopiques cette fois, sature elle aussi (Chapitre 5 et [PM14b]). Par contre même en observant une saturation de ces différentes grandeurs physiques, on ignore précisément incertain à quel point les agglomérats riches en PNIPAM atteignent une structure d'équilibre.

Une bonne description sur la complexité de ce processus de démixtion et les processus cinétiques qui l'accompagnent est fournie par l'équation de Cahn-Hilliard [JR02]. Cette équation décrit, pour l'intérieur de la courbe spinodale de la solution

aqueuse de PNIPAM, l'évolution temporelle et spatiale de la composition d'une solution  $\Phi(x,t)$ . En observant la forme de cette équation simplement dans le cas d'une seule dimension, celle-ci montre toute sa complexité et le fait qu'il existe un vecteur d'onde  $q_{\max}$  maximal qui définit le vecteur d'onde pour lequel la croissance des globules PNIPAM-riche dans la solution dissociante est la plus rapide:

$$\Phi(x,t) = \Phi_0 + A \cdot \cos(q \cdot x) \cdot \exp\left\{-D_{\text{eff}} \cdot q^2 \left(1 + \frac{2 \cdot \psi \cdot q^2}{D_{\text{eff}}/M}\right) \cdot t\right\}, \quad (7.1)$$

avec  $q$ : vecteur d'onde,  $D_{\text{eff}} = M \cdot f_0''$ : coefficient de diffusion effective,  $M > 0$ : coefficient de transport de Onsager,  $\psi$ : coefficient du gradient d'énergie.  $f_0''$  peut être soit positif soit négatif. Si  $f_0'' < 0$  le matériel diffuse des régions de petite concentration vers les régions de haute concentration de la solution. C'est ce qu'il se passe lorsqu'on se trouve à l'intérieur de la courbe spinodale. Donc la décomposition spinodale est évidemment très complexe.

Dans l'éq. (7.1), le contenu de la fonction exponentielle s'appelle le facteur d'amplification de la démixtion :

$$R(q) = -D_{\text{eff}} \cdot q^2 \left(1 + \frac{2 \cdot \psi \cdot q^2}{f_0''}\right). \quad (7.2)$$

La situation expérimentale et théorique est encore plus complexe dans le régime de germination entre la courbe binodale et spinodale [JR02].

La plupart des études expérimentales et théoriques sont faites sur la décomposition des solutions. Peu d'études sont faites sur le rémixage des composants après la ségrégation. Les cinétiques de dissolution des agglomérats riches en PNIPAM lors du refroidissement des solutions aqueuses de PNIPAM démixées, sont plus lentes par rapport aux cinétiques nécessaires pour leur création lors de la chauffe [PM13b, MY00]. Ce qui implique que les liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires entre les groupements amides du PNIPAM sont facilement sur-refroidis. Ceci entraîne un ralentissement de la dissolution des agglomérats riches en PNIPAM sur le trajet de

refroidissement [PM13b, MY00]. Par conséquent en chauffant et en refroidissant successivement, des structures métastables sont donc créées avec des propriétés hors-équilibre. Il est donc important de savoir d'un côté, à quel point la formation des domaines riches en PNIPAM sont achevée et d'un autre coté sous quelles conditions les agglomérats riches en PNIPAM, formés lors de la chauffe, sont dissous au-dessous de  $T_c$

En chauffant et refroidissant périodiquement autour de  $T_c$ , une solution aqueuse de PNIPAM initialement homogène, il est possible d'accéder aux informations concernant les cinétiques de formation et de dissolution des domaines riches en PNIPAM. Des mesures de réfractométrie TMOR [MU13], débutant dans la phase de basse température, permettent de suivre à l'aide de l'indice de réfraction  $n_D$  les changements structuraux induits par la modulation en température également dans la phase de haute température.

En utilisant la méthode de TMOR, ce chapitre a pour but d'obtenir une meilleure compréhension des processus cinétiques résultant lors de la modulation en température autour de  $T_c$  d'une solution aqueuse concentrée de PNIPAM [RA14]. Plus particulièrement, l'impact de la profondeur de saut et la vitesse approximative moyenne de changement de température  $q_T$  sur l'évolution structurale du système sont étudiés en allant successivement dans les deux phases adjacentes. Il n'est pas clair sous quelles conditions un état stationnaire peut être atteint suite aux transitions de phases répétitives de démixtion et de remixions que la solution aqueuse de PNIPAM subit.

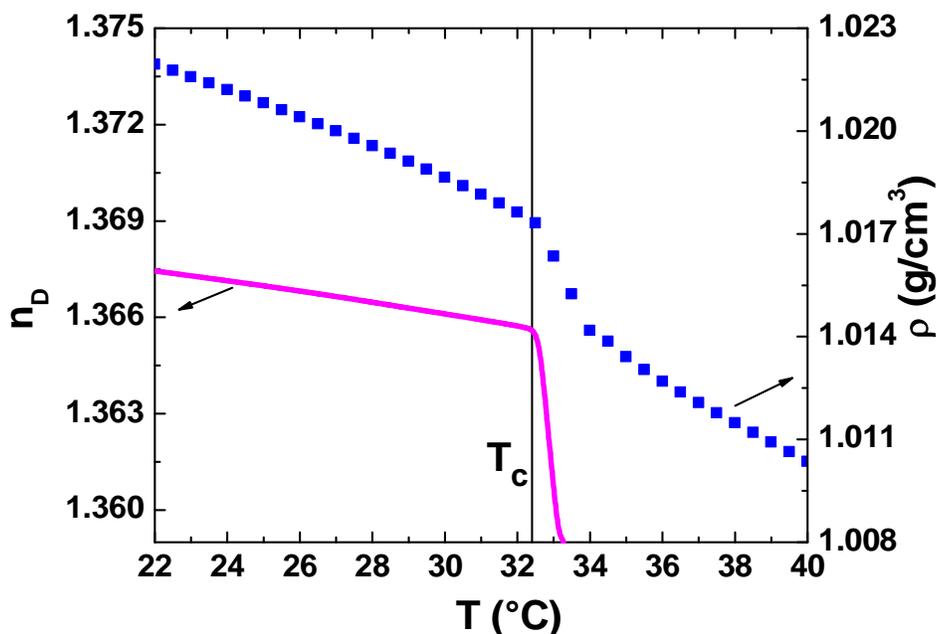
La température  $T(t)$  du prisme du réfractomètre, et donc celle appliquée à la solution PNIPAM est modulée de façon sinusoïdale :

$$T(t) = T_{av} + A_T \sin\left(\frac{2\pi}{T_P} t\right). \quad (7.3)$$

$T_{av}=T_c$  désigne la température moyenne autour de laquelle la modulation en température a lieu. La durée et l'amplitude de la modulation en température sont désignées respectivement par  $T_P$  et  $A_T$ . Pour des raisons techniques, la limite supérieure de la fréquence de modulation en température du prisme se trouve à environ 16.6 mHz, soit  $T_P = 60$  s. Ainsi pour les différentes études de TMOR sur des

solutions aqueuses de PNIPAM de 20 % en masse, initialement homogènes, le seul paramètre variant est l'amplitude de la température  $A_T$ . Il augmente de  $0.4^\circ\text{C}$  à  $1.34^\circ\text{C}$ , correspondant à une vitesse approximative moyenne en changement de température  $q_T = 4A_T/T_P$ , à savoir variant de  $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$  à un maximum de  $5.4^\circ\text{C}/\text{min}$ . Toutes les mesures débutent par une chauffe de la solution aqueuse de PNIPAM vierge à travers la transition de démixtion suivie par un refroidissement.

Le but est d'avoir accès aux processus cinétiques durant la modulation en température autour de  $T_c$  que subit la solution aqueuse concentrée en PNIPAM. Pour ce faire, tout d'abord est étudiée la dépendance en température de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  et de la densité  $\rho(T)$  sous des conditions de chauffe lentes (fig. 7.1), impliquant des conditions quasi-statiques. À part les effets de non-linéarité observés à la transition de phase de ces deux grandeurs physiques, les interférences entre processus cinétiques et comportement non-linéaire de la courbe  $n_D(T)$  dans cette mesure sont minimisées. Par la suite, l'utilisation de la TMOR permet d'étudier l'interaction entre les processus cinétiques et les processus non-linéaires durant la perturbation répétée autour de cette transition de phase.



**Fig. 7.1** Evolution de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  en fonction de la température  $T$  (courbe magenta) déterminée pour une vitesse constante de changement en température de  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  et l'évolution de la densité  $\rho(T)$  en fonction de la température  $T$  (courbe bleue en pointillée) déterminée avec des sauts en température de  $0.5^\circ\text{C}$ , pour une solution aqueuse de PNIPAM de 20% en masse. La température de transition de démixtion  $T_c=32.4$  C est marquée par une ligne noir verticale.

L'évolution de la densité  $\rho(T)$  en fonction de la température de la solution de PNIPAM est obtenue à l'aide d'un densimètre de haute précision (Chapitre 3) avec des sauts en température de  $0.5^\circ\text{C}$  (fig. 7.1). La densité diminue avec l'augmentation de la température, illustrant un comportement thermique anharmonique classique : la dilatation thermique. A  $T_c$ , la densité subit un saut : sa pente devient plus importante en allant vers des valeurs plus basses. Ce comportement s'étale sur quelques degrés après  $T_c$ . Donc la densité se comporte fortement non-linéairement au voisinage de  $T_c$ . Cette non-linéarité est liée au volume d'excès : la densité n'illustre plus juste un comportement thermique classique mais des mécanismes supplémentaires rentrent en jeu à partir  $T_c$  (Chapitre 5). En effet ce comportement peut être relié à la déshydratation partielle de molécules de PNIPAM entraînant une augmentation du volume total du système. Il est important de tenir compte que sous

les conditions de mesure le nombre de molécules reste constant tout au long des investigations.

L'indice de réfraction  $n_D(T)$  est aussi représenté dans la fig. 7.1. Il est obtenu par réfractométrie classique (Chapitre 3). La vitesse de chauffe est de  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . La transition de phase provoque un comportement non-linéaire de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  plus important par rapport à celui de la densité  $\rho(T)$ . La mesure de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  est limitée à  $1.5^\circ\text{C}$  au-dessus  $T_c$ . Au-dessus de cette température, les mesures sont perturbées par une forte adsorption d'agglomérats riches en PNIPAM. Ainsi les données au-dessus  $T_c+1.5^\circ\text{C}$  sont supprimées dans fig. 7.1. A cause de la variation de la température très modérée, les données reliées à cette mesure sont considérées dans la suite comme des données quasi-statiques.

Dans l'intervalle de température allant de  $T_c$  à  $T_c+1^\circ\text{C}$ , les variations relatives de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  sont plus importantes par rapport à celles que subit la densité  $\rho(T)$ . En effet  $\Delta n_D/n_D$  est environ de 0.6%. Ce changement est trois fois plus important par rapport au changement relatif de la densité  $\Delta\rho/\rho$  qui est de 0.2%. La relation liant l'indice de réfraction  $n_D(T, t)$  et la densité  $\rho(T, t)$  est décrite par l'équation de Lorentz-Lorenz [LL80, LH80], impliquant la réfractivité spécifique  $r(T, t)$  :

$$\frac{n_D^2(T, t) - 1}{n_D^2(T, t) + 2} = r(T, t) \cdot \rho(T, t), \quad (7.4a)$$

ou alternativement résolue en indice de réfraction :

