

Université de Montréal

**Études des propriétés rhéologiques et thermosensibles de  
polymères dérivés de N,N-diéthylacrylamide**

Par  
David Lessard  
Département de chimie  
Faculté des arts et sciences

Thèse présentée à la Faculté des Études Supérieures  
en vue de l'obtention du grade de  
Philosophiae Doctor (Ph.D.)  
en chimie

Mai 2005

© David Lessard, 2005



QD

3

U54

2006

v.002



**Direction des bibliothèques**

**AVIS**

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

**NOTICE**

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

Faculté des Études Supérieures

Cette thèse par articles intitulée:

**Études des propriétés rhéologiques et thermosensibles de polymères dérivés de N,N-diéthylacrylamide**

**Présentée par**

David Lessard

A été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Professeur Robert Prud'homme  
Professeure Paula Wood-Adams  
Professeur William Skene  
Professeur Julian Zhu  
Professeur Robert Prud'homme

Président rapporteur  
Examineur externe  
Membre du jury  
Directeur de recherche  
Représentant du doyen

*À Chantal, Maude, Gilles et Marie-Gil,  
pour leur soutien et leur affection*

# Résumé

Les polymères possèdent des propriétés physiques parfois surprenantes en comparaison avec les petites molécules. Ainsi, certains polymères comme le poly(N-isopropylacrylamide) sont étudiés depuis des années parce qu'ils possèdent une température inférieure critique de dissolution (LCST) en milieu aqueux. Ce polymère a la particularité d'être soluble dans l'eau froide et de subir une séparation de phases lorsqu'on chauffe la solution au-delà d'une valeur critique. On dit qu'il est thermosensible. D'autres polymères possèdent également cette propriété, c'est le cas du poly(N,N-diéthylacrylamide) qui fera l'objet de cette thèse.

La synthèse ainsi que la caractérisation d'homopolymères de N,N-diéthylacrylamide a été faite afin d'étudier l'influence de la masse molaire sur la température de transition de phases et d'autres paramètres thermodynamiques. Le polymère a été fractionné afin d'obtenir différents échantillons couvrant une large gamme de masses molaires allant de 10 000 à 1 000 000 g/mol. Leurs températures de transition ont été caractérisées par turbidimétrie et par l'analyse enthalpique différentielle. Les résultats obtenus montrent que la température de transition, l'enthalpie ainsi que l'entropie de mélange décroît lorsque la masse molaire augmente. L'influence de la concentration a aussi été étudiée.

D'autres études plus poussées ont aussi été effectuées en utilisant des techniques comme la rhéologie, la diffusion dynamique de la lumière ainsi qu'une toute nouvelle technique de rhéologie à transformée de Fourier à deux dimensions nommée LASSO (Large Amplitude Step Shear Oscillation). Ces techniques ont permis de démontrer que la transition de phases est accompagnée d'une transition de la conformation pelote statistique à la conformation globule. Ces globules peuvent ensuite s'agréger et précipiter si la concentration et la masse molaire du polymère sont suffisamment élevées. Les techniques de rhéologie à transformée de Fourier ont permis de mesurer et de comprendre les phénomènes d'écoulement non linéaire.

**Mots-clés:** N,N-diéthylacrylamide, LCST, thermosensibilité, rhéologie, FT-rhéologie

# Abstract

Polymers display amazing physical properties compared to smaller molecules. Some, like poly(N-isopropylacrylamide) are studied for many years because they undergo a phase separation in aqueous medium when the temperature is raised above the transition temperature. They are soluble in cold water and phase separate when temperature is raised above a critical value. Even if this polymer has caught the attention of scientists, there are others that behave similarly. It is the case with poly(N,N-diethylacrylamide) which is the subject of this thesis.

The synthesis and characterization of homopolymers with N,N-diethylacrylamide has been done to study the influence of the molecular weight on the phase transition temperature and thermodynamic parameters. Fractionation of the polymer has been done in order to obtain samples having molecular weights ranging from 10 000 to 1 000 000 g/mol. Transition temperatures were measured using turbidimetry and differential scanning calorimetry. The results show a decrease in the transition temperature, enthalpy and entropy of mixing when the molecular weight increases. The influence of the concentration has also been studied.

Other studies have been done on PDEA using rheology, dynamic light scattering and a new technique of two dimensions Fourier transform rheology named LASSO (Large Amplitude Step Shear Oscillation). These techniques have allowed us to observe the coil-to-globule transition occurring at the phase transition. The globules can then aggregate and precipitate if the concentration and the molecular weight are high enough. Two dimensional Fourier transform rheology was used to measure and understand non-linear rheological phenomena in such a system.



**Keywords:** N,N-diethylacrylamide, LCST, thermosensitivity, rheology, FT-rheology

---

# Table des matières

---

Résumé.....	i
Abstract.....	iii
Table des matières.....	iv
Liste des tableaux.....	ix
Liste des figures.....	x
Liste des abréviations.....	xvi
Remerciements.....	xix
Chapitre 1. Introduction sur les propriétés thermosensibles.....	1
1 Introduction.....	2
1.1 Polymères thermosensibles.....	3
1.1.1 Historique.....	3
1.1.2 Thermosensibilité et LCST.....	3
1.1.3 Autres polymères thermosensibles.....	5
1.1.4 Synthèse.....	8
1.2. Explication du phénomène de transition de phase.....	9
1.2.1 L'explication thermodynamique.....	9
1.2.2 Les liaisons hydrogène et interactions hydrophobes.....	17
1.3 Conditions qui influencent la LCST.....	19
1.3.1 La concentration de polymère.....	19
1.3.2 La force ionique.....	20
1.3.3 Les agents tensioactifs.....	21
1.3.4 La masse molaire.....	23
1.3.5 Les comonomères.....	23
1.4 Caractérisation de la LCST.....	24

1.4.1 La turbidimétrie .....	24
1.4.2 L'analyse enthalpique différentielle (DSC).....	26
1.4.3 La diffusion de la lumière.....	27
1.4.4 La viscosimétrie.....	28
1.4.5 La fluorescence.....	30
1.5 Problématique et sujet de la thèse.....	30
1.6 Présentation des travaux .....	31
1.7 Références.....	32
Chapitre 2 Introduction à la rhéologie .....	37
2 La rhéologie .....	38
2.1 Historique .....	38
2.2 Notions de base.....	39
2.2.1 Loi de Hooke .....	41
2.2.2 Loi de Newton .....	42
2.3 Les matériaux viscoélastiques .....	43
2.4 Les rhéomètres.....	45
2.5 La rhéologie des solutions de polymères.....	49
2.6 La rhéologie à transformation de Fourier .....	54
2.6.1 Expériences de LAOS .....	55
2.6.2 Expériences de LASSO .....	56
2.7 Références .....	60
Chapitre 3 Effect of the Molecular Weight on the Lower Critical Solution Temperature of Poly(N,N-diethylacrylamide) in Aqueous Solutions.....	61
3.1 Abstract.....	62
3.2 Résumé.....	63
3.3 Introduction.....	64
3.4 Experimental section.....	65
3.4.1 Polymer synthesis .....	65

3.4.2 Fractionation and characterization .....	66
3.4.3 Determination of LCST .....	66
3.5 Results and discussion .....	67
3.6 Conclusion .....	76
3.7 Acknowledgments.....	76
3.8 References.....	76
Chapitre 4 Study of the phase transition of poly(N,N-diethylacrylamide) in water by rheology and dynamic light scattering.....	79
4.1 Abstract .....	80
4.2 Introduction.....	81
4.3 Experimental part.....	82
4.3.1 Sample preparation .....	82
4.3.2 Determination of LCST .....	84
4.3.3 Light scattering measurements .....	84
4.3.4 Rheological measurements .....	85
4.4 Results and discussion .....	86
4.4.1 Dynamic light scattering.....	86
4.4.1.1 Theoretical background.....	86
4.4.1.2 Measurements of the hydrodynamic radii .....	87
4.4.2 Rheological studies.....	89
4.4.2.1 Theoretical background.....	89
4.4.2.2 Determination of the intrinsic viscosity .....	90
4.4.2.3 Effect of polymer concentration.....	94
4.4.2.4 Shear rate sweep .....	96
4.4.2.5 Frequency sweep .....	98
4.4.2.6 Strain sweep.....	100
4.4.2.7 Temperature step .....	102
4.4.2.8 Effect of frequency on LCST .....	104
4.4.2.9 Temperature sweep and concentration effect .....	105
4.5. Conclusion .....	107

4.6. Acknowledgments.....	107
4.7. References.....	108
Chapitre 5. Two-dimension Fourier Transform Rheological Study of Thermosensitivity of Aqueous Solution of Poly(N,N-diethylacrylamide) .....	111
5.1. Synopsis .....	112
5.2. Introduction.....	113
5.3. Experimental part.....	116
5.3.1. Polymer synthesis.....	116
5.3.2. Molecular weight determination.....	116
5.3.3. LASSO setup .....	116
5.4. Results and discussion .....	120
5.4.1. Interpretatin of a LASSO result.....	120
5.4.2. Step shear effect .....	122
5.4.3. Molecular weight and concentration effect .....	123
5.4.4. Temperature effect.....	123
5.4.5. Fitting experimental data.....	128
5.5. Conclusion .....	134
5.6. Acknowledgments.....	135
5.7. References.....	136
Chapitre 6. Conclusion générale et travaux futurs.....	139
6.1. Objectif de la thèse.....	140
6.2. Effet de la masse molaire.....	140
6.3. Études rhéologiques et diffusion de la lumière.....	142
6.4. Rhéologie à transformée de Fourier.....	144
6.5 Travaux futurs .....	145
Annexe A. Synthèse de PDEA.....	147
Annexe B. Participation des collaborateurs.....	155

---

# Liste des tableaux

---

<b>Tableau 1.1</b> Valeurs de LCST de différents polymères dérivés d'acrylamide .....	7
<b>Tableau 2.1</b> Sommaire des comportements rhéologiques .....	45
<b>Tableau 2.2</b> Exemple de matériau ayant des comportements rhéologiques dépendant du temps.....	50
<b>Table 3.1</b> Molecular weight and LCST of the PDEA fractions .....	68
<b>Table 4.1.</b> The molecular weight and LCST of the different fraction of PDEA.. .....	83
<b>Tableau A-1.</b> Résultat de la spectroscopie RMN du N,N-diéthylacrylamide.....	149
<b>Tableau A-2.</b> Valeur de masse molaire pour différentes polymérisations du N,N-diéthylacrylamide dans différentes conditions.....	152

---

# Liste des figures

---

<b>Figure 1.1</b> Diagramme de phase hypothétique d'un polymère thermosensible en solution.....	4
<b>Figure 1.2</b> Photographie de deux solutions de PDEA où à gauche la solution est à 26°C et à droite la solution est à 31°C.....	6
<b>Figure 1.3</b> Structure chimique de dérivés de N,N-alkylacrylamide.....	7
<b>Figure 1.4</b> Mécanisme de la synthèse du poly(N,N-alkylacrylamide).....	8
<b>Figure 1.5</b> Représentation du modèle des réseaux liquides de Flory-Huggins où les cercles blancs représentent les cases occupées par le solvant et les cercles noirs reliés, les cases occupées par la macromolécule .....	10
<b>Figure 1.6</b> Dépendance de la temperature sur $\chi$ total tel qu'exprimé par Patterson (ligne pleine grasse), de la contribution de la difference de volume (ligne pointillée) et de la contribution des interactions polymère-solvant telles qu'exprimées par Flory (ligne pleine).....	16
<b>Figure 1.7</b> Représentation des ponts hydrogène intramoléculaires lors de la transition de phase de poly(N-alkylacrylamide)s.....	18
<b>Figure 1.8</b> Effet de la concentration en NaCl sur la LCST d'une solution aqueuse de PDEA à 0.5 % mesurée par turbidimétrie à 500 nm.....	20

<b>Figure 1.9</b> Effet de la concentration en sulfate de dodécyl (SDS) sur la LCST d'une solution aqueuse de PDEA à 0.5 % mesurée par turbidimétrie à 500 nm .....	22
<b>Figure 1.10</b> Mesure de la LCST d'un échantillon de PDEA à 0.5 % par turbidimétrie à une longueur d'onde de 500 nm.....	24
<b>Figure 1.11</b> Effet de la longueur d'onde sur la mesure de LCST d'une solution aqueuse de PDEA à 0.5 % mesurée par turbidimétrie aux températures variées .....	25
<b>Figure 1.12</b> Thermogramme (DSC) d'une solution aqueuse de PDEA.....	26
<b>Figure 1.13</b> Schéma de la transition pelotes statistiques à globules compacts et de globules à agrégats.....	28
<b>Figure 1.14</b> Viscosimètre de type Hubbelohde utilisé pour les mesures de viscosimétrie.....	28
<b>Figure 2.1</b> Schéma d'un cisaillement.....	40
<b>Figure 2.2</b> Courbe représentant la déformation que subit un solide élastique linéaire (à gauche), celle d'un solide élastoplastique ou $\sigma_0$ est la limite élastique (au centre) et celle d'un solide élastique non linéaire (à droite) .....	42
<b>Figure 2.3</b> Courbe représentant le comportement de fluide a) de Bingham, b) rhéofluidifiant « shear-thinning », c) linéaire « newtonien » et d) rhéo-épaississant « shear-thickening ».....	43
<b>Figure 2.4</b> Mesure de la viscosité d'une solution à comportement rhéologique linéaire.....	46
<b>Figure 2.5</b> Exemple d'un profil de relaxation de contrainte obtenu à l'aide d'un rhéomètre à régime transitoire pour différents types de matériaux .....	47



<b>Figure 2.6</b> Schéma d'un rhéomètre dynamique .....	48
<b>Figure 2.7</b> Schéma d'une déformation et d'une réponse sinusoïdale utilisée pour une expérience de rhéologique en mode dynamique .....	49
<b>Figure 2.8</b> Comportement viscoélastique typique d'une solution diluée de polymères lorsqu'elle subit un balayage en fréquence.....	51
<b>Figure 2.9</b> Comportement viscoélastique typique d'une solution concentrée de polymères lorsqu'elle subit un balayage en fréquence.....	52
<b>Figure 2.10</b> Comportement viscoélastique typique d'un gel lorsqu'elle subit un balayage en fréquence.....	53
<b>Figure 2.11</b> Expérience de LAOS à différentes amplitudes de cisaillement. Le taux de cisaillement augmente du haut vers le bas .....	55
<b>Figure 2.12</b> Schéma d'une expérience de LASSO comportant plusieurs déformations successives ayant une forme sinusoïdale. La relaxation de contraintes est mesurée et traitée .....	56
<b>Figure 2.13</b> Réponse de la relaxation de contraintes multiples de forme sinusoïdale .....	57
<b>Figure 2.14</b> Représentation graphique 3D d'une expérience de LASSO .....	58
<b>Figure 2.15</b> Patron de relaxation de différentes harmoniques pour le PDEA en solution aqueuse où $I_1$ est la fondamentale, $I_3$ , $I_5$ et $I_7$ les troisième, cinquième et septième harmoniques respectivement .....	59
<b>Figure 3.1</b> Phase diagram of aqueous solution of PDEA of a low molar mass fraction F2 (open circles) and high molar mass fraction F9 (close circles).....	62

**Figure 3.2** LCST of 1 wt% aqueous solution of selected PDEA fractions (see Table 3.1) obtained at a heating rate of 0.1°C/min by (A) turbidimetry and (B) microcalorimetry.....69

**Figure 3.3** Effect of the molecular weight on the LCST of the PDEA fractions measured by (A) spectrophotometry (circles) and (B) microcalorimetry (squares) for different heating rates heating. Open symbols, heating at 1.0°C/min; closed symbols, 0.1°C/min.....72

**Figure 3.4** Effect of the molecular weight on the theoretical value of  $\chi$  (full line) and experimental value LCST (circle) determined with equation 3.1 .....73

**Figure 3.5** Effect of the molecular weight on (A)  $\Delta H$  and (B)  $\Delta S$  for the PDEA fractions obtained by microcalorimetry at a heating rate of 0.1°C/min.....75

**Figure 4.1** Effect of the temperature on the hydrodynamic radii measured by DLS for 1.0 wt% aqueous solution PDEA-9 (closed circles), PDEA-19 (open circles), PDEA-32 (closed squares), PDEA-81 (open squares), PDEA-96 (closed triangles), PDEA-181 (open triangles), PDEA- 360 (closed diamonds) and PDEA-1 300 (open diamonds) fractions.....88

**Figure 4.2** (A) The intrinsic viscosity and (B) the value of Huggins constant as function of the temperature for the PDEA-1300 on a rheometer (open circles) and on a capillary viscometer (closed circles).....93

**Figure 4.3** Complex viscosity as functions of the temperature of PDEA-170 at a frequency of 1 Hz, a strain of 1.0 and a heating ramp of 10.0 °C/min. A heating (closed symbols) and a cooling (open symbols) cycle were done on PDEA-170 1.0 wt% (circles) and 10.0 wt% (squares). .....95

**Figure 4.4** Viscosity as function of the shear rate of 5.0 wt% PDEA-360 aqueous solution at 10°C (close circle), 15°C (open circles), 28°C (close squares), 30°C (open squares), 32°C (close triangles) and 35°C (open triangles).....97

**Figure 4.5** Moduli and complex viscosity as functions of the frequency at  $\gamma^\circ = 0.1$  of 5.0 wt% of PDEA-360 aqueous solution at 10°C (A) and 35°C (B) where  $G'$  (square),  $G''$  (circle) and  $\eta^*$  (triangle) are measured. ....99

**Figure 4.6** Moduli as functions of the strain amplitude of 5 wt% PDEA-360 aqueous solution at 10°C (A) and 35°C (B) where  $G'$  (square) and  $G''$  (circle) are measured.. ....101

**Figure 4.7** Moduli  $G'$  (circles) and  $G''$  (squares) plotted as functions of the temperature of 5 wt% PDEA-360 aqueous solution. For each temperature a frequency of 1 Hz, a strain amplitude of 0.5 and sufficient measuring time was allowed to reach the thermal and system equilibrium.. ....103

**Figure 4.8** Complex viscosity as function of the temperature of 5 wt% PDEA-360 aqueous solution measured at 0.01 Hz (full line), 0.1 Hz (dashed line) and 1 Hz (dotted line) for a strain of 0.5. The heating rate was at 0.1°C/min. ....104

**Figure 4.9** Storage and loss moduli plotted as function of the temperature for PDEA-360 1 wt% (full line) ( $\omega = 1$  Hz and  $\gamma^\circ = 0.5$ ), 3 wt% (dashed line) ( $\omega = 1$  Hz and  $\gamma^\circ = 0.1$ ) and 5 wt% (dotted line) ( $\omega = 1$  Hz and  $\gamma^\circ = 0.1$ ). All the samples were heated at 0.1°C/min and  $G'$  (A) and  $G''$  (B) were measured.....106

**Figure 5.1** (A) Scheme of the LASSO experiment where the imposed strain is represented by the solid line (bold) following an envelope cosinusoidal shape curve, the multiple relaxation pattern is the measurement of the torque (solid line) as a function of time. (B) Intensity of each steps at 18 ms (square), 28 ms (circle) and 38 ms (triangle)..... 117

**Figure 5.2** (A) LASSO response after resorting of the data and subsequent Fourier Transform of PDEA-600 15 wt% aqueous solution where  $\Delta\gamma_0 = 2.00$ ,  $T = 27^\circ\text{C}$ . A) The absolute value of the first, the third, the fifth and the seventh harmonic are represented. (B) Influence of the  $\gamma_0$  on the relaxation pattern of PDEA-600 15 wt% aqueous solution at  $\Delta\gamma_0 = 0.33$  and  $2.00$  at  $T = 27^\circ\text{C}$ ..... 121

**Figure 5.3** (A) Influence of the molecular weight on the relaxation process of the absolute value of the first and the third harmonic of PDEA-16 and PDEA-600 at 15 wt% aqueous solution at  $\Delta\gamma_0 = 2.00$  and  $T = 27^\circ\text{C}$ . (B) Intensity ratio  $I_1/I_3$  of the two samples..... 124

**Figure 5.4** Influence of the temperature on the LASSO of PDEA-600 15 wt% aqueous solution at  $\Delta\gamma_0 = 2.00$  and  $T = 27$  (full line),  $29$  (dashed line),  $31$  (dotted line) and  $33^\circ\text{C}$  (dotted and dashed line) on the absolute value of (A) the first harmonic and (B) the third harmonic. (C) influence of the temperature on the relative intensity ratio  $I_3/I_1$  of PDEA-600 15 wt% aqueous solution at  $\Delta\gamma_0 = 2.00$  and  $T = 27$  (solid),  $29$  (dashes),  $31$  (dots) and  $33^\circ\text{C}$  (dot-dash). ..... 127

**Figure 5.5** Evolution of the prefactor  $A_n$  fitted to a superposition of relaxation times for PDEA-16 15 wt% in aqueous solution at  $\Delta\gamma_0 = 2.00$  and  $T = 27$  (square),  $29$  (circle),  $31$  (triangle) and  $33^\circ\text{C}$  (diamond) of (A) the first harmonic ( $I_1$ ) and (B) the third ( $I_3$ ) harmonic. .... 129

<b>Figure 5.6</b> Evolution of the prefactor $A_n$ fitted to a superposition of relaxation times for PDEA-600 15 wt% aqueous solution at $\Delta\gamma_0 = 2.00$ and $T = 27$ (square), 29 (circle), 31 (triangle) and 33 °C (diamond) of (A) the first harmonic and (B) the second harmonic. ....	131
<b>Figure 5.7</b> Evolution of the ratio of the prefactor- $I_3$ over prefactor- $I_1$ (Fig. 4.7) of PDEA-600 15 wt% aqueous solution at $\Delta\gamma_0 = 2.00$ .....	132
<b>Figure A-1</b> Schéma de la synthèse du N,N-diéthylacrylamide.....	148
<b>Figure A-2</b> Schéma du N,N-diéthylacrylamide .....	149
<b>Figure A-3</b> Spectre $^1\text{H}$ RMN du N,N-diéthylacrylamide.....	150
<b>Figure A-4</b> Spectre $^1\text{H}$ RMN du poly(N,N-diéthylacrylamide).....	153

---

## Liste des symboles et abréviations

---

A	pre-exponential factor
$A\delta^2$	terme lié à l'énergie de cohésion
A.U.	arbitrary units
$B\rho^2$	terme lié à la différence de volume molaire
c	nombre de degrés de liberté
$C_p$	capacité calorifique
D	coefficient de diffusion
DEA	N,N-diéthylacrylamide
FT	Fourier transform
G	module d'élasticité
g	gramme
Hz	Hertz
$I_1$	intensity of the first harmonic
k	constante de Boltzmann
K	coefficient de Mark-Houwink
LAOS	large amplitude oscillatory shear
LASSO	large amplitude step shear oscillation
LCST	lower critical solution temperature
M	masse molaire
mg	milligramme
mm Hg	millimètre de mercure
$M_n$	masse molaire moyenne en nombre
mol%	pourcentage molaire

$M_v$	masse molaire moyenne viscosimétrique
$M_w$	masse molaire moyenne en poids
$N$	nombre de molécules
$N_A$	nombre d'Avogadro
nm	nanomètre
NMR	nuclear magnetic resonance
pH	potentiel hydrogène
PDEA	poly( <i>N,N</i> -diethylacrylamide)
PIPA	poly( <i>N,N</i> -isopropylacrylamide)
$q$	nombre de voisins immédiats
$R$	constante des gaz parfaits
$R_H$	rayon hydrodynamique
$r$	radius
$r$	ratio
s	seconde
SA	sodium acrylate
SDS	sodium docecylsulfate
SEC	steric exclusion chromatography
$T$	température
$T_1$	température de la transition du polymère 1
TGA	thermogravimetric analysis
$t$	temps
$U$	énergie de vaporisation
U.A.	unité arbitraire
$x$	nombre de cases occupées par le polymère
$\Delta G$	énergie libre
$\Delta H$	enthalpie
$\Delta S$	entropie
$\Delta u$	potentiel chimique
$\alpha$	coefficient of Mark-Houwink
$\varepsilon$	élongation

$\varepsilon^*$	paramètre d'interaction moyen
$\eta$	viscosité
$\eta_{\text{spec}}$	viscosité spécifique
$\eta_{\text{rel}}$	viscosité relative
$[\eta]$	viscosité intrinsèque
$\lambda$	longueur d'onde
$\gamma$	déformation
$\varphi$	fraction volumique
$\tau$	temps de relaxation
$\sigma$	contrainte
$\mu\text{L}$	microlitre
$\kappa$	terme enthalpique
$\tau^2$	paramètre caractérisé par la différence d'expansion de volume
$v^2$	paramètre caractérisé par les différences moléculaires
$\psi$	terme entropique
$\theta$	température théta de Flory
$\omega$	fréquence
$\mu$	fraction molaire
$^{\circ}\text{C}$	degré Celsius
$\chi_c$	Flory-Huggins interaction parameter



---

# Remerciements

---

Les expériences nécessaires à la rédaction de cette thèse ont été effectuées principalement au Département de chimie de l'Université de Montréal sous la supervision du Professeur Julian X. Zhu. Je tiens à le remercier pour son soutien et sa contribution à ma formation.

Je tiens aussi à remercier tous les collaborateurs qui ont contribué aux expériences que j'ai dû mener. Tout d'abord en rhéologie, le Pr. Pierre Carreau et Frédéric Cotton qui m'ont généreusement enseigné cette science et permis d'utiliser leur équipement à l'École Polytechnique. En Allemagne, le Dr. Dagmar van Dusschoten et le Pr. Manfred Wilhelm qui m'ont initié à la rhéologie à transformée de Fourier. Pour les études de diffusion de la lumière, Carl Bartels, et Pr. Adi Eisenberg m'ont généreusement donné accès à leur équipement et ont gentiment répondu à mes interrogations.

Ces études ont été rendues agréables grâce au soutien et à l'aide des tous mes collègues du laboratoire du Pr. Zhu. Je tiens donc à les remercier (Aline, Amina, Chang, Damien, Eider, Huiyou, Marc, Marcela, Marieta, Mohand, Mu, Ni, Sébastien, Wilms, Yuehua, et Zhengzi).

Ce projet a pu être mené grâce au support financier du CRSNG et du FCAR. Les recherches menées au Max-Planck Institute für Polymerforschung de Mainz en Allemagne, ont pu se faire grâce au soutien de l'Union européenne.

---

# **Chapitre 1**

---

## **Introduction sur les polymères thermosensibles**

# 1 Introduction

La science des polymères a permis le développement de nouveaux matériaux avec des propriétés intéressantes. Aujourd'hui, il est possible de créer des matériaux polymères capables de moduler leurs propriétés physiques lorsqu'ils subissent un changement dans leur environnement. Évidemment, ces matériaux sont d'un grand intérêt scientifique et technologique. Certains de ces polymères peuvent changer leur solubilité en milieu aqueux sous l'influence d'une modification du pH<sup>1</sup>, de la température<sup>2</sup> ou en étant mis en présence d'enzymes<sup>3</sup> ou de protéines<sup>4</sup>. Les polymères répondant à des stimuli sont utilisés dans les domaines médical<sup>5</sup> et pharmaceutique<sup>6,7</sup>, de même que dans ceux de l'agriculture<sup>8</sup> et des hautes technologies<sup>9</sup>.

Dans le domaine médical, l'utilisation des polymères est fréquente. Que ce soit pour le relargage contrôlé de médicaments<sup>10</sup> ou pour la reconnaissance et la séparation de composés biologiques<sup>11</sup>, la chimie des polymères a su trouver sa niche dans le monde médical et pharmaceutique.

Dans l'industrie de l'alimentation, les polymères sont aussi utilisés pour leur grande aptitude à changer les propriétés rhéologiques des aliments lorsqu'ils y sont mélangés à de très faibles concentrations<sup>12</sup>. Qu'il s'agisse de polymères d'origine naturelle<sup>13</sup> (féculents, gommés et gélatines) ou synthétiques<sup>14</sup> (celluloses modifiées, gommés synthétiques, surfactants et épaississants), ils sont maintenant devenus indispensables dans la fabrication des aliments.

L'agriculture bénéficie également des apports de la chimie des polymères en les utilisant comme matériaux superabsorbants, pour absorber de grandes quantités d'eau, et ce, en permettant une meilleure rétention d'eau dans les sols<sup>8</sup>.

Dans le domaine des hautes technologies, des hydrogels dits intelligents, peuvent aussi être utilisés comme muscles artificiels<sup>15</sup> dans le traitement des surfaces « coating » de matériaux<sup>16</sup> ou encore comme matériaux superabsorbants réutilisables<sup>17</sup>.

Notre projet consiste à faire la préparation, la caractérisation et l'étude du comportement rhéologique de polymères ayant des propriétés thermosensibles à base de N,N-diéthylacrylamide. Ces polymères pourront ensuite être utilisés à des fins d'applications médicales, alimentaires ou technologiques. La caractérisation physico-chimique ainsi que les études rhéologiques seront effectuées afin de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent lors de la transition de phases observées chez de tels polymères.

## **1.1 Polymères thermosensibles**

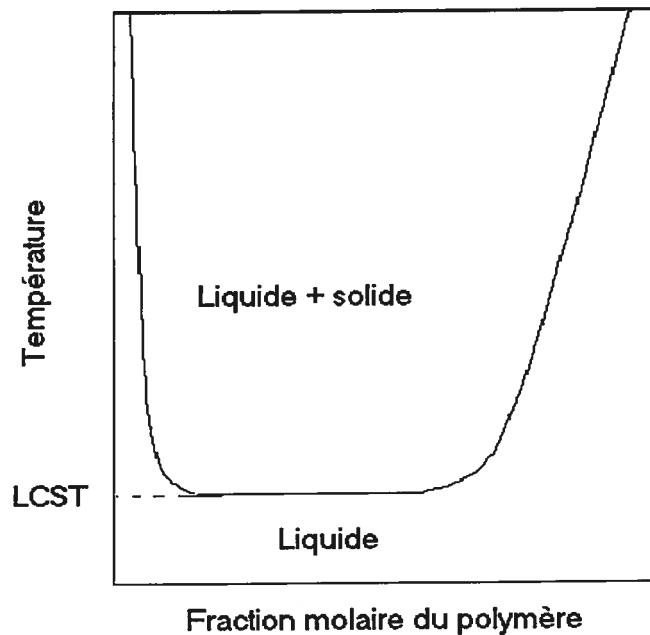
### **1.1.1 Historique**

Le poly(N-isopropylacrylamide) (PIPA) fut le premier polymère synthétique à démontrer des propriétés thermosensibles en milieu aqueux. C'est en 1956 que la première publication traitant de la synthèse de ce polymère fut publiée<sup>18</sup>, mais ce n'est qu'en 1969 que ses propriétés thermosensibles furent découvertes<sup>19</sup>. Depuis, des centaines d'articles traitant du PIPA ont été publiés sur sa synthèse, sa caractérisation, ses propriétés thermosensibles et ses applications. Malgré de nombreuses études sur le PIPA, l'explication du phénomène reste toujours incertaine. Des hypothèses allant de l'explication thermodynamique jusqu'à la formation de ponts hydrogène ou la présence d'interactions hydrophobes ont été émises afin d'expliquer le phénomène de séparation de phases. Même si la plupart de ces hypothèses ont été démontrées expérimentalement, aucun consensus n'a été établi au sein de la communauté scientifique. De nos jours, on connaît des dizaines de polymères thermosensibles dont le poly(N,N-diéthylacrylamide) (PDEA), qui fera l'objet de cette thèse.

### **1.1.2 Thermosensibilité et LCST**

Certains polymères peuvent, lorsque la température change, modifier leurs propriétés physiques ou leur comportement en solution. Ces polymères sont dits thermosensibles. La solubilité de la plupart des molécules et macromolécules augmente avec la température<sup>20</sup>. Pour les polymères thermosensibles, la solubilité décroît avec la température. Ils possèdent même une température à laquelle ils précipitent subitement. Cette transition thermodynamique est parfois discontinue, ce

qui entraîne une précipitation instantanée du composé lors d'une légère modification de la température. La température à laquelle cette transition est observée se nomme la « température inférieure critique de dissolution » (« lower critical solution temperature ») ou LCST<sup>20</sup>. Ce comportement est atypique pour la plupart des solutés mais est cependant souvent observé pour les macromolécules en solution. Ce phénomène peut se produire dans différents solvants dépendamment de l'affinité du polymère avec le solvant. Ainsi, certains polymères sont solubles à basse température et insolubles lorsque la température augmente au-delà de la LCST. C'est le cas du polystyrène dans le cyclohexane<sup>21</sup>. Lorsque les polymères sont thermosensibles en milieu aqueux, ils deviennent alors intéressants pour des applications biomédicales<sup>3,10</sup> et technologiques<sup>8,15</sup>. Pour qu'un tel phénomène se produise chez un polymère en milieu aqueux, il doit être amphiphile, c'est-à-dire qu'il doit pouvoir former des interactions hydrophiles et hydrophobes. C'est le cas du PDEA.



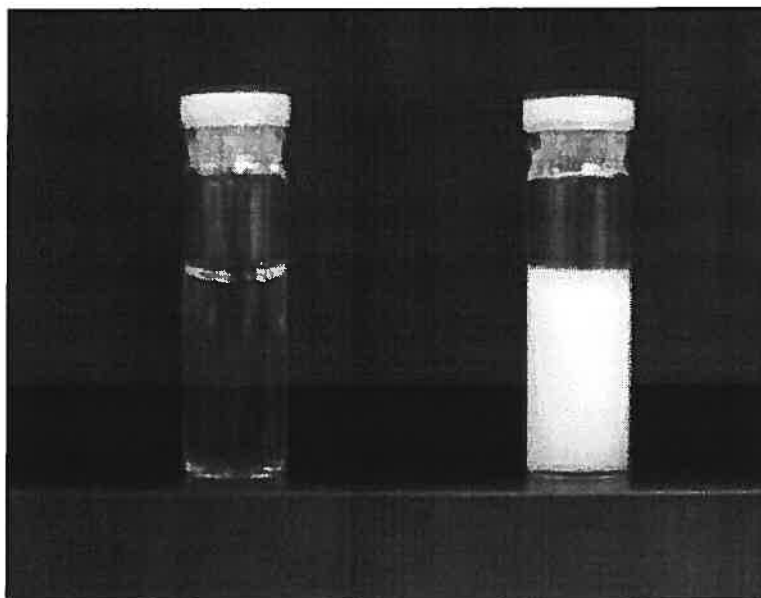
**Figure 1.1** Diagramme de phases hypothétique d'un polymère thermosensible en solution

Le phénomène de transition de phases étant un phénomène thermodynamique impliquant une séparation de phases, il est possible d'y tracer son diagramme de phases. À partir du diagramme de phases, montré à la figure 1.1, on observe que la température de transition augmente rapidement lorsque la concentration des polymères est très faible ou très élevée.

### 1.1.3 Autres polymères thermosensibles

Il existe un certain nombre de polymères démontrant une thermosensibilité en milieu aqueux. Parmi ceux-ci, on compte certains poly(N-alkylacrylamide)s comme le poly(N,N-diéthylacrylamide)<sup>22</sup> et le poly(N-isopropylacrylamide)<sup>19</sup>. On retrouve également certains polyéthers dont le poly(propylène glycol)<sup>23</sup>, le poly(éthylène glycol)<sup>24</sup>, le poly(vinylméthyléther)<sup>25</sup>, le poly(2-éthylloxazoline)<sup>5</sup>, le poly(vinylalcool)<sup>26</sup>, l'hydroxypropyle cellulose<sup>27</sup> et le poly(vinylpyrrolidone)<sup>28</sup>.

Tous ces polymères ont en commun des portions hydrophiles polaires (fonctions amides dans le cas du PDEA) en mesure de former des interactions avec l'eau et des portions hydrophobes non polaires (chaînes alkyles) qui gênent la solvatisation de la chaîne polymère en milieu aqueux. On dit qu'ils sont amphiphiles. Les interactions hydrophiles (ponts hydrogène) qui existent entre le polymère et l'eau deviennent plus faibles lorsque la température augmente puisque les ponts hydrogène sont fragilisés par l'agitation moléculaire qui survient lors d'une augmentation de la température. À une certaine température, l'effet des interactions hydrophiles est surpassé par les interactions hydrophobes et le polymère devient insoluble. À ce moment, la LCST est atteinte et il y a séparation de phases. Cet équilibre entre le comportement hydrophile et hydrophobe permet aux polymères d'être solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'eau chaude. À la figure 1.2, une photo de deux échantillons de PDEA en solution aqueuse est présentée. On peut remarquer une différence notable de la transparence pour une même solution au-dessous et au-dessus de la LCST, et ce, pour un intervalle de quelques degrés Celsius.

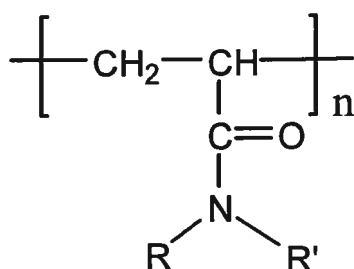


**Figure 1.2** Photographie de deux solutions de PDEA où à gauche la solution est à 26°C et à droite la solution est à 31°C

Tous les polymères dérivés d'acrylamides forment des liaisons hydrogène avec l'eau et pourraient être thermosensibles<sup>22</sup>, mais il appert que ceux qui sont trop hydrophiles auraient une « LCST » supérieure à la température d'ébullition de l'eau, alors que ceux qui sont trop hydrophobes auraient une « LCST » inférieure au point de congélation de l'eau. Elles ne peuvent donc pas être observées. Une étude effectuée sur des copolymères de N-alkylacrylamide a permis d'extrapoler les valeurs de LCST d'homopolymères. Ainsi, en effectuant le lissage des données provenant d'un graphique de la LCST en fonction de la fraction molaire des comonomères, il est possible de déterminer les valeurs de LCST hypothétiques de polymères qui sont solubles ou insolubles dans l'intervalle de température où l'eau est liquide. À partir de l'équation suivante :

$$T = \frac{\mu_1 T_1 + K \mu_2 T_2}{\mu_1 + K \mu_2} \quad (1.1)$$

où T est la LCST du copolymère,  $\mu_1$  la fraction molaire du comonomère 1,  $T_1$  la LCST de l'homopolymère préparé à partir du monomère 1 et K le « weighting parameter » obtenu à partir du lissage. Les valeurs de K sont inférieures à 1 pour tous les couples de comonomères étudiés. Les valeurs de LCST hypothétiques du poly(t-butylacrylamide) et du poly(diméthylacrylamide) ont été évaluées à  $-5\text{ °C}$  et  $200\text{ °C}$  respectivement en utilisant cette équation. Cette étude a aussi démontré que les LCST des N-alkylacrylamides diminuent avec l'hydrophobie des polymères<sup>29</sup>. Une liste de poly(N-alkylacrylamide)s thermosensibles est dressée au tableau 1.1 et la structure chimique est représentée à la figure 1.3.



**Figure 1.3** Structure chimique générale de poly(N,N-alkylacrylamide)

**Tableau 1.1** Valeurs de LCST de différents polymères dérivés d'acrylamide<sup>30</sup>

Nom du polymère	R, R'	LCST (°C)
Poly(N-méthyl,N-propylacrylamide)	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	15 <sup>30</sup>
Poly(N-propylacrylamide)	H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	22 <sup>30</sup>
Poly(N-isopropylacrylamide)	H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	32 <sup>30</sup>
Poly(N,N-diéthylacrylamide)	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	25 à 36 <sup>22,31,32</sup>
Poly(N-méthyl,N-éthylacrylamide)	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	56 <sup>30</sup>
Poly(N-éthylacrylamide)	H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	73 <sup>30</sup>



### 1.1.4 Synthèse

La LCST du PDEA se situe entre 25 et 36 °C<sup>4,22,29,30</sup> et dépend parfois de la méthode de synthèse<sup>33</sup>. La polymérisation du N,N-diéthylacrylamide peut être amorcée de façon radicalaire<sup>22,33</sup>, ionique<sup>31,34,35</sup> et par transfert de groupes<sup>31,36</sup>. Sa synthèse en présence de radicaux est simple; elle peut s'effectuer dans l'eau<sup>4,33,37-44</sup> ou dans des solvants organiques comme le méthanol<sup>22,45,46</sup>, le toluène<sup>29</sup>, le tétrahydrofurane<sup>29</sup> et le dioxane<sup>45</sup>. Le mécanisme de réaction est présenté à la figure 1.4. Les polymères obtenus par polymérisation ionique et par transfert de groupe possèdent de faibles masses molaires ( $M_n=800$  à 3700 g/mol). Pour cette raison, la LCST peut facilement être influencée par la présence de différents groupements terminaux. Leur effet ne peut pas être négligé comme dans le cas des polymères de hautes masses molaires. La LCST peut aussi être influencée par la tacticité (stéréorégularité) du polymère dans le cas de la polymérisation ionique. Le PDEA obtenu anioniquement possède une LCST 10 °C supérieure à ceux obtenus par transfert de groupe parce qu'ils possèdent une plus grande isotacticité. La polymérisation du N,N-diéthylacrylamide offre l'avantage d'être très peu propice aux réactions secondaires, qui souvent causent des branchements et des réticulations indésirables comme dans le cas de la polymérisation anionique du poly(N-isopropylacrylamide) (PIPA)<sup>11</sup>. Un schéma de la réaction de polymérisation radicalaire en milieu aqueux est représenté à la figure 1.4.

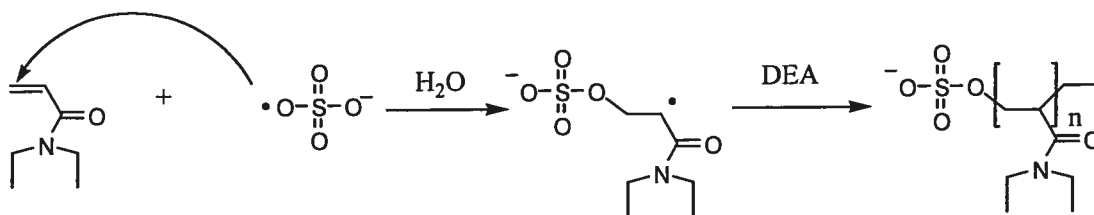


Figure 1.4 Mécanisme de la synthèse du poly(N,N-alkylacrylamide)

## 1.2 Explication du phénomène de transition de phases

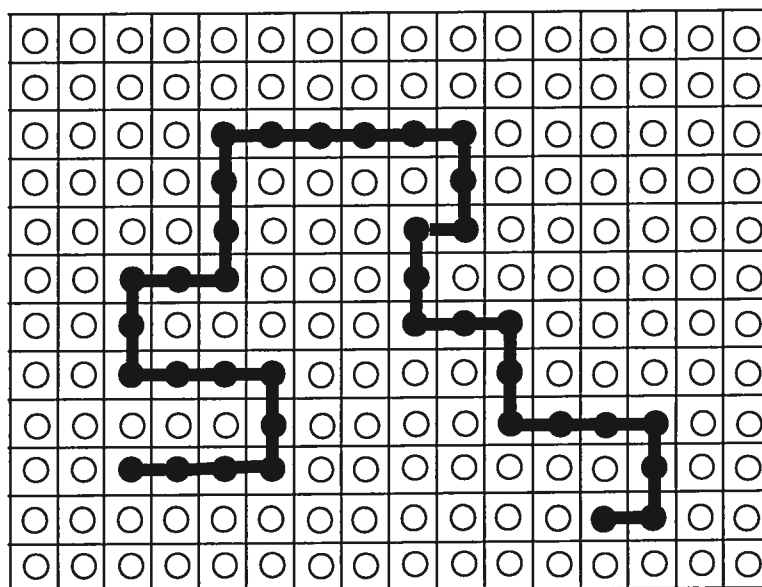
### 1.2.1 L'explication thermodynamique

Les polymères sont, en général, plus difficiles à dissoudre que les petites molécules en raison de leur taille considérable. Lorsque deux constituants sont mélangés, l'entropie ( $\Delta S$ ) du système augmente proportionnellement au nombre de molécules de soluté. Dans le cas des petites molécules, l'accroissement de l'entropie est très grand et favorise la dissolution ( $\Delta G < 0$ ), à moins que la variation de l'enthalpie du système ( $\Delta H$ ) soit fortement positive et excède la contribution de  $T\Delta S$ . C'est le cas lorsque des composés fortement polaires, comme l'eau et les sels, sont mélangés à des composés apolaires, comme les huiles.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.2)$$

Dans le cas des polymères, leur taille est si grande que l'augmentation de l'entropie lors du mélange est très faible et parfois négative. Ainsi, pour compenser ce faible gain d'entropie, la différence d'enthalpie de mélange doit être négative ou nulle, ce qui implique la création d'interactions entre le polymère et le solvant. C'est pourquoi le polyéthylène ne peut pas être dissout dans les alcanes même si leurs structures chimiques sont similaires. Les interactions existantes entre les alcanes et le polyéthylène sont trop faibles pour diminuer suffisamment l'enthalpie du système pour permettre la dissolution du polymère<sup>47,48</sup>.

Flory<sup>49</sup> est certes l'un des pionniers de la thermodynamique des solutions polymères. Dans le modèle du réseau liquide de Flory-Huggins, le solvant et la macromolécule occupent l'espace d'un réseau. Chaque case du réseau est occupée par le solvant ou par une portion de la macromolécule. La macromolécule occupe un espace correspondant à une série de cases reliées entre elles distribuées aléatoirement comme dans la figure 1.5.



**Figure 1.5** Représentation du modèle des réseaux liquides de Flory-Huggins où les cercles blancs représentent les cases occupées par le solvant et les cercles noirs reliés, les cases occupées par la macromolécule.

Dans son modèle, la dissolution de macromolécule n'entraîne aucune modification du volume de la solution. Dans une première approche, Flory appliqua ce modèle à une solution macromoléculaire athermique. Dans ce modèle, la dissolution de la macromolécule n'entraîne aucun échange de chaleur ( $\Delta H_m = 0$ ), donc aucune interaction entre le polymère et le solvant. Ainsi, le changement d'entropie dans un tel modèle n'est attribuable qu'au nombre de conformations possibles d'un tel mélange si les cases occupées par le polymère sont toujours voisines. De ce modèle, il est possible d'obtenir l'entropie conformationnelle ( $\Delta S_{conf}$ ) d'un tel mélange.

$$\Delta S_{conf} = -R(N_s \ln \varphi_s + N_p \ln \varphi_p) \quad (1.3)$$

où  $N_p$  et  $N_s$  sont le nombre de molécules de polymère et de solvant,  $\varphi_p$  et  $\varphi_s$  la fraction volumique du polymère et du solvant et  $R$ , la constante des gaz parfaits. Puisque dans ce modèle la variation d'enthalpie est nulle, l'énergie libre de Gibbs de mélange ( $\Delta G_m$ ) est proportionnelle à l'entropie conformationnelle.

Ensuite, on utilisa l'approche des solutions régulières où des transferts de chaleur peuvent s'effectuer mais sans que l'effet enthalpique n'influence l'entropie de mélange. Pour ce faire, Flory a dû introduire un coefficient d'interaction polymère-solvant ( $\chi$ ). Ce coefficient est caractéristique d'un couple polymère-solvant et est relié à la qualité d'un solvant. Ainsi, plus la valeur de  $\chi$  est faible, meilleur est le solvant pour le polymère. Dans le cas de polymères et de solvants polaires, les valeurs de  $\chi$  peuvent même être négatives (ex : pour le polyméthacrylate de méthyle dans le trichloroéthylène;  $-5.6 < \chi < -2.4$ ). On qualifie généralement un solvant de médiocre pour un polymère lorsque la valeur de  $\chi$  se situe entre 0.4 et 0.5<sup>47</sup>.

Avec l'ajout du paramètre polymère-solvant, Flory a pu définir l'enthalpie de mélange ( $\Delta H_m$ ) d'un polymère et d'un solvant.

$$\Delta H_m = RT\chi N_s \varphi_p \quad (1.4)$$

En utilisant la notion d'entropie conformationnelle, obtenue avec l'approche des solutions athermiques, on peut évaluer l'énergie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ) d'une solution de polymère.

$$\Delta G_m = RT \left[ N_s \ln \varphi_s + N_p \ln \varphi_p + \chi N_s \varphi_p \right] \quad (1.5)$$

L'application du modèle des solutions régulières permet aussi le calcul de l'énergie libre molaire partielle du solvant ( $\Delta \bar{G}_s$ ), aussi appelé potentiel chimique ( $\Delta u_s$ ) en utilisant l'équation 1.5.

$$\Delta \bar{G}_s = \Delta u_s = RT \left[ \ln \varphi_s + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_p + \chi_s \varphi_p^2 \right] \quad (1.6)$$

où  $x$  est le nombre de segments occupé par chaîne de polymère. Ici, on constate que  $x$  est relié à la masse molaire du polymère et peut être associé au degré de polymérisation lorsque le volume d'une molécule de solvant est similaire à celui d'une unité de répétition de la chaîne polymère. Le phénomène de démixtion se produit lorsque les interactions polymère-polymère égalent les interactions polymère-solvant. Les conditions critiques pour l'apparition d'un tel phénomène impliquent que le potentiel chimique du solvant ( $\Delta u_s$ ) augmente avec la concentration en solvant jusqu'à une valeur critique où elle diminue avec la concentration. On peut donc déterminer cette condition thermodynamique critique (correspondant au maximum de la courbe  $\Delta u_s=f(\varphi_s)$ ) en égalant à zéro la première et la deuxième dérivée de l'équation 1.6.

$$\frac{\partial(\Delta u_s)}{\partial \varphi_p} = \frac{-1}{1-\varphi_p} + \left(1 - \frac{1}{x}\right) + 2\chi\varphi_p = 0 \quad (1.7)$$

et

$$\frac{\partial^2(\Delta u_s)}{\partial \varphi_p^2} = \frac{-1}{(1-\varphi_p)^2} + 2\chi = 0 \quad (1.8)$$

On obtient donc la valeur critique du coefficient d'interaction polymère-solvant ( $\chi_c$ ) et la valeur critique de fraction volumique en polymère ( $\varphi_{pc}$ ).

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{x}}\right)^2 \quad (1.9)$$

$$\varphi_{pc} = \frac{1}{1 + \sqrt{x}} \quad (1.10)$$

Ces relations permettent de prédire une augmentation de la masse molaire impliqueront une diminution de  $\chi_c$  et de  $\varphi_c$ . Donc, un polymère de masse molaire élevée possédera une température critique de démixtion ( $T_c$ ) et une concentration critique de démixtion plus faible qu'un polymère de plus faible masse molaire.

Le modèle de Flory appliqué aux solutions diluées<sup>51</sup> parvient aussi à expliquer l'effet de la température sur la cohésion moléculaire entre le polymère et le solvant. Dans ces conditions, la solution ne possède pas une densité uniforme puisque les chaînes de polymères diluées sont séparées par des zones exclusivement constituées de solvant. Chaque chaîne occupe un volume défini où les autres chaînes sont exclues. On parle du volume exclus. L'équation de Flory-Krigbaum relie le paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory  $\chi$  et la température.

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi - \kappa = \psi \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \quad (1.11)$$

où  $\psi$  est le terme entropique,  $\kappa$  le terme enthalpique et  $\theta$  la température critique où les interactions attractives entre les chaînes de polymères égalent l'effet de dilatation dû aux interactions entre le polymère et le solvant. Ce sont les conditions  $\theta$ . À partir de cette équation, on constate que le terme entropique ( $\psi$ ) ne dépend pas de la température et que les conditions  $\theta$  sont atteintes lorsque la valeur de  $\chi$  est  $\frac{1}{2}$ . Pour des polymères de hautes masses molaires, la température de démixtion ( $T_c$ ) est voisine de la température  $\theta$ . À partir de cette relation, Flory a pu démontrer que la qualité du solvant augmente avec la température expliquant ainsi le phénomène de solubilisation du polymère avec la température. Il parvient donc à prédire une température critique UCST (Upper Critical Solution Temperature) mais ne parvient pas à expliquer la LCST. Dans le modèle de Flory, on néglige le changement de volume lors de la dissolution du polymère. Cette approximation est juste lorsque les températures sont basses mais n'est plus réaliste lorsque les températures se rapprochent du point d'ébullition des solvants.

Les recherches conduites sur le PIPA par Heskins et Guillet<sup>19</sup> ont permis d'expliquer le phénomène de thermosensibilité à partir de la théorie des réseaux de Flory-Huggins<sup>49</sup>. Selon eux, pour qu'un polymère possède une LCST, le  $\Delta S$  de dissolution doit être négatif et le  $\Delta H$  de dissolution doit aussi être négatif. Pour que l'entropie totale du système diminue lors de la dissolution, le polymère doit orienter les molécules de solvant afin de pouvoir favoriser la dissolution du polymère. La mise en place d'interactions entre le polymère et le solvant (ponts hydrogène) contribue à diminuer l'enthalpie du système lors de la dissolution. La formation de ces ponts hydrogène requiert une orientation spécifique du polymère diminuant ainsi son entropie. De plus, les molécules d'eau qui entourent les groupements hydrophobes du PDEA doivent s'orienter afin de former une structure quasi cristalline « ice-like »<sup>11</sup> qui diminue la polarité du solvant aidant ainsi la solvation des groupements hydrophobes du polymère. Cette orientation des molécules de solvant induit aussi une diminution de l'entropie lors de la dissolution. Ainsi, le PDEA est capable de former des ponts hydrogène avec l'eau menant à une dissolution exothermique du polymère ( $\Delta H$  négatif) tout en provoquant une orientation spécifique du polymère et du solvant ( $\Delta S$  négatif). Une élévation de la température fragilise les ponts hydrogène et la structure quasi cristalline du solvant se brise. Lorsque la température est suffisamment élevée pour que le terme  $T\Delta S$  égale l'enthalpie ( $\Delta H$ ), la température critique est atteinte et la précipitation a lieu. Cette température est la LCST<sup>11,19</sup>.

Plus tard, Prigogine<sup>50</sup>, en utilisant le modèle des cellules (cell model) et le modèle des réseaux, a développé la théorie moléculaire des solutions. Avec cette théorie, il a pu tenir compte des changements de volume qui ont lieu lors de la dissolution ou lors d'un changement de température. En émettant l'hypothèse des volumes libres, il a ouvert la porte à de nouveaux développements en thermodynamique des solutions de polymères. Il a entre autres obtenu une équation simplifiée pour obtenir la température supérieure critique de dissolution ( $T_c$ )

$$T_c = A\delta^2 + B\rho^2 \quad (1.12)$$

où le terme  $A\delta^2$  est relié à l'énergie de cohésion polymère-solvant et  $B\rho^2$  est relié à différence de volume molaire entre le solvant et le soluté. Aussi, en utilisant le théorème des états correspondants, il a démontré que les variables thermodynamiques peuvent être associées à la température réduite plutôt qu'à la température réelle. Ce modèle fut vérifié expérimentalement à partir d'expériences effectuées sur une série d'hydrocarbures de différentes masses molaires. Selon le modèle de Prigogine, les paramètres thermodynamiques peuvent dépendre de la température réduite. Les résultats expérimentaux provenant d'études de viscosité et de pression de vapeur de différents alcanes ont démontré que  $\tilde{T}$  augmente avec l'augmentation de la masse molaire du polymère. La relation entre la température critique et la température réduite est définie par l'équation suivante :

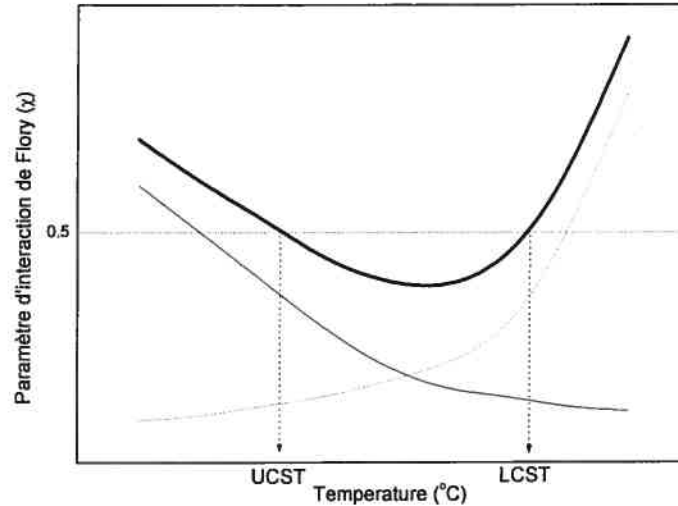
$$\tilde{T} = \frac{ckT}{q\varepsilon^*} \quad (1.13)$$

où  $c$  est le nombre de degrés de liberté,  $k$  la constante de Boltzmann,  $q$  le nombre de voisins immédiats d'une unité (modèle de Flory) et  $\varepsilon^*$  le paramètre d'interaction moyen. Bien que ces deux approches ont été très utiles dans la modélisation du comportement des macromolécules en solution, elles ne parviennent pas à expliquer les phénomènes de LCST.

Des améliorations au modèle de Flory ont aussi été apportées par Patterson<sup>51</sup>. Dans son modèle, il est suggéré que toutes les solutions de polymères possèdent une LCST mais qu'en revanche, elles ne sont pas toutes observables. Patterson, en ajoutant la contribution de la dissimilarité entre le volume du solvant et du polymère, permet de prédire la LCST. Patterson développa une nouvelle approche où il tient compte du changement de volume dans l'évaluation du paramètre d'interaction de Flory. Il obtient une meilleure prédiction des LCST et aussi des UCST. Il s'avère donc que la variation du volume et les interactions polymère-solvant, aussi appelées énergie de contact, contribuent à la variation de  $\chi$  en fonction de la température. Les



variations des différents paramètres d'interaction polymère-solvant sont montrées à la figure 1.6.



**Figure 1.6** Dépendance de la température sur  $\chi$  total tel qu'exprimé par Patterson (ligne pleine grasse), de la contribution de la différence de volume libre entre le polymère et le solvant (ligne pointillée) et de la contribution de la différence d'énergie de contact entre le polymère et le solvant telle qu'exprimée par Flory (ligne pleine).

Dans la théorie de Patterson, il y a deux composantes pour  $\chi$ . Il y a la contribution de la différence de volume libre entre le polymère et le solvant qui augmente avec la température, et la contribution de la différence d'énergie de contact entre le polymère et le solvant qui diminue avec la température. La somme des deux contributions permet d'obtenir un paramètre d'interaction de Flory qui peut prédire la LCST et la UCST. Une équation mathématique permet d'obtenir la valeur de  $\chi$  en fonction de la température.

$$\chi = -\frac{U_s}{RT}v^2 + \frac{C_{ps}}{2R}\tau^2 \quad (1.14)$$

où  $U_s$  est l'énergie de vaporisation du solvant,  $v^2$  un paramètre caractérisant les différences moléculaires entre le polymère et le solvant,  $C_{ps}$  la capacité calorifique du solvant et  $\tau^2$  un paramètre caractérisant les différences d'expansion thermique entre le polymère et le solvant. Le premier terme de l'équation 1.14 est attribuable à la différence d'énergie de contact entre le polymère et le solvant tandis que le deuxième est la contribution de la différence de volume libre entre le polymère et le solvant. Cette théorie, en tenant compte de l'expansion du volume avec la température et de l'énergie de contact, permet d'expliquer le phénomène de LCST pour les solutions de polymères.

### 1.2.2 Les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes

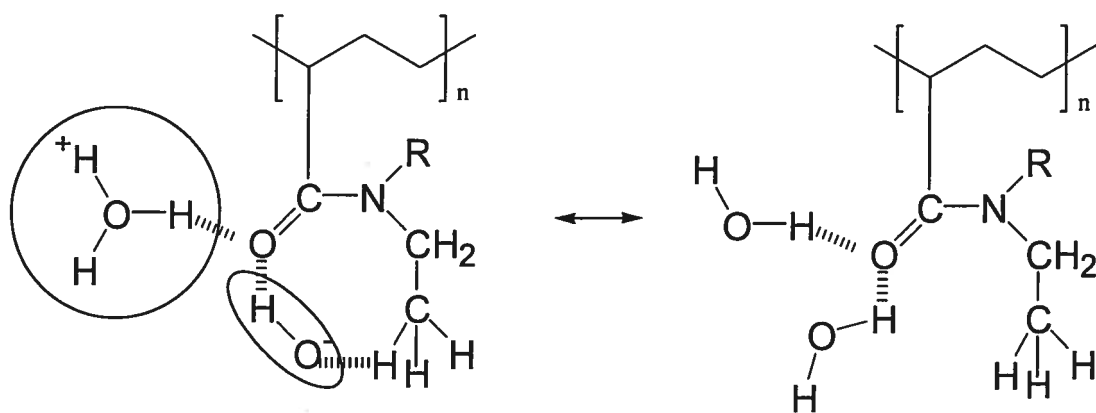
La formation de liaisons hydrogène entre le polymère et l'eau favorise la solubilisation du PDEA. Ces ponts hydrogène sont détruits lorsque la température augmente. Évidemment, cette explication n'est pas valide dans le cas du polyacrylamide, qui est soluble dans l'eau à toutes les températures et ne requiert pas d'orientation spécifique pour la formation de ponts hydrogène puisqu'il ne possède pas de groupements hydrophobes. Puisque la LCST augmente avec l'hydrophobie du polymère, il n'est pas exclu que le polyacrylamide possède une LCST au-dessus du point d'ébullition de l'eau<sup>11,29,29</sup>. Il en serait de même pour les polymères de cette famille qui sont insolubles dans l'eau.

D'autres auteurs<sup>52,53</sup> croient que le phénomène de transition de phases est la conséquence d'interactions hydrophobes entre les chaînes de polymères. Leurs expériences montrent que la LCST du PIPA ne dépend ni de la concentration, ni de la masse molaire des chaînes de polymères et serait seulement due à sa nature amphiphile. Ainsi, la transition de la pelote statistique « random coil » au globule est expliquée par cette hypothèse.

À partir d'expériences en spectroscopie infrarouge et de modélisation moléculaire, Platé et son groupe de recherche suggèrent que les poly(N-alkylacrylamide)s puissent former des ponts hydrogène intramoléculaires en formant un cycle à huit membres<sup>30</sup>. Ils ont pu démontrer que les groupements  $\text{CH}_3$  du PIPA peuvent former des ponts hydrogène avec l'oxygène des carbonyles et des molécules

d'eau (voir figure 1.7). La formation des ces cycles favoriserait la solubilité du polymère tandis que la forme non cyclique provoquerait la séparation de phases. En conséquence, la température de transition (LCST) serait déterminée par l'équilibre entre ces deux structures. La première serait favorisée à basse température et la deuxième existerait en plus grande proportion lorsqu'il y a une hausse de la température. Par cette hypothèse, les auteurs arrivent à expliquer l'effet des sels ou de l'urée sur la LCST.

L'hypothèse des interactions hydrophobes et des ponts hydrogène a la faiblesse de ne pas pouvoir expliquer les effets de la masse molaire et de la concentration. Si le phénomène de transition de phases était exclusivement dû à l'une de ces interactions, la LCST serait indépendante de la masse molaire et de la concentration puisqu'elle serait seulement due à la nature du polymère. Puisque les modèles de Flory, Patterson et Prigogine suggèrent un effet de la masse molaire sur la LCST, il semble que ces hypothèses ne soient basées que sur des observations expérimentales mais ce n'est pas encore bien expliqué de façon théorique.



**Figure 1.7** Représentation des ponts hydrogène intramoléculaires lors de la transition de phases de poly(N,N-dialkylacrylamide)s<sup>30</sup>

### 1.3 Conditions qui influencent la LCST

La température de transition des polymères thermosensibles peut être modulée de différentes façons. Tout d'abord, des facteurs externes comme la concentration, la force ionique, la présence d'additifs notamment les surfactants ou les sels, affectent souvent de façon très importante la LCST. Certaines caractéristiques intrinsèques du polymère telles que la masse molaire, la quantité de comonomères ainsi que les méthodes de synthèse contribuent à modifier la LCST, mais de façon moins drastique. Ainsi, grâce à ces différents facteurs, il est possible de faire des solutions aqueuses de polymères dont la LCST peut facilement être modifiée par des éléments externes. Il est également possible de moduler la température de transition de façon permanente par des modifications de propriétés intrinsèques. Le choix de la méthode dépend des diverses applications visées.

#### 1.3.1 La concentration du polymère

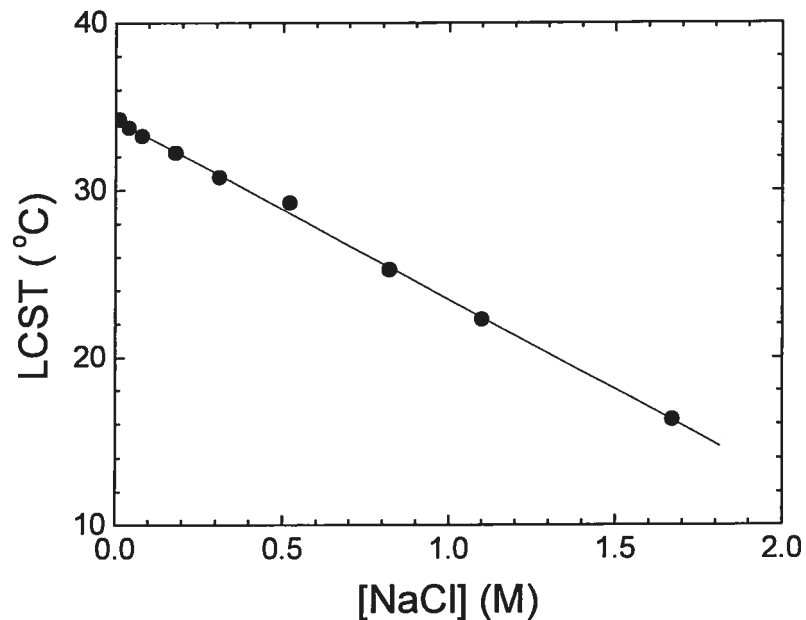
Tel qu'observé sur le diagramme de phases de la figure 1.1, on constate que la LCST augmente rapidement pour les faibles concentrations. Comme dans la plupart des diagrammes de phases, les températures de transition augmentent pour des concentrations très faibles et très élevées<sup>20</sup>. Lorsque la concentration est très faible, la quantité d'eau est suffisamment grande pour solvater les chaînes de polymères isolées et les chaînes sont suffisamment éloignées les unes des autres pour réduire les interactions polymères-polymères au minimum. Lorsque la concentration augmente, les interactions polymères-polymères augmentent aussi, favorisant ainsi l'agrégation et la précipitation.

Lorsque la concentration en polymères devient très élevée, on ne peut plus parler de LCST puisque le mélange n'est plus une solution de polymères dans l'eau, mais plutôt un hydrogel ou un polymère hydraté formant une seule phase. Les chaînes ne sont plus libres de se mouvoir puisque la viscosité est trop élevée, gênant ainsi la réorientation des chaînes permettant la transition de phases. Des chercheurs ont démontré l'effet de la concentration sur la LCST du PDEA<sup>22,31,36,46</sup>. D'après leurs études, ils concluent que la LCST du PDEA diminue lorsque la concentration en polymères augmente. D'autres groupes de recherche ont aussi démontré que pour un

PIPA ayant une masse molaire de 8 400 000 g/mol, la concentration n'a pas d'effet sur la LCST pour des concentrations allant de 0.033 wt% à 1.0 wt%<sup>53</sup>.

### 1.3.2 La force ionique

La force ionique d'une solution influence la solubilité d'un composé, qu'il soit de nature simple ou macromoléculaire. Les solutés, surtout les sels dans le cas des solutions aqueuses, réduisent la solubilité des autres composés en solution. Ainsi, pour les polymères thermosensibles, leur solubilité diminue en fonction de la force ionique. C'est pour cette raison que, dans la plupart des cas, la présence de sels diminue la température de transition du PDEA en milieu aqueux<sup>22,45,46</sup>. Un graphique montrant cette tendance est donné à la figure 1.8.



**Figure 1.8** Effet de la concentration en NaCl sur la LCST d'une solution aqueuse de PDEA à 0,5 wt% mesuré par turbidimétrie à 500 nm<sup>22</sup>

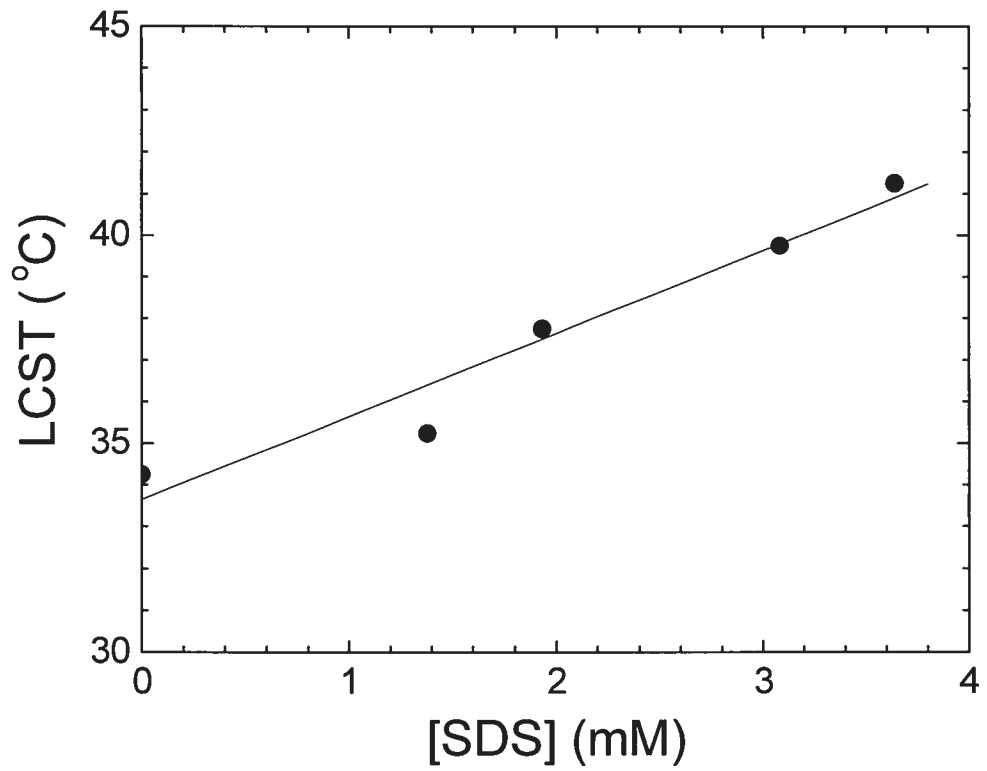
Une étude plus exhaustive de l'effet de la force ionique, réalisée par Baltès et al.<sup>45</sup>, a démontré que des sels comme le chlorure de sodium et le sulfate d'ammonium diminuent la LCST du PDEA en milieu aqueux. Par contre, le  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  possède un effet beaucoup plus prononcé que le NaCl, puisque celui-ci est connu pour être l'un des sels possédant le plus fort effet de « salting out ». Pour une concentration de sel de 0,2 M, le NaCl diminue la LCST d'environ 2 °C alors que le  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  la réduit de 10 °C. Cette étude confirme aussi que l'effet de sel est additif et que le mélange de différents sels produit un effet intermédiaire. Par contre, certains sels comme l'acétate de tétrabutylammonium augmentent la LCST du PDEA.

Une autre étude menée par le groupe de Saito<sup>54</sup> a démontré que différents sels d'une même série ont une influence différente sur la LCST du PIPA. Ainsi, pour une même concentration, les anions de tailles plus petites ont une plus grande influence sur la LCST pour une même charge. L'effet de « salting out » est plus grand pour le  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ . Ils ont observé peu de différence entre les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ .

### 1.3.3 Les agents tensioactifs

La présence d'éléments tensioactifs en milieu aqueux est connue pour faciliter la dissolution de composés hydrophobes<sup>20</sup>. La partie non polaire de l'agent tensioactif entoure le polymère et permet de diminuer les interactions permettant l'agrégation. De cette façon, la solubilité du polymère se trouve accrue et sa LCST augmente comme il est présenté à la figure 1.9.

Dans le cas du PDEA, il a été démontré que la présence d'agents tensioactifs tels que le dodécyl sulfate de sodium (SDS) augmente la solubilité et la LCST<sup>22</sup>. Il fut aussi observé que le SDS stabilise le polymère puisque le phénomène d'agrégation habituellement observé disparaît. Les agents tensioactifs entourant les chaînes de polymères gênent grandement le phénomène d'agrégation qui se produit habituellement. Pour cette raison, la solution demeure souvent limpide au-dessus de la LCST.



**Figure 1.9** Effet de la concentration en sulfate de dodécyl (SDS) sur la LCST d'une solution aqueuse de PDEA à 0,5 wt% mesurée par turbidimétrie à 500 nm<sup>22</sup>

### 1.3.4 La masse molaire

Plusieurs auteurs ont tenté de démontrer et d'expliquer l'effet que pouvait avoir la masse molaire sur la LCST de polymères thermosensibles. Les conclusions de ces travaux sont souvent contradictoires. Certains groupes de recherche<sup>31,33</sup> ont démontré que la LCST diminue lorsque la masse molaire augmente. Une étude portant sur le PIPA a démontré le comportement opposé pour des masses molaires comprises entre 180 000 et 2 100 000 g/mol<sup>55</sup>. D'autres auteurs ont démontré que la LCST est indépendante de la masse molaire pour des échantillons allant de 50 000 à 8 400 000 g/mol pour le PIPA<sup>53,56</sup>. En raison de ces différences dans les résultats par ces auteurs, le chapitre 3 de cette thèse portera sur une étude plus exhaustive de l'effet de la masse molaire du PDEA sur sa LCST et aussi pour vérifier les hypothèses apportées par Flory, Prigogine et Patterson.

### 1.3.5 Les comonomères

Lorsque le PDEA est copolymérisé avec d'autres monomères, thermosensibles ou non, sa LCST peut être modifiée. Généralement, la LCST augmente avec l'hydrophilie et la quantité relative de ces comonomères. Cet effet a été observé avec des monomères hydrophobes comme le N-tert-butylacrylamide<sup>29</sup>. Lorsqu'un monomère hydrophile est copolymérisé avec le PDEA, sa LCST augmente. Il est donc possible de moduler la température de transition en fonction de la composition chimique en comonomères pour certains polymères thermosensibles.

Une équation empirique<sup>29</sup> a d'ailleurs été dérivée dans notre équipe de recherche, afin de prédire les LCST de différents copolymères en connaissant la fraction molaire des comonomères ( $\mu_1$  et  $\mu_2$ ), les températures de transition des homopolymères correspondants ( $T_1$  et  $T_2$ ) ainsi que la constante  $K'$  qui est déduite pour un comonomère donné à partir du diagramme de phases du copolymère.

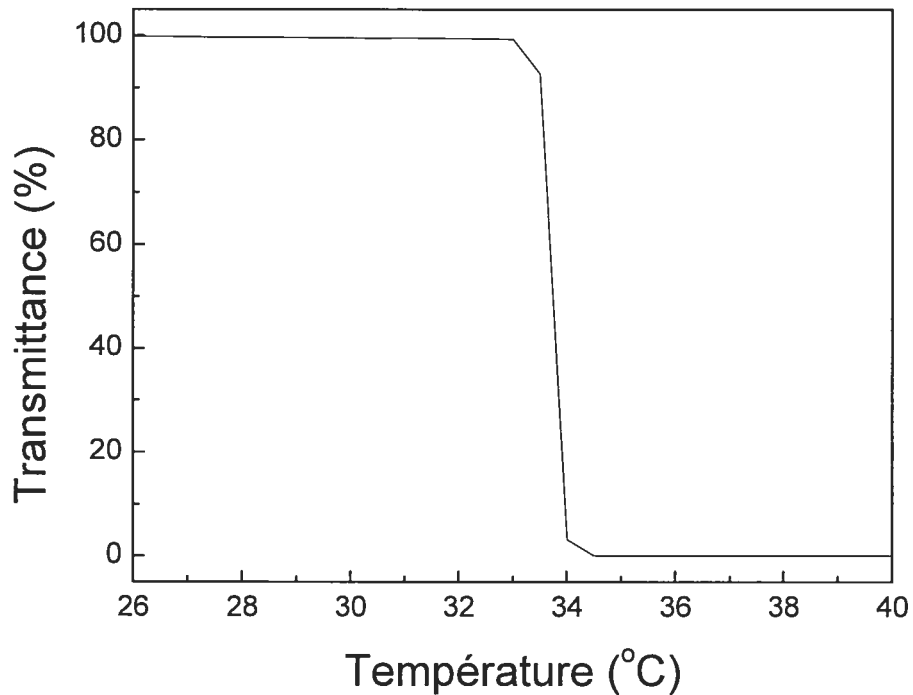
$$T_C = \frac{\mu_1 T_1 + K' \mu_2 T_2}{\mu_1 + K' \mu_2} \quad (1.7)$$



## 1.4 Caractérisation de la LCST

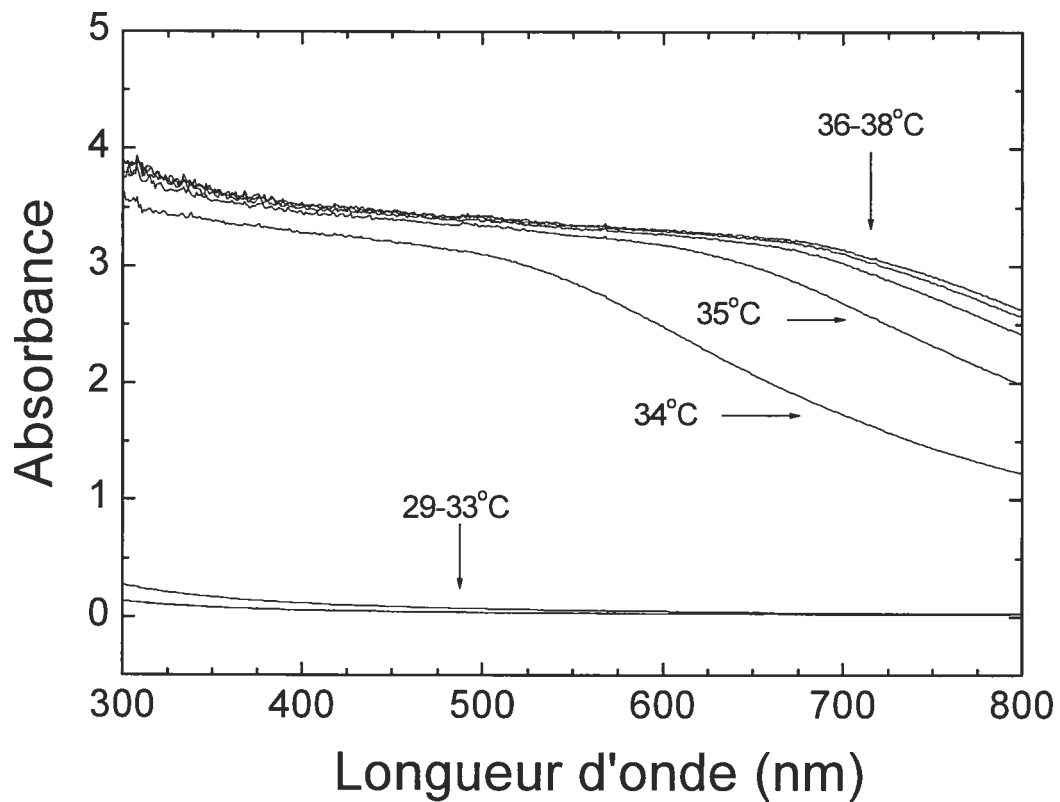
### 1.4.1 La turbidimétrie

La plus ancienne méthode de caractérisation de la LCST de polymères thermosensibles est la turbidimétrie<sup>19</sup>. Cette technique, aussi appelée « cloud point », utilise un spectrophotomètre UV-visible. On effectue un balayage de températures à une longueur d'onde fixe sur une plage assez vaste pour inclure la LCST. Lorsque la solution est translucide, la transmittance est maximale et lorsque la transition de phases se produit, la lumière est diffusée et la transmittance diminue de façon drastique. La température exacte de transition est déterminée par le point d'inflexion de la courbe (voir figure 1.10).



**Figure 1.10** Mesure de la LCST d'un échantillon de PDEA à 0,5 wt% par turbidimétrie à une longueur d'onde de 500 nm

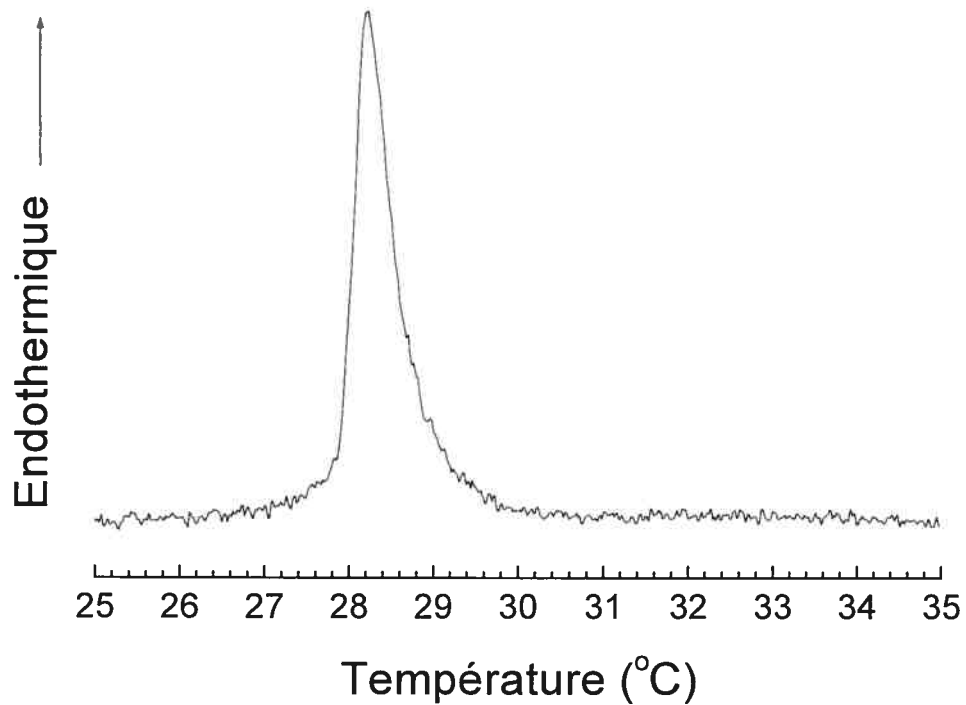
La plupart des études portant sur la LCST du PDEA utilisent la turbidimétrie à une longueur d'onde de 500 nm<sup>33,29,22,31,36,45</sup> mais certains auteurs ont fait leurs mesures à 412 et 490 nm<sup>37</sup>. Une longueur d'onde inférieure à 500 nm doit être utilisée pour assurer le maximum de sensibilité à la température. Tel qu'illustré à la figure 1.11, les longueurs d'onde supérieures à 500 nm sont moins sensibles (montrent des différences d'absorbance plus faibles) lorsqu'il y a changement de température.



**Figure 1.11** Changement d'absorbance observé à différentes longueurs d'onde pour une solution aqueuse de PDEA à 0.5 % mesurée par turbidimétrie aux températures variées<sup>22</sup>

#### 1.4.2 L'analyse enthalpique différentielle (DSC)

La LCST étant la température à laquelle le polymère change d'état, il est possible de déterminer cette température par analyse thermique différentielle, puisque des variations d'enthalpie sont associées à de telles transitions. Lorsqu'un échantillon de PDEA aqueux est chauffé à un taux de chauffe constant, on observe une diminution de la température de l'échantillon lorsque celui-ci est à la LCST. Cette transition endothermique est mesurée et apparaît sous forme d'un pic sur le thermogramme montré à la figure 1.12. Le sommet du pic correspond à la LCST et la surface sous le pic est l'énergie nécessaire pour que la transition s'effectue ( $\Delta H$ ).



**Figure 1.12** Thermogramme (DSC) d'une solution aqueuse de PDEA

Afin de déterminer la LCST du PDEA, les différents auteurs utilisent des taux de chauffe de 0,1<sup>33</sup>, 1<sup>33,46</sup>, 5<sup>22,29</sup> et 10°C/min<sup>31,45</sup>. La transition de phases étant un phénomène thermodynamique, la vitesse de chauffe influence la température de transition. Ainsi, plus un échantillon est chauffé rapidement, plus sa LCST sera élevée. Des études<sup>22,33</sup> ont démontré que la LCST peut être surestimée jusqu'à 2 °C lorsque le taux de chauffe est trop rapide. En turbidimétrie, la différence est encore plus grande<sup>22,33</sup>.

L'analyse enthalpique différentielle permet de déterminer l'enthalpie de transition de phase ( $\Delta H_{tr}$ ) ainsi que la LCST des polymères thermosensibles. Les valeurs obtenues dans la littérature varient entre 5,0 à 53,3 J/g<sup>22</sup> pour le PDEA<sup>45,46</sup>.