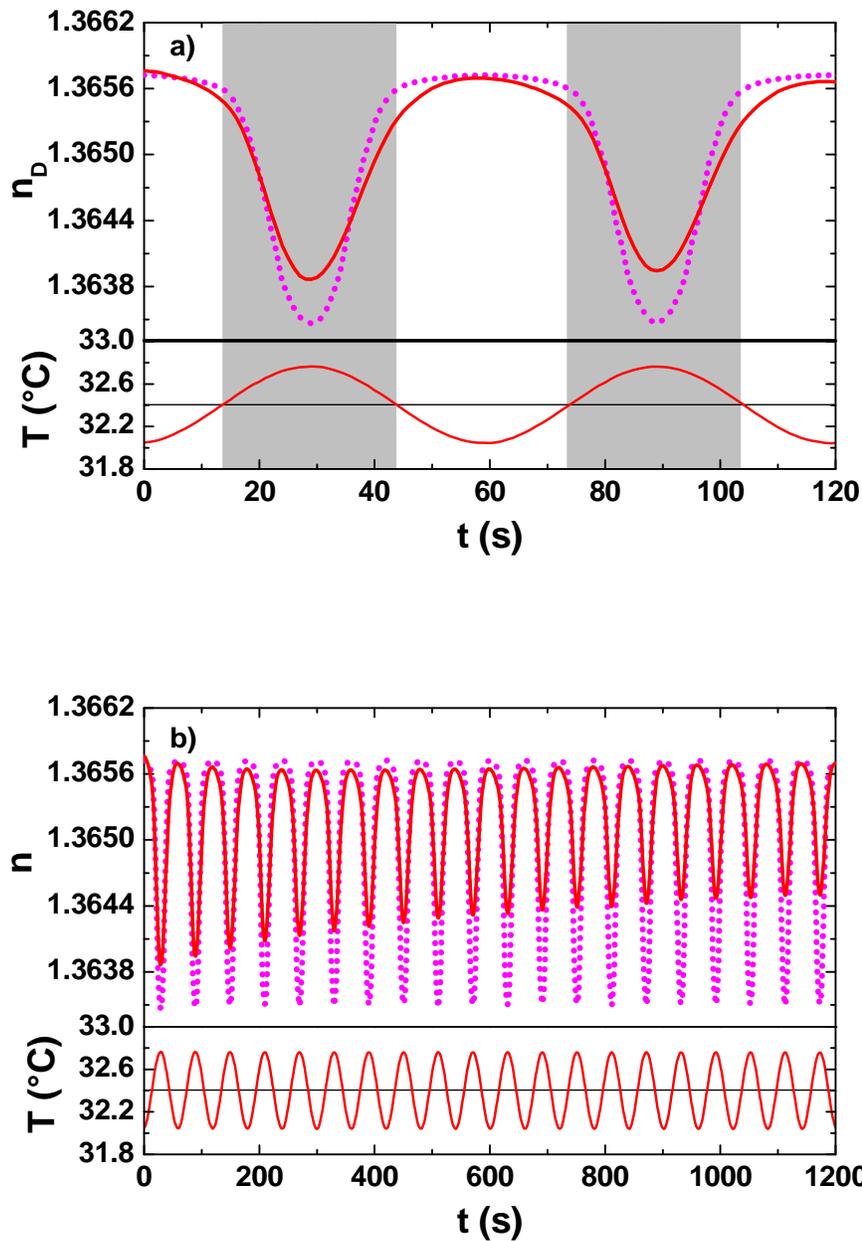
$$n_D(T, t) = \sqrt{\frac{1 + 2 \cdot r(T, t) \cdot \rho(T, t)}{r(T, t) \cdot \rho(T, t) - 1}}, \quad (7.4b)$$

où  $T$  indique la dépendance en température des quantités  $n_D$ ,  $\rho$  et  $r$ , et le temps  $t$  signifie une éventuelle cinétique qui peut influencer tous les quantités physiques impliquées.

En se basant sur cette équation, la réfractivité spécifique  $r$  devrait subir des modifications assez importantes dans ce même intervalle de température. En effet comme vu dans le chapitre 5, la variation relative de la réfractivité spécifique  $\Delta r/r$  est d'environ 2 % dans cet intervalle de température. Cette variation relative est

beaucoup plus prononcée par rapport aux variations relatives de l'indice de réfraction  $\Delta n_D/n_D$  et de la densité  $\Delta\rho/\rho$ . Ces forts changements de la réfractivité spécifique  $r(T)$  au-dessus de  $T_c$  sont liés aux forts changements des interactions hydrogène et des structures suite à la transition de phase. Même si la transition de démixtion est qualifiée de transition volumique, la réfractivité spécifique  $r(T)$  et l'indice de réfraction  $n_D(T)$  subissent plus de changement que la densité  $\rho(T)$ .

Dans un second temps les cinétiques reliées à la démixtion et la rémixion sont étudiées à l'aide de l'indice de réfraction  $n_D$  et de sa dépendance temporelle pour des solutions aqueuses de même concentration en PNIPAM que précédemment : à savoir 20 % en masse. Contrairement à la mesure précédente, dans laquelle l'indice de réfraction  $n_D(T)$  est mesurée à l'aide d'un refractomètre Abbe standard, pour les investigations des processus cinétiques, la nouvelle technique TMOR a été utilisée (Chapitre 3) [MU13]. La technique TMOR, par une modulation en température sinusoïdale avec une fréquence de l'ordre du mHz et des amplitudes dans la gamme de 1°C donne accès à la réponse temporelle de l'indice de réfraction  $n_D(T, t)$ . Le seul paramètre pour les expériences suivantes qui varie est l'amplitude de modulation  $A_T$ . La température moyenne  $T_{AV}$  autour de laquelle la modulation est faite, est fixée à la température de transition de démixtion  $T_c=T_{AV}= 32.4^\circ\text{C}$ .

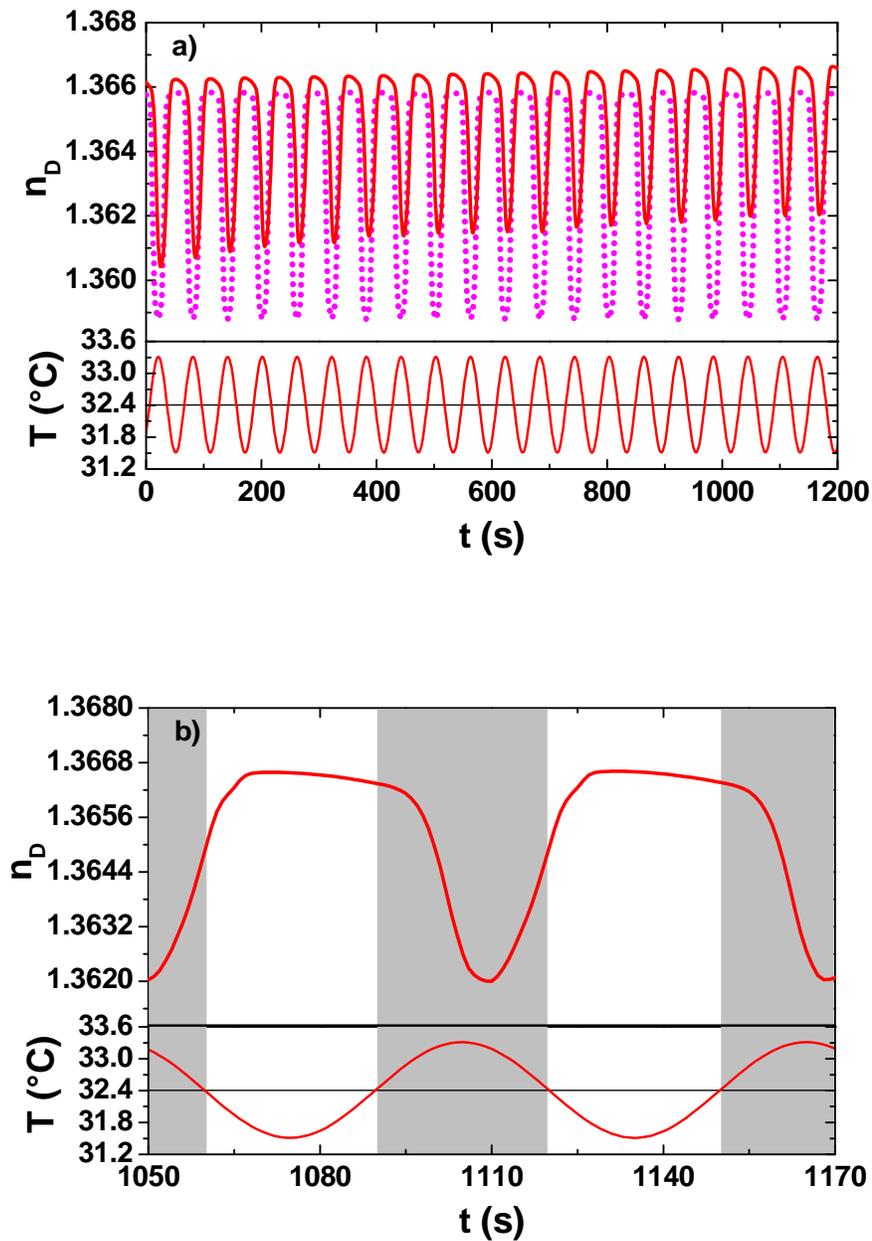


**Fig. 7.2** a) Panneau inférieur : Température modulée de la solution de PNIPAM de 20 % en masse avec  $A_T = 0.4^{\circ}C$  et  $T_P = 60$  s autour de  $T_c = 32.4^{\circ}C$ , correspondant à une vitesse approximative moyenne de changement de température d'environ  $q_T = 1.6^{\circ}C/min$ . Panneau supérieur : Réponse de l'indice de réfraction  $n_D$  par rapport au temps  $t$  de l'échantillon à cette perturbation sinusoïdale autour de la transition de phase (ligne rouge). Courbe interpolée  $n_D(t)$  (ligne pointillée magenta) calculée en utilisant les données en  $n_D(T)$  quasi-statique de la fig. 7.1 et la courbe sinusoïdale  $T(t)$ . Rectangles gris indiquent la phase de haute température :  $T > T_c$ . (a) Deux premières périodes de modulation, rectangles gris indiquent la phase de haute température :  $T > T_c$ . (b) Modulation sur 20 périodes.

La modulation sinusoïdale en température appliquée à la solution de PNIPAM de 20 % en masse utilisant une petite amplitude de température de 0.4°C, correspondant à une vitesse approximative moyenne de changement de température d'environ 1.6°C/min, est représentée dans le panneau inférieur de la fig. 7.2 (a). La réponse non-sinusoïdale de l'indice de réfraction résultant est représentée par la courbe rouge continue pour les deux premiers cycles de chauffage - refroidissement dans le panneau supérieur de la fig. 7.2 (a). La courbe  $n_D(T, t)$  peut être grossièrement comprise en considérant l'indice de réfraction  $n_D(T)$  obtenu pour une solution de PNIPAM de la même concentration, avec une vitesse de chauffe constante, mais plus lente, de 0.5°C/min à travers  $T_c$ . La courbe  $n_D(T)$  correspondante subit un changement de pente à  $T_c$  (fig. 7.1). Elle diminue de façon fortement non-linéaire à  $T_c$  [PM12, PM14b]. Les données de cette courbe sont interpolées au profil sinusoïdal de température de la mesure de TMOR. Ce résultat simulé est représenté par la courbe magenta en pointillés dans la fig. 7.2 (a). Si la courbe mesurée par TMOR et celle simulée de  $n_D(T, t)$  reflétaient les mêmes propriétés thermo-optiques, soit statiques soit cinétiques, les deux courbes devraient coïncider. Ce n'est pas le cas ici. Elles ont la même forme qualitativement, mais il existe une légère et systématique différence de maximum 0.03% entre les deux courbes. Ceci est attribué au fait que la vitesse approximative moyenne de changement de température est environ trois fois supérieure dans l'étude TMOR. La courbe résultante est plus arrondie, ceci est attribué aux cinétiques moléculaires liées à la transition de démixtion. Celles-ci résultent de la déshydratation partielle des chaînes de PNIPAM et la croissance des domaines riches en PNIPAM lors du chauffage, ainsi que les processus inverses lors du refroidissement. Tous ces processus se déroulent hors équilibre. Lors de la perturbation cyclique, les processus de rémixion lors du refroidissement n'aboutissent pas complètement à l'état initial homogène de la solution de PNIPAM. Ceci est difficilement observable dans la fig. 7.2 (a), par contre clairement visible dans la fig. 7.3 (a) : pour l'expérience suivante la courbe de  $n_D(T, t)$  est obtenue avec  $q_T$  supérieure. Comme illustré par la courbe rouge fig. 7.2 (b) où sont représentés 20 cycles de chauffage - refroidissement, l'indice de réfraction  $n_D(T, t)$  s'approche d'un état stationnaire après plus de dix cycles de chauffage - refroidissement. Les valeurs les plus élevées de  $n_D(T, t)$ ,