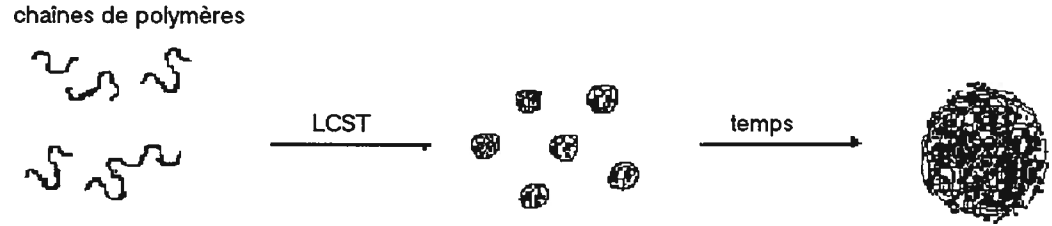
### 1.4.3 La diffusion de la lumière

Les techniques de diffusion de la lumière permettent de mesurer le rayon hydrodynamique ainsi que le rayon de giration de macromolécules en solution. La diffusion statique de la lumière permet la mesure de la masse molaire en poids ( $M_w$ ) et du rayon de giration ( $r_g$ ). La  $M_w$  s'obtient en extrapolant à concentration zéro et à angle zéro un diagramme de Zimm<sup>47,57,58</sup>.

Lors de la détermination de la  $M_w$  et du  $r_g$ , des chercheurs ont utilisé des valeurs de  $dn/dc$  variant entre 0,16<sup>36</sup> et 0,19<sup>59</sup> mL/g pour le PDEA. Ils ont observé qu'à la LCST, la masse molaire apparente et le rayon de giration augmentent considérablement suggérant un phénomène d'agrégation<sup>59</sup>.

La diffusion dynamique de la lumière est surtout utile pour déterminer le rayon hydrodynamique ( $r_H$ ) d'une macromolécule. Elle a été utile afin de démontrer l'existence d'une transition de l'état de pelote statistique à l'état de globule<sup>60,61</sup> chez les solutions aqueuses de polymères thermosensibles (figure 1.13).

Lors de cette transition, on a observé une diminution drastique du rayon hydrodynamique due à un effondrement de chaînes polymères sur elles-mêmes. Les interactions hydrophobes intramoléculaires étant devenues plus importantes en augmentant la température, les chaînes polymères interagissent moins avec le solvant, réduisant ainsi la sphère d'hydratation.



**Figure 1.13** Schéma de la transition de pelotes statistiques à des globules compacts, et de globules à des agrégats<sup>61</sup>

#### 1.4.4 La viscosimétrie

La viscosimétrie permet de mesurer la viscosité mais aussi d'évaluer le rayon hydrodynamique des polymères en solution. De plus, elle permet de mesurer une masse molaire viscosimétrique en solution ( $M_v$ ), puisque la viscosité des solutions dépend de la taille des solutés. Elle utilise un viscosimètre capillaire par lequel s'écoule la solution de polymères. La valeur de viscosité est obtenue avec le rapport du temps d'écoulement par rapport à un standard qui souvent est le solvant pur<sup>62</sup>. Un schéma d'un viscosimètre de type Ubbelohde est montré à la figure 1.14.



**Figure 1.14** Viscosimètre de type Ubbelohde utilisé pour les mesures de viscosimétrie

Les mesures de viscosimétrie permettent d'obtenir la viscosité relative en faisant le rapport des temps d'écoulement des solutions de polymères sur le temps d'écoulement de l'eau pur. À partir de la viscosité relative ( $\eta_{rel}$ ) il est possible d'obtenir la viscosité spécifique ( $\eta_{spec}$ ) à partir de la relation suivante :

$$\eta_{spec} = \eta_{rel} - 1 \quad (1.8)$$

La valeur de viscosité intrinsèque ( $[\eta]$ ) est obtenue expérimentalement en extrapolant  $\eta_{spec}/c$  à concentration nulle. Cette relation ne peut être utilisée que pour des concentrations relativement faibles (moins de 1 % de polymère) puisqu'à des concentrations plus élevées, les interactions entre les différentes chaînes de polymères doivent être prises en compte<sup>47, 62</sup> :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{spec}}{c} \quad (1.9)$$

La masse molaire est ensuite obtenue grâce à l'équation de Mark-Houwink où  $K$  et  $\alpha$  sont des valeurs empiriques dépendantes de la nature du polymère et du solvant :

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1.10)$$

Le rayon hydrodynamique ( $R_H$ ) peut être obtenu à partir de la masse molaire ( $M$ ), du nombre d'Avogadro ( $N_A$ ) et de la viscosité intrinsèque à partir de l'équation suivante :

$$R_H = \sqrt[3]{\frac{3M[\eta]}{10\pi N_A}} \quad (1.11)$$

Des groupes de recherche ont réussi à démontrer que le PIPA subit des changements de conformation en trois étapes lorsque chauffé<sup>63</sup>. La première étape est la destruction de la cage de solvation entourant le polymère grâce au mouvement brownien. Cette étape est caractérisée par une diminution constante de la viscosité et est typique pour tous les systèmes polymères-solvants. La deuxième étape observée est caractérisée par une augmentation drastique de la viscosité et est expliquée par l'accroissement des interactions hydrophobes entre les chaînes de polymères augmentant ainsi la masse molaire apparente. Leurs expériences ont démontré que cette étape survient juste avant la LCST et dépend fortement de la concentration. La troisième étape consiste en la séparation de phases et la formation d'une suspension colloïdale au fur et à mesure que la température augmente. Ces transitions ont déjà été observées par diffusion de la lumière.

#### **1.4.5 La fluorescence**

Bien qu'aucune étude de fluorescence portant sur la thermosensibilité du PDEA ne soit rapportée dans cette thèse, il est important de mentionner que la fluorescence peut se révéler fort utile pour la compréhension du phénomène. Les premiers travaux utilisant la fluorescence ont été effectués sur le PIPA<sup>24</sup>. Plus tard, on a réussi à faire la synthèse de PIPA possédant des groupements fluoresceine isothiocyanate comme sonde fluorescente. À l'aide de la technique « time resolved fluorescence depolarization », on peut démontrer que les chaînes de PIPA passent d'un état étendu à un état de globules compacts<sup>64</sup>. Des études plus récentes ont également démontré l'effet de la présence d'additifs à l'aide de la fluorescence<sup>23,64-69</sup>.

### **1.5 Problématique et sujet de la thèse**

Dans un premier temps, nous tenterons de clarifier l'effet de la masse molaire sur la température de transition. Certains auteurs stipulent que la LCST devrait augmenter avec la masse molaire<sup>33,31</sup>, alors que d'autres prétendent le contraire<sup>55</sup>. Il y en a même qui croient que la masse molaire n'a pas d'effet sur la LCST<sup>53</sup>. Bien qu'aucune étude exhaustive n'ait été complétée sur ce sujet, du moins pour ce qui est du PDEA, nous tenterons d'apporter preuves et éclaircissements sur cette question.

De plus, la plupart des études étant faites sur le PIPA et celui-ci étant difficile à synthétiser sans obtenir de branchements<sup>45,45</sup>, le PDEA fera l'objet de toutes les études de cette thèse puisque celui-ci peut être obtenu plus facilement de façon radicalaire tout en ayant une structure linéaire.

Les études mécaniques étant souvent laissées de côté par les chimistes et la synthèse étant souvent évitée par les ingénieurs, les propriétés rhéologiques de tels systèmes sont donc très peu étudiées. Notre but était de faire la caractérisation rhéologique de solutions aqueuses de PDEA parce qu'elles possèdent des propriétés tout à fait uniques en raison de la LCST, et également parce qu'on peut obtenir des informations précieuses sur la structure du polymère en solution.

De toutes nouvelles techniques de rhéologie à transformée de Fourier ont vu le jour récemment et nous les utiliserons afin de bien saisir les différents effets que la LCST a sur les phénomènes d'écoulement non linéaires. Ces techniques permettent d'obtenir des résultats sur les propriétés mécaniques de solution qui montrent des comportements non linéaires. Les résultats obtenus à partir de ces techniques permettront d'apporter des éléments de réponse sur les phénomènes qui se produisent lorsque de telles solutions subissent des déformations importantes.

## **1.6 Présentation des travaux**

La thèse comportera six chapitres dont le premier sert d'introduction et de revue de la littérature.

Le deuxième chapitre est une introduction à la rhéologie puisqu'une grande partie de cette thèse traite de cette science.

Le troisième chapitre de la thèse traite de la problématique de l'effet de la masse molaire du PDEA sur la LCST. On y trouve une revue de la littérature sur le sujet ainsi que les résultats expérimentaux obtenus à partir de différentes fractions de PDEA. Ce chapitre est en anglais, celui-ci ayant déjà été publié (Lessard D.G., Ousalem M. et Zhu X.X., *Can. J. Chem.*, 2001, **79**, 1870).

Le quatrième chapitre porte sur l'étude de la transition de phases du PDEA en milieu aqueux par rhéologie et diffusion dynamique de la lumière. Ce chapitre a aussi été publié (Lessard D. G.; Ousalem M.; Zhu X. X.; Eisenberg A.; Carreau P.J.;



*J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 2003, **41**, 1627).

Le cinquième chapitre traite de l'étude de la thermosensibilité du PDEA en utilisant la rhéologie à deux dimensions à transformée de Fourier. Le contenu de ce chapitre a été soumis sous forme d'un article (D. G. Lessard, D. Van Dusschoten, M. Wilhelm, X. X. Zhu, *soumis au J. Rheol.*).

Le sixième et dernier chapitre consiste en la conclusion générale de cette thèse ainsi qu'une suggestion de travaux futurs afin d'approfondir les résultats mis en valeur dans ces travaux.

## 1.7 Références

1. Katayama S. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5209-5210.
2. Gehrke S. H. *Adv. Polym. Sci.* **1993**, *110*, 81-144.
3. Kokufuta E. *Adv. Polym. Sci.* **1993**, *110*, 157-177.
4. Sun Y.; Qiu Z.; Hong Y. *Chin. J. Polym. Sci.* **1992**, *4*(10), 311-318.
5. Chiu T. T.; Thill B. P.; Fairchok W. J. *Adv. Chem.* **1986**, *213*, 425.
6. Buri P.; Doelker E. *Pharm. Acta Helv.* **1980**, *55*, 189.
7. Ouchi T.; Ohya Y. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 211.
8. Kazanskii K. S.; Dubrovskii S. A. *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *104*, 97-133.
9. Horne R.A.; Almeida J.P.; Day A.F.; Yiu N.-T. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**(35), 77.
10. Yoshida R.; Sakai K.; Okano T.; Sakurai Y.; Bae Y. H.; Kim S. W. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **1991**, *3*(2), 155-162.
11. Schild H. G. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163-249.
12. Steffe J.F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*; Freeman

Press: East Lansing, 1996.

13. Miyoshi E.; Nishinari K. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 727-734.
14. Sarkar N. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *24*, 1073-1087.
15. Dagani R. *Chemical and Engineering News* **1997**, 26-37.
16. Yziquel F.; Moan M.; Carreau P. J.; Tanguy P. A. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1999**, *14*, 37-47.
17. Lessard D. G.; Ousalem M.; Zhu X. X. *J. Polym. Sci., Part B* **2003**, *41*(14), 1627-1637.
18. Sprecht E. H.; Neuman A.; Neher H. T. U.S. Pat. 2,773,063, 1956.
19. Heskins M.; Guillet J. E. *J. Macromol. Sci.-Chem., A-2* **1968**, *8*, 1441-1455.
20. Atkins P. *Physical Chemistry*; W. H. Freeman and Company: New-York, 1994.
21. Seaki S.; Kuwahara N.; Konno S.; Kaneko M. *Macromolecules* **1973**, *6*(2), 246-250.
22. Idziak I.; Avoce D.; Lessard D.; Gravel D.; Zhu X.X. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1260-1263.
23. Brackman J. C.; van Os N. M.; Engberts J. B. F N. *Langmuir* **1988**, *4*, 1266.
24. Ataman M. *Coll. Polym. Sci.* **1987**, *265*(19), 19.
25. Horne R. A.; Almeida J. P.; Day A. F.; Yu N. T. *J. Coll. Interf. Sci.* **1971**, *35*, 77.
26. Saito S *J. Polym. Sci., A-1* **1969**, *7*(1789).
27. Winnik F. M. *Macromolecules* **1989**, *22*, 734.

28. Mamytbekov G.; Bouchal K.; Ilavsky M.; Bekturov E. A. *Polym. J.* **1998**, *30*(9), 713-719.
29. Liu H.Y.; Zhu X.X. *Polymer* **1999**, *40*, 6985-6990.
30. Platé N. A.; Lebedeva T. L.; Valuev L. I. *Polym. J.* **1999**, *31*(1), 21-27.
31. Freitag R.; Baltes T.; Eggert M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 3019-3030.
32. Percot A.; Lafleur M.; Zhu X.X. *Polymer* **2000**, *41*, 7231-7239.
33. Lessard D. G.; Ousalem M.; Zhu X.X. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1870-1874.
34. Kobayashi M.; Okuyama S.; Ishizone T.; Nakahama S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6466-6477.
35. Kobayashi M.; Ishizone T.; Nakahama S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4411-4416.
36. Eggert M.; Freitag R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 803-813.
37. Bromberg L.; Levin G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 2595-2602.
38. Plestil J.; Ostanevich Y. M.; Borbely S.; Stejskal J.; Ilavsky M. *Polym. Bull.* **1987**, *17*, 465-472.
39. Hrouz J.; Ilavsky M. *Polym. Bull.* **1989**, *22*, 271-276.
40. Plestil J.; Ilavsky M.; Pospisil H.; Hlavata D.; Ostanevich Y. M.; Degovics G.; Kriechbaum M.; Laggner P. *Polymer* **1993**, *34*(23), 4846-4851.
41. Bromberg L.; Levin G. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 169-172.
42. Masaro L.; Ousalem M.; Baille W. E.; Lessard D.; Zhu X. X. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4375-4382.

43. Ilavsky M.; Hrouz J.; Ulbrich K. *Polym. Bull.* **1982**, 7, 107-113.
44. Ilavsky M.; Hrouz J.; Havlicek I. *Polymer* **1985**, 26, 1514-1518.
45. Baltes T.; Garret-Flaudy F.; Freiteag R. *J. Appl. Polym. Sci.:Polym. Chem.* **1999**, 37, 2977-2989.
46. Cai W.S.; Gan L.H.; TAm K.C. *Colloid Polym. Sci.* **2001**, 279, 793-799.
47. Champetier G; Buvet R.; Néel J.; Sigwalt P. *Chimie Macromoléculaire*; Hermann: Paris, 1972.
48. Taylor L. D.; Cerankosky L. D. *J. Polym. Sci.* **1975**, 13, 2551-2570.
49. Flory P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, 1953.
50. Prigogine I.; Bellemans A; Mathot V. *The Molecular Theory of Solutions*; North-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1957.
51. Patterson D. *Macromolecules* **1969**, 2(6), 672-677.
52. Kubota K.; Fujishige S.; Ando I. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5154-5158.
53. Fujishige S.; Kubota K.; Ando I. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3311-3313.
54. Inomata H.; Goto S.; Otake K.; Saito S. *Langmuir* **1992**, 8, 687-690.
55. Zheng X.; Tong Z.; Xie X.; Zeng F. *Polym. J.* **1998**, 30(4), 284-288.
56. Tiktopoulo E. I.; Uversky V. N.; Lushchik V.B.; Klenin S.I.; Bychkova V.E.; Ptitsyn O. B. *Macromolecules* **1995**, 28, 7519-7524.
57. Stepanek P. *Dynamic Light Scattering*; Oxford University Press: New-York, 1993.
58. Berne B.; Pecora R. *Dynamic Light Scattering*; Wiley: New-York, 1976.

59. Itakura M.; Inomata K.; Nose T. *Polymer* **2000**, *41*, 8681-8687.
60. Wu C.; Wang X. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*(18), 4092-4094.
61. Qiu X.; Kwan C. M. S.; Wu C. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6090-6094.
62. Halpern A.M. *Experimental Physical Chemistry: A Laboratory Textbook*; Prentice Hall: Upper Saddle River, 1997.
63. Tam K. C.; Wu X. Y.; Pelton R. H. *Polymer* **1992**, *33*, 436-438.
64. Binkert T.; Oberreich J.; Meewes M.; Nyffenegger R.; Ricka J. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5806-5810.
65. Yamazaki A.; Song J. M.; Winnik F. M.; Brash J. L. *Macromolecules* **1998**, *31*, 109-115.
66. Asano M.; Winnik F. M.; Yamadhita T.; Horie K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5861-5866.
67. Winnik F. M.; Ottaviani M. F.; Bossman S. H.; Pan W.; Garcia-Garibay M.; Turro N. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12998-13005.
68. Koussathana M.; Lianos P.; Staikos G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7798-7802.
69. Winnik F. M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 233-242.

---

## **Chapitre 2**

---

### **Introduction à la rhéologie**

## 2 La rhéologie

La rhéologie étant une partie importante de cette thèse, cette section traitera de ce sujet afin de permettre aux lecteurs de bien saisir les concepts de rhéologie qui suivront plus loin.

### 2.1 Historique

La rhéologie est la science qui étudie la déformation des matériaux lorsqu'ils subissent une contrainte mécanique. De façon plus générale, on pourrait dire qu'elle étudie les lois de l'écoulement des matériaux et la façon dont ils répondent à des contraintes mécaniques. Le terme rhéologie fut utilisé pour la première fois par Eugene C. Bingham, un pionnier de la rhéologie, en 1928<sup>1</sup>.

Même si le mot rhéologie existe depuis peu, la science elle-même existe depuis fort longtemps. L'un des pionniers de cette science est sans doute le philosophe grec Héraclite (500 av. J-C) qui a écrit une œuvre nommée 'πανταρει' (panta rhei) signifiant 'tout s'écoule'. Il fut l'un des premiers à exprimer des concepts liés à l'écoulement des matériaux. Plus tard, des scientifiques comme Hooke et Newton ont érigé les fondements de la science moderne en rédigeant les lois régissant l'écoulement des solides élastiques (loi de Hooke, 1676) et des fluides (loi de Newton, 1687). Plus tard, en 1755, Euler travailla sur l'élasticité et la mécanique des fluides. Stokes (1845) s'est fait connaître pour ses travaux sur les fluides. Ensuite, Kelvin (1865) et Maxwell (1867) ont conçu des modèles théoriques pour expliquer la viscosité des solides. Boltzmann œuvra à l'explication de la mémoire mécanique en 1874<sup>1</sup>.

Au départ, la rhéologie s'appuyait sur les théories de l'élasticité et de la mécanique des fluides. Ces théories vieilles de plus de 300 ans n'arrivent pas à expliquer le comportement de matériaux viscoélastiques comme les solutions de polymères, les gels, les boues, les suspensions, les émulsions, les pâtes, etc. Les scientifiques ont donc dû rapidement trouver des modèles afin d'expliquer et comprendre ces types d'écoulement. Donc, la rhéologie est devenue une science empirique où chaque type d'écoulement ou de comportement rhéologique avait son modèle. Aujourd'hui, les techniques se sont améliorées et il est possible d'expliquer

de façon beaucoup plus théorique des phénomènes rhéologiques qui étaient mystérieux il y a quelques années.

De nos jours, la rhéologie trouve son utilité dans plusieurs domaines dont celui des polymères, puisque les phénomènes d'écoulement qui ont lieu dans les systèmes macromoléculaires sont souvent complexes et difficiles à prévoir. Hormis la science des polymères, la rhéologie est utile au domaine de l'alimentation, des peintures, de la médecine avec l'hématorhéologie, de la pétrochimie et de l'ingénierie pour la mise en œuvre des matériaux<sup>2</sup>.

## 2.2 Notions de base

Avant de discuter de rhéologie, il est important d'abord de bien définir les concepts de base ainsi que les variables utilisées. La rhéologie fait appel à des concepts de cinématique où l'on tient compte de l'aspect géométrique des écoulements et des déformations. Elle utilise aussi les lois de conservation des changements de forces, de l'énergie et des contraintes. La rhéologie utilise des relations constitutives où elle classe les matériaux dans différentes catégories comme les fluides visqueux, les solides élastiques, les gels, etc<sup>2</sup>.

Le cisaillement de matériaux fluides est représenté par un mouvement laminaire caractérisé par des couches lamellaires d'une épaisseur infiniment mince se déplaçant les unes par rapport aux autres. Le mouvement du matériau s'effectue par le glissement relatif de ces couches sans qu'il y ait transfert de matières. C'est un mouvement qui se produit sans brassage ou changement de volume. Ce type d'écoulement s'appelle l'écoulement laminaire<sup>3</sup>.

La contrainte de cisaillement « shear stress » s'exerce lorsque ces couches s'écoulent, entraînant ainsi une force de frottement qu'on appelle force de cisaillement. La contrainte de cisaillement est responsable de l'écoulement laminaire du matériau et la résultante est soit une déformation de cisaillement « shear strain » dans le cas des solides élastiques, soit un taux de déformation de cisaillement « shear rate » dans le cas d'un fluide visqueux.



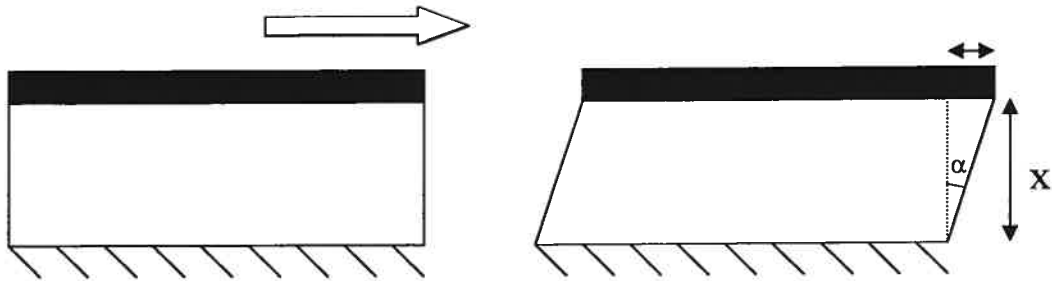
La déformation de cisaillement (voir figure 2.1) est la variation de la distance entre deux points situés sur deux couches différentes divisées par la distance entre les deux couches. Cette définition peut être exprimée mathématiquement par:

$$\gamma = \frac{du(x,t)}{dx} = \operatorname{tg}\alpha(x,t) \quad (2.1)$$

où  $du(x,t)$  est la variation du déplacement à l'instant  $t$ ,  $dx$  la distance entre les deux couches étudiées, et  $\alpha(x,t)$  l'angle formé entre les deux points à l'instant  $t$ , alors qu'ils étaient parallèles à  $t = 0$ . De façon macroscopique, elle s'exprime ainsi:

$$\gamma = \frac{b}{x} = \operatorname{tg}(\alpha) \quad (2.2)$$

où  $b$  est le déplacement dans le sens de l'écoulement et  $x$  l'épaisseur de l'échantillon.



**Figure 2.1** Schéma de la déformation d'un matériau soumis à un cisaillement

Le taux de cisaillement est la dérivée par rapport au temps de la déformation et est exprimée mathématiquement<sup>3</sup> par:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv(x,t)}{dx} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.3)$$

où  $dv(x,t)$  est la variation de vitesse de déplacement et  $dx$  la distance entre deux couches. Le taux de cisaillement peut être relié à la vitesse d'écoulement relative d'une couche par rapport à l'autre.

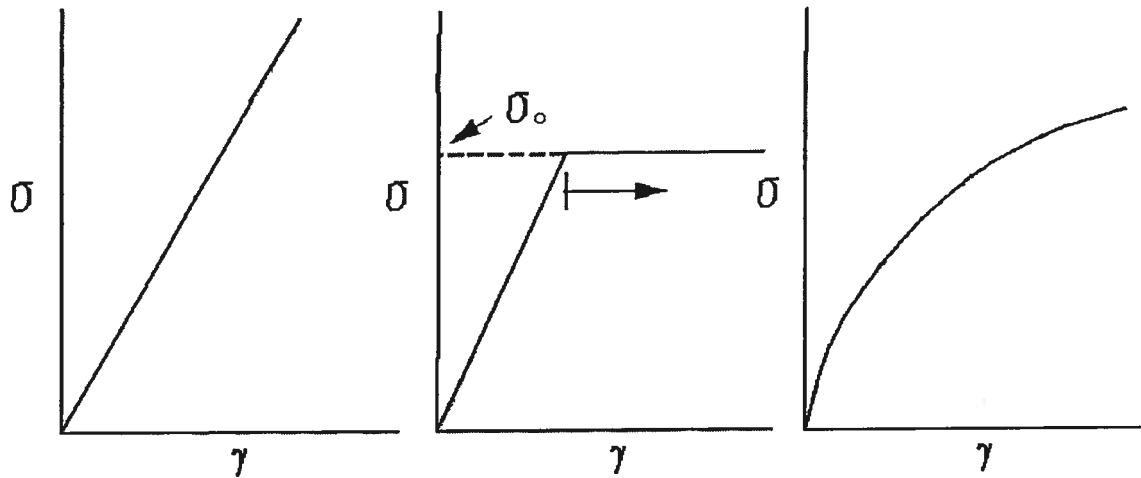
### 2.2.1 Loi de Hooke

Hooke décrivait le comportement des solides élastiques par l'équation suivante<sup>2</sup> :

$$\sigma = -G\gamma \quad (2.4)$$

où  $\sigma$  est la contrainte de cisaillement,  $G$  le module d'élasticité et  $\gamma$  le gradient de déformation. En termes simples, plus la contrainte imposée sur un solide est élevée, plus le taux d'élongation (l'étirement) est grand. Plus un solide est faible, plus son module est faible et plus il est facile à étirer, alors qu'un solide indéformable a un module d'élasticité infini<sup>2</sup>. On dit qu'un matériau est hookien lorsque la déformation subite par celui-ci est directement proportionnelle à la contrainte appliquée. Cette relation toute simple explique bien le phénomène d'élasticité des solides, mais n'est limité qu'aux petites déformations et n'est plus valide lorsqu'on dépasse la limite élastique, généralement inférieure à 1% ( $\gamma = 0.01$ ). Le modèle souvent utilisé pour représenter les solides hookiens est le ressort. Dans le modèle du ressort, la constante d'étirement du ressort est en fait le module d'élasticité du matériau.

La loi de Hooke s'applique pour les matériaux ayant un comportement solide linéaire mais en réalité, des matériaux comme les polymères possèdent une limite à laquelle ils peuvent s'étirer de façon hookienne. Ils sont élastoplastiques. D'autres matériaux ne retrouvent pas leur forme originale après une déformation. On dit qu'ils ont un comportement non linéaire. Le comportement rhéologique de ces types d'écoulement est montré à la figure 2.2.



**Figure 2.2** Courbe représentant la déformation que subit un solide élastique linéaire (à gauche), celle d'un solide élastoplastique (au centre) où  $\sigma_0$  est la limite élastique (au centre) et celle d'un solide élastique non linéaire (à droite).

### 2.2.2 Loi de Newton

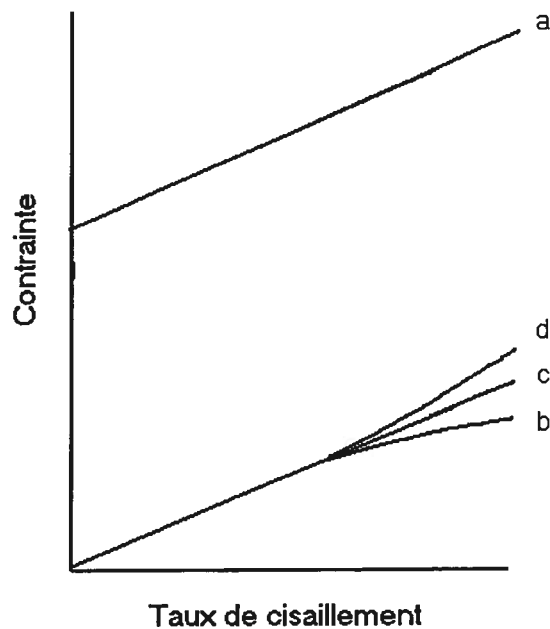
Le comportement des fluides visqueux a été expliqué de façon générale par la loi de Newton<sup>2</sup>.

$$\sigma = -\eta \dot{\gamma} \quad (\text{loi de Newton})^4 \quad (2.5)$$

où  $\sigma$  est la contrainte de cisaillement,  $\eta$  la viscosité newtonienne et  $\dot{\gamma}$  le taux de déformation. Un fluide subissant une contrainte de cisaillement se déforme plus rapidement si la contrainte est élevée. Encore une fois, ce modèle n'est plus valide lorsque les taux de déformation sont élevés, car des phénomènes comme les turbulences et les réorganisations moléculaires sont négligeables lorsque les taux de cisaillement sont faibles. Les fluides qui obéissent à la loi de Newton sont dits newtoniens.

## 2.3 Les matériaux viscoélastiques

La loi de Newton s'applique seulement pour les fluides ayant des comportements linéaires; pourtant, chez les matériaux fluides, d'autres comportements sont observés. Certains matériaux ont des comportements dits non linéaires. Ils peuvent être rhéo-fluidifiants, rhéo-épaississants ou un fluide de Bingham (voir figure 2.3). Les matériaux rhéo-fluidifiants deviennent moins visqueux lorsque la contrainte dépasse une valeur critique tandis que les matériaux rhéo-épaississants deviennent plus visqueux au-delà d'une valeur critique de contrainte. Les fluides de Bingham eux, commencent à s'écouler seulement lorsqu'une valeur critique de contrainte est atteinte.



**Figure 2.3** Courbe représentant le comportement de fluide (a) de Bingham, (b) rhéo-fluidifiant « shear-thinning », (c) linéaire « newtonien » et (d) rhéo-épaississant « shear-thickening »

Le comportement rhéologique des matériaux décrit à la figure 2.3 peut aussi être décrit par le modèle de Herschel-Bulkley

$$\sigma = K(\dot{\gamma})^n + \sigma_o \quad (2.6)$$

où  $K$  est le coefficient de consistance,  $n$  l'indice de comportement d'écoulement et  $\sigma_o$  la contrainte de rupture (yield stress). Dans ce modèle,  $K$  a toujours une valeur positive,  $\sigma_o$  est nulle sauf pour le comportement de Bingham et  $n$  aura une valeur de 1 dans le cas des fluides newtoniens, inférieure à 1 pour les fluides rhéo-fluidifiants et supérieure à 1 pour les fluides rhéo-épaississants.

La plupart des matériaux se comportent à la fois comme des fluides visqueux et à la fois comme des solides élastiques. On dit qu'ils sont viscoélastiques. Dans le cas d'un comportement visqueux, un fluide soumis à une contrainte se déformera sans jamais atteindre l'équilibre ou jusqu'à la rupture. Le comportement visqueux est souvent schématisé par un piston. Le piston se déplace tant qu'il sera soumis à une contrainte, comme les fluides visqueux. Un solide élastique soumis à une contrainte se déformera jusqu'à atteindre un équilibre. Ce comportement est schématisé par le ressort qui s'étire ou se comprime jusqu'à atteindre l'équilibre lorsqu'il subit une contrainte.

Les matériaux viscoélastiques possèdent les deux propriétés. Lorsqu'un fluide viscoélastique subit une contrainte constante, il s'écoule comme un fluide normal et lorsque la contrainte s'arrête, le fluide ne cessera pas de s'écouler mais se rétractera dans le sens opposé à la contrainte en raison de son élasticité. Pour caractériser un fluide viscoélastique on lui fait subir une contrainte variable (généralement sinusoïdale) afin d'observer ces deux comportements. Des exemples de matériaux ayant différents types de comportements rhéologiques sont montrés dans le tableau 2.1. Les explications et les détails expérimentaux sont donnés plus loin à la section 2.5.1. On y traite des mesures rhéologiques en mode dynamique.

**Tableau 2.1** Sommaire des comportements rhéologiques<sup>2</sup>

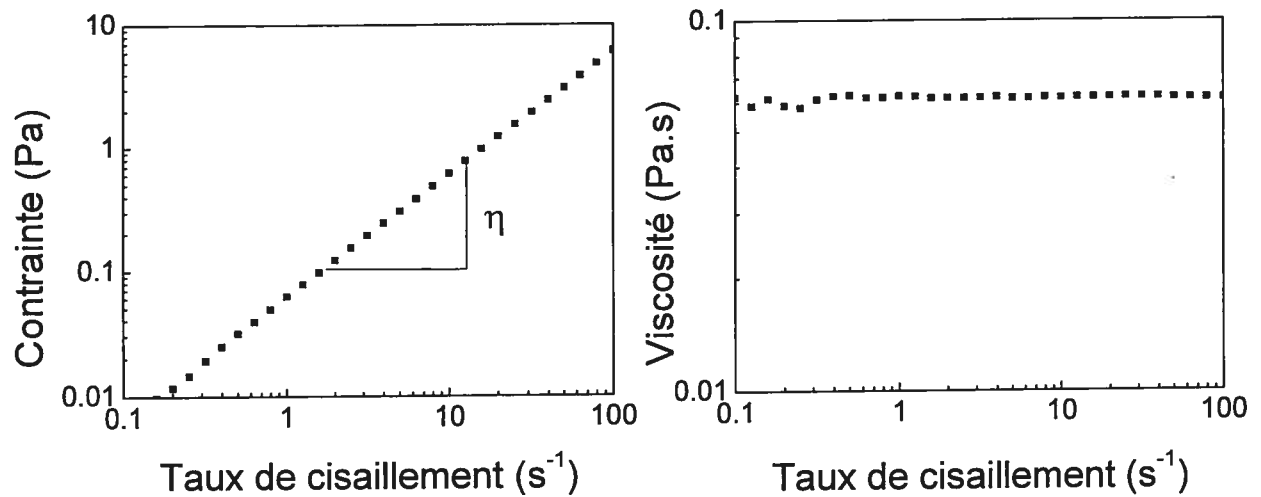
Types d'écoulement	Exemples de matériaux
Fluides inviscides ( $\eta = 0$ )	Aucun (cas extrême)
Fluides visqueux newtoniens	Eau
Matériaux visqueux non linéaires	Peinture au latex
Matériaux viscoélastiques linéaires	Polymère fondu (faibles déformations)
Matériaux viscoélastiques non linéaires	Solutions concentrées de polymères
Matériaux élastiques non linéaires	Caoutchoucs
Solides élastiques linéaires	Ressorts
Solides indéformables ( $G = \infty$ )	Aucun (cas extrême)

## 2.4 Les rhéomètres

Les rhéomètres sont les appareils qui servent à faire les mesures rhéologiques. Il en existe trois grands types. Il y a les rhéomètres à régime permanent, les rhéomètres à régime transitoire et les rhéomètres dynamiques. Les rhéomètres à régime permanent mesurent la viscosité ( $\eta$ ) des liquides en leur faisant subir un cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) constant ou variable tout en mesurant la contrainte de cisaillement ( $\sigma$ ). La viscosité est obtenue par l'équation suivante :

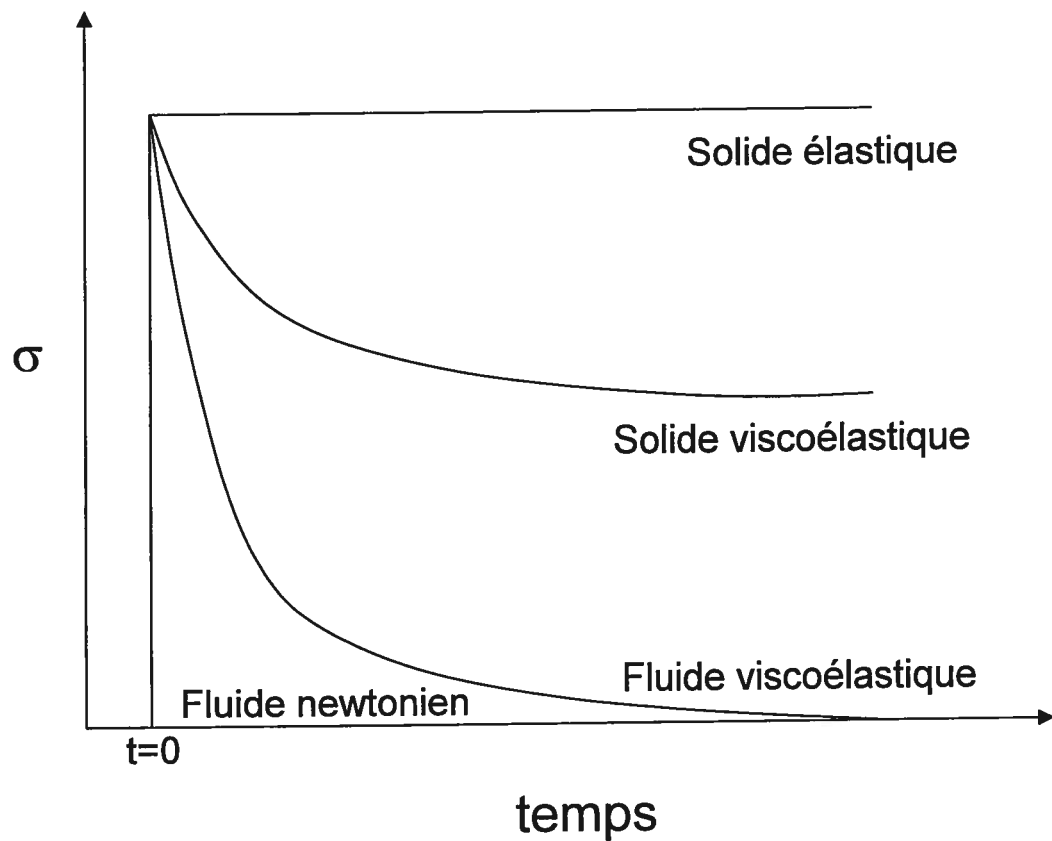
$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.7)$$

Ces rhéomètres peuvent être de type Couette, où un cylindre tourne dans une solution, ou de type Poiseuille, où le liquide s'écoule dans un tube sous la force de la gravité. Ces rhéomètres ne peuvent pas être utilisés dans le cas de matériaux possédant des propriétés rhéologiques non linéaires. On dit qu'un matériau a un écoulement linéaire lorsque la viscosité est constante en fonction du taux de cisaillement. Ce type de rhéomètre n'est utilisé que pour mesurer la viscosité de solutions simples. Des exemples de rhéogrammes en régime permanent et transitoire sont illustrés à la figure 2.4 et à la figure 2.5.



**Figure 2.4** Mesure de la viscosité d'une solution à comportement rhéologique linéaire

Les rhéomètres à régime transitoire permettent la caractérisation des matériaux viscoélastiques. Un mouvement de cisaillement rapide et de très courte durée est appliqué à l'échantillon. La relaxation de contrainte du matériau est mesurée en fonction du temps. Ces rhéomètres peuvent être à fluage (contrainte imposée) ou à relaxation de contrainte (déformation imposée). À partir du profil de relaxation de contrainte, il est possible de mesurer la proportion du comportement visqueux et élastique d'une solution.

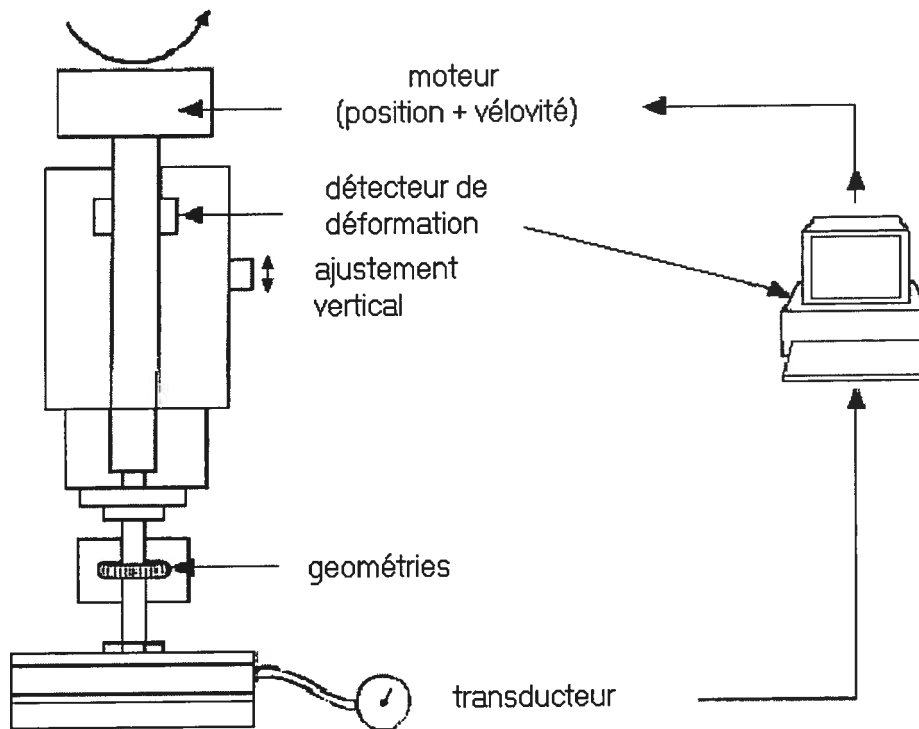


**Figure 2.5** Exemple d'un profil de relaxation de contrainte obtenu à l'aide d'un rhéomètre à régime transitoire pour différents types de matériaux

Finalement, les rhéomètres dynamiques (figure 2.6), aussi appelés oscillants, permettent d'étudier les propriétés viscoélastiques d'échantillons en appliquant un cisaillement oscillant généralement de forme sinusoïdale. Des informations comme les modules visqueux ( $G''$ ) et élastique ( $G'$ ) peuvent être obtenues avec de tels rhéomètres. Ces rhéomètres peuvent être à contrainte imposée ou à déformation imposée.

De nos jours, les rhéomètres modernes sont capables de faire tous ces types de mesures.