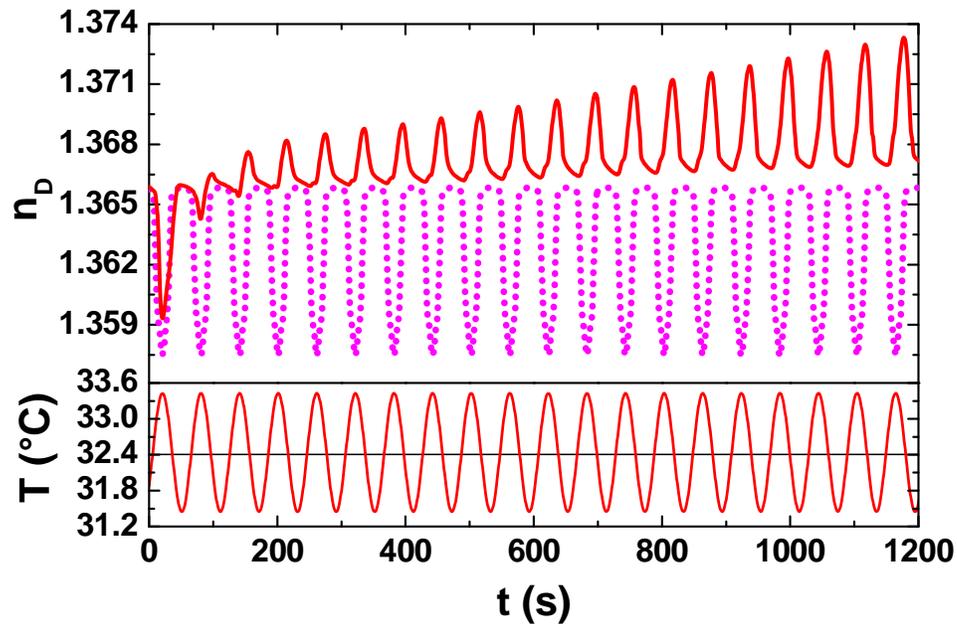
observées dans la phase de basse température (BT) de la solution PNIPAM, restent approximativement invariantes durant la modulation sinusoïdale. Ce n'est pas le cas pour les valeurs de  $n(T, t)$  mesurées pour l'état demixé (phase de haute température (HT)): une augmentation de l'indice de réfraction de 0.04 % est enregistrée. Ceci indique que la solution PNIPAM évolue progressivement au cours des dix premières cycles. Suivant les résultats du chapitre 5 cet effet est surtout associé aux changements de la réfractivité spécifique lors de la démixtion de la solution aqueuse de PNIPAM. La réfractivité reflète principalement les changements de liaisons hydrogènes et des structures en résultant qui accompagnent l'accroissement des phases riches en PNIPAM [PM12, PM14b]. Avec le temps la solution de PNIPAM semble être emmenée dans des états demixés métastables plus similaires. Un équilibre dynamique est alors établi entre la formation d'une phase BT et d'une phase HT qui ne correspond plus à l'équilibre, donc des états stationnaires métastables sont obtenus. Même si pendant la perturbation cyclique, un profil très similaire de  $n_D(T, t)$  est obtenu pour la phase de BT, l'évolution observée de  $n_D(T, t)$  pour l'état ségrégué de HT indique que les domaines riches en PNIPAM ne peuvent être totalement dissous dans la phase BT. Ceci implique qu'à part le premier cycle, les cycles suivant de chauffage ne commencent pas à partir d'une solution de PNIPAM homogène et équilibrée, mais à partir d'une solution légèrement hétérogène contenant probablement des zones avec un plus haut degré d'enchevêtrement.

Bien sûr, la mesure des indices de réfraction  $n_D(T, t)$  ne permet pas une évaluation quantitative des structures créées riches et pauvres en PNIPAM et les états d'hydratation des molécules PNIPAM lors d'un changement périodique de la transition de phase volumique. Mais comme démontré ci-dessous, la technique TMOR permet d'élucider quels types de processus cinétiques sont importants lors de la transition de phase volumique, en fonction de la profondeur du saut dans chaque phase respectivement, par conséquent en fonction  $q_T$ .



**Fig. 7.3.** Panneau inférieur : Température de la solution de PNIPAM de 20 % en masse modulée avec  $A_T = 1.0^\circ\text{C}$  et  $T_P = 60$  s autour de la température de transition  $T_{av}=T_c=32.4^\circ\text{C}$ , correspondant à une vitesse approximative moyenne de changement de température d'environ  $q_T=4^\circ\text{C}/\text{min}$ . Panneau supérieur: Réponse de l'indice de réfraction  $n_D(T, t)$  par rapport au temps et température de l'échantillon à cette modulation sinusoïdale autour de  $T_c$  (ligne rouge). Courbe interpolée  $n_D(T, t)$  (ligne pointillée magenta) calculée en utilisant les données en  $n_D(T)$  de la fig. 7.1 et la courbe sinusoïdale  $T(t)$ . (a) Modulation sur 20 périodes (b) Deux dernières périodes de modulation. Rectangles gris indiquent la phase haute température :  $T > T_c$ .

Le comportement de  $n_D(T, t)$  est qualitativement semblable dans ce cas qu'à celui de la mesure faite avec  $A_T=0.4^\circ\text{C}$ . Ceci indique que les cinétiques reliées à la transition de démixtion sont peu affectées par cette augmentation d'amplitude  $A_T$ , et aussi de la vitesse approximative moyenne de changement de température  $q_T>0$ . Par contre l'évolution vers un état stationnaire entre la démixtion et la rémixion prend plus de temps que précédemment. La forme de la courbe  $n_D(T, t)$  obtenue pour cette amplitude (courbe rouge), dans le domaine BT (maximums) est de plus en plus asymétrique (fig. 7.3 (b)) en comparaison avec celle obtenue par interpolation (fig. 7.3(a)) des données obtenues pour l'indice de réfraction  $n_D(T)$  lors de la mesure quasi-statique (fig. 7.1) (courbe magenta). Cette asymétrie indique que la cinétique de dissolution d'agglomérats riche de PNIPAM est de plus en plus gênée dans la phase BT, au-dessous de  $T_c$ . Ceci entraîne aussi que les valeurs maximales moyennes de  $n_D$  de la phase de BT augmentent légèrement au cours du temps, durant la perturbation répétée à travers la transition de démixtion. Cette augmentation légère des valeurs moyennes de l'indice de réfraction  $n_D(T, t)$  dans la phase BT, pourrait être expliquée par une concentration de PNIPAM légèrement enrichie près du prisme, induite par la dissolution de plus en plus difficile des agglomérats riches de PNIPAM. Une autre explication possible pourrait être une modification de la structure de la phase de BT par rapport à celle de la phase vierge.

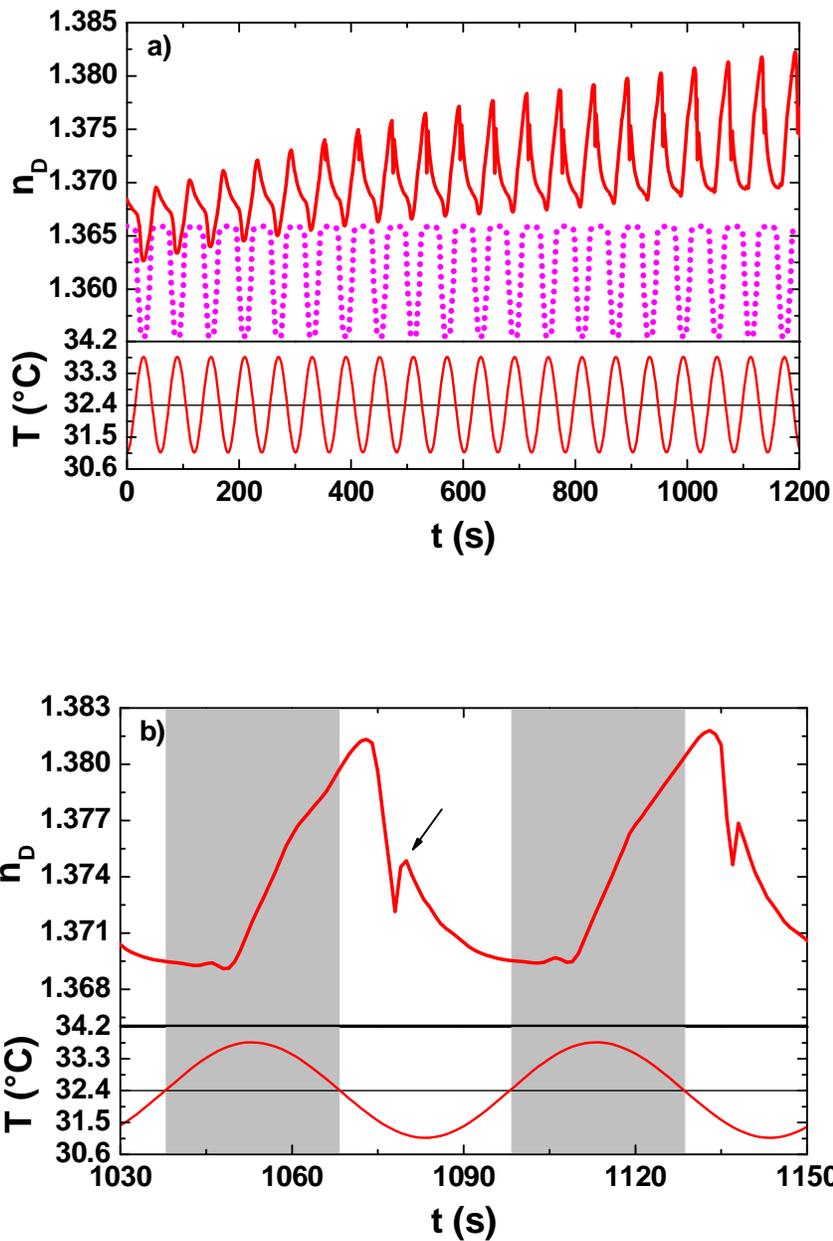


**Fig. 7.4** Panneau inférieur : Température de la solution de PNIPAM de 20 % en masse modulée avec  $A_T = 1.1^\circ\text{C}$  et  $T_P = 60$  s autour de la température de transition  $T_{av}=T_c=32.4^\circ\text{C}$ , correspondant à une vitesse approximative moyenne de changement de température d'environ  $q_T=4.4^\circ\text{C}/\text{min}$ . Panneau supérieur: Réponse de l'indice de réfraction  $n_D(T, t)$  par rapport au temps  $t$  et à la température  $T$  de l'échantillon à cette modulation sinusoïdale autour de la transition de phase (courbe rouge). Courbe interpolée  $n_D(T, t)$  (ligne pointillée magenta) calculée en utilisant les données en  $n(T)$  de la fig. 7.1 et la courbe sinusoïdale  $T(t)$ . Modulation sur 20 périodes.

Pour vérifier la pertinence de la dernière hypothèse, les résultats donnés en fig. 7.4 parlent d'eux-mêmes. Pour les mesures reportées fig. 7.4 l'amplitude est augmentée de  $0.1^\circ\text{C}$ , donc  $A_T=1.1^\circ\text{C}$ . De nouveaux tous les autres paramètres sont maintenus inchangés et de nouveaux une solution aqueuse vierge de PNIPAM est utilisée pour cette mesure. Précédemment l'allure générale de la réponse de l'indice de réfraction  $n_D(T, t)$  n'est quasiment pas modifiée en passant d' $A_T=0.4^\circ\text{C}$  à  $A_T=1.0^\circ\text{C}$ . Donc l'amplitude de modulation subissant dans ce cas une augmentation de  $0.6^\circ\text{C}$  ne perturbe pas l'établissement d'un état quasi-stationnaire. Par contre le passage d' $A_T=1.0^\circ\text{C}$  à  $A_T=1.1^\circ\text{C}$ , donc une augmentation de seulement  $0.1^\circ\text{C}$  entraîne un comportement complètement différent du précédent (fig. 7.4). Un fort comportement non-stationnaire de  $n_D(T, t)$  est observé au cours des 20 cycles de chauffage -

refroidissement. Durant le premier cycle de chauffe - refroidissement, la réponse de l'indice de réfraction  $n_D(T, t)$  (courbe rouge) correspond grossièrement à la réponse de la courbe interpolée à partir des données obtenues par la mesure quasi-statique (fig. 7.1). Lors de la deuxième chauffe, la réponse de l'indice de réfraction change beaucoup moins autour de  $T_c$  que précédemment. Pour les cycles suivants la réponse d'indice de réfraction  $n_D(T, t)$  est de plus en plus déphasée par rapport à la modulation en température. Durant la perturbation répétée autour  $T_c$ , une inversion de signes des pics, ainsi que l'augmentation des valeurs maximales et minimales de  $n_D(T, t)$  obtenus dans les deux phases ont lieu. Il semble que la vitesse  $q_T$  de la modulation gêne la dissolution des domaines riches en PNIPAM dans la phase BT. Au moins elle favorise la persistance de morphologies métastables formées au-dessus de  $T_c$  de l'état de référence. Ceci implique éventuellement l'adsorption des molécules de PNIPAM sur le prisme. L'adsorption domine sur la désorption du polymère du prisme, de sorte que les valeurs maximales obtenues dans l'état de HT augmentent plus rapidement que les valeurs minimales déterminées à l'état BT. Ceci peut indiquer qu'il y a des molécules PNIPAM adsorbé sur le prisme qui ne sont pratiquement pas dissoutes dans la phase BT.

L'information la plus importante est qu'un petit changement en température dans le domaine de température  $T_c+1$  et  $T_c+1.1^\circ\text{C}$  peut provoquer une forte modification dans la réponse de l'indice de réfraction  $n_D(T, t)$ . Ceci indique une forte instabilité thermique.



**Fig. 7.5** Panneau inférieur : Température de la solution de PNIPAM de 20% en masse modulée avec  $A_T=1.34^{\circ}\text{C}$  et  $T_P = 60$  s autour de la température de transition  $T_{av}=T_c=32.4^{\circ}\text{C}$ , correspondant à une vitesse approximative moyenne de changement de température d'environ  $q_T \sim 5.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Panneau supérieur : Réponse de l'indice de réfraction  $n_D(T, t)$  par rapport au temps  $t$  de l'échantillon à cette modulation sinusoïdale autour de  $T_c$  (courbe rouge). Courbe interpolée  $n_D(T, t)$  (ligne pointillée magenta) calculée en utilisant les données en  $n_D(T, t)$  de fig. 7.1 et la courbe sinusoïdale  $T(t)$ . Modulation sur 20 périodes. (a) Modulation sur 20 périodes. (b) Deux dernières périodes de modulation. Rectangles gris indiquent la phase haute température :  $T > T_c$ .

Avec une amplitude de modulation encore plus importante  $A_T=1.34^\circ\text{C}$ , ou une vitesse plus importante, approximativement  $q_T\sim 5.4\text{ C/min}$  entraînent une évolution de plus en plus non-stationnaire de l'indice de réfraction  $n_D(T, t)$  de la phase de basse température et de la phase de haute température et qui devient de plus en plus perturbée (fig. 7.5(a)). Le fait que déjà le premier cycle dévie fortement de la réponse calculée à base de la courbe quasi-statique (fig. 7.1) est dû au départ de la modulation en température (l'état transitoire) mal-contrôlé.

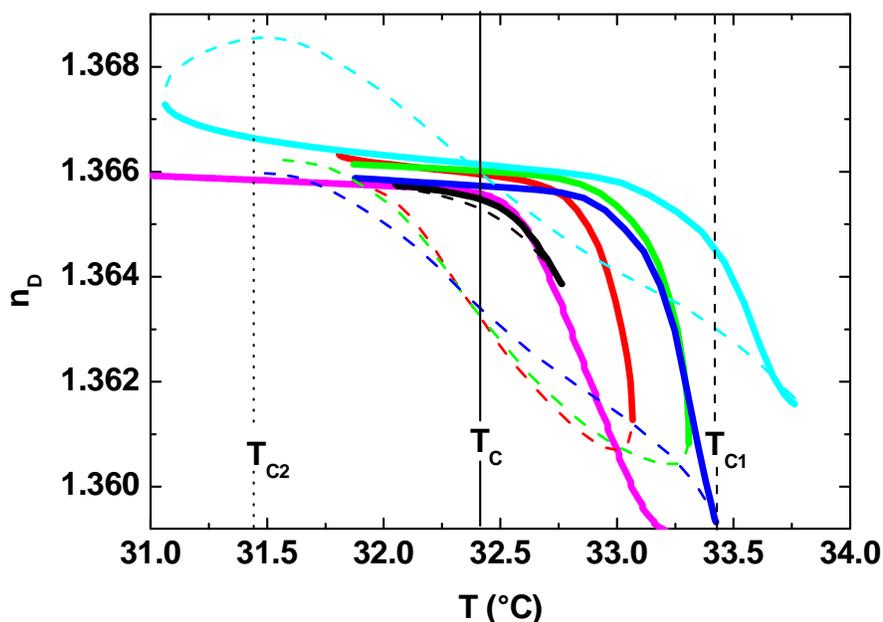
Regardant l'ensemble des données obtenues par la mesure de TMOR et celles interpolées à partir de la mesure quasi-statique (fig. 7.1), il existe une déviation dès le début entre les données quasi-statiques et les données mesurées par TMOR. En plus, la différence entre ces résultats augmente avec le nombre de cycles de chauffe - refroidissement. Comme lors des études TMOR utilisant des petites amplitudes de modulation, en raison de la cinétique moléculaire, des nouvelles structures hors-équilibre sont attendues d'être créées suite à la modulation en température autour de la transition volumique avec  $A_T=1.34^\circ\text{C}$ . Il est raisonnable de supposer que ces structures possèdent des propriétés cinétiques différentes (états hors-équilibre) que les états obtenus lors du chauffage lent en continu à travers  $T_c$ , représenté sur la fig. 7.1. Ceci est d'ailleurs confirmé: un comportement discontinu de l'indice de réfraction, comme indiqué par les flèches sur la fig. 7.5(b), est observé pour des évolutions temporelles de l'indice de réfraction  $n_D(T, t)$  d'environ 20 minutes en utilisant  $q_T\sim 5.4^\circ\text{C/min}$ . C'est d'ailleurs révélateur du lien entre la cinétique et la formation de la structure transitoire.

Les résultats obtenus précédemment (figs. 7.1 à 7.5), entraînent des questions concernant l'influence des différentes amplitudes et des différentes vitesses de modulation sur l'évolution des nouvelles morphologies induites cinétiquement mais aussi sur leur équilibre thermodynamique. Les résultats de ce chapitre ont montré jusqu'ici que des transitions de phase dans la matière complexe sont souvent suivies par des structurations hors-équilibre qui évoluent d'une façon non-stationnaire. Même la nature du paramètre d'ordre pose des questions.

La dernière partie de ce chapitre traite la question suivante : à quel point les mesures de TMOR présentées ci-dessus peuvent-elles contribuer à la compréhension des

structures formées sous action d'un changement de température périodique autour de la température de transition de démixtion  $T_c$  de la solution aqueuse de PNIPAM vierge ? Dans ce but les paramètres expérimentaux suivants sont importants. L'amplitude de modulation  $A_T$ , la vitesse  $q_T$  et le temps de modulation totale  $t_{mod}^{tot}$  sont les paramètres qui influencent les cinétiques du système autour  $T_c$ . La période de modulation reste invariable pour toutes les investigations à  $T_P=1$  min. En plus des mesures montrées précédemment, les résultats des investigations avec l'amplitude d' $A_T=0.7^\circ\text{C}$  ( $q_T = 2.8^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sont rajoutés pour une compréhension encore plus complète.

Les temps de modulation total  $t_{mod}^{tot}$  qui sont représentés pour les différentes amplitudes de modulation  $A_T$  sont de 1 minute, 10 minutes, et 20 minutes de modulation, correspondant respectivement à 1, 10 et 20 cycles de chauffe - refroidissement.



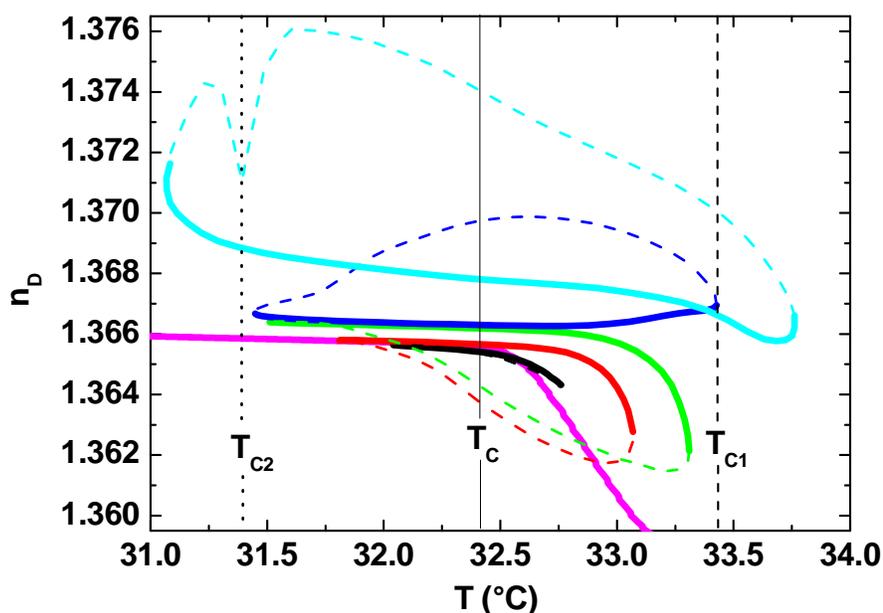
**Fig. 7.6** Evolution thermique de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  pour différentes amplitudes  $A_T$  et vitesses approximatives moyennes de changement de température  $q_T$  pendant le 1<sup>er</sup> cycle de modulation : courbe  $n_D(T)$  quasi-statique, en équilibre, vitesse de chauffe 0.5°C/min (magenta).  $A_T=0.4^\circ\text{C}$  / $q_T=1.6^\circ\text{C}/\text{min}$  (noir),  $A_T=0.7^\circ\text{C}$  / $q_T=2.8^\circ\text{C}/\text{min}$  (rouge),  $A_T=1.0^\circ\text{C}$  / $q_T=4^\circ\text{C}/\text{min}$  (vert),  $A_T=1.1^\circ\text{C}$  / $q_T=4.4^\circ\text{C}/\text{min}$  (bleu),  $A_T=1.34^\circ\text{C}$  / $q_T=5.4^\circ\text{C}/\text{min}$  (azure). Droites verticales : droite noire continue indique la température de transition de démixtion  $T_c$  de l'état de référence, droites noires en pointillés indiquant  $T_{c2}$  et  $T_{c1}$ , températures appartenant hypothétiquement à la courbe binodale et la courbe spinodale respectivement.

Pour le premier cycle de chauffe - refroidissement ( $t_{\text{mod}}^{\text{tot}}=1$  min), les mesures de modulation autour  $T_c$  pour les différentes amplitudes  $A_T$  allant de 0.4 °C à 1.34 °C ( $q_T$  allant de 1.6 °C/min à 5.4 °C/min) sont comparées dans la fig. 7.6. Pour toutes les mesures, dès cette première chauffe, même si la transition de phase est aussi marquée par un changement de pente plus abrupte par rapport à celle de la phase BT comme c'est le cas pour la mesure quasi-statique,  $T_c$  est translatée vers des valeurs plus hautes. Ceci implique que l'augmentation de la vitesse de chauffe engendre une surchauffe c'est-à-dire une translation de la transition de démixtion vers des valeurs plus haute que  $T_c$ , la température de transition mesurée dans l'état de quasi-équilibre. Le terme « surchauffer » indique que le système est dans un état

métastable entre  $T_c$  et température de transition observée. Il reste à noter que la descente raide des courbes  $n_D(T, t)$  représentative pour la transition de démixtion devient moins raide à partir de l'amplitude de la modulation en température de  $A_T \geq 1.1^\circ\text{C}$ . Suivant les données terminales du cycle de chauffe de chaque courbe  $n_D(T, t, A_T)$  il apparait que l'état morphologique dévie de plus en plus de l'état de référence quasi-statique si  $A_T$  ou alternativement  $q_T$  augment.

Suivant la fig. 7.6, les données obtenues de  $n_D(T)$  pour  $A_T=0.4^\circ\text{C}$  ( $q_T=1.6^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sont pratiquement identiques à celles obtenues lors de la mesure quasi-statique. Ce n'est plus le cas pour les amplitudes de modulations supérieures  $A_T > 0.4^\circ\text{C}$  donc la surchauffe est alors présente. La métastabilité des solutions aqueuses de PNIPAM est non seulement vue par la surchauffe mais aussi lors du refroidissement c'est à dire le système est sous-refroidi.