**Figure 2.6** Schéma d'un rhéomètre dynamique<sup>2</sup>

La rhéologie en mode dynamique permet la mesure du module élastique et du module visqueux d'une solution de polymères. Lorsqu'une déformation de forme sinusoïdale est imposée, une réponse de forme sinusoïdale est obtenue comme à la figure 2.7. Les modules élastiques et visqueux peuvent être obtenus à partir de l'angle de phases ( $\delta$ ) entre la déformation et la réponse selon les équations suivantes :

$$G' = \sigma/\gamma \cos\delta \quad (2.8)$$

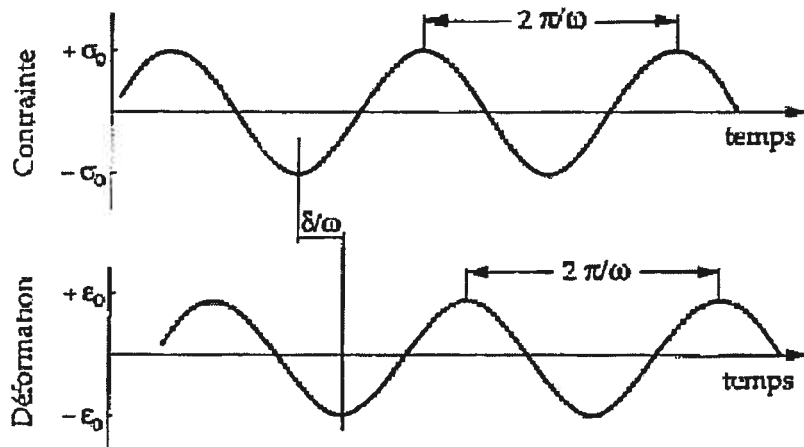
$$G'' = \sigma/\gamma \sin\delta \quad (2.9)$$

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (2.10)$$

Les deux modules sont en fait dérivés du module complexe ( $G^*$ ) par la relation suivante :

$$G^* = G' + G'' = \sigma_0 / \gamma_0 \quad (2.11)$$

Les modules élastiques et visqueux sont reliés par la partie de l'énergie qui est dissipée lors de l'écoulement sous forme visqueuse ( $G''$ ) et accumulée dans le matériau sous forme élastique ( $G'$ ). Les écoulements visqueux sont irréversibles alors que les déformations élastiques sont réversibles.



**Figure 2.7** Schéma d'une déformation et d'une réponse sinusoïdale utilisée pour une expérience rhéologique en mode dynamique<sup>2</sup>.

## 2.5 La rhéologie des solutions de polymères

Lorsque l'on traite de la rhéologie des solutions des polymères, il est important de garder à l'esprit que les polymères confèrent à la solution des comportements rhéologiques particuliers qui ne pourraient pas exister sans leur présence. Les polymères, contrairement aux petites molécules, sont capables d'accroître grandement la viscosité des solutions, et ce, même à de faibles concentrations. La plupart du temps, les polymères solvatés occupent un volume important dans la solution et gênent son écoulement. Ces polymères solvatés peuvent aussi interagir entre eux et créer des structures capables d'emmagasiner de l'énergie

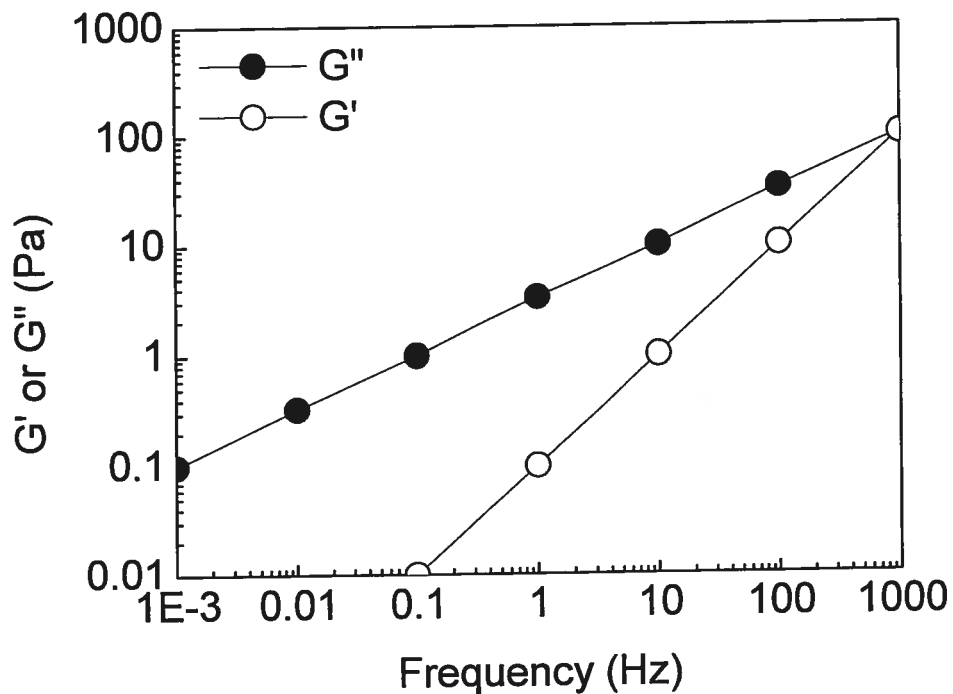
mécanique sous forme élastique lorsqu'il subit une contrainte. Ces interactions permettent à la solution de polymères de posséder un comportement viscoélastique. Les phénomènes viscoélastiques non linéaires observables sont variés. Les plus connus sont le rhéo-épaississement « shear-thickening », qui est caractérisé par une augmentation de la viscosité lorsque les taux de cisaillement augmentent, et la rhéo-fluidification « shear-thinning » qui est le phénomène inverse et qui est généralement dû à la déformation du polymère en solution sous l'effet des forces de cisaillement. Il y a d'autres effets comme la thixotropie et la rhéopexie qui sont respectivement une diminution et une augmentation de la viscosité en fonction du temps.

Le phénomène de rhéo-fluidification est observé lorsque les particules de solutés s'orientent ou se déforment dans le sens de l'écoulement. La résistance à l'écoulement diminue lorsque le taux de cisaillement s'accroît. C'est le cas de la peinture à l'eau où les particules de latex sont déformées sous l'action du pinceau facilitant ainsi l'application de la peinture. Le rhéo-épaississement survient lorsqu'il y a étirement des particules de solutés sous l'effet du cisaillement. Lors de l'étirement, une force de contraction s'effectue dans le sens contraire de l'écoulement augmentant ainsi la résistance à l'écoulement et la viscosité. Les solutions de fécule de maïs se comportent ainsi. Des exemples de ces phénomènes d'écoulement non linéaires sont illustrés dans le tableau 2.2.

**Tableau 2.2** Exemple de matériaux ayant des comportements rhéologiques dépendant du taux de cisaillement et du temps<sup>2</sup>

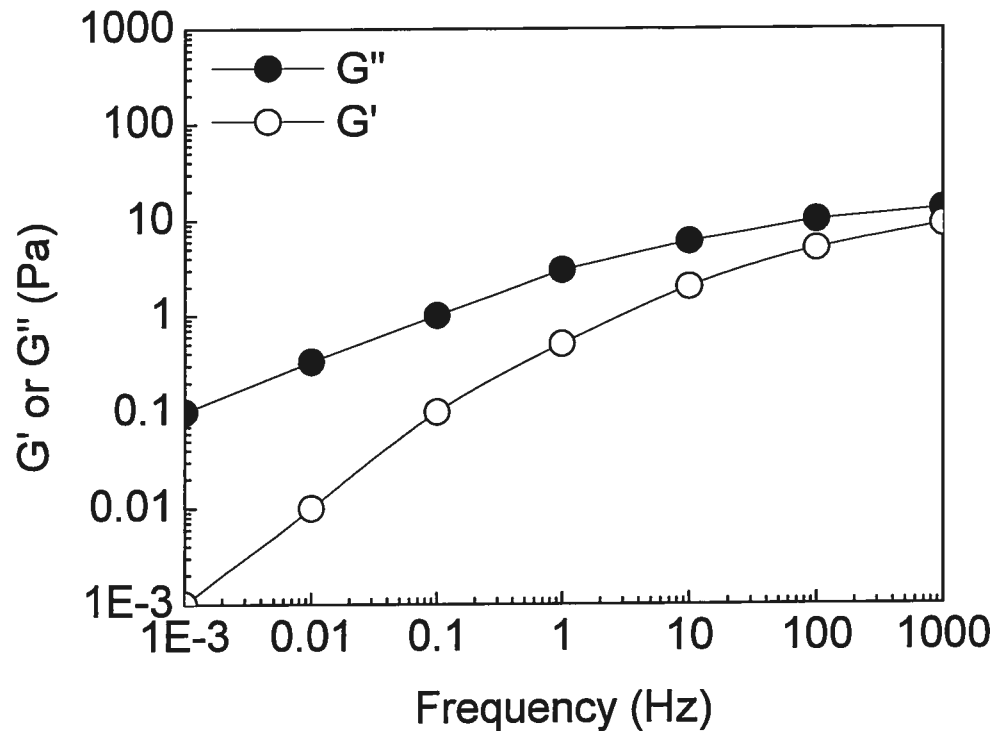
Phénomènes	Exemples
Rhéo-fluidification	Peinture
Rhéo-épaississement	Crème, fécule de maïs
Thixotropie	Suspension de kaolin
Rhéopexie	Yogourt, ketchup

Les solutions de polymères ont des comportements viscoélastiques très différents dépendamment de leur concentration. Des solutions diluées, concentrées ou des gels de polymères auront des comportements rhéologiques distinctifs. Ainsi, on définit une solution de polymère comme étant diluée lorsque les chaînes de polymères sont indépendantes les unes des autres. Dans de telles conditions, la solution a un comportement viscoélastique linéaire caractérisé par  $G''$  supérieure à  $G'$  et  $\frac{dG'}{d\omega} = 1$  et  $\frac{dG''}{d\omega} = 2$  lorsqu'elle subit un balayage en fréquence. Un rhéogramme d'une telle solution est représenté à la figure 2.8.



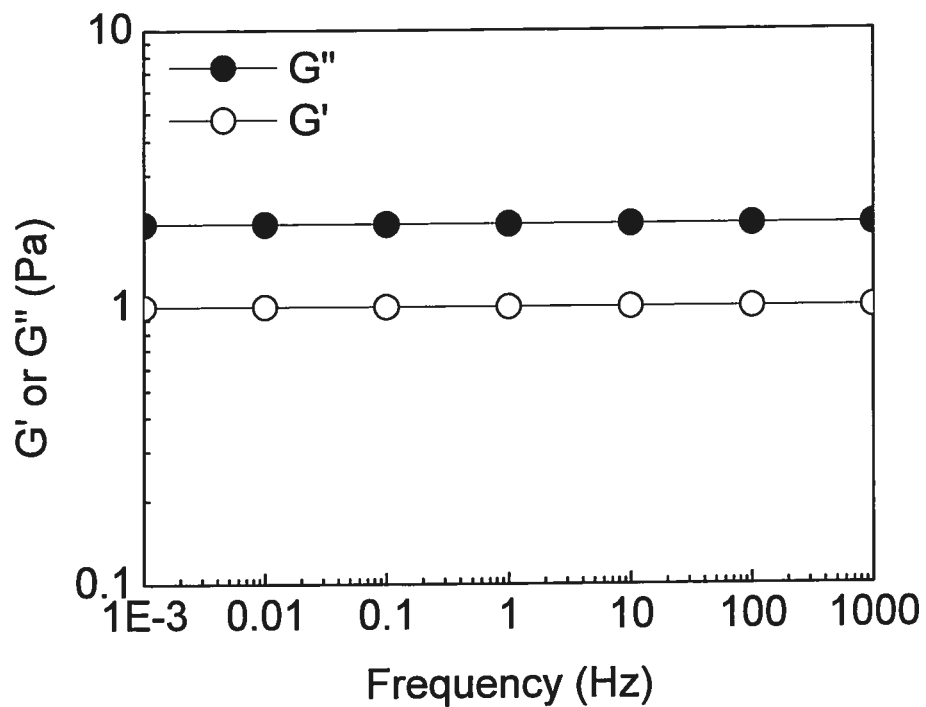
**Figure 2.8** Comportement viscoélastique typique d'une solution diluée de polymères lorsqu'elle subit un balayage en fréquence

Une solution de polymère est considérée comme concentrée lorsque les polymères sont suffisamment rapprochés pour pouvoir interagir entre eux. Un tel rapprochement permet la création d'enchevêtrement des chaînes de polymères modifiant totalement le comportement en solution. Tout d'abord, la viscosité de telles solutions est beaucoup plus élevée que les solutions diluées et leur comportement viscoélastique devient non linéaire. On assiste souvent à de la rhéo-fluidification et parfois à du rhéo-épaississement. L'évolution des deux modules n'est plus linéaire en fonction de la fréquence et il y a un croisement que l'on appelle le point de gélification (gel point). Un rhéogramme d'une solution concentrée est montré à la figure 2.9.



**Figure 2.9** Comportement viscoélastique typique d'une solution concentrée de polymères lorsqu'elle subit un balayage en fréquence

Les solutions de polymères lorsqu'elles sont très concentrées deviennent des gels. Ces gels ont un comportement viscoélastique particulier puisque que leur module visqueux et élastique sont indépendants de la fréquence, tel que montré à la figure 2.10. À l'état de gel, les polymères sont tellement rapprochés et les enchevêtrements tellement nombreux que la solution se comporte presque comme un solide. La viscosité d'un gel diminue de façon linéaire avec la fréquence.



**Figure 2.10** Comportement viscoélastique typique d'un gel lorsqu'elle subit un balayage en fréquence

## 2.6 La rhéologie à transformée de Fourier

La caractérisation des propriétés mécaniques peut se faire dans le régime linéaire ou non linéaire de l'écoulement. Le régime linéaire est défini comme la plage de déformation dans laquelle la réponse du matériau est proportionnelle à l'amplitude de la déformation imposée.

Depuis quelques années, la rhéologie a emprunté une technologie largement utilisée dans le domaine de la spectroscopie, soit la transformée de Fourier. La rhéologie à transformée de Fourier (FT-rheology) est apparue afin de caractériser et quantifier l'écoulement non linéaire<sup>5</sup>.

Lorsqu'une déformation oscillatoire sinusoïdale est imposée à un matériau, la réponse mécanique, oscillatoire elle aussi, peut être analysée et mesurée en fonction du temps. Elle peut ensuite être transférée dans le domaine des fréquences par le biais de la transformée de Fourier. La rhéologie à transformée de Fourier permet la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux dans un domaine d'écoulement non linéaire.

La rhéologie à transformée de Fourier a donné naissance à deux techniques. La première, LAOS (large amplitude oscillatory shear), permet d'obtenir l'intensité des différentes harmoniques<sup>6</sup>. La deuxième, LASSO (large amplitude step shear oscillation), est beaucoup plus récente et permet de mesurer l'intensité des différentes harmoniques en fonction du temps<sup>7</sup>.

### 2.6.1 Expérience de LAOS

La méthode LAOS utilise la rhéologie en mode dynamique en imposant des déformations suffisamment importantes afin de se situer dans la région non linéaire de comportement rhéologique. Le signal brut est traité et une transformée de Fourier est effectuée. La transformée de Fourier permet de mesurer l'intensité du signal aux différentes fréquences. La fréquence ayant la plus forte intensité est la fréquence à laquelle la déformation sinusoïdale est imposée au matériau; elle est appelée la fondamentale. Les autres signaux qui correspondent à des multiples de la fondamentale sont nommés harmoniques (voir figure 2.11).

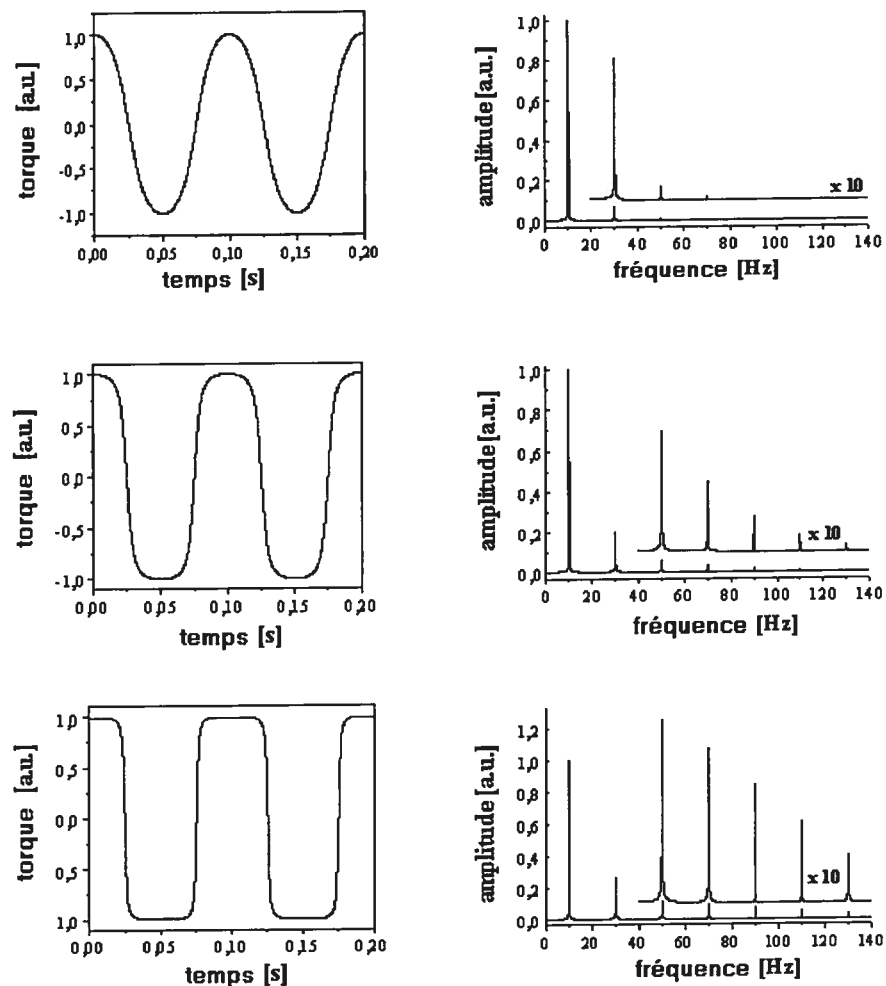


Figure 2.11 Expérience de LAOS à différentes amplitudes de cisaillement. Le taux de cisaillement augmente du haut vers le bas<sup>6</sup>.

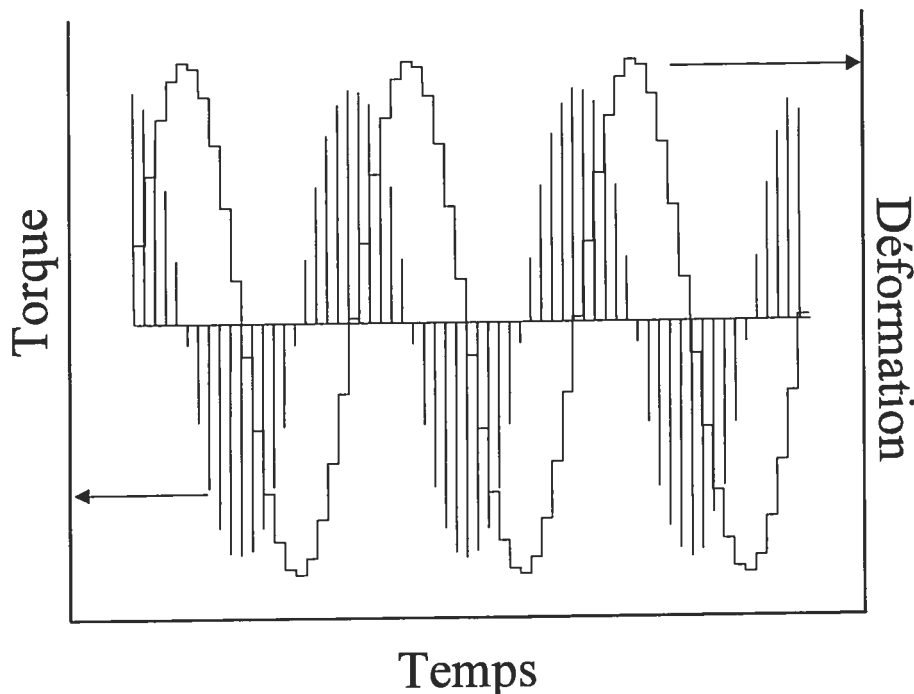


La technique du LAOS permet entre autres de quantifier facilement et rapidement la non-linéarité d'un matériau en écoulement. Cette quantification est déterminée par le rapport de la troisième harmonique sur la fondamentale. On dit que le matériau possède 10 % de comportement non linéaire si la troisième harmonique a une intensité équivalente au dixième de la fondamentale.

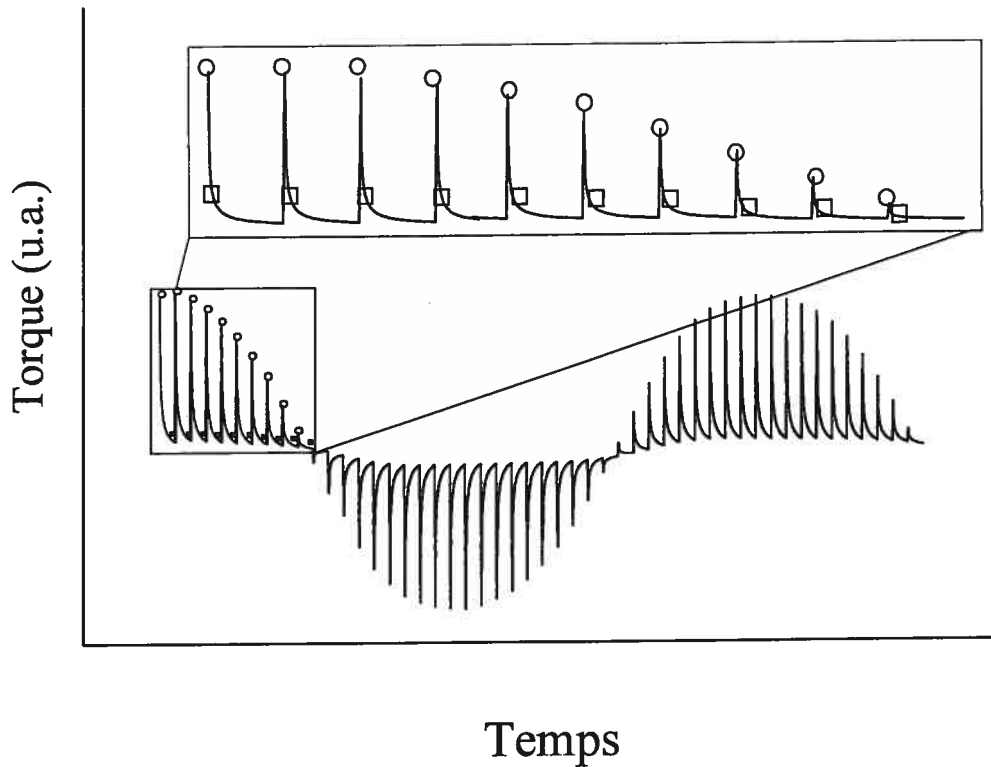
La transformée de Fourier permet aussi de mesurer la phase du signal ( $\tan \delta$ ) avec une précision supérieure aux mesures en mode dynamique. Lorsque  $\tan \delta$  est mesuré en mode dynamique, on obtient guère plus que 10-20 % de précision<sup>8</sup>.

### 2.6.2 Expérience de LASSO

L'expérience de LASSO consiste à déformer l'échantillon en plusieurs étapes à un intervalle constant dont l'intensité varie de façon à former un patron de déformation sinusoïdale (figures 2.12 et 2.13).

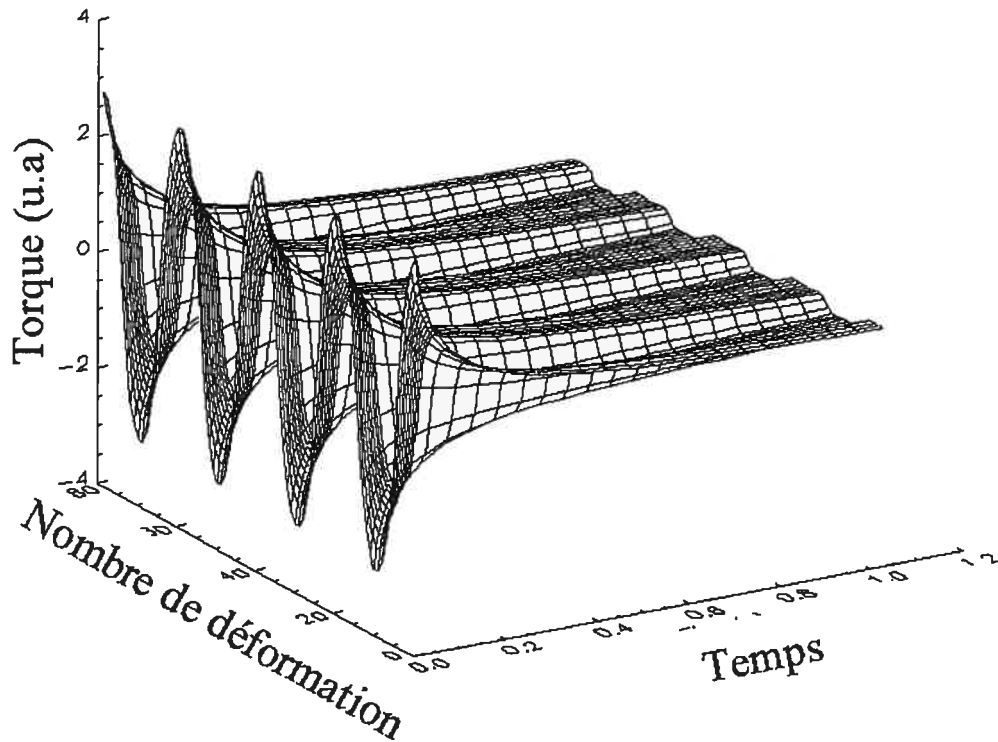


**Figure 2.12** Schéma d'une expérience de LASSO comportant plusieurs déformations successives ayant une forme sinusoïdale. La relaxation de contraintes est mesurée et traitée.



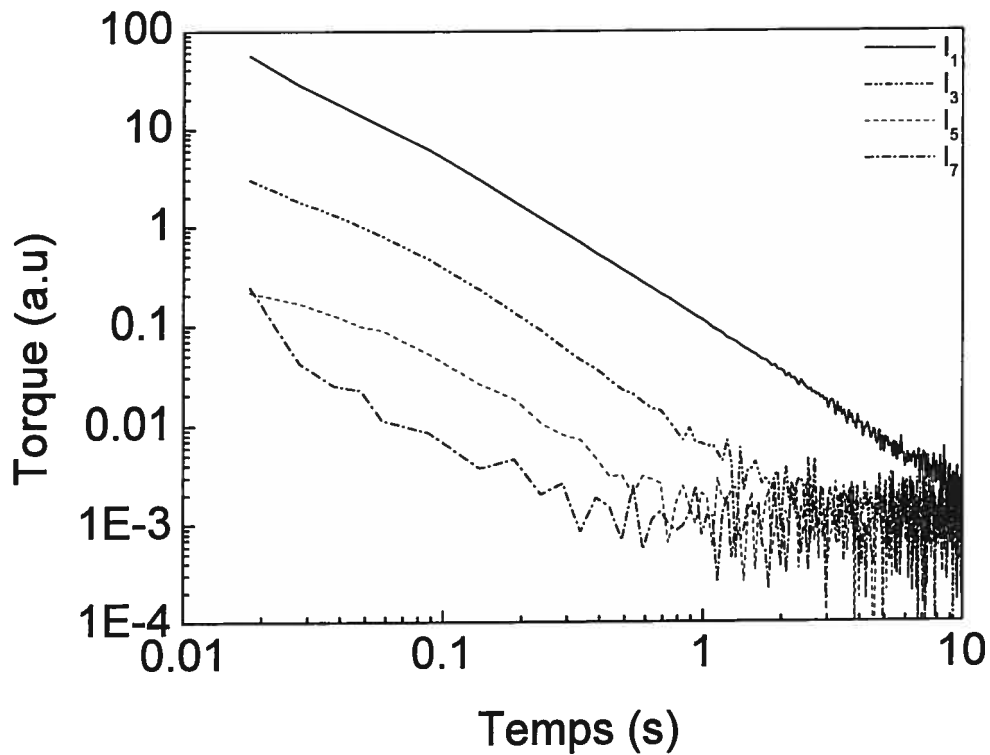
**Figure 2.13** Réponse de la relaxation de contraintes multiples de formes sinusoïdales<sup>7</sup>

Ensuite, on trace sur un graphique en trois dimensions (figure 2.14) de l'intensité de la relaxation de contraintes en fonction du temps pour chaque déformation. Une onde sinusoïdale est ainsi formée à différents temps. Cette onde diminue en intensité au fur et à mesure que le temps de relaxation des contraintes augmente.



**Figure 2.14** Représentation graphique 3D d'une expérience de LASSO<sup>7</sup>

Une fois que les ondes sinusoïdales ont été tracées pour chaque temps, une transformée de Fourier est faite afin de mesurer l'intensité de chacune des harmoniques. Lorsque l'onde est parfaitement sinusoïdale, on observe que la première harmonique. On dit que le matériau a un comportement viscoélastique linéaire. Lorsque l'onde est plus ou moins linéaire, on remarque des harmoniques supérieures à la fondamentale. Elles sont toutes impaires puisqu'une harmonique paire signifie que la relaxation de contraintes est différente dans les deux dimensions de la déformation. Ce phénomène pourrait être observé dans des matériaux isotropes ou lorsque la préparation de l'échantillon n'est pas adéquate. Des phénomènes tels que le glissement ou la fracture de surface « edge fracture » sont alors observés. On utilise généralement l'intensité de la troisième harmonique pour mesurer la non-linéarité de l'écoulement viscoélastique.



**Figure 2.15** . Patron de relaxation de différentes harmoniques pour le PDEA en solution aqueuse où  $I_1$  est la fondamentale,  $I_3$ ,  $I_5$  et  $I_7$  les troisième, cinquième et septième harmoniques respectivement.

Cette méthode expérimentale sépare les contributions linéaires (harmonique fondamentale) et non linéaire (troisième harmonique) tout en permettant d'obtenir la courbe de relaxation des différentes harmoniques. Cette technique permet de vérifier différents modèles théoriques, puisque celle-ci permet de quantifier la non-linéarité en fonction du temps (voir figure 2.15).

## 2.7 Références

1. Steffe J.F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*; Freeman Press: East Lansing, 1996.
2. Carreau P. J.; De Kee D.; Chhabra R. P. *Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications*; Hanser Publishers: Munich, 1997.
3. Couarraze G.; Grossiard J.L. *Initiation à la rhéologie*; Lavoisier: Paris, 1983.
4. Tanner R.I. *Engineering Rheology*; Oxford University Press: Oxford, 2000.
5. Wilhelm M. *Fourier-Transform Rheology*; Max-Planck-Institut für Polymerforschung: Mainz, Germany, 2000.
6. Wilhelm M.; Maring R.; Spiess H. W. *Rheol. Acta* **1998**, *37*, 399.
7. Van Dusschoten D.; Wilhelm M.; Spiess H. A. *J. Rheol.* **2001**, *45*, 1319.
8. Sprecht E. H.; Neuman A.; Neher H. T. U.S. Pat. 2,773,063, **1956**.

---

## Chapitre 3

---

### **Molecular Weight effect on Lower Critical Solution Temperature of Poly(N,N-diethylacrylamide) in Aqueous Solutions<sup>†</sup>**

D. G. Lessard, M. Ousalem, and X. X. Zhu  
*Canadian Journal of Chemistry*, **79**, 1870-1874 (2001)

### 3.1 Abstract

The molecular weight dependence of the lower critical solution temperature of poly(N,N-diethylacrylamide) was studied with eleven polymer samples with a number-average molecular weight ( $M_n$ ) ranging from  $9.6 \times 10^3$  to  $1.3 \times 10^6$  g/mol and relatively narrow polydispersity indices ranging from 1.19 and 2.60. These samples were obtained by fractional precipitation of the polymer. The polymers LCST were measured by turbidimetry and microcalorimetry. An inverse dependence of LCST on the molar mass was found and the LCST of the samples remained more or less constant above a critical molecular weight of ca.  $2 \times 10^5$  g/mol. The enthalpic and entropic changes as well as the LCST of the polymer depend strongly on the molar mass of the polymer, especially in the low molecular weight range.

*Key words:* Poly(N,N-diethylacrylamide), LCST, thermosensitive, phase diagram, effect of molecular weight

### 3.2 Résumé

L'effet de la masse molaire sur la température critique de dissolution inférieure (LCST) du poly(N,N-diéthylacrylamide) a été étudié sur onze fractions de masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) variant entre  $9.6 \times 10^3$  à  $1.3 \times 10^6$  g/mol et ayant un indice de polymolécularité situé entre 1.19 et 2.60. Ces échantillons ont été obtenus par précipitation fractionnelle. La LCST des solutions aqueuses du polymère a été mesurée par turbidimétrie et par microcalorimétrie. Il a été constaté que la LCST diminue avec la masse molaire de l'échantillon. Les valeurs de LCST demeurent cependant relativement constantes pour des masses molaires supérieures à  $2 \times 10^5$  g/mol. L'enthalpie, l'entropie et la LCST dépendent fortement de la masse molaire du polymère, surtout lorsque les masses molaires sont faibles.

*Mots clés:* Poly(N,N-diéthylacrylamide), température critique de dissolution inférieure, thermosensible, diagramme de phase, effet de la masse molaire



### 3.3 Introduction

Thermosensitive polymers are known to undergo changes in their physical properties when the temperature is varied. These *N*-substituted polyacrylamides which exhibit reversible phase separation upon heating in water. The temperature at which precipitation of the polymer occurs is called the lower critical solution temperature (LCST). Materials which show this behavior in water are of great interest for medical (1) and industrial (2) applications. The most extensively studied polymer in this family is probably poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM). Our research focuses on the effect of the molar mass on the LCST of aqueous solutions of poly(*N,N*-diethylacrylamide) (PDEA), which behaves similarly as PNIPAM.

Different researchers have explained the LCST phenomenon of polymers in water. It was ascribed to the greater entropy in the two-phase system than in a homogeneous solution (3, 4), the formation of hydrogen bonds between the polymer and water (3, 5), the hydrophobic interactions between the polymer side chain groups (3, 6) and the disruption of specific hydrogen-bonded cyclic structures in alkyl amide units and hydroxyl functions of water (7).

Only a few studies were conducted on PDEA even though this polymer behaves similarly as PNIPAM, but does not have the capacity to form hydrogen bridges between the proton on the amide group and the solvent. This polymer may be synthesized by anionic polymerization (8, 9), group transfer polymerization (8, 10) or free radical polymerization (7, 8, 10-14). It was observed that for PDEA of low molar masses ( $M_n < 5\ 000$  g/mol) the transition temperature is 10 °C higher for isotactic polymers than for their syndiotactic homologues. Different initiators were used for these tactic samples and the difference in the end-group was attributed as the origin of the discrepancy in their LCST values (8).

The aqueous solutions of PDEA can undergo precipitation between 25 and 36 °C as determined by means of turbidimetry (8, 11, 16, 17, 19), differential scanning calorimetry (7, 8, 11, 19, 20), small angle neutron scattering (18), dynamic and static light scattering (10), infrared spectroscopy (7) and rheology (10, 14). Early research focused on the parameters such as the addition of salts (11, 16, 19) and surfactants

(11), co-monomer contents (13, 14, 18, 19) and concentration of the polymer (8, 11, 17). The self-diffusion coefficients of small molecules in PDEA aqueous solutions and gels were also determined by the use of pulsed-gradient spin-echo NMR techniques (12). Most of these studies dealt with polydisperse PDEA samples, and none of them addressed clearly the question of the molecular weight effect on the LCST of the polymers.

In the present work, we prepared eleven PDEA fractions with molar masses ranging from  $9.6 \times 10^3$  to  $1.3 \times 10^6$  g/mol (using fractional precipitation). Turbidimetry, also called cloud point technique, and microcalorimetry were used to study the effect of molecular weight on the LCST of these fractions in aqueous solutions.

A number of parameters have been reported to influence the LCST of thermosensitive polymers. It was shown that the presence of salts in the solution generally decrease the LCST of the solution (5, 21) and added surfactants improve the solubility of the polymer, thereby raising the LCST (21-23). Also, phase separations were studied as a function of the co-solvent amount (24), polymer concentration (25) and pressure (26). Investigations of molecular weight influence on the LCST, however showed a large discrepancy in the results obtained. Some authors reported an inverse dependence of the LCST on the molar mass (5, 25), while others claimed the opposite (27). Several studies also reported that the molecular weight had no influence on the LCST (6, 28). It is worthwhile to mention that the fractionation with this kind of polymers is quite difficult due to the amphiphilicity of the macromolecule.

### **3.4 Experimental section**

All chemicals were purchased from Sigma (St-Louis, MO, USA) and Aldrich (Milwaukee, WI, USA) and were used as received. Ammonium persulfate was recrystallized in a water/methanol mixture before use.

#### **3.4.1 Polymer Synthesis**

N,N-diethylacrylamide (DEA) was prepared, as reported previously (11), by reacting acryloyl chloride with an excess of diethylamine in methylene chloride at 0

°C. The salt was filtered off and the solvent was evaporated. Distillation of the liquid under 0.5 mm Hg vacuum at 40-50 °C in the presence of hydroquinone yielded a clear liquid, which was kept in a freezer until use.

PDEA was obtained by radical polymerization of DEA using ammonium persulfate as the initiator and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine as the accelerator. Purified water was used as the solvent and was deoxygenated with nitrogen. The reaction was carried out at room temperature for 4 hours. The solvent was then evaporated and PDEA, after dissolution into a small amount of acetone, was purified twice by precipitation from petroleum ether, resulting in a white solid.

### **3.4.2 Fractionation and characterization**

PDEA fractions were obtained by fractional precipitation using acetone as the solvent and hexane as the non-solvent. To ensure good results, the concentration of the PDEA solution was kept low (less than 0.1 wt%) and the temperature was maintained constant at 25 °C. Hexane was added until the solution turned cloudy. Then the temperature was raised by 1 or 2 °C to dissolve the precipitated polymer and then was allowed to cool down to the precipitation temperature. The system was kept without stirring for at least one day before the precipitated fraction was recovered. The remaining solution underwent further precipitation in the same way as described above. This process was repeated to obtain further fractions. In total, 11 fractions were obtained.

The molecular weight and the polydispersity of the polymer samples were determined by size exclusion chromatography (SEC) on a Waters system equipped with an online Waters 410 differential refractometer and a set of three in-series Ultrastaygel columns. Tetrahydrofuran was used as the mobile phase, and polystyrene samples were used as the standards in the calibration of the molar masses.

### **3.4.3 Determination of LCST**

The cloud point of PDEA in water was set as the temperature at which the inflexion point from the curve by turbidimetry. A CARY 1 BIO UV-visible spectrophotometer coupled to a temperature controller was used in the absorbance

mode at a wavelength of 500 nm. A 1-cm sample cell containing ca. 80  $\mu\text{L}$  of solution was used for the measurement against reference deionized Milli-Q water. The cloud point for the sample of higher concentration was impossible to determine with enough precision due to the signal saturation on the spectrophotometer.

Microcalorimetry was also used to determine the LCST of PDEA aqueous solutions. The endothermic signal at its maximum (corresponding to the LCST) was recorded for each sample on a DSC VP-Microcalorimeter from Microcal Inc. A cell filled with deionized Milli-Q water was used as the reference. Heating rates of 0.1 and 1.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  were used, with both methods, to see their effect on the LCST.

The LCST values of aqueous PDEA solutions with different molecular weights were determined by means of turbidimetry and microcalorimetry at a concentration of 1 wt% to ensure an exact value of the cloud point and the LCST.

### **3.5 Results and discussion**

The fractionated samples of PDEA have a wide range of molar masses, from  $9.6 \times 10^3$  to  $1.3 \times 10^6$  g/mol. The polydispersity of the fractions were lower than that of the bulk sample ( $M_w/M_n = 3.59$ ) as shown in Table 3.1.

The LCST of a solute dissolved in a solvent can be obtained from the phase diagram of the system. The phase diagrams of two polymer samples F2 and F9 are shown in Figure 3.1, in which the cloud point is plotted as a function of concentrations ranging from 0.0001 to 10 wt %. The LCST is given by the lower temperature at which the phase transition occurs. It appears that the most accurate value of the LCST can be obtained for concentrations ranging from 1 to 5 wt% for low and high molecular weight samples, and no significant differences on the LCST are observed within this interval of polymer concentrations.

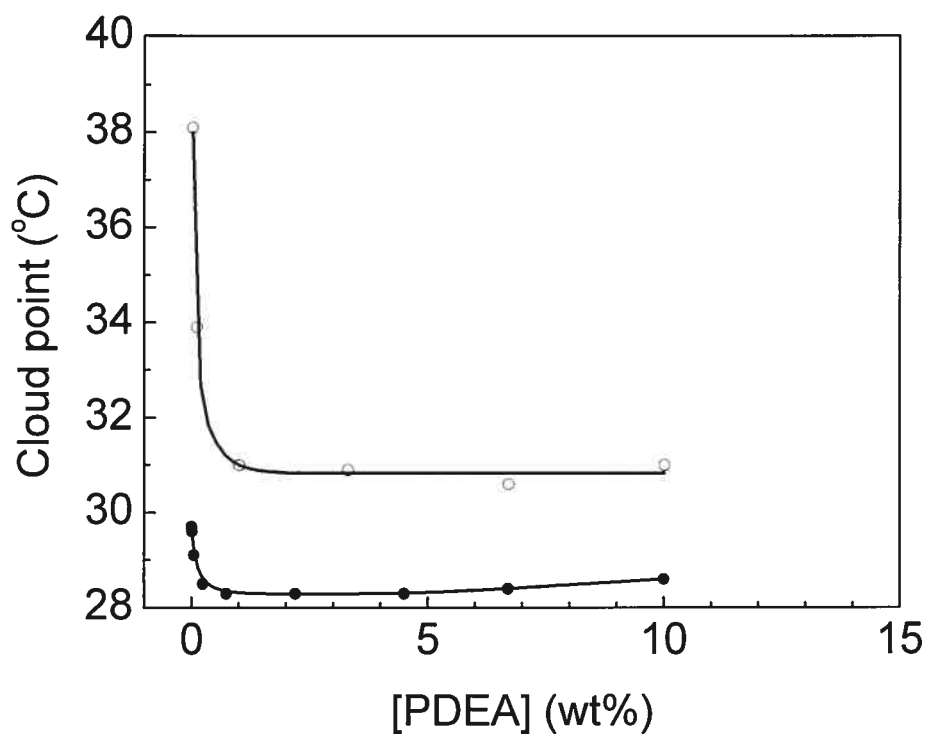
**Table 3.1** Molecular weight and LCST of the PDEA fractions

Samples	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$\Delta H^{**}$ (J/g)	$\Delta S^{**}$ (J/g·K)	LCST (°C)*	
						Turbidimetry	Microcalorimetry
F1	9 600	13 300	1.39	16.9	0.036	32.9	37.0
F2	19 200	40 300	2.10	26.0	0.069	31.0	34.2
F3	32 500	58 500	1.80	16.6	0.039	30.9	32.6
F4	81 600	165 700	2.03	20.1	0.016	30.1	31.0
F5	90 400	132 000	1.46	26.0	0.085	29.7	30.3
F6	96 900	252 000	2.60	22.2	0.059	29.5	30.2
F7	180 900	376 300	2.08	5.3	0.010	29.3	29.6
F8	218 000	311 700	1.43	5.7	0.018	29.1	29.2
F9	363 600	709 000	1.95	8.1	0.003	28.4	28.8
F10	593 600	890 400	1.50	2.0	0.003	28.6	28.6
F11	1 300 000	1 547 000	1.19	1.2	0.006	28.6	28.2

\*Heating rate at 0.1°C/min

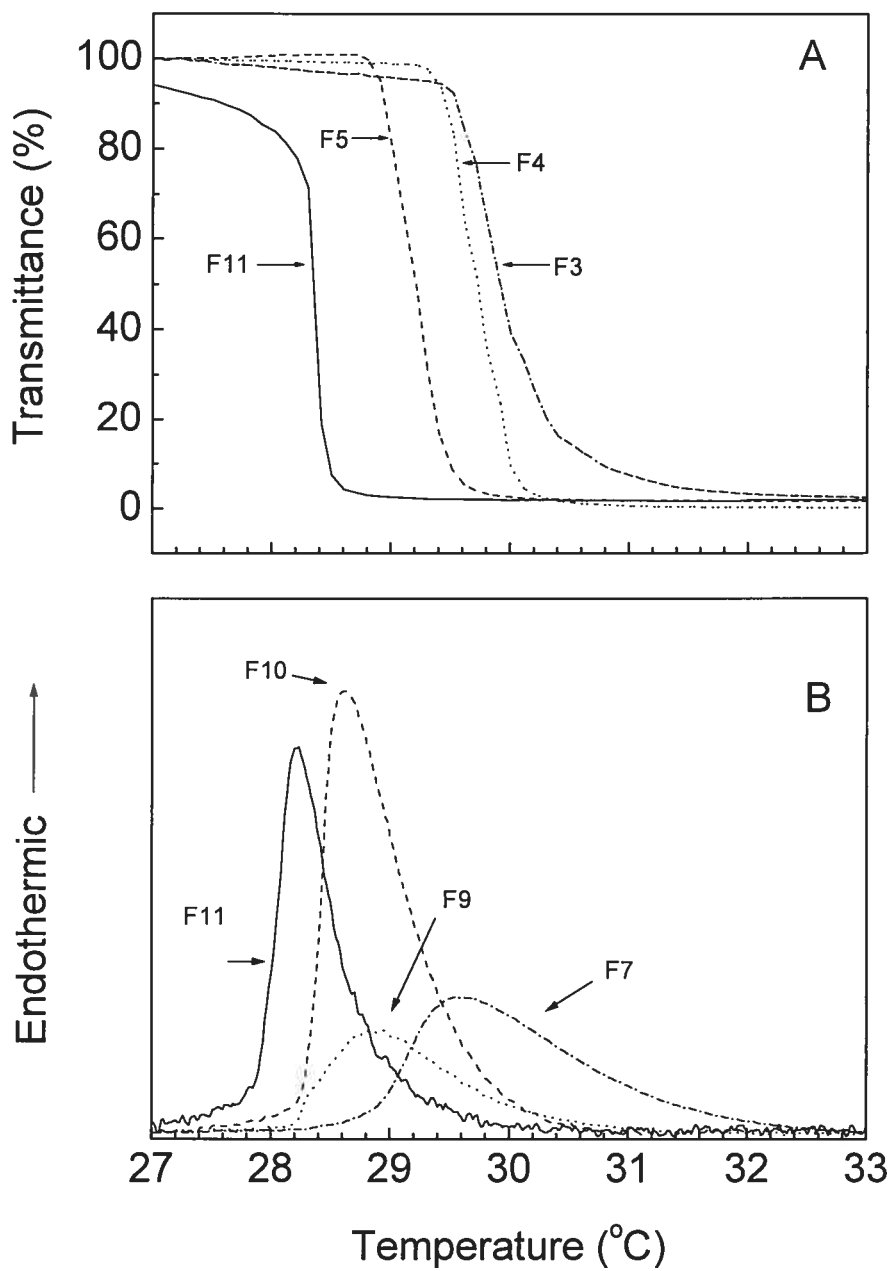
\*\* Results obtained by differential scanning calorimetry

Microcalorimetric studies confirmed the general tendency of the PDEA fractions. The endothermic phase transition occurs at lower temperatures for higher molecular weight samples as illustrated in Figure 3.3B.



**Figure 3.1** Phase diagram of aqueous solution of PDEA of a low molar mass fraction F2 (open circles) and high molar mass fraction F9 (closed circles).

As shown in Figure 3.2A, the transmittance of the 1 wt% PDEA solution decreases sharply at a certain temperature owing to the turbidity of the solutions when precipitation occurred. The exact values of the cloud point (LCST) are listed in Table 3.1. The general trend observed for this series of samples is that the LCST is lower for the higher molecular weight polymers



**Figure 3.2** LCST of 1 wt% aqueous solution of selected PDEA fractions (see Table 3.1) obtained at a heating rate of 0.1 °C/min by (A) turbidimetry and (B) microcalorimetry.

The shape of the curves presented in Figure 3.3 suggests a more pronounced effect for lower molecular weight fractions. The slope is steep for values of  $M_n$  lower than  $2 \times 10^5$  g/mol and becomes more gradual for higher values of  $M_n$ . This may explain the broadening of the transmittance curves (Figure 3.2A) and of the endothermic peaks as  $M_n$  decreases (Figure 3.2B). The width of the range of temperature at which the transition occurs is not only related to the polydispersity of the PDEA but also depends on its molecular weight. High molecular weight samples display a less broad transition. A critical value of  $M_n$  seems to lie at ca.  $2 \times 10^5$  g/mol, after which the LCST values of the samples in water remained nearly constant.

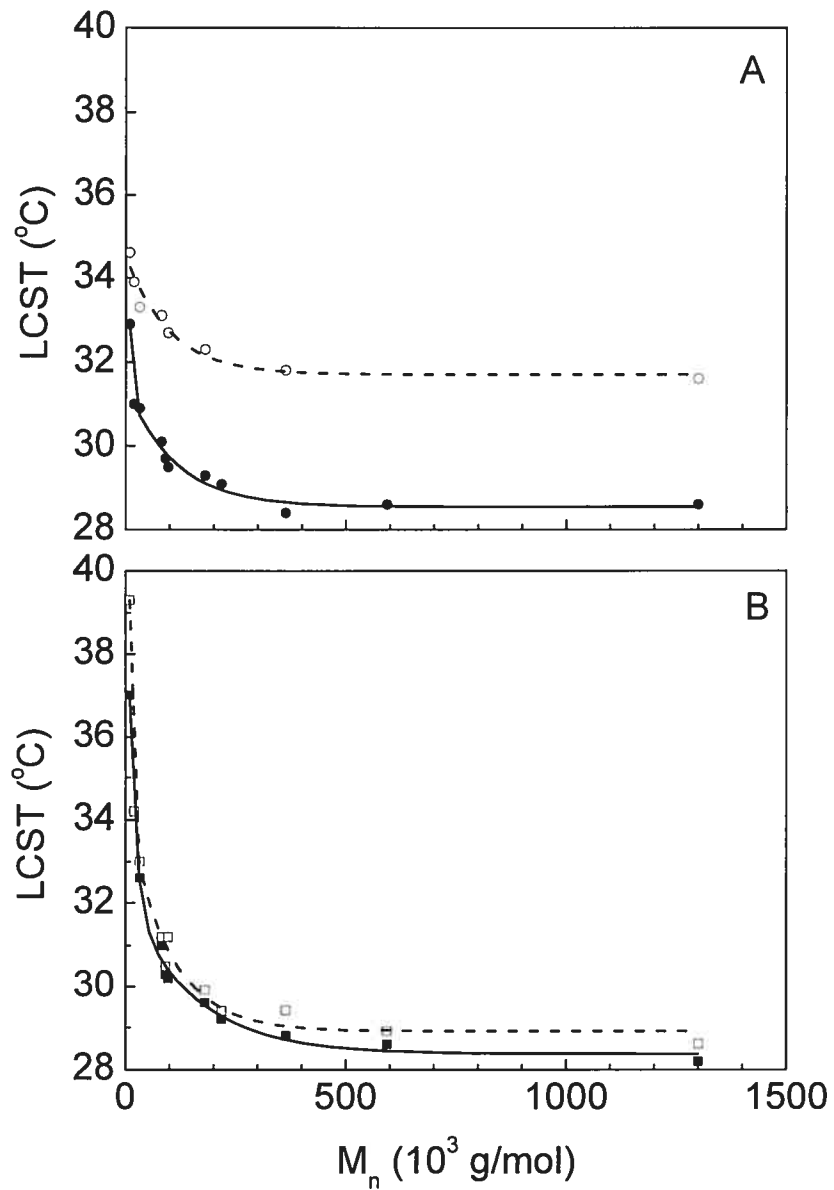
The heating rate effect (1.0 and 0.1 °C/min) was also investigated. At higher heating rates, the transition temperature is expected to be over-estimated because of poor heat transfer. When working with the 1.0 wt% PDEA fractions, the cloud point technique was found to be more sensitive than the heating rate as shown in figure 3.3A, in which the LCST obtained at 0.1 °C/min were 3 °C lower than those measured at 1.0 °C/min. Such a dependence of the LCST on the heating rate was already reported for a polydisperse sample (11). This was attributed to the poor heat transfer inherent to the method where the recorded temperature is higher than the effective temperature of the sample. Microcalorimetry has a much better heat transfer and, therefore, this effect is less pronounced as shown in Figure 3.3B.

The inverse dependence on molar mass of the LCST was recently observed with PNIPAM (25). This phenomenon is attributed to the difference in the free volumes caused by the polymer chains and the solvent molecules. This difference is much more significant for longer polymer chains, since they should precipitate at lower temperatures (29, 30). It was demonstrated by Patterson that the LCST is proportional to the critical value of the Flory-Huggins interaction parameter ( $\chi_c$ ) (29) and that the LCST decreases with the ratio of the polymer molar volume to that of the solvent ( $r$ ):

$$\chi_c = \frac{1}{2} (1 + r^{-1/2})^2 \quad (3.1)$$

In eq. 3.1, if the molar volume of the polymer increases with chain length, it is clear that the LCST of the polymer must decrease with the polymer molecular weight.

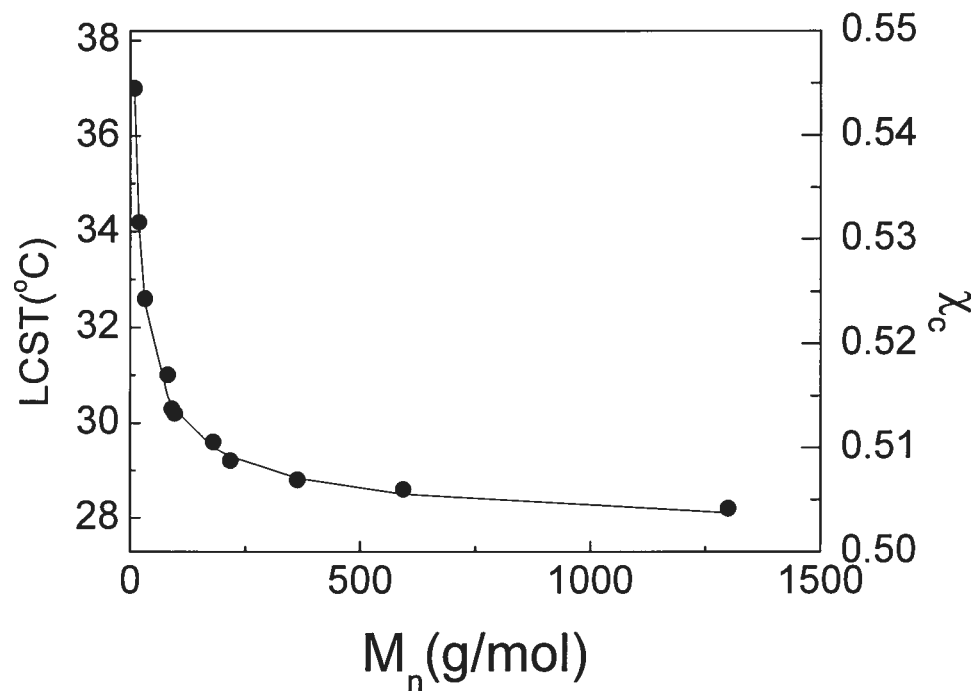




**Figure 3.3** Effect of the molecular weight on the LCST of the PDEA fractions measured by (A) spectrophotometry (circles) and (B) microcalorimetry (squares) for different heating rates. Open symbols, heating at 1.0 °C/min; closed symbols, 0.1 °C/min.

The trend of the value of the interaction parameter with the molecular weight at a given temperature is shown in Figure 3.4. Theoretical value of  $\chi_c$  has been obtained using equation 3.1 using the ratio of the molecular weight ( $M_n$ ) of PDEA over the molecular weight of water instead of the ratio of molar volume to determination of the value of  $\chi$ . This approximation is good since the molar volume of the polymer is directly proportional to its molecular weight.

The dependence of  $\chi_c$  with the molecular weight displayed in Figure 3.4, perfectly fit the value of LCST. Using these observations, it is reasonable to claim that dependence of molecular weight on the LCST and  $\chi$  has been demonstrated experimentally and fits theoretical data.

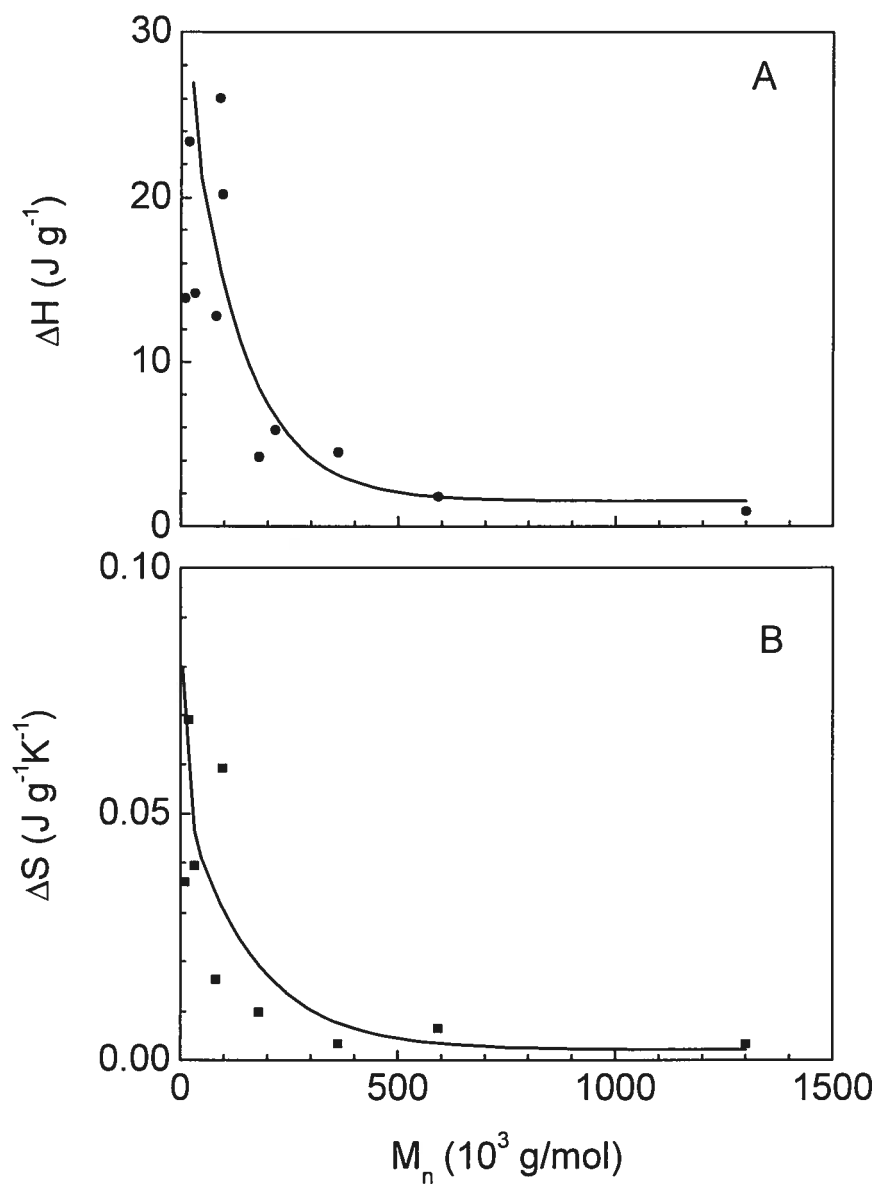


**Figure 3.4** Effect of the molecular weight on the theoretical value of  $\chi$  (full line) and experimental value of LCST (circle) determined with equation 3.1.

As seen in Figure 3.5, microcalorimetry can be used also to determine the enthalpy ( $\Delta H$ ) and the entropy ( $\Delta S$ ) at the transition. These values seem to be strongly dependent on the molecular weight.  $\Delta H$  and  $\Delta S$  follow the same trend as the LCST for the samples, i.e., a hyperbolic decrease from 21.0 J/g and 0.070 J/g.K for  $\Delta H$  and  $\Delta S$  to limit values of 0.6 J/g and 0.003 J/g.K, respectively. In each case, the final plateau corresponds to a sample with a molar mass of  $2 \times 10^5$  g/mol. The value obtained here for  $\Delta H$  is consistent with that reported by Idziak et al. (11) for a PDEA sample ( $\Delta H = 22.9 \text{ J g}^{-1}$  for a PDEA sample with  $M_n = 2.0 \times 10^4$  g/mol).

It is understandable that the entropy change is smaller for longer polymer chains. The  $\Delta S$  values decrease as a function of the average molar mass of the polymer and remain constant after a critical point at  $M_n = 2 \times 10^5$  g/mol. When an amphiphilic solute such as PDEA is dissolved in water, the surrounding water molecules tend to organize themselves in an ice-like structure (3) to reduce the polarity of the solvent. The order created in the solvent decreases the entropy of the solution leading to a negative  $\Delta S$  when the phase separation occurs. The LCST phenomenon for polymers in aqueous media is possible only if the dissolution is exothermic and the entropy of mixing is negative (29). A low molar mass polymer at a given weight concentration needs to interact with more water molecules for it be solvated, creating more order in the system. This increased order decreases the overall entropy of the solution. The  $\Delta S$  of the transition is therefore greater.

It can also be demonstrated that lower molecular weight polymers correspond to higher  $\Delta H$  values. It is known that  $\chi_c$  decreases proportionally with the molecular weight of the polymer (29) because the lower molar volume of the polymer gives a lower value of the ratio ( $r$ ) in eq. 3.1. Since  $\chi_c$  is proportional to the energy required to break the contact between the polymer and the solvent (29), the energy needed to induce the phase separation ( $\Delta H$ ) will be greater for shorter polymer chains.



**Figure 3.5** Effect of the molecular weight on (A)  $\Delta H$  and (B)  $\Delta S$  for the PDEA fractions obtained by microcalorimetry at a heating rate of  $0.1$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### 3.6 Conclusion

PDEA fractions were prepared by fractional precipitation despite the amphiphilicity of the polymer. The phase diagrams showed that the changes of the LCSTs of the PDEA aqueous solutions are not significant in the concentration range from 1 and 5 wt%. Low heating rates provide more reliable results by turbidimetry, but this effect is negligible for microcalorimetric measurements. Turbidimetric and microcalorimetric measurements have shown a sharp decrease in their LCST,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values as a function of the molar mass of PDEA. The values become constant after a critical molar mass at ca.  $M_n = 2 \times 10^5$  g/mol. Polydispersity of the polymer seems to play a minor role for the heavier PDEA fractions.

### 3.7 Acknowledgements

The financial support from NSERC Canada and Fonds FCAR of Quebec are gratefully acknowledged.

### 3.8 References

1. R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano, Y. Sakurai, Y.H. Bae, and S.W. Kim. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **3**, 155 (1991).
2. K.S. Kazanskii and S.A. Dubrovskii. *Adv. Polym. Sci.* **104**, 97 (1992).
3. H.G. Schild. *Prog. Polym. Sci.* **17**, 163 (1992).
4. M. Heskins and J.E. Guillet. *J. Macromol. Sci. Chem., Part A-2* **8**, 1441 (1968).
5. H.G. Schild and D.A. Tirrell. *J. Phys. Chem.* **94**, 4352 (1990).
6. S. Fujishige, K. Kubota, and I. Ando. *J. Phys. Chem.* **93**, 3311 (1989).
7. N.A. Platé, T.L. Lebedeva, and L. Valuev. *I. Polym. J.* **31**, 21 (1999).

8. R. Freitag, T. Baltes, and M. Eggert. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **32**, 3019 (1994).
9. M. Kobayashi, T. Ishizone, and S. Nakahama. *Macromolecules* **33**, 4411 (2000).
10. M. Itakura, K. Inomata, and T. Nose. *Polymer* **41**, 8681 (2000).
11. I. Idziak, D. Avoce, D. Lessard, D. Gravel, and X.X. Zhu. *Macromolecules* **32**, 1260 (1999).
12. L. Masaro, M Ousalem, W.E. Baille, D. Lessard, and X.X. Zhu. *Macromolecules* **32**, 4375 (1999).
13. L. Bromberg and G. Levin. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **34**, 2595 (1996).
14. J. Hrouz and M. Ilavsky. *Polym. Bull.* **22**, 271 (1989).
15. Y. Sun, Z. Qiu, and Y. Hong. *Chin. J. Polym. Sci.* **4**, 311 (1992).
16. R. Freitag, T. Baltes, M. Eggert, K. Schügerl, and U. Bahr. *Bioseparation* **4**, 353 (1994).
17. M. Eggert and R. Freitag. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **32**, 803 (1994).
18. J. Plestil, Y.M. Ostanovich, S. Borbely, J. Stejskal, and M. Ilavsky. *Polym. Bull.* **17**, 465 (1987).
19. L.D. Taylor and L.D. Cerankosky. *J. Polym. Sci.* **13**, 2551 (1975).
20. A. Percot, M. Lafleur, and X.X. Zhu. *Polymer* **41**, 7231 (2000).
21. J. Eliassaf. *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 873 (1978).
22. L.T. Lee and B. Cabane. *Macromolecules* **30**, 6559 (1997).
23. G. Staikos. *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 913 (1995).
24. H.G. Schild, M. Muthukumar, and D.A. Tirrell. *Macromolecules* **24**, 948 (1991).

25. Z. Tong, F. Zeng, and X. Zheng. *Macromolecules* **32**, 4488 (1999).
26. K. Otake, R. Karaki, T. Ebina, C. Yokoyama, and S. Takahashi. *Macromolecules* **26**, 2194 (1993).
27. X. Zheng, Z. Tong, X. Xie, and F. Zeng. *Polym. J.* **30**, 284 (1998).
28. E.I. Tiktopoulo, V.N. Uversky, V.B. Lushchik, S.I. Klenin, V.E. Bychkova, and O.B. Ptitsyn. *Macromolecules* **28**, 7519 (1995).
29. D. Patterson. *Macromolecules* **2**, 672 (1969).
30. F. Wang, S. Saeki, and T. Yamaguchi. *Polymer* **40**, 2779 (1999).

---

# Chapitre 4

---

## **Study of the phase transition of poly(N,N-diethylacrylamide) in water by rheology and dynamic light scattering.**

D. G. Lessard, M. Ousalem, X. X. Zhu, A. Eisenberg and P. J. Carreau

*Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **41**, 1627-1637 (2003)



#### **4.1 Abstract**

Poly(N,N-diethylacrylamide) (PDEA) possesses a lower critical solution temperature (LCST) in aqueous media. The solution properties of PDEA at various temperatures were characterized using techniques such as rheology and dynamic light scattering. A decrease in the coil size was measured prior to the phase transition owing to a coil-to-globule transition. At the LCST, rheological and dynamic light scattering studies also confirmed the aggregation phenomenon. This aggregation modifies the rheological properties of the polymer solutions. High frequencies hinder the phase transition process and decrease the LCST of the polymers.

#### **Keywords:**

Poly(N,N-diethylacrylamide), thermosensitive polymer, rheology, light scattering, aggregation, phase transition, LCST.

## 4.2 Introduction

Poly(N,N-diethylacrylamide) (PDEA) aqueous solutions show a phase separation when heated to the lower critical solution temperature (LCST). This behavior is also seen in other polymer-water systems such as poly(N-alkylacrylamide)<sup>1</sup>, poly(propylene glycol)<sup>2</sup>, hydroxypropylcellulose<sup>2</sup> and poly(vinylmethylether)<sup>3</sup>. At the LCST and above, the polymer systems have a negative enthalpy of mixing  $\Delta H_M$  (exothermic) and a negative change of the entropy of mixing  $\Delta S_M$ . These thermodynamic conditions have to be satisfied for phase separation to occur in water<sup>4</sup>.

Only a few studies have been conducted on PDEA solutions. The LCST of PDEA, reported to be between 25 °C and 36 °C, can be measured by several techniques such as turbidimetry (also known as the cloud point technique)<sup>5-8</sup>, dynamic light scattering<sup>9</sup>, DSC<sup>5-7,10,11</sup>, NMR<sup>12,13</sup> and IR<sup>10,14</sup> spectroscopy. Previous studies have shown that the LCST depends on concentration<sup>5-7</sup>, molecular weight<sup>2,5,15</sup> and tacticity<sup>6,14</sup> of the polymers. Furthermore, additives such as surfactants<sup>2</sup> and salts<sup>2,16</sup> can influence this transition temperature. Copolymers based on N,N-diethylacrylamide exhibit different LCSTs depending on the hydrophilicity and the co-monomers incorporated into the polymer chain<sup>17,18</sup>.

While many explanations have been put forth to explain the LCST phenomenon, no general consensus has been reached. According to some authors, the LCST can be observed for polymer solutions in which hydrogen bonds are numerous<sup>2,19</sup>. Others claim the phase separation is mainly governed by the hydrophobic interactions between alkyl side groups on the polymer chain<sup>19-21</sup>.

The phase transition was first observed in aqueous polymer solutions in the 1960's for poly(N-isopropylacrylamide) using DSC<sup>1</sup>. Even before this discovery, using the Flory's mean-field theory, Stockmayer<sup>22</sup> predicted the LCST of aqueous polymer solutions and suggested that the hydrophobic polymer chains in water could collapse to form globules.

Dynamic and static light scattering clearly show a coil-to-globule transition occurring close to the LCST of poly(N-alkylacrylamide)<sup>23,24</sup>. These methods provide insight into the microscopic structure of the polymer in solution. Rheology can also

provide information on the nature and the strength of the interactions between the polymer and the solvent. It is known that multiple association processes under shear can induce rheological phenomena such as shear-thinning or shear-thickening<sup>25</sup>. Since the association process is kinetically slow in this case, time-dependence phenomenon as rheopexy or thixotropy are observed instead<sup>25</sup>. Only a few studies dealt with the rheological properties of aqueous solution of poly(N,N-diethylacrylamide)<sup>17</sup> or other thermosensitive polymers<sup>26,27</sup>. It appears that below the LCST, these systems behave like typical polymer solutions for which the loss modulus is greater than the storage modulus for a wide range of shear frequencies. However, above the LCST, the viscosity is affected by the strain and no linear viscoelastic domain is observed. For poly(N-isopropylacrylamide), surfactants such as sodium dodecylsulfate (SDS) can raise the LCST<sup>16</sup> and decrease the viscosity of the solution (at low surfactant concentrations). These surfactants interact with the polymer at higher concentrations and form physical crosslinking points, thereby increasing the viscosity of the solution<sup>28,29</sup>. Copolymerization of N,N-diethylacrylamide with an ionic co-monomer increases the LCST of the solution and changes its rheological properties<sup>17</sup>.

In this study, both rheology and dynamic light scattering are used to understand and characterize the phase transition phenomenon occurring in PDEA aqueous solutions.

### **4.3 Experimental part**

All chemicals were purchased from Sigma (St. Louis, Missouri, U.S.A.) and Aldrich (Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.) and were used as received. Ammonium persulfate was recrystallized in a methanol/water mixture prior to use.

#### **4.3.1 Sample preparation**

N,N-diethylacrylamide was polymerized in water using ammonium persulfate as the free radical initiator. The details for the preparation of the monomer and the polymer as well as the fractionation have been described elsewhere<sup>10,14</sup>.

PDEA solutions were prepared by dissolving the polymer in cold deionized Milli-Q water, which was used to avoid phase separation and any effect of the ionic

strength on the rheological properties of the solution or the LCST. The solution was kept in an ice bath overnight to insure complete dissolution of the polymer.

The molecular weight and the molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) of the PDEA sample were determined by size exclusion chromatography on a Waters 410 differential refractometer detector, a Waters 510 pump and a set of three Ultrastaygel columns in N,N-dimethylformamide. Monodisperse polystyrenes were used as standards. The molecular weights of the synthesized polymer samples are listed in Table 4.1.

**Table 4.1** The molecular weight and LCST of the different fraction of PDEA

PDEA sample	$M_n^a$ (kg/mol)	$M_w^a$ (kg/mol)	$M_v^b$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	LCST (°C) <sup>c</sup>	
					Turbidimetry	DSC
PDEA-9	9.6	13.3	9	1.39	32.9	37.0
PDEA-19	19.2	40.3	-	2.10	31.0	34.2
PDEA-32	32.5	58.5	-	1.80	30.9	32.6
PDEA-81	81.6	165.7	-	2.03	30.1	31.0
PDEA-96	96.9	252.0	-	2.60	29.5	30.2
PDEA-170	170.4	653.6	-	3.83	-	-
PDEA-180	180.9	376.3	-	2.08	29.3	29.6
PDEA-360	363.6	709.0	1100	1.95	28.4	28.8
PDEA-1300	1295	1547	2100	1.19	28.6	28.2

<sup>a</sup> determined by size exclusion chromatography.

<sup>b</sup> determined by viscometry using the Mark-Houwink equation for poly(N-isopropylacrylamide),  $[\eta] = KM^a$ , where  $K = 0.145$ ,  $a = 0.5$  and  $M$  is the viscosity average molecular weight.<sup>30</sup>

<sup>c</sup> determined by turbidimetry and microcalorimetry at 0.1 °C/min.

### 4.3.2 Determination of the LCST

The LCST values were determined by microcalorimetry DSC and turbidimetry. A DSC VP-microcalorimeter from Microcal and a CARY 1 BIO UV-Visible spectrophotometer from Varian were used for the LCST measurements. 80  $\mu\text{L}$  quartz cells and a wavelength of 500 nm were used for the turbidimetry analysis. With both techniques, a heating rate of 0.1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  was used to avoid any effect of the heating rate on the phase separation or any shift of the LCST value due the differential heat transfer capacity<sup>5,7</sup>.

Both techniques provided similar LCST values. With microcalorimetry, the endothermic peak maximum was taken as the LCST, and the inflexion of the absorbance was used for the cloud point technique. The LCST of the samples are listed in table 4.1.

### 4.3.3 Light scattering measurements

Dynamic light scattering (DLS) experiments were performed on a photon correlation spectrometer from Brookhaven Instruments equipped with a BI 2030 digital correlator and a Spectra-Physics emitting vertically polarized light at  $\lambda = 532$  nm. The detection angle was set at  $90^{\circ}$  using a goniometer apparatus and the measurements were carried out over a temperature range of 10 to 36  $^{\circ}\text{C}$ . The temperature of the thermostat bath was controlled within  $\pm 0.1$   $^{\circ}\text{C}$ . Nine PDEA fractions prepared by fractional precipitation were used in this study, covering a wide range of molar masses ( $M_n$ ) from approximately 10 000 to 1 300 000 g/mol.

Measurements of the autocorrelation function  $g_I(\tau)$  were done at each temperature and the hydrodynamic radius of macromolecules ( $R_H$ ) was derived by the from the software using CONTIN algorithm. To ensure that DLS measurements were free from dust, all glassware was soaked in sulfochromic acid, rinsed thoroughly with tap water then distilled water and finally with filtered methanol. Stock solutions of selected fractions were prepared and filtered through the above mentioned membrane filters prior to each measurement.

#### 4.3.4 Rheological measurements

Rheological measurements were carried out using an ARES rheometer from Rheometric Scientific. For PDEA-360, a double-walled concentric cylinder geometry was used. The temperature of the water bath was controlled by a computer with an accuracy of  $\pm 0.1$  °C. A thermocouple placed under the cup of the double walled concentric cylinder was used to avoid offset or error in the temperature reading. For PDEA-170, a 50 mm cone and plate (cone angle = 0.04 rad) was used with a gap of 0.0508 mm. The temperature was set by a Peltier plate with an accuracy of  $\pm 0.05$ °C.

The intrinsic viscosity was determined using a AR2000 (TA Instrument) equipped with two parallel plates of 25 mm separated by a gap of 500  $\mu\text{m}$  since the higher sensitivity is crucial for lower viscosity. The amount of sample was too small to allow the use of the double-walled concentric cylinder geometry. The AR2000 possessing a better sensitivity to low torque was preferred to the ARES. The temperature on the AR2000 was controlled via a Peltier element ( $\pm 0.05$  °C).

The intrinsic viscosity was also determined using a classical Ubbelohde capillary viscometer in a water bath in which the temperature was controlled within 0.1 °C. Different concentrations ranging from 0.1 to 0.5 wt% were used for PDEA-1300. The  $\eta_{\text{sp}}/c$  values were extrapolated to zero concentration to obtain the intrinsic viscosity  $[\eta]$  and the Huggins constant.

To ensure the reproducibility of results, a time sweep was done to verify any time-dependent phenomenon or aging of solutions. The results indicated that neither aging nor degradation occurred below the LCST. Above the LCST, for a single temperature test, the measurements were done over a long period of time to eliminate initial fluctuations due to heterogeneity of the solution. In most cases, 20-30 minutes were necessary to reach a constant value. For this reason, the viscosity and moduli could not be precisely measured above the LCST. Before each test, a waiting period was needed for the sample to recover. To avoid evaporation of the solvent during measurements, a vapor trap was used and when required, mineral oil of low viscosity was applied over on the sample.

## 4.4 Results and discussion

### 4.4.1 Dynamic light scattering

#### 4.4.1.1 Theoretical background

The intensity of isotropically scattered light of binary solutions of flexible macromolecules is affected by concentration and density fluctuations<sup>31</sup>. In dynamic light scattering (DLS), the intensity autocorrelation function is related to the field autocorrelation function via the Siegert relation<sup>32</sup>.

$$g_1(t) = e^{-t/\tau} \quad (4.1)$$

The normalized field correlation function,  $g_1(t)$ , is a single-exponential decay with a relaxation time  $\tau$

$$\tau = (q^2 D)^{-1} \quad (4.2)$$

where  $D$  is the translational diffusion coefficient and  $q$  the scattering vector.

$$q = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2) \quad (4.3)$$

where  $n$  is the refractive index of the solution,  $\lambda$  the wavelength of excitation laser and  $\theta$  the angle of scattered light.  $D$  is related to the hydrodynamic radius  $R_H$  via the Stokes-Einstein relation:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (4.4)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  the absolute temperature, and  $\eta$  the solvent viscosity. For polydisperse dilute solutions,  $g_1(t)$  is characterized by a distribution of relaxation times ( $A(\log \tau)$ ):

$$g_1(t) = \int A(\log \tau) \exp(-t/\tau) d \log \tau \quad (4.5)$$

Computer routines such as CONTIN<sup>33,34</sup> can be used to obtain the relaxation time distribution without assuming a specific shape. With this method we obtained relatively narrow single-peak distributions. However, the only problem with these routines was that a smoothing procedure on the distribution was used to avoid unrealistic detail in the shape of  $A(\log \tau)$ . This smoothing did not affect the averages, but tended to favor more symmetric distributions.

#### 4.4.1.2 Measurements of the hydrodynamic radii

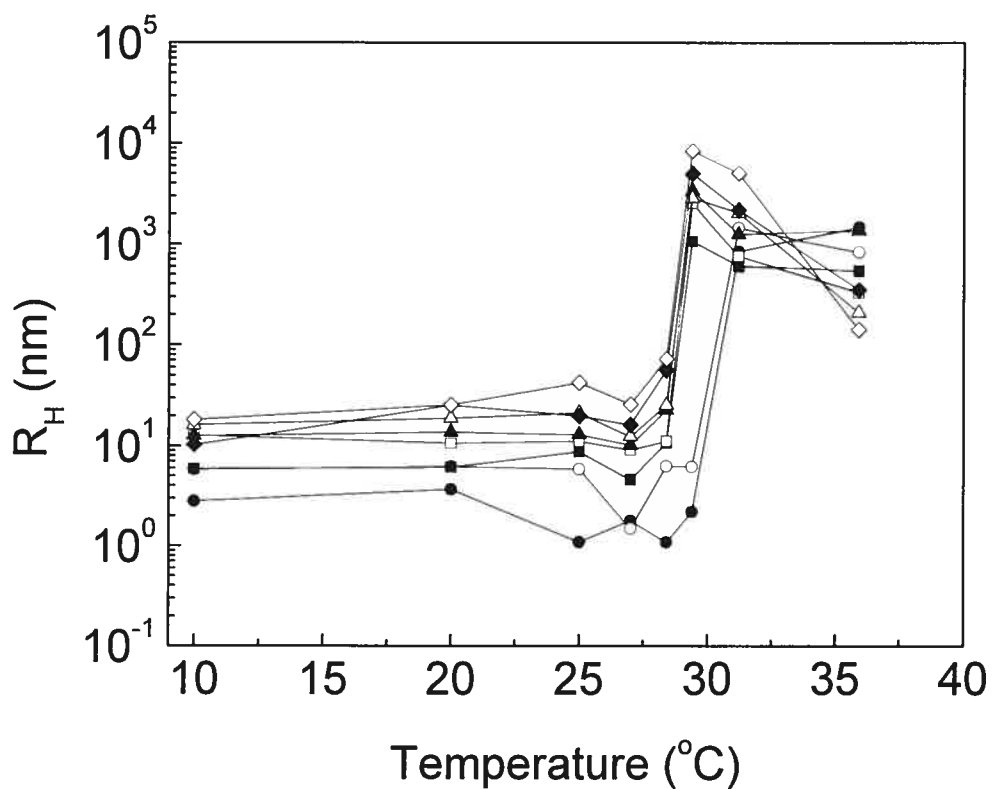
Molecular weight is known to affect the phase transition process of PDEA<sup>5</sup>. In this study, eight PDEA fractions were taken to measure the number-average hydrodynamic radius at different temperatures. As shown in Figure 4.1, the hydrodynamic radii of all the fractions are almost constant at temperatures below 27 °C. The hydrodynamic radius of the polymer coil is larger for polymers of higher molecular weights.

At temperatures around 28-29 °C, a sharp increase in the radius of the polymer particles is observed. This increase is mainly due to the aggregation of the polymer chains occurring above the LCST. The aggregation of a 1 wt% aqueous solution of PDEA is shifted to higher temperatures for lower molecular weight samples. This trend was already characterized for identical samples using turbidimetry<sup>5</sup>. Obviously, no accurate LCST value can be determined using this plot because of the insufficient number of data points.

Results obtained above the LCST must be taken as qualitative since the system is now bi-phasic. The size of the particles might not be in equilibrium and could conceivably possess a gradient of particle size due to gravity or phase recombination. Furthermore, when particle sizes become too large (above 1  $\mu\text{m}$ ), light scattering ceases to be a suitable technique.



An interesting observation in figure 4.1 is the slight decrease in diameter before the aggregation. This is observed for all the polymers with various molecular weights. This phenomenon has been observed and studied in detail for poly(N-isopropylacrylamide)<sup>35,36</sup>. This suggests that shrinkage of the polymer coil resulting from the coil-to-globule transition occurred just before the aggregation and the phase separation process.



**Figure 4.1** Effect of temperature on the hydrodynamic radii measured by DLS for 1.0 wt% aqueous solution PDEA-9 (closed circles), PDEA-19 (open circles), PDEA-32 (closed squares), PDEA-81 (open squares), PDEA-96 (closed triangles), PDEA-181 (open triangles), PDEA-360 (closed diamonds) and PDEA-1300 (open diamonds) fractions.

## 4.4.2 Rheological studies

### 4.4.2.1 Theoretical background

Rheological experiments are used to characterize flow properties of fluids. When a fluid is under shear, the viscosity ( $\eta$ ) of this fluid is given by:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (4.6)$$

where  $\sigma$  and  $\dot{\gamma}$  are the stress and the shear rate undergone by the fluid. The measurements of the viscosity can be achieved with a rheometer or a capillary viscometer. A fluid is Newtonian when the viscosity does not depend on the shear rates. A non-linear or non-Newtonian behavior can also be observed in polymer solution. In this case, shear thinning or shear thickening is noticed. The range of shear rates at which the viscosity of the sample is independent of the shear rate is referred as the linear domain.

In order to determine the type of flow behavior (fluids, polymer solutions, gels or solids), an oscillatory experiment at small stress or strain amplitude is carried out on the sample and the storage modulus ( $G'$ ) and the loss modulus ( $G''$ ) can be calculated by:

$$G' = \left( \frac{\sigma^o}{\gamma^o} \right) \cos \delta \quad (4.7)$$

$$G'' = \left( \frac{\sigma^o}{\gamma^o} \right) \sin \delta$$

where  $\sigma^o$  is the stress amplitude,  $\gamma^o$  the strain amplitude and  $\delta$  the phase angle between  $\sigma^o$  and  $\gamma^o$ . The viscosity measured by this method is called the complex viscosity ( $\eta^*$ ) and is identical to the shear viscosity ( $\eta$ ) for Newtonian fluids. Purely elastic solid shows a phase angle of  $0^\circ$  and a viscous fluid  $90^\circ$ . Polymeric systems possess an intermediate behavior.