La fig. 7.6 montre en plus que les courbes de refroidissement pour les amplitudes de modulation en température allant d' $A_T=0.4^\circ\text{C}$  ( $q_T=1.6^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à  $A_T=1.1^\circ\text{C}$  ( $q_T=4.4^\circ\text{C}/\text{min}$ ) peuvent être considérées comme linéaires. Elles rejoignent la courbe de chauffe qu'à la fin du cycle de refroidissement. Ceci est une indication claire du sous-refroidissement du système. Le comportement de la courbe de refroidissement pour l'amplitude de modulation en température  $A_T=1.34^\circ\text{C}$  ( $q_T=5.4^\circ\text{C}/\text{min}$ ) change par rapport aux courbes avec les plus petites amplitudes. En effet la courbe de refroidissement croise celle de la chauffe et dépasse légèrement la courbe de chauffe. Ceci implique que l'état métastable créé lors de la surchauffe est sous-refroidi lors du refroidissement. Le coefficient thermique de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  est entre celui de la phase de basse température et celui du régime de transition de phase. A environ  $T_c-1^\circ\text{C}$ , la courbe de refroidissement commence à retourner vers la courbe de chauffe.



**Fig. 7.7** Evolution thermique de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  pour différentes amplitudes  $A_T$ / vitesses approximatives moyennes de changement de température  $q_T$  pendant le 10<sup>ème</sup> cycle de modulation : courbe  $n_D(T)$  quasi-statique, en équilibre, vitesse de chauffe 0.5 °C/min (magenta.  $A_T=0.4$  °C / $q_T=1.6$  °C/min (noir),  $A_T=0.7$  °C / $q_T=2.8$  °C/min (rouge),  $A_T=1.0$  °C / $q_T=4$  °C/min (vert),  $A_T=1.1$  °C / $q_T=4.4$  °C/min (bleu),  $A_T=1.34$  °C / $q_T=5.4$  °C/min (azure). Droites verticales : droite noire continue indique la température de transition de démixtion  $T_C$  de l'état de référence, droites noires en pointillés indiquant  $T_{C2}$  et  $T_{C1}$ , températures appartenant hypothétiquement à la courbe binodale et la courbe spinodale respectivement.

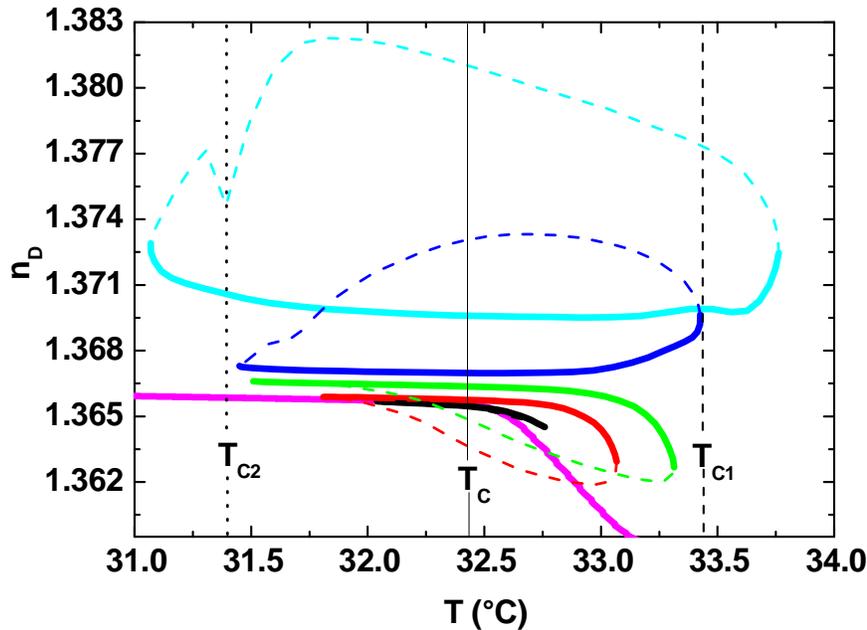
En se basant sur les figs. 7.2 à fig. 7.5, il apparait clairement que la création d'états métastables ou instables ne dépend pas seulement de la vitesse de modulation  $q_T$  mais aussi du temps total de modulation  $t_{mod}^{total}$ . Pour déterminer l'impact de  $t_{mod}^{total}$  sur l'évolution des courbes pour les différentes amplitudes  $A_T$ , les données obtenues pour premier cycle ( $t_{mod}^{tot} = 1\text{min}$ ) (fig. 7.6) et pour dixième cycle ( $t_{mod}^{tot} = 10\text{min}$ ) (fig. 7.7) de chauffe sont comparées. Pour les amplitudes de modulation en température allant d' $A_T=0.4$ °C ( $q_T=1.6$ °C/min) à  $A_T=1.0$ °C ( $q_T=4.0$ °C/min) le comportement est presque identique. Une légère augmentation de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  de 0.03% est toutefois observée pour  $A_T=1.0$ °C.

Par contre pour  $A_T=1.1\text{ }^\circ\text{C}$  ( $q_T=4.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), le comportement de l'indice de réfraction  $n_D$  est fortement modifié après 10 cycles de modulation en comparaison avec celui du premier cycle. En effet la courbe d'indice de réfraction  $n_D(T)$  pour  $A_T=1.1\text{ }^\circ\text{C}$  augmente dans la phase de haute température au lieu de baisser. De plus cette augmentation est amplifiée en refroidissant. La courbe de refroidissement rejoint la courbe de chauffe à  $T_c-1.1\text{ }^\circ\text{C}$ , entrant ainsi dans la phase de basse température. Cette courbe est légèrement déviée de la courbe de basse température de référence. Il est important de souligner que pour le petit intervalle entre  $A_T=1.0\text{ }^\circ\text{C}$  à  $A_T=1.1\text{ }^\circ\text{C}$ , un phénomène important a lieu.

En augmentant l'amplitude de modulation seulement de  $0.24\text{ }^\circ\text{C}$  par rapport à l'amplitude précédant,  $A_T=1.34\text{ }^\circ\text{C}$ , suivant fig. 7.7, le comportement de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  est encore plus modifié. La partie de la courbe  $n_D(T)$  de la phase de basse température a une pente plus négative que celle de la courbe linéaire obtenue pour la mesure en quasi-équilibre. Pour  $A_T=1.34\text{ }^\circ\text{C}$ , après le dixième cycle de chauffe, une augmentation de l'indice de réfraction  $n_D$  d'environ  $0.2\%$  est observée. Ces deux propriétés indiquent clairement que la phase de basse température est différente de la phase vierge de basse température pour le cycle de chauffe pour  $A_T=1.34\text{ }^\circ\text{C}$ .

Contrairement à la courbe de  $n_D(T)$  pour  $A_T=1.1\text{ }^\circ\text{C}$ , la courbe  $n_D(T)$  obtenue pour  $A_T=1.34\text{ }^\circ\text{C}$  lors de la chauffe (fig. 7.7), a un changement de pente vers de valeurs plus négative. Ceci indique une transition de phase retardée par rapport à celle obtenue par la mesure quasi-statique. Ceci est aussi indicatif pour un processus de démixtion, qui ne commence pas d'un état d'équilibre surchauffé mais d'un état hors-équilibre. Par la suite, près de son minimum la courbe de chauffage de l'indice de réfraction  $n_D(T)$ , augmente significativement avec une tangente verticale.

Durant le cycle de refroidissement la courbe de l'indice de réfraction montre un pic vers des valeurs plus basse, illustratif pour une forte instabilité dans le système. Similairement avec la température limite  $T_{c1} \approx T_c + 1\text{ }^\circ\text{C}$  de l'état métastable surchauffée, la température  $T_{c2} \approx T_c - 1\text{ }^\circ\text{C}$  semble aussi être une sorte de limite de stabilité pour la phase sous-refroidie de haute température dans le régime BT de référence.



**Fig. 7.8** Evolution thermique de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  pour différentes amplitudes  $A_T$ / vitesses approximatives moyennes de changement de température  $q_T$  pendant le 20<sup>ème</sup> cycle de modulation : courbe  $n_D(T)$  quasi-statique, en équilibre, vitesse de chauffe  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  (magenta),  $A_T=0.4^\circ\text{C} / q_T=1.6^\circ\text{C}/\text{min}$  (noir),  $A_T=0.7^\circ\text{C} / q_T=2.8^\circ\text{C}/\text{min}$  (rouge),  $A_T=1.0^\circ\text{C} / q_T=4^\circ\text{C}/\text{min}$  (vert),  $A_T=1.1^\circ\text{C} / q_T=4.4^\circ\text{C}/\text{min}$  (bleu),  $A_T=1.34^\circ\text{C} / q_T=5.4^\circ\text{C}/\text{min}$  (azure). Droites verticales : droite noire continue indique la température de transition de démixtion  $T_c$  de l'état de référence, droites noires en pointillés indiquant  $T_{c2}$  et  $T_{c1}$ , températures appartenant hypothétiquement à la courbe binodale et la courbe spinodale respectivement.

La fig. 7.8 montre l'évolution de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  après 20 cycles de chauffe – refroidissement,  $t_{\text{mod}}^{\text{tot}} = 20\text{min}$ . Le comportement des courbes est qualitativement le même que pour  $t_{\text{mod}}^{\text{tot}} = 10\text{min}$  (fig.7.7). La transition de phase est de plus en plus surchauffée et de plus en plus sous-refroidie en augmentant l'amplitude de modulation en température  $A_T$ . Même après 20 minutes de modulation en température la limite de stabilité thermique  $T_{c1} \sim T_c + 1^\circ\text{C}$  existe toujours. En effet les propriétés de surchauffe changent toujours entre  $T_{c1} \sim T_c + 1^\circ\text{C}$  et  $T_{c1} \sim T_c + 1.1^\circ\text{C}$ . Pour les amplitudes de modulation au-dessus de  $A_T < 1^\circ\text{C}$ , la phase de basse température est surchauffée avant que la courbe de  $n_D(T)$  subisse un

changement de pente vers des valeurs plus négatives, indiquant la transition de phase ayant lieu à  $T > T_c$ . La courbe de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  durant le refroidissement reste au-dessous de celle obtenue lors de la chauffe. Les deux courbes se rejoignent à la fin du cycle de refroidissement.

Pour les amplitudes supérieures à  $A_T > 1.0^\circ\text{C}$ , la phase de basse température est de nouveau surchauffée. Par contre l'indice de réfraction  $n_D(T)$  continue à augmenter avec l'augmentation de température et augmente encore durant le refroidissement. Lors du refroidissement comme pour  $t_{\text{mod}}^{\text{tot}} = 10\text{min}$  (fig.7.7), la courbe d'indice de réfraction  $n_D(T)$  montre un pic négatif pour  $A_T = 1.34^\circ\text{C}$  à  $T_{c2}$ , limite de stabilité de la phase hors-équilibre de haute température. La modulation de 20 minutes entraîne une transition vers des valeurs plus haute de l'indice de réfraction  $n_D(T)$ . De plus la différence entre la courbe de chauffe et la courbe de refroidissement de l'indice de réfraction  $n_D$  est de plus importante avec l'augmentation du temps de modulation  $t_{\text{mod}}^{\text{tot}}$ , le phénomène est amplifié avec l'augmentation de l'amplitude utilisée  $A_T$ . Le comportement de l'indice de réfraction  $n_D(T)$  peut être qualifié de non-stationnaire pour cette durée de modulation.

Une explication possible pour éclairer ce comportement est le fait que  $T_c$  de la solution aqueuse de PNIPAM de 20 % en masse se situe entre la courbe binodale et spinodale. Donc  $T_{c1}$  (sur la courbe spinodale) et  $T_{c2}$  (sur la courbe binodale) peuvent être alors considérées comme les températures limitent de la transition de phase. En dessous  $T_{c2}$ , la phase parfaitement mélangée est la phase d'équilibre, en dessus  $T_{c1}$ , la phase décomposée est la phase stable. Pourtant, l'établissement des deux phases stables prend du temps. En commutant périodiquement la température entre la phase BT et HT des valeurs de l'indice de réfraction observés laissent présager des morphologies 'PNIPAM-eau' très différentes comparées à celles des phases BT et HT en équilibre. Parce que ces morphologies sont inconnues, le rôle de la densité, de la réfractivité et de la polarisabilité à l'échelle microscopique et macroscopique pour les valeurs de l'indice de réfraction reste ouvert. Bien sûr des processus cinétiques supplémentaires sont présents tels que l'agrandissement des globules riches en PNIPAM. Ces derniers sont indirectement influencés par  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ .

Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour étudier plus en profondeur l'aspect de non-stationnarité, mais aussi des morphologies créées, hors équilibre et leur évolution, conséquences de la modulation en température.

## Chapitre 8

### Conclusion

Dans le cadre de ma thèse de doctorat j'ai contribué à la clarification de la transition de ségrégation du type LCST observée pour des solutions contenant des polymères réagissant de manière très sensible aux conditions environnementales (en anglais : « stimuli-responsifs polymers »). Les études ont été réalisées en large partie à l'aide d'une nouvelle technique expérimentale, appelée « réfractométrie modulée en température » (TMOR). Celle-ci a été développée par Prof. Jan K. Krüger et Dr. Ulrich Müller au Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Université du Luxembourg en collaboration avec l'entreprise Anton Paar (Seelze, Allemagne). Cette méthode expérimentale a été brevetée par l'Université du Luxembourg en 2012. Une introduction détaillée des fondements théoriques de cette nouvelle méthode, se basant sur la théorie de la réponse linéaire, est donnée au chapitre 3.

Entre autres des études par spectroscopie Brillouin, auxquelles j'ai contribué, ont montré qu'une multitude de questions clés ouvertes existent quant à la nature de la transition de ségrégation de systèmes à base de polymères « stimuli-responsifs ». Comme développé au chapitre 4 de cette thèse, nous avons mis en évidence le rôle central, largement sous-estimé dans la littérature, des non-linéarités élastiques existant dans la matière molle, et en particulier proche de la transition de ségrégation de solutions aqueuses du polymère « thermo-responsif » poly(N-isopropyl acrylamide) PNIPAM. Nous avons pu quantifier pour la première fois l'évolution très inattendue de modules élastiques linéaires et non-linéaires à travers la transition de ségrégation de solutions aqueuses de PNIPAM. Ces expériences mettent en évidence à quel point cette transition de phase dite de volume est dominée par les propriétés élastiques, et non pas par les propriétés volumiques. En outre, le rôle de plusieurs phénomènes cinétiques majeurs, se déroulant à l'échelle macroscopique pendant la séparation de phases, a pu être clarifié davantage.

Suite à l'identification du rôle central joué par les effets cinétiques et non-linéaires lors de la transition de ségrégation de solutions aqueuses de PNIPAM, les

investigations principales de ma thèse se sont concentrées sur l'étude du comportement statique, cinétique et dynamique de propriétés optiques et volumiques à travers la transition de ségrégation d'une large gamme de solutions de PNIPAM diluées à concentrées. A cause de défis techniques majeurs, les propriétés volumiques ainsi que les propriétés élastiques ont été à peine quantifiées jusqu'à présent, même si en général il est reconnu que le coefficient d'expansion thermique correspond à une susceptibilité de paramètre d'ordre de cette transition de ségrégation.

Comme montré aux chapitres 5 à 7 de cette thèse, la nouvelle technique expérimentale TMOR constitue un moyen idéal pour étudier de manière systématique le comportement statique, cinétique et dynamique du coefficient d'expansion thermique à travers la transition de ségrégation de solutions aqueuses de PNIPAM. Par ailleurs, les conditions et les limites d'application de la nouvelle technique TMOR ont pu être testées de cette manière. Premièrement, l'application de la réfractométrie sur des systèmes hétérogènes isotropes est analysée de manière détaillée à l'aide de diverses concentrations de solutions aqueuses de PNIPAM. Deuxièmement, les bases théoriques sur lesquelles la détermination du coefficient d'expansion thermique complexe repose, comme la relation de Lorentz-Lorenz, ont pu être vérifiées pour les solutions aqueuses de PNIPAM. Finalement, il a été examiné à quel point l'amplitude de l'aspect innovant de la technique TMOR, à savoir la modulation en température de l'échantillon, peut être réduite à un minimum. Ceci est nécessaire afin de pouvoir déterminer le coefficient thermo-optique, et donc le coefficient d'expansion thermique complexe de liquides et de gels, sans risque majeur de susciter involontairement des réponses non-linéaires dans l'échantillon. La technique TMOR a l'avantage qu'uniquement de très petites quantités d'échantillon sont nécessaires pour pouvoir déterminer avec une très haute précision des coefficients d'expansion thermique statiques et dynamiques.

Concernant la transition de ségrégation de solutions de PNIPAM diluées à concentrées, tout d'abord sont étudiées les propriétés optiques et volumiques proche de l'équilibre (Chapitre 5). La comparaison de l'évolution statique de l'indice de réfraction avec celle de la densité mène à l'étonnante conclusion que l'indice de réfraction est d'avantage affecté par cette transition dite de volume que la densité. Il en découle que la réfractivité spécifique doit fortement changer près de la transition

de ségrégation et dominer dans cette zone même le comportement de l'indice de réfraction. Les expériences montrent clairement que près de la transition de ségrégation, la densité et la réfractivité spécifique échangent de rôle dominant pour la transformation de phase. Ce phénomène rarement observé jusqu'à présent est probablement provoqué par les changements importants de la structure et des interactions moléculaires ayant lieu lors de la ségrégation des solutions de PNIPAM. La polarisabilité moléculaire, telle qu'elle est reflétée par la réfractivité spécifique, est visiblement largement affectée par ces changements structuraux. Il est aussi clair que ce traitement théorique de la nature dualiste de l'indice de réfraction est seulement valable pour une solution de PNIPAM étant en équilibre ou proche de l'équilibre. Comme le montrent les expériences du chapitre 7, pour des morphologies hors-équilibre, l'impact de la densité et de la polarisabilité moléculaire sur la transition de ségrégation sont plus difficilement jugeables.

Les études par TMOR effectuées dans la phase de basse température d'une solution de PNIPAM concentrée illustrent bien l'absence de phénomènes cinétiques et dynamiques dans cette phase équilibrée et homogène (Chapitre 6). Par contre, dès que la température de transition de ségrégation est franchie, différents processus cinétiques se déroulent et interfèrent potentiellement avec les effets non-linéaires intervenant dans un intervalle de température de quelques degrés au-dessus de la température de ségrégation. Les conséquences de ces effets cinétiques sur l'évolution des propriétés optiques et volumiques hors-équilibre sont étudiées lors de multiples cycles de démixtion-remixtion (Chapitre 7). Au cours de ces expériences, l'amplitude de la modulation de la température de l'échantillon est modifiée d'une manière sinusoïdale, en gardant la température moyenne fixe à la température de ségrégation de la solution de PNIPAM équilibrée, considérée. Les expériences indiquent que des phénomènes de surchauffe et de sous-refroidissement sont suscités lors des transformations de phases répétitives. Pour des amplitudes de la modulation en température supérieures à 1 °C, la réponse de l'indice de réfraction devient non-stationnaire. C'est une des premières indications expérimentales de l'existence des lignes binodale et spinodale marquant le passage entre les zones stable-métastable et métastable-instable. La conclusion remarquable de ces expériences est que des structures et propriétés largement hors-équilibre sont

produites rapidement même pour des amplitudes de modulation étonnamment petites, à savoir largement inférieures à 1 °C.

Il est clair que les résultats présentés dans cette thèse ne peuvent être considérés que comme le début très prometteur d'activités de recherche avec la TMOR dans le domaine des transitions de phase de la matière molle. Comme les études TMOR sont restreintes dans le cadre de cette thèse à la solution aqueuse de PNIPAM de 20% en masse, des études de la transition de ségrégation de solutions de PNIPAM moins concentrées sont envisagées prochainement. En outre, la thématique de la « cononsolvency » semble très prometteuse, où l'influence jusqu'à présent non comprise d'un second bon solvant pour le PNIPAM sur le diagramme de phase de ségrégation sera étudiée. L'étude de l'influence de la topologie des macromolécules de PNIPAM, étant linéaires ou cycliques, sur la transition de ségrégation semble également prometteuse. Ces expériences sont envisagées en collaboration avec le groupe de Pr. Françoise M. Winnik (Université de Montréal, Canada). Des activités de recherche se concentrant davantage sur le lien entre la structure et la dynamique moléculaire (par diffusion élastique et inélastique de neutrons) et le comportement macroscopique (TMOR, densimétrie, spectroscopie Brillouin) proche de la transition de ségrégation semblent aussi fortement prometteuses.

## Références

- [AF00] Afroze, F.; Nies, E.; Berghmans, H., *Phase transitions in the system poly(N-isopropylacrylamide)/water and swelling behaviour of the corresponding networks*. Journal of Molecular Structure **2000**, 554, 55-68.
- [AJ10] Adelsberger, J.; Kulkarni, A.; Jain, A.; Wang, W.; Bivigou-Koumba, A. M.; Busch, P.; Pipich, V.; Holderer, O.; Hellweg, T.; Laschewsky, A.; Müller-Buschbaum, P.; Papadakis, C. M., *Thermoresponsive PS-*b*-PNIPAM-*b*-PS Micelles: Aggregation Behavior, Segmental Dynamics, and Thermal Response*. Macromolecules **2010**, 43, 2490-2501.
- [AJ11] Adelsberger, J.; Meier-Koll, A.; Bivigou-Koumba, A. M.; Busch, P.; Holderer, O.; Hellweg, T.; Laschewsky, A.; Müller-Buschbaum, P.; Papadakis, C. M., *The collapse transition and the segmental dynamics in concentrated micellar solutions of P(S-*b*-NIPAM) diblock copolymers*. Colloid and Polymer Science **2011**, 289, 711-720.
- [AM92] Annaka, M.; Tanaka, T., *Multiple phases of polymer gels*. Nature **1992**, 355, 430-432.
- [AM13] Ahrenberg, M.; Chua, Y. Z.; Whitaker, K. R.; Huth, H.; Ediger, M. D.; Schick, C., *In situ investigation of vapor-deposited glasses of toluene and ethylbenzene via alternating current chip-nanocalorimetry*. Journal of Chemical Physics **2013**, 138.
- [AR14] Aleksandrova, R.; Philipp, M.; Müller, U.; Ostermeyer, M.; Müller-Buschbaum, P.; Krüger, J. J., en préparation.
- [AS03] Adamovsky, S. A.; Minakov, A. A.; Schick, C., *Scanning microcalorimetry at high cooling rate*. Thermochemica Acta **2003**, 403, 55-63.
- [BA95] Boller, A.; Schick, C.; Wunderlich, B., *Modulated differential scanning calorimetry in the glass transition region*. Thermochemica Acta **1995**, 266, 97-111.
- [BB10] Brugger, B.; Vermant, J.; Richtering, W., *Interfacial layers of stimuli-responsive poly-(N-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) (PNIPAM-co-MAA) microgels characterized by interfacial rheology and compression isotherms*. Physical Chemistry Chemical Physics **2010**, 12, 14573-14578.
- [BC73] Böttcher, C. J. F., *Theory of electric polarization Vol 1: Dielectrics in static fields*. Elsevier: Amsterdam, **1973**.
- [BD90] Boese, D.; Kremer, F., *Molecular-dynamics in bulk cis-polyisoprene as studied by dielectric-spectroscopy*. Macromolecules **1990**, 23, 829-835.
- [BD02] Bower, D. I., *An Introduction into Polymer Physics*. Cambridge University Press: Cambridge, **2002**.
- [BG79] Bartenev, G. M.; Zelenev, J. V., *Physik der Polymere*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, **1979**.
- [BM64] Born, M.; Wolf, E., *Principles of optics*. Cambridge University Press: Cambridge **1964**.
- [BO11] Boissiere, O.; Han, D.; Tremblay, L.; Zhao, Y., *Flower micelles of poly(N-isopropylacrylamide) with azobenzene moieties regularly inserted into the main chain*. Soft Matter **2011**, 7, 9410-9415.
- [BT79] Blythe, T.; Bloor, D., *Electrical properties of polymers*. Cambridge University Press: Cambridge, **1979**.
- [CCR09] Contreras-Caceres, R.; Pacifico, J.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Fernandez-Barbero, A.; Liz-Marzan, L. M., *Au@pNIPAM Thermosensitive*