#### 4.4.2.2 Determination of the intrinsic viscosity

The value of the intrinsic viscosity  $[\eta]$  is obtained by the extrapolation to zero concentration of the ratio of specific viscosity ( $\eta_{spec}$ ). Intrinsic viscosity has a unit of  $\text{cm}^3/\text{g}$  and is linked to the molar volume of the polymer in solution<sup>37</sup>. The following equations are used to determine  $[\eta]$ :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{spec}}{c} \right) \quad (4.8)$$

where

$$\eta_{spec} = \frac{\eta_{solution} - \eta_{solvent}}{\eta_{solvent}} \quad (4.9)$$

The Huggins constant ( $k$ ) and the intrinsic viscosity  $[\eta]$  can be determined by plotting  $\eta_{spec}/c$  as a function of  $c$  using the Huggins equation<sup>38</sup>:

$$\frac{\eta_{spec}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (4.10)$$

The Huggins constant ( $k$ ) can be used to quantify the quality of the solvent for a given polymer. In the case of a flexible polymer in a good solvent, the value is about 0.35 and increases as the solvent becomes worse. It is generally accepted that a value of 2 is typical for a rigid uncharged sphere<sup>39</sup>. Larger values of  $k$  are due to the aggregation<sup>40,41</sup>.

The intrinsic viscosity is a colligative property from which the hydrodynamic radius can be extracted through the following equation:

$$R_H = \sqrt[3]{\frac{3M_v[\eta]}{10\pi N_A}} \quad (4.11)$$

where  $M_v$  is viscosity-average molecular weight of the polymer and  $N_A$  the Avogadro number. Since the Mark-Houwink parameters are unknown for PDEA, those available for poly(N-isopropylacrylamide)<sup>30</sup>, which bears close resemblance to PDEA, were used in the estimation of the values of  $M_v$  of PDEA. Results are listed in table 4.1.

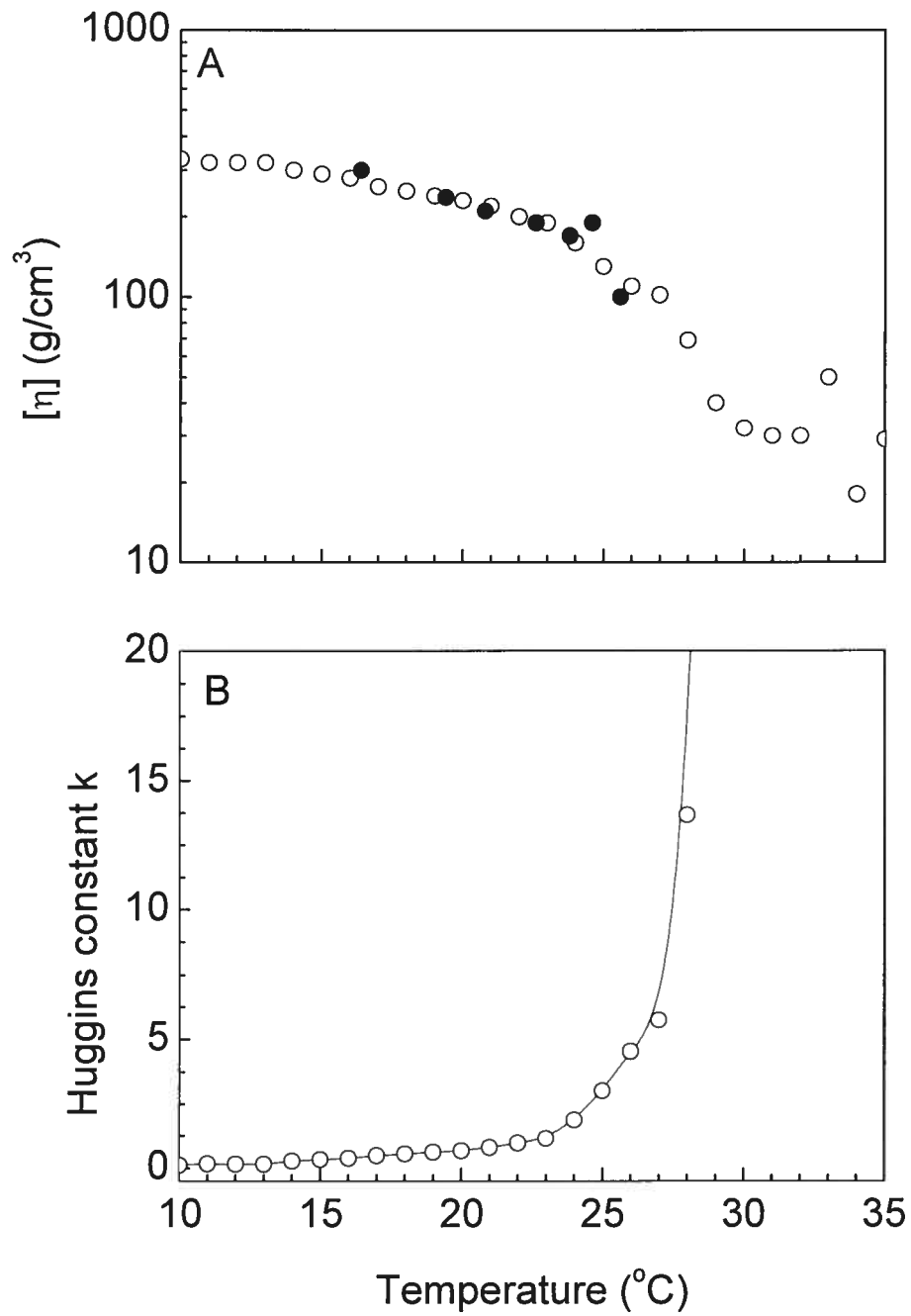
Two methods were used in the determination of  $[\eta]$ . The first involved the use of an Ubbelohde capillary viscometer and a thermostated water bath. These measurements need a constant temperature and several measurements to ensure reproducibility. The second method to determine  $[\eta]$  was with a rheometer. A temperature ramp was done and the viscosity of the sample was measured at 1°C interval for samples of different concentrations. These rheometric measurements have poor sensitivity at low viscosity. For this reason, only the PDEA-1300 sample was measured. The others were not viscous enough, or the transducer of the rheometer was not sensitive enough. Results obtained by rheology seem to be in good agreement

with those obtained by viscometry as shown in figure 4.2A. The main advantage is its faster data collection compared to the capillary viscometry.

Figure 4.2A shows the decrease in  $[\eta]$  as a function of temperature for PDEA-1300. A larger decrease is observed around 25-30 °C. The decrease of the intrinsic viscosity means that the polymer coil has a smaller size, the consequence of the coil-to-globule transition occurring at temperatures below the phase transition temperature.

In figure 4.2B, the evolution of the Huggins constant  $k$  is plotted as a function of temperature. As expected, the value of  $k$  increases with rising temperature because water becomes a poorer solvent for PDEA at higher temperatures. This increase is drastic around 25 °C, corresponding to the decrease in  $R_H$  measured by viscometry and DLS. Also, the temperature of 25 °C corresponds to a value of 2 for the Huggins constant meaning that the polymers behave as rigid spheres in solution. Namely, at this temperature, water is a  $\theta$ -solvent for PDEA and it is in a compact globular conformation.

Similar values of  $R_H$  were obtained from by dynamic light scattering and from viscometry. For PDEA-1300 at 20 °C the  $R_H$  is 26 and 43 nm obtained by DLS and viscometry, respectively. The value  $R_H$  obtained by viscometry may not be quite accurate since the Mark-Houwink parameters were not known for PDEA.



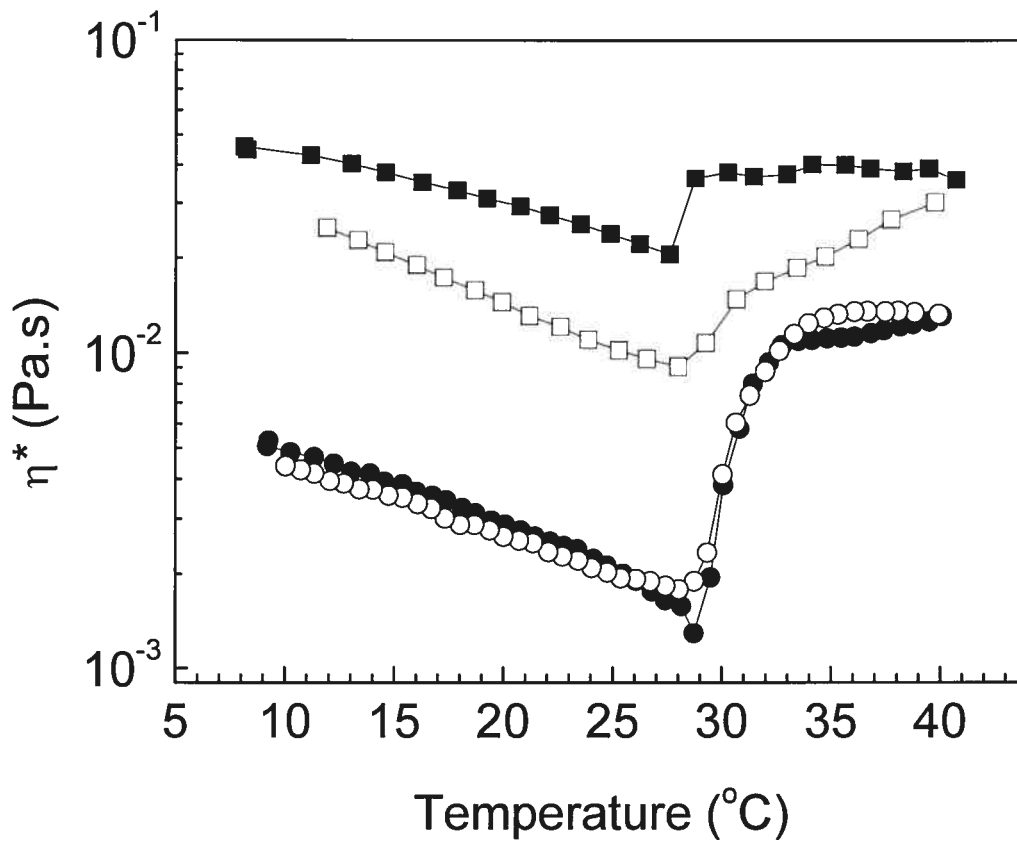
**Figure 4.2** (A) The intrinsic viscosity and (B) the value of Huggins constant as a function of temperature for PDEA-1300 with a rheometer (open circles) and with capillary viscometer (closed circles).

#### 4.4.2.3 Effect of polymer concentration

PDEA-170 and PDEA-360 in aqueous solutions both exhibited a slight increase in viscosity with concentration. This increase is directly proportional to the concentration ranges from 0 to 5 wt% as expected for dilute systems<sup>29</sup>. In a dilute polymer solution, there are no entanglements and a Newtonian behavior is observed. Our results indicate that entanglements occurred between 5 and 10 wt% of polymer concentration. The viscosity of the 10 wt% polymer solution increased drastically due to the entanglements of polymer chains. Shear thinning was also observed for the 10 wt% PDEA-360 in the semi-dilute regime, which is a typical behavior for a polymer-solvent system with entanglements. This trend was only observed for samples below their LCST. It was impossible to measure steady values for the viscosity above the LCST since the viscosity decreased with shear rate and time and did not reach a plateau at low shear rates.

The concentration can also greatly influence the reproducibility of the results during a temperature ramp on a PDEA sample<sup>5</sup>. In figure 4.3, the complex viscosity is reported for a temperature ramp at 10 °C/min for two PDEA-170 samples of 1.0 wt% and 10.0 wt% concentrations. For low polymer concentrations, even at high heating rates (such as 10 °C/min), the heating cycle and the cooling cycle overlap. The overlapped of the heating and cooling curve are also notice at slower heating rates. However, concentrated samples exhibit a hysteresis with significant differences for the heating and cooling cycles, probably as a result of stronger interactions between neighboring polymer chains, which require longer recovery times to return to the initial state.

DSC experiments show that aging exists and a recovery time is required when a poly(N-isopropylacrylamide) aqueous solution is cooled from above its LCST<sup>42</sup>. This irreversibility was also observed by light scattering experiments with PDEA<sup>9</sup>.



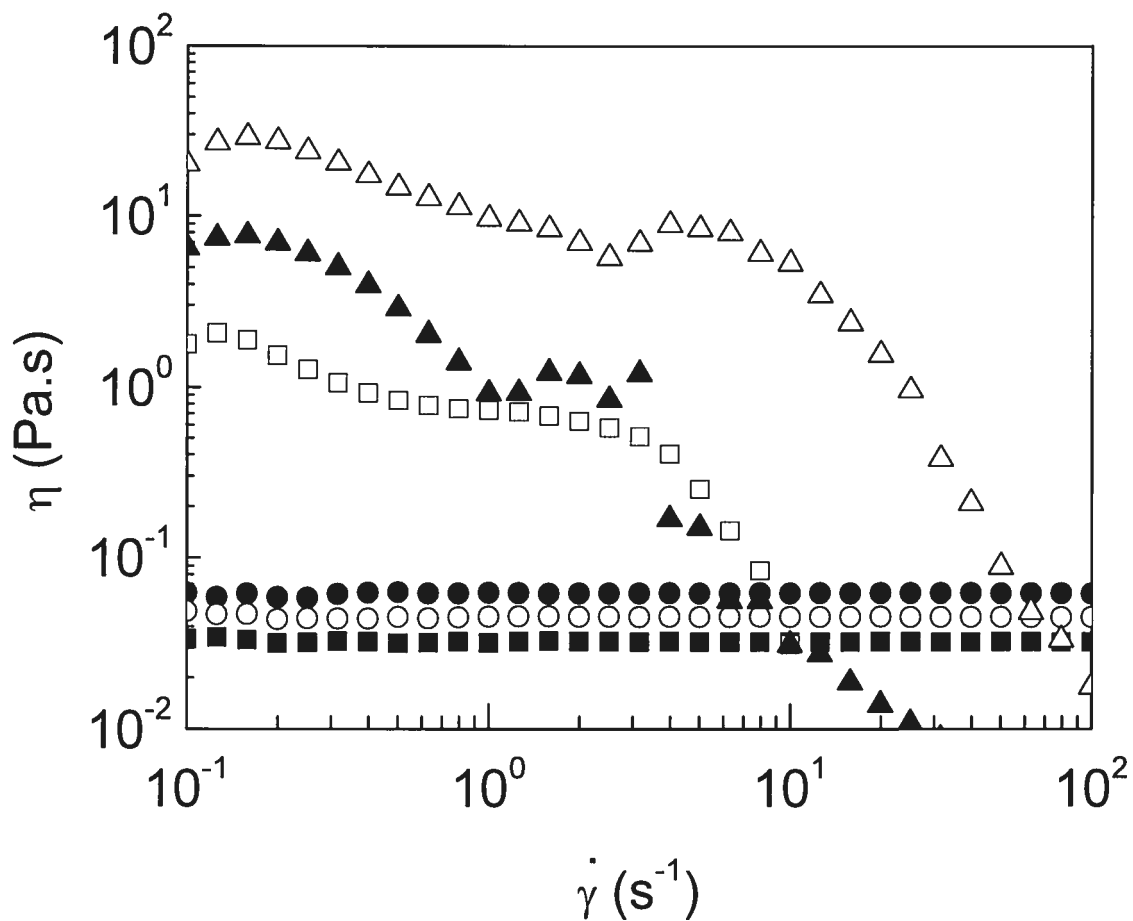
**Figure 4.3** Complex viscosity as functions of the temperature of PDEA-170 at a frequency of 1 Hz, strain of 1.0 and heating ramp of 10.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Heating (closed symbols) and a cooling (open symbols) cycle were done with PDEA-170 1.0 wt% (circles) and 10.0 wt% (squares).



#### 4.4.2.4 Shear rate sweep

The viscosity ( $\eta$ ) and the stress ( $\tau$ ) were measured as a function of shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) for 5.0 wt% aqueous solution of PDEA-360. As shown in figure 4.4, below the LCST (29 °C) the viscosity of the PDEA solutions decreased when the temperature was raised from 10 to 28 °C and showed no shear thinning for the entire range of shear rates (0.1 to 100 s<sup>-1</sup>). Within this range, the solution behaves like a Newtonian fluid. The viscosity varies linearly from 0.062 to 0.022 Pa·s in the same manner as shown in figure 4.3 when the temperature is raised from 10 and 28 °C. A decrease in  $\eta$  with rising temperature is common for all polymer solutions. Polymer coils shrink and the solvent viscosity also decreases with increasing temperature.

At the LCST, the solvent can be considered as a  $\theta$ -solvent. Above this temperature, the solvent is so poor that polymer-polymer interactions are of the same magnitude as the polymer-solvent interactions leading to phase separation<sup>25</sup>. Above the LCST, the polymer becomes insoluble in the aqueous medium that leads to a colloidal suspension or precipitation depending on the temperature and the aggregates size. The solution ceased to behave like a Newtonian fluid as expected for a polymer suspension in water. Results obtained as shown in figure 4.4 demonstrate significant deviations from linearity for the sample at 30 °C for a 5.0 wt% PDEA aqueous solution when the shear rate is increased and this phenomenon was also observed for the 3.0 wt% PDEA aqueous solution (results not shown). This non-linearity (i.e., shear thinning) is reproducible for all the samples above the LCST, but the absolute viscosity values measured had relatively large deviations because of the phase separation in the system. The viscosity decreases rapidly with increasing shear rate in a non-linear fashion. A polymer suspension in water typically exhibits shear thinning<sup>43</sup>. The structure built up when the temperature rises above the LCST is easily destroyed by the shear force. During phase separation, the polymer-rich phase can coalesce to form a network. When a high shear rate is applied, the shearing forces are sufficient to overcome the interactions between the phases, resulting in a decrease in viscosity.

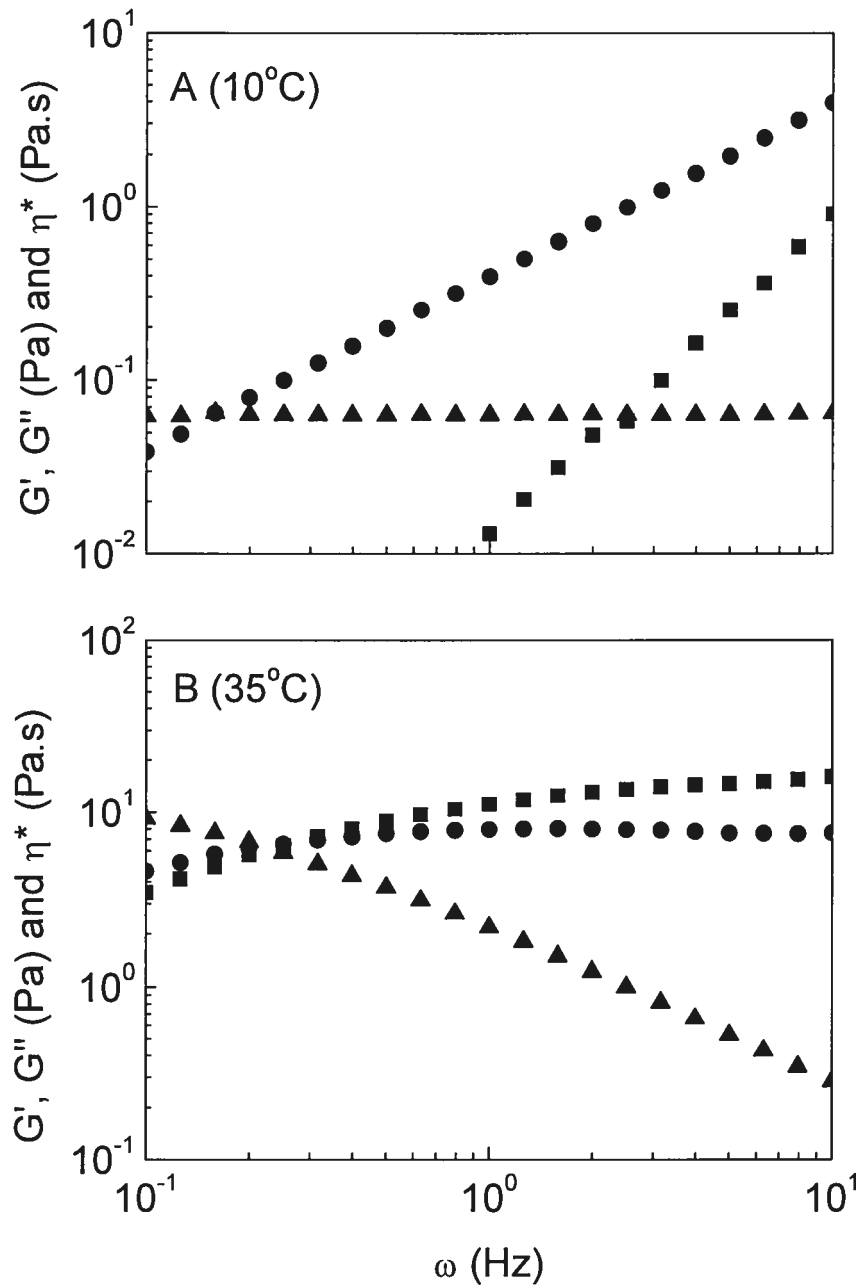


**Figure 4.4** Viscosity as function of the shear rate of 5.0 wt% PDEA-360 aqueous solution at 10 °C (close circle), 15 °C (open circles), 28 °C (close squares), 30°C (open squares), 32 °C (close triangles) and 35 °C (open triangles).

#### 4.4.2.5 Frequency sweep

When a frequency sweep is applied to temperatures below the LCST, the sample behaves like a typical viscoelastic polymer solution. The loss modulus ( $G''$ ) is greater than the storage modulus ( $G'$ ) and the dynamic viscosity ( $\eta^*$ ) is constant for a dilute solution over the whole frequency range. As shown in figure 4.5A,  $G'$  has a slope close of 1 and the loss modulus has a slope of 2 in a log-log plot, indicating a usual linear viscoelastic behavior<sup>43</sup>. The system is not concentrated enough to have entanglements<sup>25</sup>. Neither shear thinning nor shear thickening is observed. The complex viscosity is constant (0.06 Pa.s at 10 °C) and is very close to the value of the steady shear viscosity for the same temperature.

At temperatures above the LCST, the dynamic rheological behavior is totally different (figure 4.5B). Under these conditions, the system is in the nonlinear regime. A decrease in the  $\eta^*$  is observed, showing shear thinning, due to the disruption of interactions created during the phase transition. Above the LCST, under same experimental condition, the solution behaves non-linearly. The loss and storage moduli are similar in values and are less dependent on the frequency over the whole frequency range. As seen in figure 4.5B,  $G'$  and  $G''$  cross-over at value around 0.25 Hz for a strain of 0.1. This is usually referred to as the gel point<sup>44</sup>. A small temperature increase can drastically change the flow behavior of the polymer solution from a Newtonian viscoelastic diluted solution to solution behaving non-linearly.



**Figure 4.5** Moduli and complex viscosity as functions of the frequency at  $\gamma^\circ = 0.1$  of 5.0 wt% of PDEA-360 aqueous solution at 10 °C (A) and 35 °C (B) where  $G'$  (square),  $G''$  (circle) and  $\eta^*$  (triangle) are measured.

#### 4.4.2.6 Strain sweep

No change in the loss ( $G''$ ) or the storage ( $G'$ ) moduli are observed when the strain amplitude is increased for the solution below the LCST (figure 4.6A). Furthermore, since the loss modulus is greater than the storage modulus, the system is therefore a polymer solution and not a gel under these conditions.

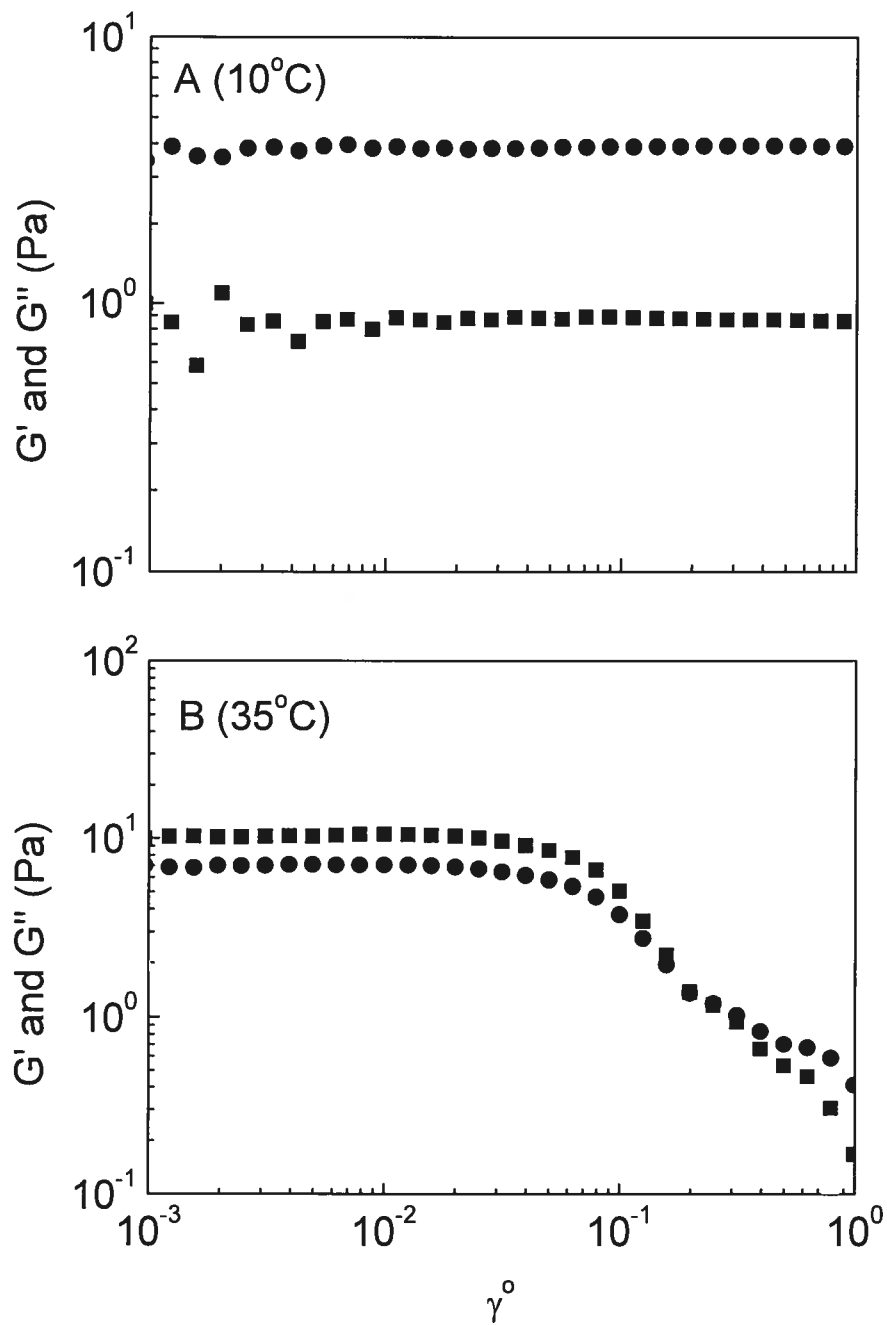
Above the LCST (at 35°C), the system is not in the linear viscoelastic regime.  $G'$  and  $G''$  remain constant for low strains but decrease rapidly at strains larger than  $\gamma = 0.0315$  (for sweeps of 1 Hz) (figure 4.6B). The critical strain ( $\gamma_c$ ) above which the behavior becomes non-linear can be used for the calculation of the cohesion energy<sup>45</sup>:

$$E_c = \int_0^{\gamma_c} \sigma d\gamma_c = \int_0^{\gamma_c} G'_c \gamma_c d\gamma_c = \frac{1}{2} \gamma_c^2 G'_c \quad (4.12)$$

where  $E_c$  and  $G'_c$  are the cohesion energy and the storage modulus at the critical value, respectively. A cohesion energy value of approximately 5 J/cm<sup>3</sup> is obtained for 5.0 wt% PDEA-360 aqueous solution at 35°C. This can be associated with the energy involved in the formation of physical crosslinks between the polymer chains.

The network created by interactions between polymer chains is broken down at high strain values (corresponding to a greater shear rate). Links between particles can be stretched until a certain maximum. Once this limit is reached, the network is broken resulting in decreases in  $G'$  and  $G''$ . The storage modulus seemed more affected by strain than the loss modulus. It decreases by a factor of 50 while the loss modulus decreases by a factor of 20. This can be explained by the disruption of the interactions that lead to the decrease of the elastic strength. The loss modulus decreases as the size of the aggregates decreases. The latter phenomenon was less pronounced than the former.

The PDEA aqueous solution at 10°C is within the linear viscoelastic regime for the whole range of strain tested while at 35°C, the linearity is lost above a strain above 0.3. This phenomenon suggested creation of interaction that are broken and not recovered within the experimental time scale.

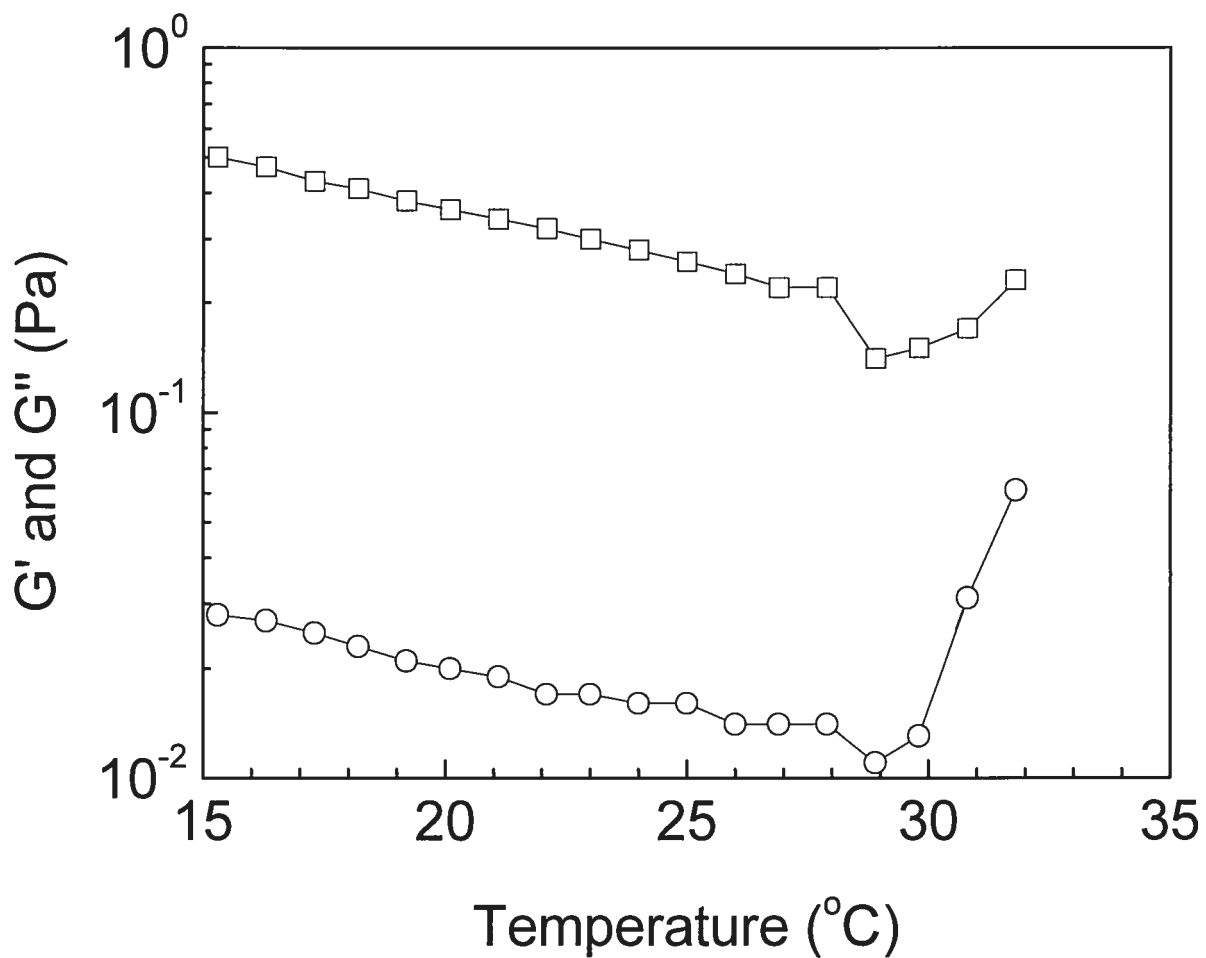


**Figure 4.6** Moduli as functions of the strain amplitude of 5 wt% PDEA-360 aqueous solution at 10 °C (A) and 35 °C (B) where  $G'$  (square) and  $G''$  (circle) are measured.

#### 4.4.2.7 Temperature steps

For this study, a 5.0 wt% aqueous solution of PDEA-360 was placed under oscillatory shear and a time sweep was carried out at a frequency of 1.0 Hz and a strain of 0.50. A sufficiently long sweep step time was taken to ensure thermal and kinetic equilibria at all temperatures. The results plotted in figure 4.7 show initial decreases of the moduli with temperature. At 29 °C, decreases in both  $G'$  and  $G''$  were observed. These decreases were more obvious for  $G''$  and could be attributed to a reduction of the size of the polymer coils, since the loss modulus is mainly influenced by the volume of the polymer coils in solution. This observation suggests the existence of a coil-to-globule transition that occurs prior to the aggregation, confirming the observation with the dynamic light scattering experiments.

After the coil-to-globule transition, aggregation occurs and leads to an increase in  $G''$  (due to aggregation). Greater inter-particles interactions yield increased  $G'$  values since greater elastic strength is added to the system.

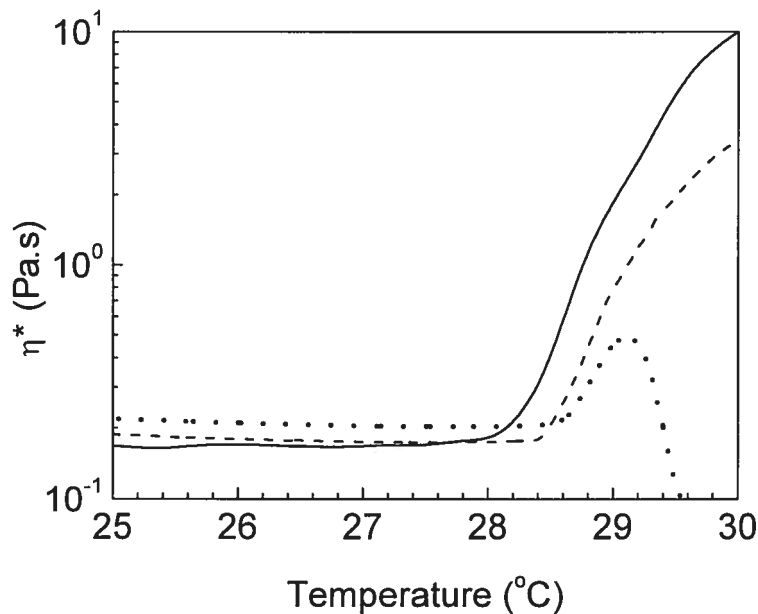


**Figure 4.7** Moduli  $G'$  (circles) and  $G''$  (squares) plotted as functions of the temperature of 5 wt% PDEA-360 aqueous solution. For each temperature, a frequency of 1 Hz, a strain amplitude of 0.5 and sufficient measuring time was allowed to reach the thermal and system equilibrium.



#### 4.4.2.8 Effect of the frequency on the LCST

As shown in figure 4.8, for a 5.0 wt% solution of PDEA-360, there is a small effect of the frequency on the LCST. It seems that the LCST is higher as shown by the shift of the viscosity increase to a higher temperature when the frequency is increased. This frequency effect is smaller than what would be expected from a time-temperature superposition. It must be associated to a shear rate since our system follows the Cox-Merz rule<sup>46</sup> below the LCST where the  $\eta^* = \eta \big|_{\omega\gamma = d\gamma/dt}$  for relatively low frequency measurements. A maximum of the transition temperature is observed at the largest frequency because it is more difficult for the polymer chains to aggregate and precipitate. The hydrophobic interactions that occur at the LCST are more easily broken by the higher frequency, which hinders the phase separation process. Figure 4.8 shows that for the sample that undergoes an oscillation at 1 Hz, the frequency is too high for the physical network to build up. This leads to a decrease in viscosity instead of an increase as observed for the two other curves.

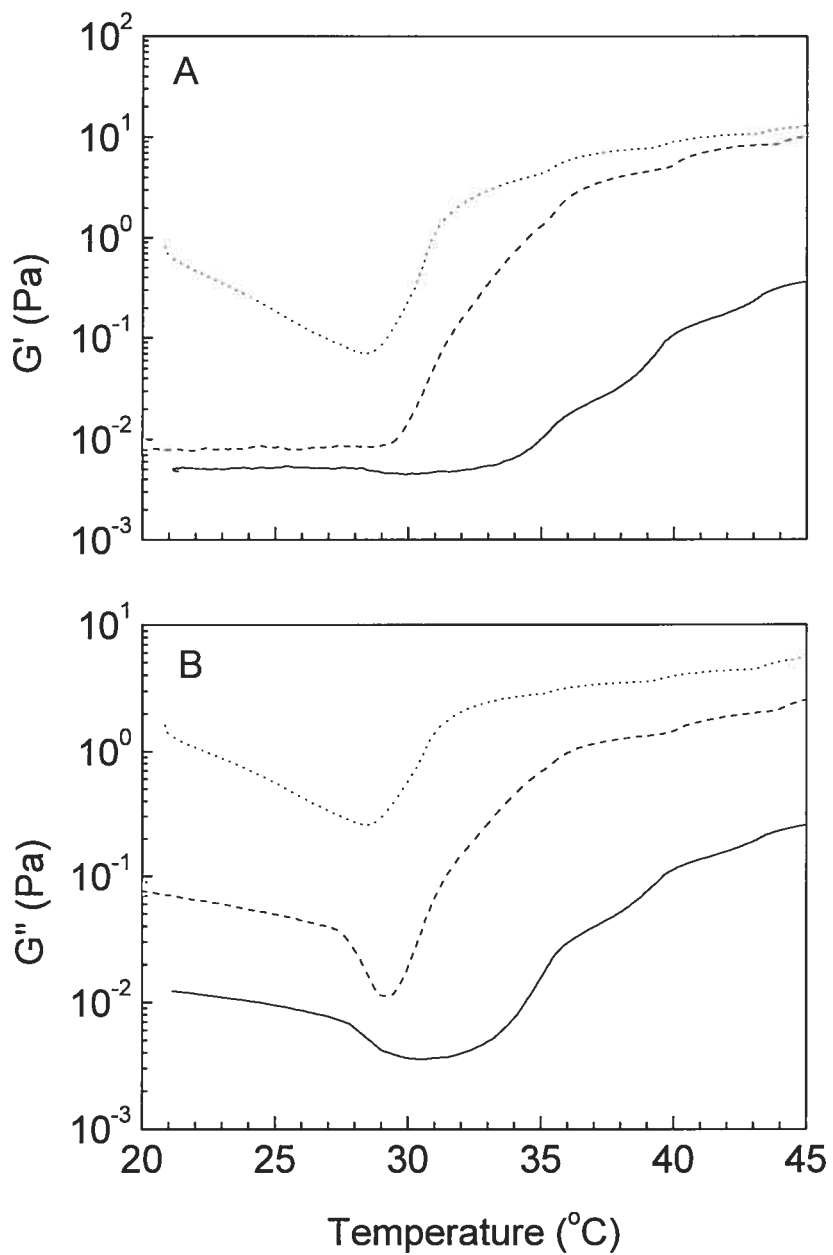


**Figure 4.8** Complex viscosity as function of the temperature of 5 wt% PDEA-360 aqueous solution measured at 0.01 Hz (full line), 0.1 Hz (dashed line) and 1 Hz (dotted line) for a strain of 0.5. The heating rate was at 0.1 °C/min.

#### 4.4.2.9 Temperature sweep and concentration effect

A temperature sweep was done under oscillatory shear for a 1.0, 3.0 and 5.0 wt% PDEA-360 in water to characterize the phase transition process. In figure 4.9A,  $G'$  does not exhibit significant changes at temperatures below the LCST except for the more concentrated solution (5 wt%).  $G'$  is mostly influenced by the interactions among the particles and is therefore not affected by the coil-to-globule transition since no or little interactions can occur among the polymer coils. Above the LCST,  $G'$  increased more rapidly than the  $G''$ . This is the result of the aggregation occurring during phase separation. Aggregation implies the formation of stronger interactions between the particles and the increase in their size, which in turn leads to increases in  $G'$  and  $G''$ . As expected, the increase of  $G'$  is shifted to higher temperatures for low concentrations since aggregation is less probable for these samples. The effect of the polymer concentration on both  $G'$  and  $G''$  is obvious.

Figure 4.9B shows that  $G''$  decreases slowly within increasing temperatures below the LCST. The slopes for more concentrated solutions are steeper, indicating that these solutions are in the semi-dilute regime<sup>43</sup>. At the LCST (ca. 28 °C),  $G''$  decreased more quickly for the 1.0 and 3.0 wt% solutions. These decreases suggest a coil-to-globule transition. The 5.0 wt% solution may be too concentrated to observe the coil-to-globule transition since aggregation occurred quickly for higher concentration of polymer.



**Figure 4.9** Storage and loss moduli plotted as function of temperature for PDEA-360 1 wt% (full line) ( $\omega = 1$  Hz and  $\gamma^\circ = 0.5$ ), 3 wt% (dashed line) ( $\omega = 1$  Hz and  $\gamma^\circ = 0.1$ ) and 5 wt% (dotted line) ( $\omega = 1$  Hz and  $\gamma^\circ = 0.1$ ). All the samples were heated at  $0.1$  °C/min and  $G'$  (A) and  $G''$  (B) were measured.

## 4.5 Conclusion

Aqueous solutions of PDEA provide a model system for the study of phase transition of thermosensitive polymers. The system is even simpler than poly(N-isopropylacrylamide) because of the absence of the hydrogen atom on the amide which is capable of forming a hydrogen bond with water. The results showed that coil-to-globule and globule-to-aggregate transitions can both exist during the phase transition of PDEA in aqueous solutions.

Rheology and dynamic light scattering measurements all proved that the polymer coil size decreases prior to phase separation. This decrease is a consequence of poor solvent quality at higher temperatures resulting in the coil-to-globule transition. The entanglements present at higher concentrations lead to the polymer coils aggregation. The coil-to-globule transformation can take place without aggregation in very dilute polymer solutions<sup>24</sup>. The globule-to-aggregate transition also occurs during the process and can be easily characterized by rheology or light scattering. A large increase in viscosity and moduli are noticed with the formation of intra-chain interactions. Dynamic light scattering shows a sharp increase in the hydrodynamic radius at the phase transition. It was also observed that the intensity of the scattered light is very high in the two phase system. It is known that the intensity of the scattered light is proportional to the size of the particles.

In this work, the thermosensitivity of PDEA was systematically studied by rheological measurements at various temperatures. This is the first rheological evidence of coil-to-globule transitions occurring at the LCST of PDEA. It is clear that rheology is a useful method in the study of conformation and aggregation of this polymer. The limitation is its poor sensitivity for samples of low viscosity.

## 4.6 Acknowledgements

The financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) Canada and Fonds FCAR of Quebec are greatly acknowledged. The authors wish to thank Frédéric Cotton, Marc A. Gauthier and Carl Bartels for their help in this work.

## 4.7 Reference

1. Heskins M.; Guillet J. E. *J. Macromol. Sci.-Chem., Part A-2* **1968**, *8*, 1441-1455.
2. Schild H. G.; Tirrell D. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4352-4356.
3. Horne R.A.; Almeida J.P.; Day A.F.; Yiu N-T. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**(35), 77.
4. Zeng F.; Tong Z.; Feng H. *Polymer* **1997**, *38*(22), 5539.
5. Lessard D. G.; Ousalem M.; Zhu X.X. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1870-1874.
6. Freitag R.; Baltes T.; Eggert M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 3019-3030.
7. Idziak I.; Avoce D.; Lessard D.; Gravel D.; Zhu X.X. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1260-1263.
8. Liu H.Y.; Zhu X.X. *Polymer* **1999**, *40*, 6985-6990.
9. Itakura M.; Inomata K.; Nose T. *Polymer* **2000**, *41*, 8681-8687.
10. Platé N. A.; Lebedeva T. L.; Valuev L. I. *Polym. J.* **1999**, *31*(1), 21-27.
11. Taylor L. D.; Cerankosky L. D. *J. Polym. Sci.* **1975**, *13*, 2551-2570.
12. Spevacek J.; Geschke D.; Ilavsky M. *Polymer* **2001**, *42*, 463-468.
13. Masaro L.; Ousalem M.; Baille W. E.; Lessard D.; Zhu X. X. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4375-4382.
14. Kobayashi M.; Ishizone T.; Nakahama S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4411-4416.
15. Tong Z.; Zeng F.; Zheng X. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4488-4490.
16. Eliassaf J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 873-874.
17. Hrouz J.; Ilavsky M. *Polym. Bull.* **1989**, *22*, 271-276.
18. Percot A.; Lafleur M.; Zhu X.X. *Polymer* **2000**, *41*, 7231-7239.
19. Schild H. G. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163-249.
20. Zheng X.; Tong Z.; Xie X.; Zeng F. *Polym. J.* **1998**, *30*(4), 284-288.
21. Fujishige S.; Kubota K.; Ando I. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3311-3313.

22. Stockmayer W.H. *Makromol. Chem.* **1960**, *35*, 54.
23. Wu C.; Zhou S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5388-5390.
24. Kubota K.; Fujishige S.; Ando I. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5154-5158.
25. Dupuis D.; Lewandowski F. Y.; Steiert P.; Wolff C. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1994**, *54*, 11.
26. Hsu S. H.; Yu T. L. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 476-480.
27. Durand A.; Hourdet D. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 858-868.
28. Staikos G. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 913-917.
29. Tam K. C.; Wu X. Y.; Pelton R. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 963-969.
30. Fujishige S. *Polym. J.* **1987**, *19*(3), 297.
31. Brown W. *Light Scattering. Principles and Developments*; Clarendon Press: Oxford, 1996.
32. Berne B.; Pecora R. *Dynamic Light Scattering*; Wiley: New-York, 1976.
33. Ousalem M; Busnel J.P.; Nicolai T. *Int. J. Biol. Macromol.* **1993**, *15*, 209-213.
34. Stepanek P. *Dynamic Light Scattering*; Oxford University Press: New-York, 1993.
35. Wu C.; Wang X. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*(18), 4092-4094.
36. Wang X.; Qiu X.; Wu C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2972-2976.
37. Halpern A.M. *Experimental Physical Chemistry: A Laboratory Textbook*; Prentice Hall: Upper Saddle River, 1997.
38. Huggins M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *8*, 257.
39. Tanford C. *Physical Chemistry of Macromolecules*; Wiley: New-York, 1961.
40. Moore W.R.; Murphy M J. *Polymer Sci.* **1962**, *56*, 519.
41. Champetier G; Buvet R.; Néel J.; Sigwalt P. *Chimie Macromoléculaire*; Hermann: Paris, 1972.
42. Shibayama M.; Suetho Y.; Nomura S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6966.
43. Wilhelm M.; Maring R.; Spiess H. W. *Rheol. Acta* **1998**, *37*, 399-405.

44. Hess W.; Vilgis T. A.; Winter H. H. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2536-2542.
45. Ramsay J. D. F. *J. Coll. Interf. Sci.* **1986**, *109*(2), 441-447.
46. Steffe J.F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*; Freeman Press: East Lansing, 1996.

---

## Chapitre 5

---

### **Two-dimension Fourier Transform Rheological Study of Thermosensitivity in Aqueous Poly(N,N-diethylacrylamide) Solution**

D. G. Lessard<sup>1</sup>, D. van Dusschoten, M. Wilhelm and X. X. Zhu

Submitted to: *Journal of Rheology*



## 5.1 Synopsis

The phase transition of concentrated solutions of poly(N,N-diethylacrylamide) at the lower critical solution temperature has been studied by two-dimensional Fourier transform rheology. This technique allows easy visualization of the relative contribution of different non-linear relaxation processes to the time response of the shear stress after step shear experiments. Non-linear flow behavior occurs when a sample is strongly sheared; two-dimensional FT-rheology is a very useful tool since it enables the determination of the time-scale and amplitude of linear and non-linear processes in a straightforward manner. Fitting with multi-exponential decay functions was carried out on the relaxation curves obtained after large amplitude step shear oscillation (LASSO) experiments in order to determine the contribution of shear-thinning and shear-thickening processes. LASSO was carried out on 15 wt% aqueous solution of poly(N,N-diethylacrylamide) (PDEA-16  $M_n=16\ 000$  g/mol and PDEA-600  $M_n=600\ 000$  g/mol). The effect of strain, molecular weight, concentration, and temperature were studied to understand the interactions and their relative importance involved in the phase separation process. It is concluded that the non-linearity of the shear flow behavior is driven by hydrophobic interactions. The intensity and the nature of rheological phenomena are strongly influenced by the temperature and molecular weight of the investigated polymers.

### **Keywords:**

Poly(N,N-diethylacrylamide), FT-rheology, phase transition, thermosensitive polymers

## 5.2 Introduction

Water-soluble polymers possessing a lower critical solution temperature (LCST) have been subjects of intense research interest in recent years. Poly(N,N-diethylacrylamide) (PDEA) is a polymer that can undergo a phase separation in aqueous solution upon heating above room temperature [Ilavsky et al. (1982); Marchetti et al. (1990); Idziak et al. (1999); Lessard et al. (2001)]. This behaviour is interesting for several applications because it occurs in water and at temperatures close to the physiological condition. Medical [Sun et al. (1992)] and technological [Kokufuta (1993); Schild (1992)] materials can be designed from this polymer.

The mechanical behaviour of polymer solutions at their gel point was widely studied by rheology, [Winter and Mours (1997)] but the changes in mechanical properties at the LCST are not well known. The LCST of PDEA was characterized by different techniques such as turbidimetry [Liu and Zhu (1999); Lessard et al. (2001)], differential scanning calorimetry [Liu and Zhu (1999); Lessard et al. (2001)], scattering methods [Plestil et al. (1993); Itakura et al. (2000); Lessard et al. (2003)], FTIR [Eggert and Freitag (1994)], NMR [Spevacek et al. (2001)] and, more recently, rheology [Lessard et al. (2003); Hrouz and Ilavsky (1989)]. These methods were first used to determine the transition temperature and then to further investigate the phase transition phenomenon. Methods such as dynamic and static light scattering have demonstrated the coil-to-globule transition [Wu and Zhou (1995); Lessard et al. (2003)] of thermosensitive aqueous polymers in which the polymer coils shrink just before the phase separation. These observations were recently confirmed by rheological studies [Lessard et al. (2003)]. When the phase transition occurs, the water becomes a poor solvent and the polymer phase separates from the aqueous solution. The polymer-rich phase aggregates to form latex, precipitates or gels depending on the concentration and molecular weight.

Rheological measurements carried out on PDEA [Hrouz and Ilavsky (1989); Lessard et al. (2003)] has shown the remarkable capacity of this polymer to change its flow behaviour within a few degrees Celsius. At low concentration, PDEA behaves as a Newtonian fluid below the LCST and, when heated above the LCST, it behaves non-linearly under similar shear conditions. Even for concentrations as low as 1.0 wt% [Lessard et al. (2003)], a gel-like behaviour was observed for PDEA aqueous solution at temperatures above the LCST. Also, the coil-to-globule transition occurring prior to the aggregation has been confirmed by a sharp decrease in viscosity and loss modulus at the LCST. Particle size has been correlated using viscometry and the intrinsic viscosity follows the same trend as with dynamic light scattering measurements [Lessard et al. (2003)].

Non-linear rheology takes advantage of many technological developments achieved in this field in the recent years. One of the most promising methods is Fourier transform rheology (FT-rheology) [Wilhelm (2002); Wilhelm et al. (1998); Wilhelm et al. (1999)]. Recently, this technique enabled sensitivity via oversampling [Van Dusschoten and Wilhelm (2001)] by a factor 3 to 10.

FT-rheology allows the observation and quantification of non-linear rheological phenomena. The technique of large amplitude oscillatory shear (LAOS) [Wilhelm (2002); Yziquel et al. (1999); Daniel et al. (2001)] can measure and quantify the non-linear behaviour of polymer melts and polymer solutions by shearing the sample in the dynamic mode at sufficiently high frequencies or strain amplitudes that induce a non-linear shear flow. The response signal is acquired and subsequently Fourier transformed in order to get the relative intensity and phase of the contributing higher harmonics, which reflect the non-linearity of the response. This new and simple form of data analysis can be used to study almost any material such as polymers, gels, asphalt, metals, ceramics and biofluids (such as blood and saliva) in the non-linear regime [Wilhelm (2002)].

Up to now, molecular and theoretical explanations of these harmonics are not yet fully clarified. To obtain more experimental data and get a better understanding of this phenomenon, a more advanced non-linear rheology technique; large amplitude step shear oscillation (LASSO), has been designed [Van Dusschoten et al. (2001); Wilhelm (2002)] and combined with a 2-dimensional FT-analysis. This technique can quantify the non-linearity by evaluating the intensity of the different harmonics in time, such that relaxation times and their respective damping functions. The method consists of several, independent step shear experiments, the amplitudes of which follow a cosinusoidal shape. The resulting cosinusoidal response is Fourier transformed for each fixed waiting time after the step, which results in a Fourier spectrum of the rheological response for each of these waiting times. The time behaviour of each of these harmonics can be analyzed separately, using multi-exponential fitting routines. Assuming the relaxation time constants are unaffected by the shear steps (a common assumption), this form of analysis will yield the relative contribution for each relaxation time to all harmonics, which directly gives quantitative information about the non-linearity of all contributing processes. Although molecular and theoretical interpretations are not always simple, it is possible to correlate some relaxation modes such as stretching, reptation, and orientation of the polymer chains to the relaxation pattern of the harmonics. Further details regarding the theoretical background are discussed in the literature [Van Dusschoten et al. (2001)].

Linear rheology gives insight to the phase transition itself, the temperature at which it occurs, or the rheological behaviour changes. Since, in our case, the range of temperature in which the experiment can be performed is narrow and close the phase transition temperature, the time-temperature superposition principle cannot be used because the polymer system is changing while the temperature is increased. Moreover, the range of frequencies is limited to observe relaxation processes. However, LASSO is able to cover a wider range of frequencies and improves the sensitivity of the slow relaxation processes. This technique allows the characterization of the non-linearity over several orders of magnitude on the time scale after the perturbation is applied.

Moreover, LASSO can cover a wider range of relaxation times since it is not limited in the range of frequencies a rheometer can apply to samples. In addition, the sensitivity of slow relaxation processes is improved by LASSO in comparison to other rheological techniques, especially for low viscosity samples such as these polymer solutions.

Our study deals with PDEA aqueous solutions using LASSO for the characterization of the phase transition phenomena occurring close to the LCST. Our goal is to understand and quantify the interactions taking place during the phase transition.

### **5.3 Experimental part**

#### **5.3.1 Polymer synthesis**

N,N-diethylacrylamide was synthesized by using acryloyl chloride (97%) with diethylamine in methylene chloride, followed by a distillation under vacuum resulting in a clear liquid. The polymers can be obtained by a free radical polymerization in water with ammonium persulfate as the initiator [Lessard et al. (2001); Idziak et al. (1999)]. Two polymers were used: PDEA-16 ( $M_n=16\ 000\ \text{g/mol}$  and  $M_w/M_n=2.6$ ) and PDEA-600 ( $M_n=600\ 000\ \text{g/mol}$  and  $M_w/M_n=1.5$ ).

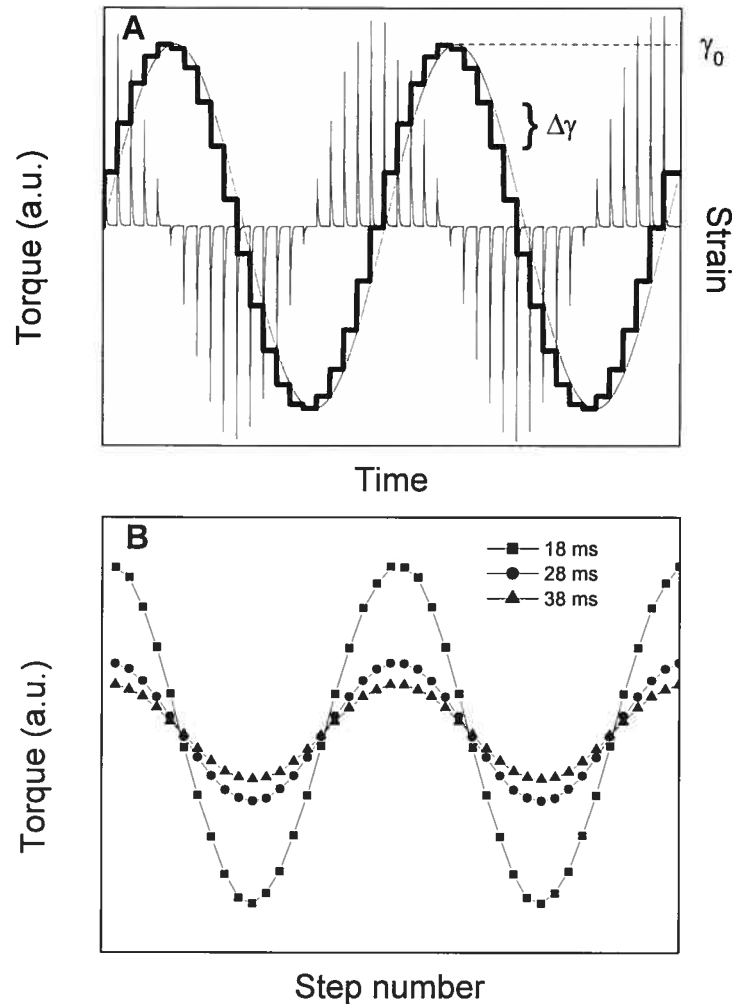
#### **5.3.2 Molecular weight determination**

The molecular weight of the polymer was determined by a Waters size exclusion chromatography system using three Ultrastaygel columns in tetrahydrofuran. Monodisperse polystyrene samples were used as the standard for calibration [Lessard et al. (2001)].

#### **5.3.3 LASSO setup**

LASSO measurements were performed on an ARES rheometer (Rheometric Scientific). PDEA aqueous solutions were sheared between a 25-mm cone and plate geometry with a cone angle of 0.02 rad. The input strain was not controlled by the software from Rheometric Scientific, but externally triggered. A multiple shear step experiment, with the step amplitude following a sinusoidal pattern (Fig. 5.1A) was controlled externally using a homemade Labview routine on a separate computer

equipped with a 16-bit analog-to-digital/digital-to-analog (ADC/DAC) converter PCI-MIO-XE10 card (National Instruments). Details of the experimental methods are described previously [Van Dusschoten et al. (2001)].



**Fig. 5.1** (A) Scheme of the LASSO experiment in which the imposed strain is represented by the solid line (bold) following an envelope cosinusoidal shape curve, the multiple relaxation pattern is the measurement of the torque (solid line) as a function of time. (B) Intensity of the torque for each step shear following by the same experimental time (A) at 18 ms (square), 28 ms (circle) and 38 ms (triangle).

The distribution of relaxation times ( $\lambda$ ) in polymer solutions is generally broad, short relaxation times can only be adequately sampled without a lot of averaging in the time domain, whereas for longer relaxation times, more time data points can be averaged. This reduces the file size and increase the signal to noise ratio, enabling measurements of extremely low torque in the range of  $10^{-7}$  Nm.

During the first measurements, several technical problems had to be solved. Since LASSO experiments may require long measurement times, dehydration and time-evolution of the samples needed to be prevented. To reduce dehydration, a homemade aluminium vapour trap was used. An increase of less than 10% in viscosity was noticed during a one-day measurement using the cone and plate with the vapour trap. Furthermore, fresh samples were prepared daily.

The second problem arises from the time evolution of the system. Below the LCST, no thixotropy or rheopexy are noticed for aqueous PDEA solutions. Above the LCST, samples appeared unstable for the first 10 minutes after which they reached a steady state. To ensure a good reproducibility for the LASSO experiments above the LCST, several cycles were inspected to verify that no evolution of the sample occurred. In most cases, a time evolution was not observed for the samples with the vapour trap. Experiments showing an evolution with time were rejected to ensure reliability.

As previously mentioned, LASSO is a multiple step shear experiment in which the strain steps follow a cosinusoidal envelope shape [Van Dusschoten et al. (2001)]. The resulting torque is recorded and plotted as a function of time. A typical plot is shown in Fig. 5.1A in which the strain signal follows a stepped cosine wave and a multi exponential decay torque signal is obtained after each step. The step strain is done as quickly as possible (e.g. 25 ms) to minimize relaxation of the polymer solution during the steps.

For the LASSO experiment, three to five cosinusoidal cycles each consisting of 21 shear steps are applied with a waiting time between consecutive steps ranging from 10 seconds for samples with short relaxation times to 100 seconds for samples above the LCST. The total time needed for a LASSO experiment varied from 15 minutes to 3 hours. The data are saved in a near continuous stream of data points. The data sets are re-ordered into a two-dimensional array for each delay after a shear step like in Fig. 5.1B and the signal is subsequently Fourier transformed. For a linear response, the resulting pure cosine wave is transformed into a single peak, which we refer to as  $I_1$  or the fundamental. For a non-linear response, odd harmonics are observed.

Even harmonics of the fundamental are usually not observed in LASSO or LAOS experiments because the appearance of second harmonic and all other even harmonics of the fundamental removes the symmetry of the flow behaviour. In fact, behaviours resulting in an asymmetry of the sinusoidal response are rare or mostly absent because isotropic materials behave the same way when sheared clockwise and counter clockwise. Technical problems such as cone slips, air bubbles or edge fractures may generate an even harmonic because the response in the two directions might be different. In the end, the presence of the even harmonic is often a control fingerprint to identify inappropriate experimental conditions, poor sample preparation or extreme non-linear responses. In our case, no significant even harmonics were noticed.



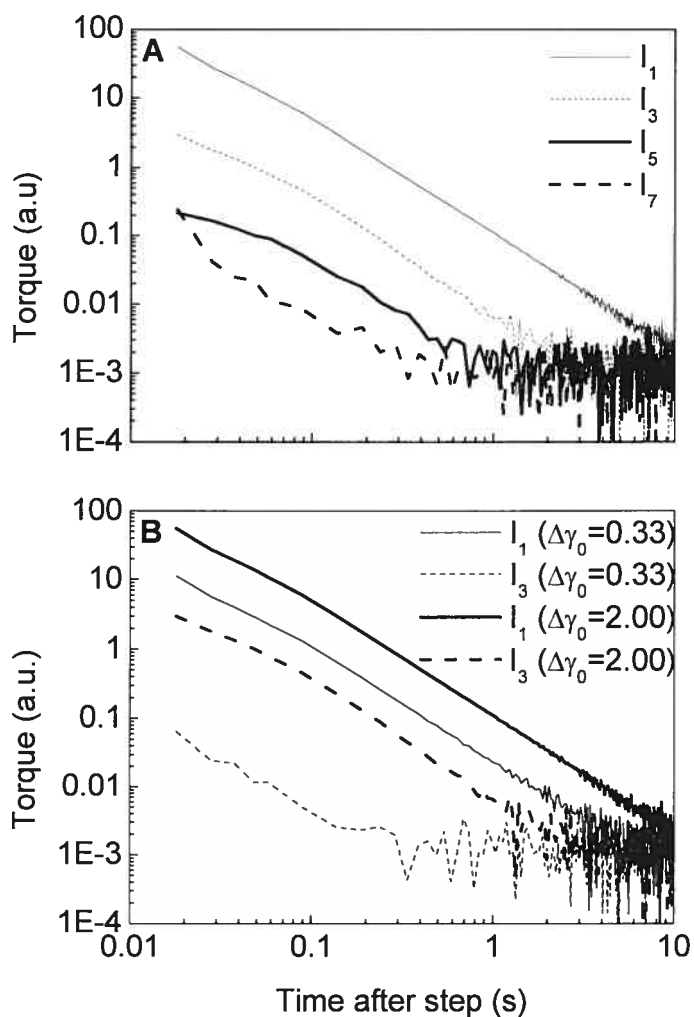
2D FT-rheology also provides an easy indicator for the type of non-linearity. Shear-thinning and shear-thickening can be differentiated and their respective time scales determined, since shear thickening has an opposite effect on the higher harmonics in comparison to shear thinning. A positive contribution to the damping function of the third harmonic is related to shear-thinning process caused by orientation and a negative contribution is related to shear-thickening caused by chain stretching. This is useful to relate the system to the various theories predicting specific non-Newtonian flows.

LASSO is very sensitive toward non-linear rheology that leads to the construction or disruption of different interactions (e.g. hydrogen bonding) under shear. This information is crucial for a better understanding of the microscopic structure and the mechanisms responsible for the stress relaxation process occurring in polymer melts and polymer solutions. Stretching and orientation both occur when shear is applied. The chain stretch relaxes more quickly than the other relaxation modes such as the orientation by means of reptation. The relaxation of a stretched polymer is characterized by the Rouse time [Carreau et al. (1997)]. The stretching of a polymer is known to cause shear-thickening. On the other hand, the orientation of polymer chain is reflected by the longest relaxation time and is known to cause shear-thinning.

## **5.4 Results and discussion**

### **5.4.1 Interpretation of LASSO experiment**

A LASSO graph (2D) consists of harmonics ( $I_n$ ) that vary as a function of time. Fig. 5.2A shows the relaxation of the torque (corresponding to the stress relaxation since the surface of the sample does not change during the experiment) of the odd harmonics, going down from the first to the seventh. As we mentioned before, the first harmonic is closely related to the linear contribution to the response, whereas higher odd harmonics are only generated after a non-linear response to an applied shear step [Van Dusschoten et al. (2001)]. It is noticeable that the first harmonic is a straight line on a log-log plot, which is typical of scaling law behaviour of the underlying relaxation process.



**Fig. 5.2** (A) LASSO response after resorting of the data and subsequent Fourier Transform of PDEA-600 15 wt% aqueous solution where  $\Delta\gamma_0 = 2.00$ ,  $T = 27$  °C. The absolute value of the first, third, fifth and seventh harmonics are represented. (B) Influence of the  $\gamma_0$  on the relaxation pattern of PDEA-600 15 wt% aqueous solution at  $\Delta\gamma_0 = 0.33$  and  $2.00$  at  $T = 27$  °C.

The intensity of the odd harmonics with respect to the first harmonic gives a good indication of the non-linearity degree. The absolute value of the third harmonic ( $I_3$ ) is the most intense of all other harmonics. The intensities of the fifth ( $I_5$ ) and seventh ( $I_7$ ) harmonics are weak and were not taken into consideration. The ratio  $I_3/I_1$  allows measurement of the intensity of the non-linearity. In the case of PDEA-600 15% aqueous solution, the  $I_3/I_1$  ratio is between 0.05 and 0.08. It means that the solution display about 5 to 8% of non-linear flow behaviour under those conditions. The relaxation pattern can be associated to damping function to observe the orientation of the polymer chain stretching predicted by the Doi-Edwards model [Doi and Edwards (1986)].

#### 5.4.2 Step shear effect

As expected, there is a strong effect with step shear amplitude ( $\Delta\gamma_0$ ) on the flow non-linearity. When a fluid is exposed to a sudden high shear stress, its response is non-linear and generally exhibits shear-thinning or sometimes shear-thickening [Carreau et al. (1997)].

The intensity ratio of the generated higher harmonics is larger for the sample experiencing a greater  $\Delta\gamma_0$ . Consequently, the non-linear response of the sample will result in a greater  $I_3/I_1$ . Because the shear time (25 ms) is short, it is possible to measure phenomenon occurring at short relaxation time such as chain retraction. As shown in Fig. 5.2B, the relative intensity of the third harmonic is about 10% for PDEA-600 15 wt% at 27 °C and  $\Delta\gamma_0 = 2.0$ . In the case of the same sample at  $\Delta\gamma_0 = 0.33$ , the relative intensity of the third harmonic is less than 1%, indicating the sample behaves more or less linearly. It is worth noting that for a strain amplitude increasing from  $\Delta\gamma_0 = 0.33$  to 2.0, the intensity of the fundamental response ( $I_1$ ) at  $\Delta\gamma_0=2.0$  is roughly 6 times greater than the  $I_1$  at  $\Delta\gamma_0=0.33$ , while the intensity of the third harmonic ( $I_3$ ) is increased by roughly a factor of 30-40. In higher shear results more pronounce non-linear flow behaviour leading to higher intensity of the third harmonic ( $I_3$ ).

### 5.4.3 Molecular weight and concentration effect

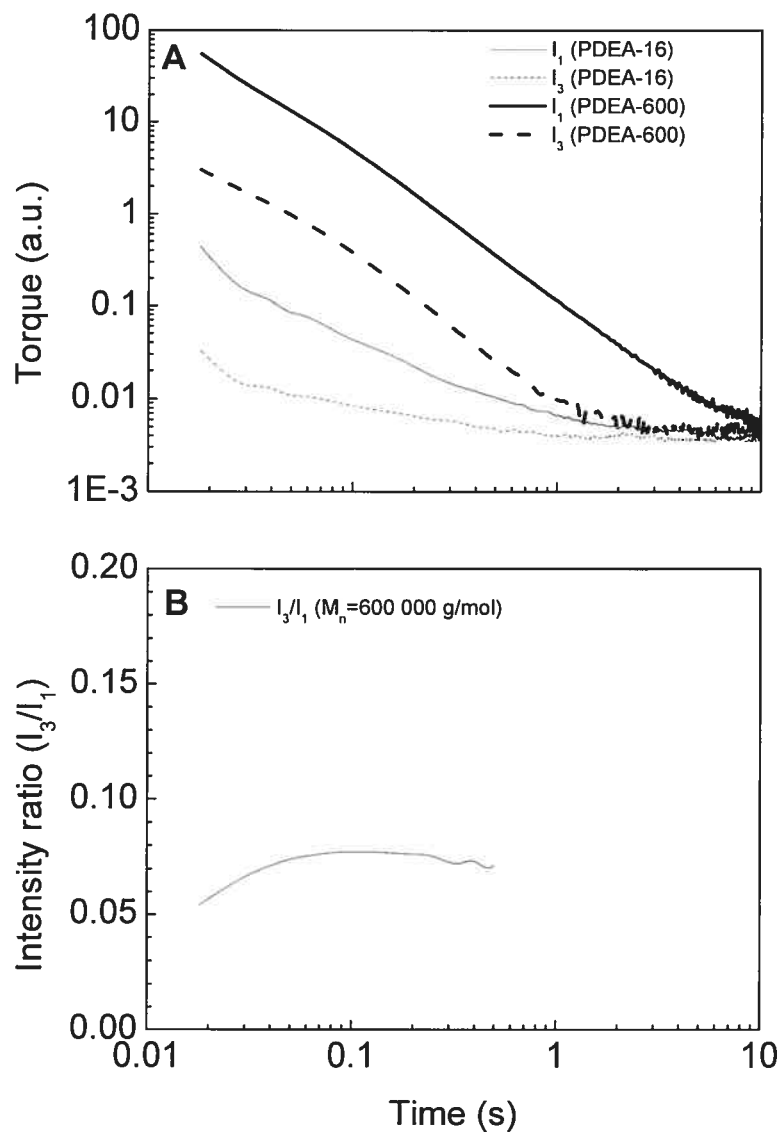
Rheological behaviour and relaxation processes in a polymer solution strongly depend on the molecular weight of the solute [Carreau et al. (1997)]. Short polymer chains relax much more quickly because they cannot entangle, leading frequently to Newtonian response even at higher shear rates. When a step shear is applied to a solution of a polymer with a high molecular weight or that is sufficiently concentrated, the initial stress is greater and the return time to the initial state is also much longer. The long polymer chain relaxes slowly because of the entanglements and longer range interactions between and within polymer chains. The entanglements allow the sample to temporarily store elastic energy and provide the solution with a different non-linear flow behaviour that can be quantified by LASSO.

As seen in Fig. 5.3A, the initial torque of  $I_1$  measured for the PDEA-600 solution (15 wt%) is about 100 times greater than the one measured for PDEA-16 (15 wt%) for identical strain. The intensity of the third harmonic ( $I_3$ ) of PDEA-16 decays quickly to reach the baseline in much less time than PDEA-600. The high molecular weight sample has up to 8 % of relative non-linear flow behaviour ( $I_3/I_1$ ) for a relaxation time shorter than 1 second (see Fig. 5.3B).

In PDEA-600, longer-range intramolecular interactions are possible, leading to a slow recovery. Entanglements exist in PDEA-600 solution of 15 wt% since the critical concentration to form entanglements for PDEA with  $M_n=360\ 000$  g/mol is between 5 and 10 wt% [Lessard (2001)]. This explains the higher torque and the longer relaxation time than PDEA-16 in which entanglements cannot be formed.

### 5.4.4 Temperature effect

For thermosensitive polymers such as PDEA, temperature obviously plays a major role in the flow behaviour. Above the LCST, the polymer phase separates [Schild (1992)]. Non-linearity of the flow behaviour is expected above the LCST because the interactions between the polymer chains and the aggregates are stronger. The polymer concentration increases locally above the LCST leading to interconnections between polymer chains in the highly concentrated phase.



**Fig. 5.3** (A) Influence of the molecular weight on the relaxation process of the absolute value of the first and the third harmonic of PDEA-16 and PDEA-600 at 15 wt% aqueous solution at  $\Delta\gamma_0 = 2.00$  and  $T = 27$  °C. (B) Intensity ratio  $I_3/I_1$  of the two samples.

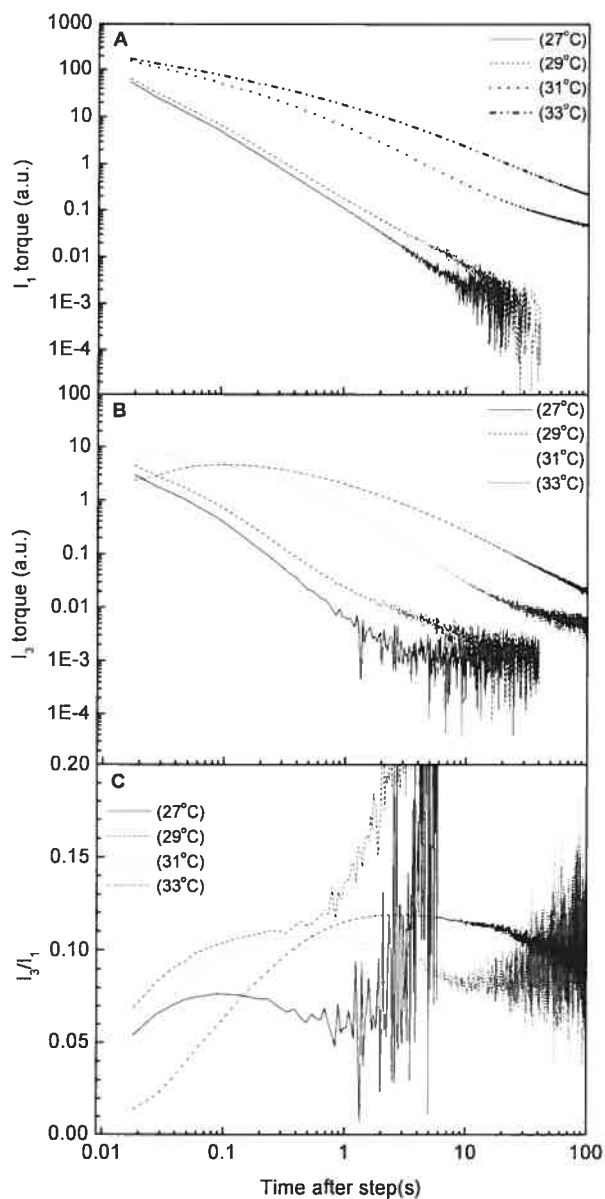
In Fig. 5.4A, the torque relaxation of the first harmonic [Van Dusschoten et al. (2001)], shown at different temperature, is greater for samples above the LCST (ca. 30 °C) [Lessard et al. (2001)]. Additionally, the relaxation times increase and, for the PDEA-600 15 wt% ( $\Delta\gamma=2.00$ ) at 31 °C and 33 °C, it does not reach the baseline even after 100 s of relaxation time. The long relaxation time (above 100 s) of the system must be due to the high local polymer concentration due to phase separation and the larger amount of interactions above the LCST. In addition to molecular relaxation, disruption of the entanglements requires a long time for rebuilding to equilibrium. According to the reptation theory [De Gennes (1971)], many relaxation modes exist in a concentrated polymer solution. There are segmental relaxation time ( $\lambda_e$ ) which is proportionally dependant to the Rouse time ( $\lambda_R$ ) and the disentanglement time ( $\lambda_d$ ).

$$\lambda_R \sim \lambda_e(N/N_e)^2 \quad (5.1)$$

where  $N_e$  is the segmental length between entanglements. When the polymer chain is sheared, the chain stretching relaxes with the Rouse time and the reorientation relaxes with the disentanglement time. In fact, when a step shear is applied, chain retraction and reorientation occurs at the same time but they have a different relaxation time [Van Dusschoten et al. (2001)]. This first mode of relaxation (chain retraction) is very quick in comparison to the orientation and contributes to reduce the shear-thinning effect of the reorientation at short time after the step shear. This mode dissipates the stored energy of the polymer chain along the axis of the deformation. This motion allows the chains to release a maximum amount of energy mechanically stored within a short period of time. This relaxation process is known to increase the viscosity because stretching the polymer chain creates a recovery force directed on the opposite direction of the shear leading to shear-thickening. This phenomenon happens at the beginning of the relaxation process. In the case of the sample at 33 °C, the presence of the chain stretching is observed because the absolute intensity of  $I_3$  (Fig. 5.4B) increases at short relaxation times rather than decreasing as observed for typical stress

relaxation processes [Wilhelm (1999)]. The intensity of the third harmonic indicates the direction (shear-thinning or shear-thickening) of the non-linear response. In this case, it is clear that the process occurring at short relaxation times is shear-thickening because the absolute value of the measured torque increases with time on the relaxation pattern. The relaxation process being more rapid, the effect is not measurable above 1 s while the shear-thinning coming from the chain orientation is still noticeable. Above the LCST, the time needed by the sample to return to the baseline is much longer due to the stronger polymer-polymer interactions in the phase-separated system.

In Fig. 5.4C, the intensity ratio ( $I_3/I_1$ ) of the sample at 27 °C shows about 5 to 7% of non-linear contribution. When the temperature is raised, the non-linear contribution increases up to 12% at longer times. The lower value of the intensity ratio at short times for samples at 33 °C is due to the shear-thickening that counters the shear-thinning effect above the LCST. Shear-thickening effect arising from chain stretching is characterized by shorter relaxation time than shear-thinning. Intensity ratios showing the sum of all non linear contributions, shear-thinning and shear-thickening, the overall non linearity is lower at shorter time since both effects are simultaneously present, they partly compensate each other. As a consequence, the overall sample response seems to behave more linearly at short times. The collapse of the polymer coil above the LCST favours interactions within polymer chains leading to an increase of the relaxation time ( $\lambda_d$ ) for the reorientation and favour the release of energy through chain stretching recovery leading to a more pronounced shear-thickening.



**Fig. 5.4** Influence of the temperature on the LASSO of PDEA-600 15 wt% aqueous solution at  $\Delta\gamma_0 = 2.00$  and  $T = 27^\circ\text{C}$  (full line),  $29^\circ\text{C}$  (dashed line),  $31^\circ\text{C}$  (dotted line) and  $33^\circ\text{C}$  (dotted and dashed line) on the absolute value of (A) the first harmonic and (B) the third harmonic. (C) influence of temperature relative intensity ratio  $I_3/I_1$  of PDEA-600 15 wt% aqueous solution at  $\Delta\gamma_0 = 2.00$  and  $T = 27^\circ\text{C}$  (solid),  $29^\circ\text{C}$  (dashes),  $31^\circ\text{C}$  (dots) and  $33^\circ\text{C}$  (dot-dash).

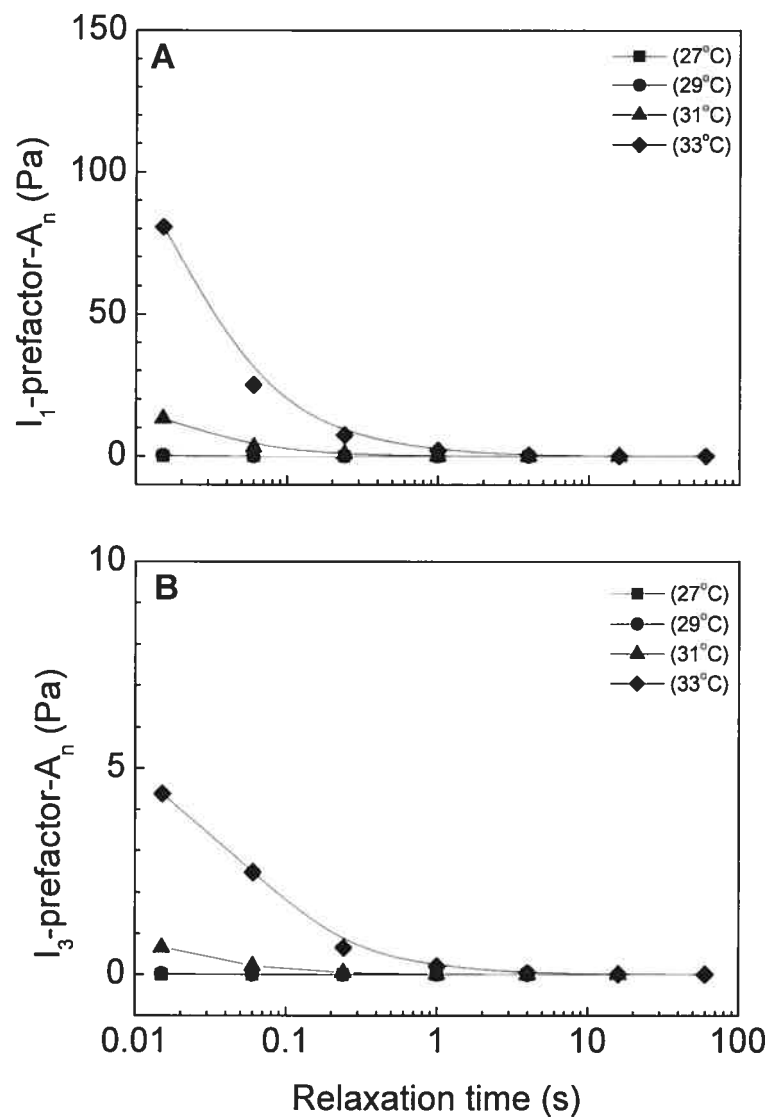


#### 5.4.5 Fitting the experimental data

Stress recovery in polymer solutions follows a simple model of multiple relaxation modes. Relaxation processes usually follow an exponential decay function. For this reason, the experimental data from the LASSO experiment were fitted for each harmonic using a multiexponential equation:

$$\sigma = \sum_{n=1}^7 A_n e^{-t/\lambda_n} \quad (5.2)$$

where  $\sigma$  is the stress,  $A_n$  the pre-exponential factor for a given relaxation time,  $t$  the time and  $\lambda_n$  the relaxation time of both processes. Each curve fitting was carried out by imposing seven different relaxation times ( $\lambda_n$ ) to cover the whole range (equally spaced on a log scale) of the relaxation processes.  $A_n$  corresponds to the intensity of each of the relaxation processes for a given relaxation time for separate harmonics. As shown in Fig. 5.5A and Fig. 5.5B, the value of  $A_n$  as a function of the relaxation times shows that the relaxation processes with short relaxation times are more important than those with longer relaxation times, especially at higher temperatures. The curves follow the same trend as the relaxation curves of all harmonics. The positive value of  $A_n$  for the third harmonic indicates that the sum of the occurring processes at these relaxation times are shear-thinning caused by the orientation of polymer chains. For 15 wt% aqueous solution of PDEA-16,  $A_n$  is much greater for temperatures above the LCST (ca. 30 °C) [Lessard et al. (2001)]. The patterns of the first and the third harmonics are similar, showing no major changes in the non-linearity with time. It means that relaxation processes showing linear and non-linear flow behaviours have probably the same molecular origin or occur at the same time.  $A_n$  increases proportionally with temperature because the phase separation promotes polymer-polymer interactions. Above the LCST, the generated stress requires more time to relax because longer-range interactions in the concentrated parts take more time to recover than a homogenous polymer solution.