- Nanostructures: Control over Shell Cross-linking, Overall Dimensions, and Core Growth.* *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, 3070-3076.
- [CM09] Cole, M. A.; Voelcker, N. H.; Thissen, H.; Griesser, H. J., *Stimuli-responsive interfaces and systems for the control of protein-surface and cell-surface interactions.* *Biomaterials* **2009**, 30, 1827-1850.
- [CM11] Carter, M. C. D.; Sorrell, C. D.; Serpe, M. J., *Deswelling Kinetics of Color Tunable Poly(N-Isopropylacrylamide) Microgel-Based Etalons.* *Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115, 14359-14368.
- [DGP79] de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics.* Cornell University Press: London, **1979**.
- [DE92] Donth, E., *Relaxation and Thermodynamics in Polymers, Glass Transition.* Akademie-Verlag: Berlin, **1992**.
- [FLC12] Fernandez-Lopez, C.; Perez-Balado, C.; Perez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; de Lera, A. R.; Liz-Marzan, L. M., *A general LbL strategy for the growth of pNIPAM microgels on Au nanoparticles with arbitrary shapes.* *Soft Matter* **2012**, 8, 4165-4170.
- [FR07] Francesconi, R.; Ottani, S., *Correlation of density and refraction index for liquid binary mixtures containing polyglycols. Use of the group contributions in the Lorentz-Lorenz, Gladstone-Dale and Vogel equations to evaluate the density of mixtures.* *Journal of Molecular Liquids* **2007**, 133, 125-133.
- [GB09] Garner, B. W.; Cai, T.; Ghosh, S.; Hu, Z.; Neogi, A., *Refractive Index Change Due to Volume-Phase Transition in Polyacrylamide Gel Nanospheres for Optoelectronics and Bio-photonics.* *Applied Physics Express* **2009**, 2.
- [GG86] Grimvall, G., *Thermophysical Properties of Materials.* North-Holland Physics Publishing: Amsterdam, **1986**.
- [GH11] Gehan, H.; Mangeney, C.; Aubard, J.; Levi, G.; Hohenau, A.; Krenn, J. R.; Lacaze, E.; Felidj, N., *Design and Optical Properties of Active Polymer-Coated Plasmonic Nanostructures.* *Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, 2, 926-931.
- [GP93] Gill, P. S.; Sauerbrunn, S. R.; Reading, M., *Modulated differential scanning calorimetry.* *Journal of Thermal Analysis* **1993**, 40, 931-939.
- [HA96] Hensel, A.; Dobbertin, J.; Schawe, J. E. K.; Boller, A.; Schick, C., *Temperature modulated calorimetry and dielectric spectroscopy in the glass transition region of polymers.* *Journal of Thermal Analysis* **1996**, 46, 935-954.
- [HB08] Hoenders, B. J., *The Painful Derivation of the Refractive Index from Microscopical Considerations.* *Proceedings of Light-Activated Tissue Regeneration and Therapy Conference* **2008**, 12, 297-305.
- [HD96] Hourston, D. J.; Song, M.; Hammiche, A.; Pollock, H. M.; Reading, M., *Modulated differential scanning calorimetry .2. Studies of physical ageing in polystyrene.* *Polymer* **1996**, 37, 243-247.
- [HD97] Hourston, D. J.; Song, M.; Hammiche, A.; Pollock, H. M.; Reading, M., *Modulated differential scanning calorimetry. 6. Thermal characterization of multicomponent polymers and interfaces.* *Polymer* **1997**, 38, 1-7.
- [HH83] Haken, H., *Synergetik. Eine Einführung. Nichtgleichgewichts-Phasenübergänge und Selbstorganisation in Physik, Chemie und Biologie.* Springer-Verlag: Berlin, **1983**.
- [HM68] Heskins, M.; Guillet, J. E., *Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide).* *J. Macromol. Sci - Chem.* **1968**, 2, 1441 - 1455.

- [HS91] Hirotsu, S., *Softening of bulk modulus and negative Poisson ratio near the volume phase-transition of polymer gels*. Journal of Chemical Physics **1991**, 94, 3949-3957.
- [HS94] Hirotsu, S., *Static and time-dependent properties of polymer gels around the volume phase-transition*. Phase Transitions **1994**, 47, 183-240.
- [HS95] Hirotsu, S.; Yamamoto, I.; Matsuo, A.; Okajima, T.; Furukawa, H.; Yamamoto, T., *Brillouin-scattering study of the volume phase-transition in poly-N-isopropylacrylamide gels*. Journal of the Physical Society of Japan **1995**, 64, 2898-2907.
- [HT04] Hellweg, T.; Dewhurst, C. D.; Eimer, W.; Kratz, K., *PNIPAM-co-polystyrene core-shell microgels: Structure, swelling behavior, and crystallization*. Langmuir **2004**, 20, 4330-4335.
- [IF91] Ilmain, F.; Tanaka, T.; Kokufuta, E., *Volume transition in a gel driven by hydrogen-bonding*. Nature **1991**, 349, 400-401.
- [JR02] Jones, R. A. L., *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press: Oxford, **2002**.
- [JRR09] Jiménez Riobóo, R. J.; Philipp, M.; Ramos, M. A. ; Krüger, J. K., *Concentration and temperature dependence of the refractive index of ethanol-water mixtures: Influence of intermolecular interactions*. European Physical Journal E **2009**, 30, 19-26.
- [KD98] Kondepudi, D.; Prigogine, I., *Modern Thermodynamics. From heat engines to dissipative structures*. Wiley: Chichester, **1998**.
- [KG95] Katana, G.; Fischer, E. W.; Hack, T.; Abetz, V.; Kremer, F., *Influence of concentration fluctuations on the dielectric alpha-relaxation in homogeneous polymer mixtures*. Macromolecules **1995**, 28, 2714-2722.
- [KH05] Kogure, H.; Nanami, S.; Masuda, Y.; Toyama, Y. ; Kubota, K., *Hydration and dehydration behavior of N-isopropylacrylamide gel particles*. Colloid and Polymer Science **2005**, 283, 1163-1171.
- [KH10] Kojima, H.; Tanaka, F., *Cooperative Hydration Induces Discontinuous Volume Phase Transition of Cross-Linked Poly(N-isopropylacrylamide) Gels in Water*. Macromolecules **2010**, 43, 5103-5113.
- [KJ89] Krüger, J. K., *Brillouin spectroscopy and its application to polymers*. In: Optical Techniques to Characterize Polymer Systems, Bässler, H., Ed. Elsevier: Amsterdam, **1989**.
- [KJ07] Krüger, J. K.; Alnot, P.; Baller, J.; Bactavatchalou, R.; Dorosz, S.; Henkel, M.; Kolle, M.; Krüger, S. P.; Müller, U.; Philipp, M.; Possart, W.; Sanctuary, R.; Vergnat, C., *About the nature of the structural glass transition: an experimental approach*. In: Ageing and the Glass Transition, Springer: **2007**.
- [KK90] Kubota K., Fujishige S., Ando I., *Single-chain transition of poly(N-isopropylacrylamide) in water*. Journal of Physical Chemistry **1990**, 94, 5154-5158.
- [KM07] Karg, M.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Hellweg, T.; Liz-Marzan, L. M., *Nanorod-coated PNIPAM microgels: Thermoresponsive optical properties*. Small **2007**, 3, 1222-1229.
- [KP01] Kujawa, P.; Winnik, F. M., *Volumetric studies of aqueous polymer solutions using pressure perturbation calorimetry: A new look at the temperature-induced phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) in water and D2O*. Macromolecules **2001**, 34, 4130-4135.
- [KP06] Kujawa, P.; Segui, F.; Shaban, S.; Diab, C.; Okada, Y.; Tanaka, F.; Winnik, F. M., *Impact of end-group association and main-chain hydration*

- on the thermosensitive properties of hydrophobically modified telechelic poly(*N*-isopropylacrylamides) in water. *Macromolecules* **2006**, 39, 341-348.
- KR05] Krishnaswamy, R. K.; Janzen, J., *Exploiting refractometry to estimate the density of polyethylene: The Lorentz-Lorenz approach re-visited*. *Polymer Testing* **2005**, 24, 762-765.
- [KY02] Katsumoto, Y.; Tanaka, T.; Sato, H.; Ozaki, Y., *Conformational change of poly(*N*-isopropylacrylamide) during the coil-globule transition investigated by attenuated total reflection/infrared spectroscopy and density functional theory calculation*. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, 3429-3435.
- [KY07] Katsumoto, Y.; Tanaka, T.; Ihara, K.; Koyama, M.; Ozaki, Y., *Contribution of intramolecular C=O...H-N hydrogen bonding to the solvent-induced Reentrant phase separation of Poly(*N*-isopropylacrylamide)*. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 12730-12737.
- [LH80] Lorentz, H. A., *Über die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte*. *Annalen der Physik und Chemie* **1880**, 9, 641-65.
- [LH10] Lai, H.; Wu, P., *An infrared spectroscopic study on the mechanism of temperature-induced phase transition of concentrated aqueous solutions of poly(*N*-isopropylacrylamide) and *N*-isopropylpropionamide*. *Polymer* **2010**, 51, 1404-1412.
- [LL80] Lorenz, L. V., *Über die Refraktionsconstante*. *Annalen der Physik und Chemie* **1880**, 11, 70-103.
- [LM95] Leguennec, M.; Hucteau, H.; Proutiere, A., *Molecular polarizabilities in gases and liquids – induced interactions in liquids – calculations from classical and revised expressions*. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* **1995**, 92, 1646-1665.
- [LY90] Li, Y.; Tanaka, T., *Kinetics of swelling and shrinking of gels*. *Journal of Chemical Physics* **1990**, 92, 1365-1371.
- [LY11] Lu, Y.; Ballauff, M., *Thermosensitive core-shell microgels: From colloidal model systems to nanoreactors*. *Progress in Polymer Science* **2011**, 36, 767-792.
- [LY12] Liu, Y.; Li, Z.; Liang, D., *Behaviors of liposomes in a thermo-responsive poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogel*. *Soft Matter* **2012**, 8, 4517-4523.
- [LY12b] Luo, Y.; Liu, L.; Wang, X.; Shi, H.; Lv, W.; Li, J., *Sugar-installed thermoresponsive micellar aggregates self-assembled from "coil-comb-coil" triblock glycopolymers: preparation and recognition with Concanavalin A*. *Soft Matter* **2012**, 8, 1634-1642.
- [MA04] Minakov, A. A.; Mordvintsev, D. A.; Schick, C., *Melting and reorganization of poly(ethylene terephthalate) on fast heating (1000 K/s)*. *Polymer* **2004**, 45, 3755-3763.
- [ME13] Mapesa, E. U.; Tress, M.; Schulz, G.; Huth, H.; Schick, C.; Reiche, M.; Kremer, F., *Segmental and chain dynamics in nanometric layers of poly(*cis*-1,4-isoprene) as studied by broadband dielectric spectroscopy and temperature-modulated calorimetry*. *Soft Matter* **2013**, 9, 10592-10598.
- [MF11] Meng, F.; Zhong, Z., *Polymersomes Spanning from Nano- to Microscales: Advanced Vehicles for Controlled Drug Delivery and Robust Vesicles for Virus and Cell Mimicking*. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, 2, 1533-1539.

- [MKA12] Meier-Koll, A.; Pipich, V.; Busch, P.; Papadakis, C. M.; Müller-Buschbaum, P.; *Phase separation in semidilute aqueous poly(N-isopropylacrylamide) solutions*. *Langmuir* **2012**, *28*, 8791-8798.
- [MM12] Molina, M. A.; Rivarola, C. R.; Broglia, M. F.; Acevedo, D. F.; Barbero, C. A., *Smart surfaces: reversible switching of a polymeric hydrogel topography*. *Soft Matter* **2012**, *8*, 307-310.
- [MS94] Mumby, S. J.; Sher, P., *Determination of chi from liquid-liquid phase data and the computation of phase diagrams for quasi-binary polymer solutions and blends*. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3, 689-694.
- [MU08] Müller, U.; Philipp, M.; Bactavatchalou, R.; Sanctuary, R.; Baller, J.; Zielinski, B.; Possart, W.; Alnot, P.; Krüger, J. K., *Chemically induced transition phenomena in polyurethanes as seen from generalized mode Grüneisen parameters*. *Journal of physics: Condensed matter* **2008**, *20*, 205101.
- [MU13] Müller, U.; Philipp, M.; Thomassey, M.; Sanctuary, R.; Krüger, J. K., *Temperature modulated optical refractometry: A quasi-isothermal method to determine the dynamic volume expansion coefficient*. *Thermochimica Acta* **2013**, *555*, 17-22.
- [MY00] Maeda, Y.; Higuchi, T.; Ikeda, I., *Change in hydration state during the coil-globule transition of aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) as evidenced by FTIR spectroscopy*. *Langmuir* **2000**, *16*, 7503-7509.
- [NZ85] Niedrich, Z., *Dispersion interactions and the refractive-index of liquids*. *Physica B & C* **1985**, *128*, 69-75.
- [ON09] Osaka, N.; Shibayama, M.; Kikuchi, T.; Yamamuro, O. *Quasi-elastic neutron scattering study on water and polymer dynamics in thermo/pressure sensitive polymer solutions*. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 12870-12876.
- [OY05] Okada, Y.; Tanaka, F., *Cooperative hydration, chain collapse, and flat LCST behavior in aqueous poly(N-isopropylacrylamide) solutions*. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4465-4471.
- [OY06] Ono, Y.; Shikata, T., *Hydration and dynamic behavior of poly(N-isopropylacrylamide)s in aqueous solution: A sharp phase transition at the lower critical solution temperature*. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 10030-10031.
- [OY07] Ono, Y.; Shikata, T., *Contrary hydration behavior of N-isopropylacrylamide to its polymer, P(NIPAm), with a lower critical solution temperature*. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 1511-1513.
- [PA92] Proutiere, A.; Megnassan, E.; Hucteau, H., *Refractive-index and density variations in pure liquids – a new theoretical relation*. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 3485-3489.
- [PM11] Philipp, M.; Müller, U.; Sanctuary, R.; Seck, P.; Krüger, J., *Scanning Brillouin Microscopy: acoustic microscopy at gigahertz frequencies*. Institut Grand-Ducal de Luxembourg: Luxembourg, **2011**; Vol. 46.
- [PM12] Philipp, M.; Müller, U.; Aleksandrova, R.; Sanctuary, R.; Müller-Buschbaum, P.; Krüger, J. K., *On the elastic nature of the demixing transition of aqueous PNIPAM solutions*. *Soft Matter* **2012**, *8*, 11387-11395.
- [PM12b] Philipp, M.; Collette, F.; Veith, M.; Seck, P.; Sanctuary, R.; Müller, U.; Kieffer, J.; Krüger, J. K., *Mixing Behavior and Interphase Formation in the Diethylene Triamine-Water System Studied by Optical Imaging and*

- Spatially Resolved Brillouin Scattering*. Journal of Physical Chemistry B **2009**, 113, 12655-12662.
- [PM13] Philipp, M.; Müller, U.; Aleksandrova, R.; Sanctuary, R.; Müller-Buschbaum, P.; Krüger, J. K., *Immense elastic nonlinearities at the demixing transition of aqueous PNIPAM solutions*. Soft Matter **2013**, 9, 5034-5041.
- [PM13b] Philipp, M.; Müller, U.; Jiménez Riobóo, R. J.; Sanctuary, R.; Müller-Buschbaum, P.; Krüger, J. K., *Kinetic processes at the demixing transition of PNIPAM solutions*. Soft Matter **2013**, 9, 9887-9896.
- [PM14] Philipp, M.; Kyriakos, K.; Silvi, L.; Lohstroh, W.; Petry, W.; Krüger, J. K.; Papadakis, C. M.; Müller-Buschbaum, P., *From Molecular Dehydration to Excess Volumes of Phase-Separating PNIPAM Solutions*. The Journal of Physical Chemistry B **2014**, 118, 4253-60.
- [PM14b] Philipp, M.; Aleksandrova, R.; Müller, U.; Ostermeyer, M.; Müller-Buschbaum, P.; Krüger, J. J., en préparation.
- [QX07] Qiu, X.-P.; Tanaka, F.; Winnik, F. M., *Temperature-induced phase transition of well-defined cyclic poly(N-isopropylacrylamide)s in aqueous solution*. Macromolecules **2007**, 40, 7069-7071.
- [RM93] Reading, M.; Elliott, D.; Hill, V. L., *A new approach to the calorimetric investigation of physical and chemical transitions*. Journal of Thermal Analysis **1993**, 40, 949-955.
- [RM94] Reading, M.; Luget, A.; Wilson, R., *Modulated differential scanning calorimetry*. Thermochimica Acta **1994**, 238, 295-307.
- [RM03] Rubinstein, M.; Colby, R. H., *Polymer physics*. Oxford University Press: New York, **2003**.
- [RM04] Rasmusson, M.; Routh, A.; Vincent, B., *Flocculation of microgel particles with sodium chloride and sodium polystyrene sulfonate as a function of temperature*. Langmuir **2004**, 20, 3536-3542.
- [SA90] Suzuki, A.; Tanaka, T., *Phase-transition in polymer gels induced by visible light*. Nature **1990**, 346, 345-347.
- [SA91] Schönhals, A.; Kremer, F.; Schlosser, E., *Scaling of the alpha-relaxation in low-molecular-weight glass-forming liquids and polymers*. Physical Review Letters **1991**, 67, 999-1002.
- [SB08] Sun, B.; Lin, Y.; Wu, P.; Siesler, H. W., *A FTIR and 2D-IR spectroscopic study on the microdynamics phase separation mechanism of the poly(N-isopropylacrylamide) aqueous solution*. Macromolecules **2008**, 41, 1512-1520.
- [SC01] Schick, C.; Wurm, A.; Mohamed, A., *Vitrification and devitrification of the rigid amorphous fraction of semicrystalline polymers revealed from frequency-dependent heat capacity*. Colloid and Polymer Science **2001**, 279, 800-806.
- [SE90] Salje, E. K. H., *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals. An introduction for mineralogists, material scientists and physicists*. Cambridge University Press: Cambridge, **1990**.
- [SH80] Schilling, H., *Physik in Beispielen, Optik und Spektroskopie*. Harri Deutsch: Thun und Frankfurt/M, **1980**.
- [SH92] Schild, H. G., *Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application*. Progress in Polymer Science **1992**, 17, 2, 163-249.
- [SJ82] Sandercock, J. R., *Trends in Brillouin-Scattering - Studies of Opaque Materials, Supported Films, and Central Modes*. In: Light Scattering in

- Solids III. Recent Results, Cardona, M.; Guntherodt, G., Eds. Springer: Berlin, **1982**.
- [SM92] Shibayama, M.; Tanaka, T.; Han, C. C., *Small-angle neutron-scattering study on poly(N-isopropyl acrylamide) gels near their volume-phase transition-temperature*. Journal of Chemical Physics **1992**, 97, 6829-6841.
- [SM95] Song, M.; Hammiche, A.; Pollock, H. M.; Hourston, D. J.; Reading, M., *Modulated differential scanning calorimetry. 1. A study of the glass-transition behavior of blends of poly(methyl methacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile)*. Polymer **1995**, 36, 3313-3316.
- [SMC11] Said-Mohamed, C.; Niskanen, J.; Karesoja, M.; Pulkkinen, P.; Tenhu, H.; Daoud, M.; Lee, L.-T., *Interparticle distance in monolayers controlled by soft spacers*. Soft Matter **2011**, 7, 7112-7122.
- [SS10] Schmidt, S.; Zeiser, M.; Hellweg, T.; Duschl, C.; Fery, A.; Möhwald, H., *Adhesion and Mechanical Properties of PNIPAM Microgel Films and Their Potential Use as Switchable Cell Culture Substrates*. Advanced Functional Materials **2010**, 20, 3235-3243.
- [SS11] Sun, S.; Wu, P., *Tailoring the morphology of branched poly(N-isopropylacrylamide) via self-condensing atom-transfer radical copolymerization and its unique self-assembly behavior in alcohol*. Soft Matter **2011**, 7, 7526-7531.
- [SV12] Staedele, V.; Gasser, U.; Dietsch, H., *Ellipsoidal hybrid magnetic microgel particles with thermally tunable aspect ratios*. Soft Matter **2012**, 8, 4427-4431.
- [SY09] Satokawa, Y.; Shikata, T.; Tanaka, F.; Qiu, X.-p.; Winnik, F. M., *Hydration and Dynamic Behavior of a Cyclic Poly(N-isopropylacrylamide) in Aqueous Solution: Effects of the Polymer Chain Topology*. Macromolecules **2009**, 42, 1400-1403.
- [TC91] Tanford C., *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes* 2<sup>nd</sup> Krieger Publishing Company: Malabar, **1991**.
- [TF09] Tanaka, F.; Koga, T.; Winnik, F. M., *Competitive Hydrogen Bonds and Cononsolvency of Poly(N-isopropylacrylamide)s in Mixed Solvents of Water/Methanol*. Progress in Colloid and Polymer Science **2009**.
- [TF09] Tanaka, F.; Koga, T.; Kojima, H.; Winnik, F. A., *Temperature- and Tension-Induced Coil-Globule Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) Chains in Water and Mixed Solvent of Water/Methanol*. Macromolecules **2009**, 42, 1321-1330.
- [TI85] Thormählen, I.; Straub, J.; Grigull, U., *Refractive index of water and its dependence on wavelength, temperature, and density*. Journal of Physical and Chemical Reference Data **1985**, 14, 933-945.
- [TI09] Tokarev, I.; Minko, S., *Stimuli-responsive hydrogel thin films*. Soft Matter **2009**, 5, 511-524.
- [TT85] Tanaka, T.; Sato, E.; Hirokawa, Y.; Hirotsu, S.; Peetermans, J., *Critical kinetics of volume phase-transition of gels*. Physical Review Letters **1985**, 55, 2455-2458.
- [TT99] Tokuhiko, T., *Temperature dependence of density of polymer gels. 1. A pycnometry method applied to poly(N-isopropylacrylamide)-water system*. Journal of Physical chemistry B **1999**, 103, 7097-7101.
- [TV12] Tokarova, V.; Pittermannova, A.; Cech, J.; Ulbrich, P.; Stepanek, F., *Thermo-responsive adhesion properties of composite hydrogel microcapsules*. Soft Matter **2012**, 8, 1087-1095.

- [VDK04] Van Durme, K.; Van Assche, G.; Van Mele, B., *Kinetics of demixing and remixing in poly(N-isopropylacrylamide)/water studied by modulated temperature DSC*. *Macromolecules* **2004**, 37, 9596-9605.
- [VKD76] Van Krevelen, D.W., *Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation With Chemical Structure*. Elsevier **1976**.
- [WC97] Wu, C.; Zhou, S., *Volume phase transition of swollen gel: discontinuous or continuous?* *Macromolecules* **1997**, 30, 574-576.
- [WC98] Wu, C.; Wang, X. H., *Globule-to-coil transition of a single homopolymer chain in solution*. *Physical Review Letters* **1998**, 80, 4092-4094.
- [WK13] Whitaker, K. R.; Scifo, D. J.; Ediger, M. D.; Ahrenberg, M.; Schick, C., *Highly Stable Glasses of cis-Decalin and cis/trans-Decalin Mixtures*. *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, 117, 12724-12733.
- [WW08] Wang, W.; Troll, K.; Kaune, G.; Metwalli, E.; Ruderer, M.; Skrabania, K.; Laschewsky, A.; Roth, S. V.; Papadakis, C. M.; Müller-Buschbaum, P., *Thin films of poly(N-isopropylacrylamide) end-capped with n-butyltrithiocarbonate*. *Macromolecules* **2008**, 41, 3209-3218.
- [WW09] Wang, W.; Metwalli, E.; Perlich, J.; Papadakis, C. M.; Cubitt, R.; Mueller-Buschbaum, P., *Cyclic Switching of Water Storage in Thin Block Copolymer Films Containing Poly(N-isopropylacrylamide)*. *Macromolecules* **2009**, 42, 9041-9051.
- [WW09b] Wang, W.; Metwalli, E.; Perlich, J.; Troll, K.; Papadakis, C. M.; Cubitt, R.; Mueller-Buschbaum, P., *Water Storage in Thin Films Maintaining the Total Film Thickness as Probed with in situ Neutron Reflectivity*. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, 114-119.
- [WW10] Wang, W.; Kaune, G.; Perlich, J.; Papadakis, C. M.; Bivigou-Koumba, A. M.; Laschewsky, A.; Schlage, K.; Röhlberger, R.; Roth, S. V.; Cubitt, R.; Müller-Buschbaum, P., *Swelling and switching kinetics of gold coated end-capped poly(N-isopropylacrylamide) thin films*. *Macromolecules* **2010**, 43, 2444-2452.
- [ZA11] Zaccone, A.; Crassous, J. J.; Beri, B.; Ballauff, M., *Quantifying the Reversible Association of Thermosensitive Nanoparticles*. *Physical Review Letters* **2011**, 107.
- [ZA13] Zaccone, A.; Crassous, J. J.; Ballauff, M., *Colloidal gelation with variable attraction energy*. *The Journal of chemical physics* **2013**, 138, 104908-104908.
- [ZX08] Zhou, X.; Li, J.; Wu, C.; Zheng, B., *Constructing the phase diagram of an aqueous solution of poly(N-isopropyl acrylamide) by controlled microevaporation in a nanoliter microchamber*. *Macromolecular Rapid Communication* **2008**, 29, 1363-1367.