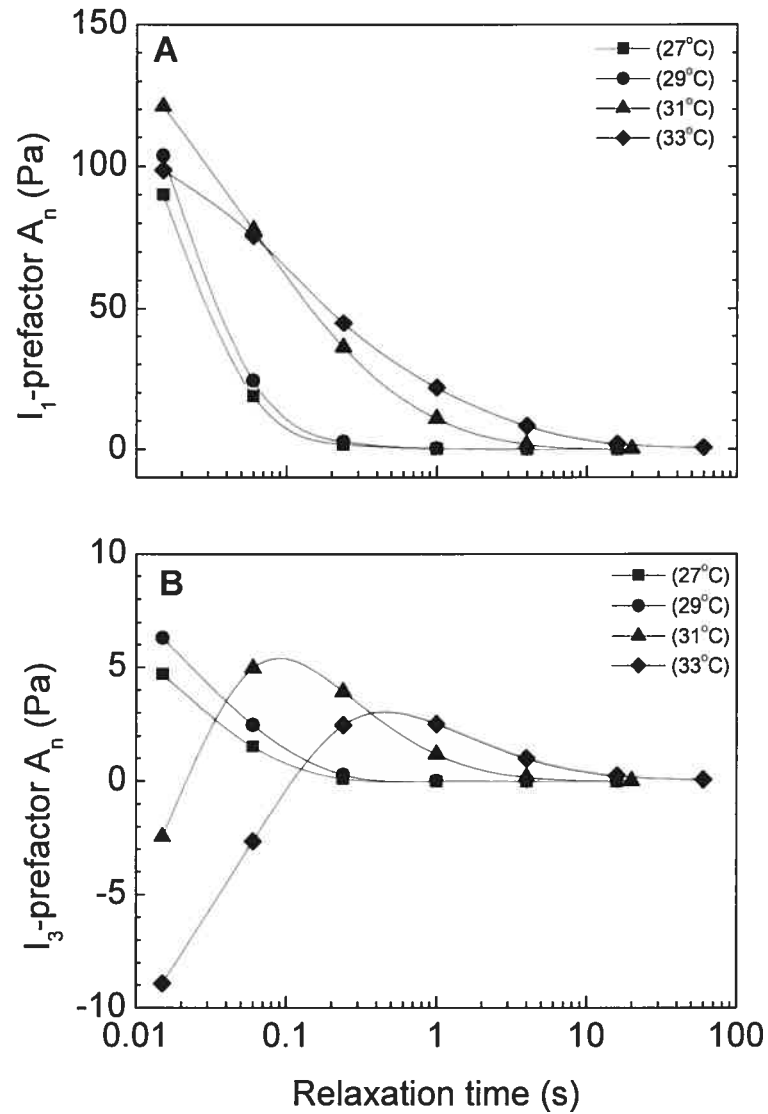
**Fig. 5.5** Evolution of the prefactor  $A_n$  fitted to a superposition of relaxation times for PDEA-16 15 wt% in aqueous solution at  $\Delta\gamma_0 = 2.00$  and  $T = 27^\circ\text{C}$  (square),  $29^\circ\text{C}$  (circle),  $31^\circ\text{C}$  (triangle) and  $33^\circ\text{C}$  (diamond) of (A) the first harmonic ( $I_1$ ) and (B) the third ( $I_3$ ) harmonic.

In the case of 15 wt% aqueous solution of PDEA-600, greater non-linear response is expected because of its higher molecular weight and therefore more entanglements and polymer-polymer interactions. Fig. 5.6A shows that the influence of temperature on  $A_n$  is still noticeable. Unlike PDEA-16, entanglements are possible for PDEA-600 leading to a non-linear behaviour below the LCST (see  $I_3$ -prefactor  $A_n$ ). In comparison to PDEA-16 these entanglements give to PDEA-600 a greater elasticity below the LCST, leading to a higher stress at the same strain. The difference in  $A_n$  between the samples at 27 °C and 29 °C is small, but becomes larger above the LCST. The polymer-polymer interactions become stronger due to the phase transition. The time needed to disrupt these interactions is also longer.

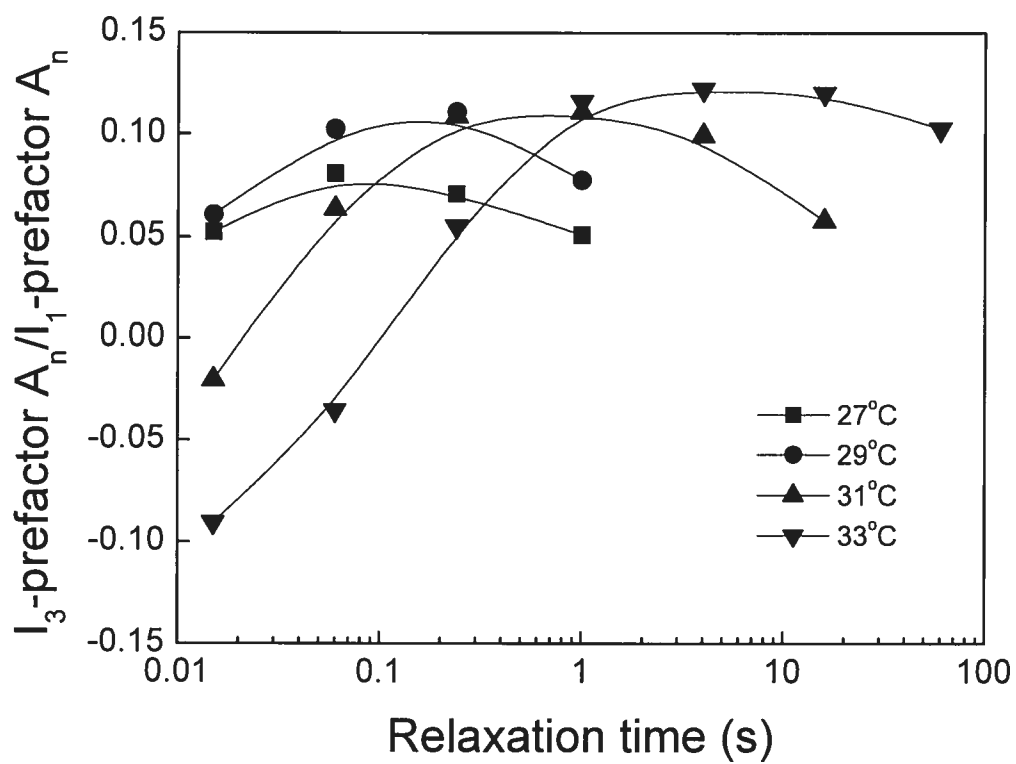
The influence of LCST on the  $I_3$ -prefactor  $A_n$  is obvious as shown in Fig. 5.6B. Above the LCST, the value of the prefactor is negative at relaxation times shorter than 0.04 s at 31 °C and smaller than 0.1 s at 33 °C. The negative value of the  $I_3$ -prefactor  $A_n$  confirms a shear-thickening phenomenon occurs in the early stage of the relaxation process. As the temperature increase, polymer-polymer interactions (hydrophobic interactions and entanglements) are favoured and the energy released through chain stretching also increase. The time to reach equilibrium is also longer.

In Fig. 5.7, the ratio of ( $I_3$ -prefactor  $A_n$ )/( $I_1$ -prefactor  $A_n$ ) for the 15 wt% aqueous solution of PDEA-600 is plotted to show the changes in non-linearity of the flow behaviour. The intensity ratios are not shown for PDEA-16 since the signal of  $I_1$ -prefactor  $A_n$  reaches the baseline quickly and then becomes noisy. Fig. 5.4C and Fig. 5.7 are based on the same experiment but data have been treated in a different way. In the case of the polymer at temperatures below the LCST, the changes in  $I_3/I_1$  and ( $I_3$ -prefactor  $A_n$ )/( $I_1$ -prefactor  $A_n$ ) are similar. Below the LCST, the shear-thickening processes are not involved as much as above the LCST. In both cases, the ratio measures the relative amount of non-linearity mainly from shear-thinning, while shear-thickening is less important. In Fig. 5.7, the ratios of the intensity of the non-linear relaxation processes for a given relaxation time ( $I_3$ -prefactor  $A_n$ ) over that of the linear one ( $I_1$ -prefactor  $A_n$ ) is expressed as a function of their relaxation times. Only the non-linear processes at a given relaxation time are taken into account for the

measurements of  $I_3$ -prefactor  $A_n$ , since the processes with longer or shorter relaxation times do not contribute to the ratio.



**Fig. 5.6** Evolution of the prefactor  $A_n$  fitted to a superposition of relaxation times for PDEA-600 15 wt% aqueous solution at  $\Delta\gamma_0 = 2.00$  and  $T = 27$  °C (square), 29 °C (circle), 31 °C (triangle) and 33 °C (diamond) of (A) the first harmonic and (B) the second harmonic.



**Fig. 5.7** Evolution of the ratio of the prefactor- $I_3$  over prefactor- $I_1$  (Fig. 5.7) of PDEA-600 15 wt% aqueous solution at  $\Delta\gamma_0 = 2.00$ .

The results in figures 5.6 and 5.7 indicate that stretching relaxation process releases energy at a short time. Above the LCST, stretching recovery does not overcome the overall effect of orientation which occurs on a wider range of relaxation times (up to 10 s) for PDEA-600. Below the LCST, the local concentration is probably not sufficient to allow such an event. The predominance of shear-thickening in samples above the LCST suggest a higher local concentrations because of the polymer chain shrinkages as previously demonstrated [Lessard et al. (2003); Wu and Zhou (1995)].

In PDEA-16, no shear-thickening is observed because the chains are too short to form entanglements. Since non-linearity is noticed in PDEA-16 and PDEA-600, it suggests that entanglements are not the only cause of non-linearity.

The hydrophobic interactions between polymers can lead to additional shear-thinning and shear-thickening behaviour (if they are numerous or strong enough). The disruption of interactions during shearing leads to shear-thinning (orientation). This phenomenon is observed in both polymers above the LCST and for the PDEA-600 below the LCST.

PDEA does not possess functional groups capable to form H-bonds within the polymer chain. Only hydrophobic interactions can be formed. When the phase transition occurs, hydrophobic interactions along the polymer chains lead to shear-thickening if providing interactions are sufficiently numerous. This hypothesis explains the increase of shear-thickening when the temperature is raised from 31 °C to 33 °C because the polymer becomes more hydrophobic with temperature increase. Therefore, the main cause of the non-linear flow behaviour above the LCST is the hydrophobic interactions occurring along the polymer chains, which lead to shear-thinning (orientation) and shear-thickening (stretch recovery).

## 5.5 Conclusion

2D-FT-rheology (LASSO) was a helpful technique to separate different mechanisms involved in the non-linear flow behaviour. It was suggested with other techniques that PDEA undergoes a coil to globule transition followed by the aggregation of the polymer chains. Such phenomenon should display non-linear behaviour of the flow since intrapolymer interactions are favoured. In fact, the effect of temperature was characterized and a difference in the relaxation pattern of the non-linear part of the flow was observed when the temperature is raised above the LCST.

Since PDEA exhibits a phase transition in water, the temperature can greatly change the flow behaviour. Above the LCST (ca. 30 °C) [Lessard et al. (2001)], the sample relaxation is much slower and it exhibits a more pronounced non-linear flow behaviour. The shrinkage of the chains favours intrapolymer interactions that can take place more easily above the LCST. Below the LCST, polymer-solvent interactions are more important to allow dissolution of the polymer.

Molecular weight effect of PDEA on mechanical behaviour of the polymer was also investigated. Results demonstrate that low molecular weight PDEA do not exhibit significant non-linearity below nor above the LCST. More, shear-thickening was not noticed too. Non-linear flow behaviour and shear-thickening are the consequence of intrapolymer hydrophobic interaction and entanglements since hydrogen bonding cannot exist within PDEA. Since these phenomena exist at a higher level above the LCST, it can be concluded that the phase separation involves the formation of hydrophobic interactions and entanglements within PDEA. Also, higher molecular weight exhibits a much greater non-linearity related to stronger or more numerous intrapolymer interactions. High molecular weight PDEA show non-linearity at all studied temperature. The presence of shear-thickening and longer relaxation process was only noticed above the LCST suggesting longer range interactions which can be created within a long enough collapsed polymer chain.

The fitting of experimental data using a multiexponential decay model was a useful tool to separate different non-linear contributions of the flow in a time scale. Data obtained with PDEA-600 aqueous solution show that relaxation time of relaxation process increases with the temperature. Below the LCST, most of the

relaxation processes display relaxation times smaller than 0.1 s while sample above the LCST show relaxation time as long as 10 s. Longer relaxation time suggests that relaxation processes involve longer range interaction. Such interaction can exist if the polymer interacts with itself. Relaxation processes take place until 10 s. while they are not observed above 1 s for PDEA-16. Smaller molecular weight PDEA does not exhibit shear-thickening above the LCST but relaxation processes require more time above the LCST. These observations correlate the well documented coil-to-globule transition and the aggregation phenomena occurring at the LCST.

LASSO experiments conduct on PDEA sample demonstrated that short polymer chain are less susceptible to aggregate or do not form strong polymer-polymer interactions like longer PDEA chains do. Hydrophobic interactions and entanglements are the cause of the increase of non-linearity in the flow behaviour and the appearance of shear-thickening when the temperature is raised above the LCST

Results obtain with LASSO experiments are not easy to interpret since the meaning of each harmonic is not yet clear. More experiments must be done on different system and more appropriate models have to be designed. LASSO is a powerful tool that allows, for the first time, the separation of different relaxation process in a timescale.

## **5.6 Acknowledgements**

The financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) Canada, Canada Research Chair, FQRNT of Québec, and the European Union are acknowledged.



## 5.7 References

- Carreau, P. J., D. De Kee, and R. P. Chhabra, "Rheology of polymeric systems: Principles and applications," (Hanser Publishers, Munich, 1997).
- Daniel, C., I. W. Hamley, M. Wilhelm, and W. Mingvanish, "Non-linear rheology of a face-centred cubic phase in a diblock copolymer gel," *Rheol. Acta* **40**, 39-48 (2001).
- De Gennes, P. G., "Reptation of a polymer chain in the presence of a fix obstacle," *J. Chem. Phys.* **55**, 572-576 (1971).
- Doi, M. and S.F. Edwards, "The theory of polymeric dynamics," (Oxford Press, London, 1986).
- Eggert, M. and R. Freitag, "Poly-N,N-diethylacrylamide prepared by group transfer polymerization: Synthesis, characterization, and solution properties," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **32**, 803-813 (1994).
- Hrouz, J. and M. Ilavsky, "Phase transtion in swollen gels 13. Dynamic mechanical behaviour of poly(N,N-diethylacrylamide) networks and solution in the collapsed region," *Polym. Bull.* **22**, 271-276 (1989).
- Idziak, I., D. Avoce, D. Lessard, D. Gravel, and X.X. Zhu, "Thermosensitivity of aqueous solution of poly(N,N-diethylacrylamide)," *Macromolecules* **32**, 1260-1263 (1999).
- Ilavsky, M., J. Hrouz, and K. Ulbrich, "Phase transition in swollen gels 3. The temperature collapse and mechanical behaviour of poly(N,N-diethylacrylamide) networks in water," *Polym. Bull.* **7**, 107-113 (1982).
- Itakura, M., K. Inomata, and T. Nose, "Aggregation behavior of poly(N,N-diethylacrylamide) in aqueous solution," *Polymer* **41**, 8681-8687 (2000).

- Kokufuta E., "Novel applications for stimulus-sensitive polymer gels in the preparation of functional immobilized biocatalysts," *Adv. Polym. Sci.* **110**, 157-177 (1993).
- Lessard, D. G., M. Ousalem, and X. X. Zhu, "Effect of the molecular weight on the lower critical solution temperature of poly(N,N-diethylacrylamide) in aqueous solutions," *Can. J. Chem.* **79**, 1870-1874 (2001).
- Lessard, D. G., M. Ousalem, and X. X. Zhu, "Study of the phase transition of poly(N,N-diethylacrylamide) in water by rheology and dynamic light scattering," *J. Polym. Sci., Part B* **41**, 1627-1637 (2003).
- Liu, H.Y. and X. X. Zhu, "Lower critical solution temperatures of N-substituted acrylamide copolymers in aqueous solutions," *Polymer* **40**, 6985-6990 (1999).
- Marchetti, M., S. Prager, and E. L. Cussler, "Thermodynamic predictions of volume changes in temperature-sensitive gels. 1. Theory," *Macromolecules* **23**, 1760-1765 (1990).
- Plestil, J., M. Ilavsky, H. Pospisil, D. Hlavata, Y. M. Ostanevich, G. Degovics, M. Kriechbaum, and P. Laggner, "SAXS, SANS and photoelasticity of poly(N,N-diethylacrylamide) networks: 1. Structure changes after temperature jumps," *Polymer* **34**, 4846-4851 (1993).
- Schild, H. G., "Poly(N-isopropylacrylamide) experiment, theory and application," *Prog. Polym. Sci.* **17**, 163-249 (1992).
- Spevacek, J., D. Geschke, and M. Ilavsky, "<sup>1</sup>H NMR study of temperature collapse of linear and crosslinked poly(N,N-diethylacrylamide) in D<sub>2</sub>O," *Polymer* **42**, 463-468 (2001).
- Sun, Y., Z. Qiu, and Y. Hong, "Application of nonionic temperature sensitive hydrogel for concentration of protein aqueous solution," *Chin. J. Polym. Sci.* **4**, 311-318 (1992).

Van Dusschoten, D. and M. Wilhelm, "Increased torque transducer sensitivity via oversampling," *Rheol. Acta* **40**, 395-399 (2001).

Van Dusschoten, D., M. Wilhelm, and H. A. Spiess, "Two-dimensional fourier transform rheology," *J. Rheol.* **45**, 1319-1339 (2001).

Wilhelm, M., "Fourier transform rheology," *Macromol. Mater. Eng.* **287**, 83-105 (2002).

Wilhelm, M., R. Maring, and H. W. Spiess, "Fourier transform rheology," *Rheol. Acta* **37**, 399-405 (1998).

Wilhelm, M., P. Reinheimer, and M. Ortseifer, "High sensitive fourier transform rheology," *Rheol. Acta* **38**, 349-356 (1999).

Winter, H. H. and M. Mours, "Rheology of polymers near liquid-solid transition," *Adv. Polym. Sci.* **134**, 165-234 (1997).

Wu, C. and S. Zhou, "Thermodynamically stable globule state of a single poly(N-isopropylacrylamide) Chain in Water," *Macromolecules* **28**, 5388-5390 (1995).

Yziquel, F., P. J. Carreau, and P. A. Tanguy, "Non-linear viscoelastic behavior of fumed silica suspensions," *Rheol. Acta* **38**, 14-25 (1999).

---

## **Chapitre 6**

---

### **Conclusions générales et travaux futurs**

## 6.1 Objectif de la thèse

L'objectif de cette thèse de doctorat était de préparer des polymères thermosensibles à base de N,N-diéthylacrylamide et de caractériser les propriétés physico-chimiques et rhéologiques de solutions aqueuses de PDEA. La caractérisation des propriétés du PDEA en solution permet d'apporter des éclaircissements sur le phénomène de transition de phases qui se produit à la LCST.

## 6.2 Effet de la masse molaire

Tout d'abord, l'effet de la masse molaire d'un polymère sur la température de transition de phase a été expliqué par les théories développées par Flory, Prigogine et Patterson. Selon ces théories, une augmentation de la masse molaire devrait augmenter la température critique supérieure de dissolution (UCST) mais seule la théorie de Patterson permet de prédire une diminution de la LCST avec l'accroissement de la masse molaire du polymère. Chacune de ces théories ont leurs particularités et les évidences expérimentales n'ont pas encore permis de confirmer l'effet de la masse molaire du PDEA prédit par celles-ci. Dans les faits, peu de résultats expérimentaux permettent clairement de montrer l'effet de la masse molaire du PDEA sur la LCST.

Dans le chapitre 3, il a été démontré que les valeurs de température de transition étaient indépendantes de la concentration en polymères pour des concentrations variant entre 1 et 5 wt%, et ce, pour un vaste éventail de masses molaires. Cet intervalle de concentrations où la LCST est constante est très important pour l'évaluation de l'effet de la masse molaire sur celle-ci. Ainsi, les valeurs de températures de transition obtenues dans cet intervalle de concentrations ont pu être utilisées et sont décrites comme étant la LCST.

Les valeurs de LCST obtenues par analyse enthalpique différentielle et par turbidimétrie sur des échantillons fractionnés de PDEA ( $9\ 600 < M_n < 1\ 300\ 000$  g/mol) démontrent qu'il y a diminution de la LCST lorsque la masse molaire augmente. La LCST ne décroît pas de façon monotone avec la masse molaire, elle

diminue plus rapidement pour les échantillons de faibles masses molaires jusqu'à atteindre une valeur constante de 28 °C au-delà de 200 000 g/mol. Les valeurs de LCST obtenues pour le PDEA en milieu aqueux confirment l'hypothèse émise par Flory puisque les valeurs suivent la même tendance que la valeur critique du coefficient d'interaction polymère-solvant ( $\chi_c$ ) en fonction de la masse molaire.

Les deux méthodes de caractérisation de la LCST démontrent la même tendance avec de légères différences dans les valeurs absolues de LCST. Ces différences de valeurs absolues sont expliquées par la pauvre efficacité de transfert de chaleur de la turbidimétrie. Des différences pouvant atteindre près de 9°C sur la valeur de LCST ont été mesurées par analyse enthalpique différentielle. À la lumière de ces résultats, il semble que la technique de l'analyse enthalpique différentielle soit plus adaptée à la mesure de la LCST que la turbidimétrie. De plus, grâce à cette dernière technique, il est possible de mesurer les enthalpies de transition. Comme dans le cas de l'effet de la masse molaire sur la LCST, les  $\Delta H$  diminuent lorsque la masse molaire augmente. Ces résultats expérimentaux peuvent être expliqués par la possibilité qu'un polymère de haute masse molaire puisse plus facilement interagir avec lui-même. Ainsi, le nombre de ponts hydrogène créés entre le polymère et le solvant est moindre puisque la surface de contact avec le solvant est plus petite. Le même raisonnement peut être utilisé pour expliquer l'effet de la masse molaire sur l'entropie de mélange puisque la formation d'interactions avec le solvant a pour effet de diminuer l'entropie en orientant les molécules d'eau.

Cette étude a aussi permis de démontrer que les valeurs d'enthalpie et d'entropie de transition varient de la même façon que la LCST en fonction de la masse molaire. La masse molaire a un effet sur l'équilibre thermodynamique entre le polymère et le solvant et les données expérimentales obtenues sont en accord avec les prédictions du modèle de Flory et de Patterson. La tendance de la valeur expérimentale de LCST en fonction de la masse molaire est la même que celle prédite pour  $\chi_c$  par ces théories.

L'effet de la masse molaire sur la thermodynamique des solutions aqueuses de PDEA ayant été faite dans le chapitre 3, l'étude plus approfondie du phénomène de transition de phases du polymère peut être envisagée. Des techniques comme la

rhéologie, la viscosimétrie et la diffusion dynamique de la lumière permettent l'étude des changements de comportement des solutions de polymères.

### 6.3 Études rhéologiques et diffusion de la lumière

Dans le chapitre 4, des expériences de rhéologie et de diffusion de la lumière ont été effectuées sur le PDEA. Grâce à ces techniques, la transition de l'état de pelote statistique à l'état de globule a été observée. Cette transition avait déjà été démontrée par diffusion de la lumière mais c'est la première fois que cette transition est mise en évidence par rhéologie. Des expériences de viscosimétrie ont aussi permis d'observer une diminution de la viscosité intrinsèque à la LCST. La viscosité intrinsèque étant directement liée à la taille de la chaîne de polymères en solution, il est possible d'affirmer qu'il y a une diminution de la taille de la pelote statistique explicable par la transition de pelote à globule. La constante d'Huggins, obtenue par viscosimétrie, augmente de façon spectaculaire après la LCST suggérant une agrégation des chaînes de polymères puisque celle-ci est proportionnelle à la masse molaire apparente du polymère. À la LCST, la constante d'Huggins a une valeur voisine de 2, ce qui signifie que l'eau est un solvant  $\Theta$  à cette température et que le polymère est sous forme de sphère rigide, caractéristique d'un globule compact. Cette diminution de la taille du polymère en solution est aussi observée, de façon moins évidente, par diffusion dynamique de la lumière. Le rayon hydrodynamique du polymère diminue à la LCST pour ensuite augmenter drastiquement, suggérant un phénomène d'agrégation.

Le changement de conformation du polymère en solution a aussi été observé par des mesures rhéologiques. Lorsqu'un balayage en température est fait en mode dynamique, la viscosité et le module visqueux diminuent à la LCST alors que le module élastique reste inchangé. La décroissance du module visqueux et de la viscosité peut être expliquée par la diminution du rayon hydrodynamique lors de la transition. La viscosité et le module visqueux étant intimement liés à la taille de la particule en solution, l'hypothèse de la transition de pelote statistique à globule explique ces observations.

Le module élastique par contre demeure inchangé à la LCST parce que lors de la diminution du rayon, il n'y a pas de changement d'interactions entre les chaînes de polymères qui sont responsables de l'élasticité de la solution. Cependant, lors du phénomène d'agrégation, il y a création d'interactions entre les chaînes de polymères qui augmentent le caractère élastique de la solution. Ce changement de propriété de la solution est mesuré et caractérisé par l'accroissement du module élastique qui survient aux températures supérieures à la LCST.

Les expériences rhéologiques effectuées à températures constantes et en balayage montrent les mêmes variations des modules visqueux et élastique. Les résultats de ces expériences prouvent que le phénomène de transition de pelote statistique à globule est indépendant du temps. Il semble que cet état de globule soit thermodynamiquement stable et qu'il puisse correspondre aux conditions  $\theta$  expliquées dans le modèle de Flory.

À des températures inférieures à la LCST, les solutions aqueuses de PDEA se comportent comme une solution diluée de polymères. Lorsque la température s'élève au-dessus de la LCST, les résultats de balayage de fréquences (frequency sweep) montrent que la solution possède un comportement rhéologique similaire à celui d'un hydrogel.

Il est démontré que le passage de l'état de pelote statistique à l'état globulaire est influencé par la concentration en polymères. Lorsque la concentration atteint la concentration critique d'enchevêtrement, l'état de globule disparaît et seule l'agrégation est observée. La proximité entre les chaînes de polymères rend l'agrégation plus facile que dans le cas d'une solution diluée expliquant ainsi l'absence de l'état globulaire qui ne peut exister que si les chaînes sont indépendantes les unes des autres.

Des expériences de balayage en déformation (strain sweep) ont permis de mesurer l'énergie de cohésion du polymère en solution. Une valeur d'environ  $5 \text{ J/cm}^3$  a été obtenue. Cette énergie de cohésion est liée à l'énergie mécanique nécessaire pour détruire la structure construite lors de l'agrégation du PDEA.

L'étude des propriétés rhéologiques a mis en évidence le comportement viscoélastique non linéaire des solutions aqueuses de PDEA à des températures



supérieures à la LCST. Il est serait donc pertinent d'approfondir la compréhension de ce comportement par l'utilisation de technique de rhéologie à transformée de Fourier qui permettent l'analyse de systèmes dans des conditions d'écoulements viscoélastiques non linéaires.

#### **6.4 Rhéologie à transformée de Fourier**

Dans le chapitre 5, une toute nouvelle technique de caractérisation des propriétés rhéologiques nommée LASSO a été utilisée. Cette technique a permis de caractériser l'écoulement de solutions de PDEA dans des régimes non linéaires et de séparer certains mécanismes de relaxation de contraintes en fonction du temps. L'étude des phénomènes rhéologiques dans le régime d'écoulement non linéaire permet l'étude des interactions polymère-polymère ainsi que les interactions polymère-solvant, puisqu'il y a destruction temporaire de ces interactions. Les conclusions tirées de ces mesures sont que le comportement rhéologique de tels systèmes dépend grandement de la masse molaire du PDEA et de la température. Les mesures effectuées ont permis de confirmer que des interactions hydrophobes existent à l'intérieur du polymère lorsque la température dépasse la LCST. Ces interactions causent les phénomènes d'écoulement non linéaire ainsi que du rhéo-épaississement. Des échantillons de PDEA de faibles masses molaires ne se comportent pas de la même façon. L'écoulement non linéaire n'est pas observé, ni au-dessus ni en dessous de la LCST. Par contre, on mesure des procédés de relaxation de contraintes à des temps dix fois plus longs pour des températures supérieures à la LCST confirmant l'apparition d'interactions au sein du polymère.

La technique de LASSO a aussi permis d'observer le phénomène de rhéo-épaississement (shear-thickening) qui survient immédiatement après la déformation lorsque la température est supérieure à la LCST. Ce phénomène, observable seulement chez les échantillons de hautes masses molaires, est attribué à l'étirement des chaînes polymères. Le processus de relaxation de l'étirement est très rapide et peut survenir seulement si les interactions entre les chaînes de polymères sont

suffisamment fortes. Ces observations suggèrent la présence d'enchevêtrements dans les échantillons de PDEA-600 à une concentration de 15 wt%.

## 6.5 Travaux futurs

Évidemment, ce travail n'est qu'un début. Il y a encore plusieurs choses que l'on peut accomplir. Les applications possibles sont nombreuses pour les polymères contenant du DEA. Déjà, des résultats préliminaires obtenus (non inclus dans cette thèse) avec des hydrogels thermosensibles contenant du DEA et de l'acide acrylique ont permis de démontrer qu'il était possible d'obtenir un matériau superabsorbant thermosensible. Les expériences ont aussi démontré qu'il y avait un effet de la présence de sel ou d'urée sur la capacité d'absorption de tels matériaux. Le concept d'hydrogels superabsorbants thermosensibles doit être amélioré. On doit diminuer ces effets afin de pouvoir développer des applications à ces hydrogels. On pourrait changer le comonomère superabsorbant et essayer des monomères plus hydrophiles ayant des groupements sulfonates. On devrait aussi optimiser le taux de réticulation afin d'obtenir la meilleure absorption d'eau tout en ayant des propriétés mécaniques adéquates, puisque les hydrogels synthétisés se sont montrés fragiles lorsqu'ils étaient gonflés d'eau. On pourrait également utiliser des réseaux interpénétrés. D'ailleurs, des recherches ont déjà commencé en ce sens dans notre groupe de recherche.

La préparation du PDEA est brièvement expliquée dans l'annexe de cette thèse. Des améliorations peuvent sans doute être effectuées à la méthode de synthèse pour améliorer le rendement et diminuer sa polydispersité. Cet aspect n'étant pas le plus important de cette étude, nous nous sommes contentés des polymères obtenus après fractionnement. La méthode de fractionnement pourrait aussi être améliorée puisque des méthodes plus modernes comme la GPC préparative permettent d'obtenir des fractions monodisperses beaucoup plus facilement que par différence de solubilité.

Les aspects plus physico-chimiques de tels systèmes pourraient aussi être étudiés de façon plus approfondie et avec de nouvelles techniques. Il serait entre autres intéressant d'étudier la diffusion dans des solutions et des hydrogels de PDEA. La spectroscopie RMN permet la détermination des coefficients d'autodiffusion de

diffusants. Des études en fonction de la température pourraient déterminer si la création de ponts hydrogène avec le solvant est déterminante ou non dans le phénomène de transition de phases de polymères thermosensibles.

Les études de rhéologie sont souvent négligées de la part des physico-chimistes des polymères, mais le potentiel de cette technique pour expliquer des phénomènes microscopiques au sein d'un polymère est encore mal exploité. La rhéologie est surtout utilisée pour la caractérisation des polymères à l'état fondu. Cette technique permet aussi une analyse plus approfondie des solutions de polymères et des transitions de phases qui se produisent en solution. Afin de compléter cette étude, des expériences de rhéologie pourraient être effectuées sur des échantillons de PDEA de différentes masses molaires afin d'en comprendre l'effet sur les propriétés rhéologiques. Aussi, des études de rhéologie ainsi que la caractérisation des propriétés mécaniques d'hydrogels réticulés de PDEA pourraient être réalisées. Il serait entre autres intéressant d'observer les changements de propriétés de tels matériaux en fonction de la température et de leur composition. Des études de rhéologie à transformée de Fourier comme LAOS ou LASSO pourraient être complétées afin de comprendre les modifications de propriétés rhéologiques non linéaires de solutions aqueuses et d'hydrogels thermosensibles. Aussi, les propriétés mécaniques des hydrogels de PDEA n'ont pas été caractérisées; il serait intéressant de savoir quelle est l'influence de la température et de la teneur en eau sur les propriétés mécaniques des hydrogels thermosensibles.

D'autres études fondamentales peuvent être faites sur de tels systèmes. Une expertise en spectroscopie RMN est déjà bien développée dans notre laboratoire. Déjà, des études de diffusion de petites molécules dans des hydrogels de PDEA utilisant la spectroscopie et la microscopie RMN sont en cours.

---

# Annexe A

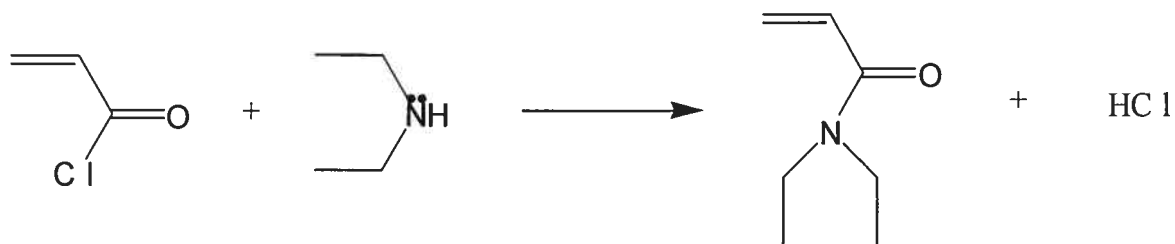
---

## Synthèse du PDEA

### Synthèse du N,N-diéthylacrylamide

La synthèse du N,N-diéthylacrylamide a été nécessaire puisque le monomère n'était pas disponible commercialement. La synthèse du monomère (voir figure A-1) est assez simple mais certaines précautions doivent quand même être prises afin d'éviter l'autopolymérisation.

La préparation du monomère s'est d'abord faite sur de petites quantités (moins de 1 g) afin de s'assurer de son fonctionnement avant sa synthèse sur une plus grande échelle (plus de 100 g). Dans un ballon tricol, on mélange du diéthylamine (98%) à du dichlorométhane dans des proportions de 4.5 mL de dichlorométhane pour 1 mL de diéthylamine. Les réactifs et le solvant sont utilisés comme tels et ne nécessitent aucune purification. Dans une ampoule à addition, on ajoute le chlorure d'acryloyle (96%) en faisant bien attention de travailler sous une hotte fonctionnelle, puisque ce produit est un lacrymogène et un irritant puissant. Lors de cette réaction, un très gros excédant de diéthylamine est utilisé puisqu'il agira aussi comme base servant à la neutralisation de l'acide chlorhydrique formé lors de la réaction. Les proportions sont de 1 mL chlorure d'acryloyle pour 2.5 mL de diéthylamine.



**Figure A-1** Schéma de la synthèse du N,N-diéthylacrylamide

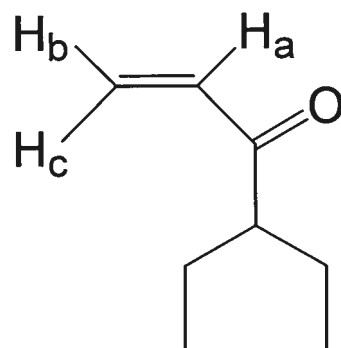
Avant de commencer la réaction, on s'assure que le ballon est plongé dans un bain de glace et est sous agitation. La température à laquelle la réaction s'effectue doit être gardée la plus proche possible de 0°C. Lorsque le système est à 0°C, on ajoute doucement goutte-à-goutte le chlorure d'acryloyle à la solution de diéthylamine. Lors de la réaction, de la fumée blanche sera produite, il s'agit de l'acide chlorhydrique; on peut donc ajouter un piège au système ou laisser l'excédent de diéthylamine neutraliser l'acide formé. Expérimentalement, aucune des deux méthodes ne semble meilleure que l'autre. L'addition du chlorure d'acryloyle se fait sur plusieurs heures pour éviter que la réaction ne s'emballe et que la température augmente drastiquement, provoquant ainsi la polymérisation. Une fois l'addition terminée, on laisse réagir pour la nuit et on filtre la solution pour retirer les sels. Le rendement brut obtenu avec cette méthode est généralement situé autour de 80-90%. Le produit obtenu est jaune et doit être purifié avant la polymérisation.

Le monomère une fois synthétisé peut facilement autopolymériser; on le garde donc au congélateur ou on lui ajoute un capteur de radicaux comme de l'hydroquinone, s'il n'est pas purifié.

La purification du N,N-diéthylacrylamide se fait par distillation sous vide. Avant de distiller, il est important d'y ajouter l'hydroquinone pour éviter la polymérisation. Il est aussi très important de chauffer au minimum, car le monomère est très sensible à la température. La distillation doit se faire sous un vide poussé, environ 0.1 mm de Hg et à faible température, environ 35°C. Le distillat obtenu est un liquide incolore et transparent. Il doit être conservé au congélateur. Lorsqu'on

laisse le N,N-diéthylacrylamide inutilisé pendant plus de deux mois, il est préférable de le redistiller, car des oligomères ont été observés par RMN du proton après deux mois au congélateur. La distillation se fait avec un rendement moyen de 85% ce qui donne un rendement final autour de 75%.

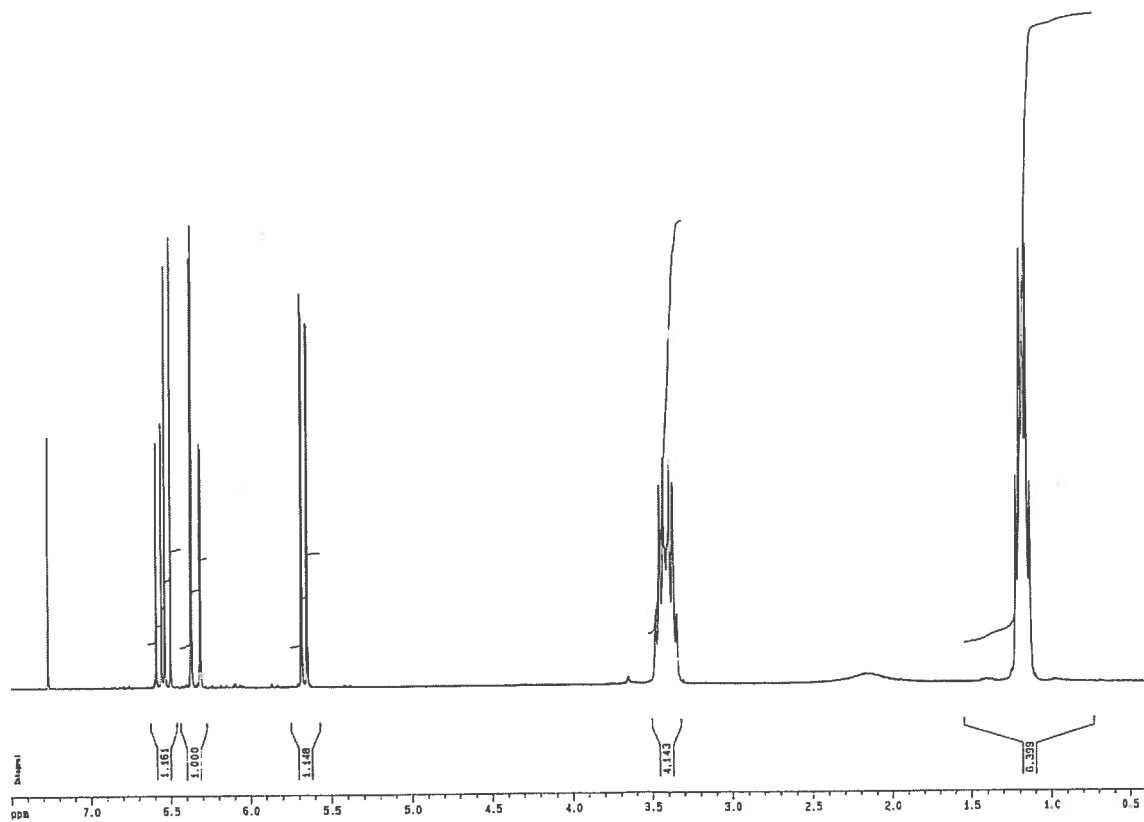
La caractérisation du monomère s'est faite par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton ( $^1\text{H}$  RMN). L'échantillon a été dissout dans le chloroforme deutéré. Le spectre  $^1\text{H}$  RMN est montré à la figure A-3; l'attribution des signaux est montrée au tableau A-1 et à la figure A-2.



**Figure A-2** Schéma du N,N-diéthylacrylamide

**Tableau A-1** Résultat de la spectroscopie RMN du N,N-diéthylacrylamide

attribution	$\delta$ (ppm)	intégration
H <sub>a</sub>	6.6	1H
H <sub>c</sub>	6.3	1H
H <sub>b</sub>	5.7	1H
CH <sub>2</sub>	3.4	4H
CH <sub>3</sub>	1.2	6H



**Figure A-3** Spectres  $^1\text{H}$  RMN du N,N-diéthylacrylamide sur un appareil  $^1\text{H}$  RMN de 300 MHz.

## Synthèse du poly(N,N-diéthylacrylamide)

Le N,N-diéthylacrylamide a été synthétisé de différentes façons utilisant différents solvants et parfois différents amorceurs. Tout d'abord, la synthèse a été tentée dans le méthanol en utilisant 0.0135 M d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) et 1.38 M de monomère. La réaction a été conduite à 65°C pendant une nuit. Des rendements autour de 35% ont été obtenus par cette méthode et les polymères obtenus étaient de couleur jaune. D'autres tentatives ont été faites dans le toluène en utilisant les mêmes proportions d'amorceur et de monomère, mais en élevant la température à 80°C. Les rendements (75%) sont meilleurs que dans le méthanol, mais le polymère étant insoluble dans le toluène, le polymère précipite en cours de polymérisation gênant ainsi l'obtention de hautes masses molaires. Donc cette méthode fut abandonnée aussi.

Finalement, l'amorceur AIBN n'étant plus disponible, il a fallu trouver une autre méthode de synthèse. Il s'avéra que le N,N-diéthylacrylamide pouvait être synthétisé dans l'eau en présence de persulfate d'ammonium (APS). De plus, la décomposition de l'APS pouvait aussi être accélérée en utilisant le tétraméthyléthylènediamine (TEMED) en petites quantités. Cette méthode fut la plus prometteuse car la polymérisation fut tentée des dizaines de fois et des rendements situés entre 75 et 95% ont été obtenus. Les masses molaires aussi semblent être plus élevées par cette méthode, puisque l'on peut obtenir des masses situées entre 25 000 et 192 000 g/mol en jouant avec les conditions expérimentales.

Les polymères obtenus étant souvent jaunes, probablement en raison de l'accélérateur utilisé et de la formation d'oligomères, une étape de purification est utilisée. Le polymère est dissout dans un minimum d'acétone pour ensuite être précipité goutte-à-goutte dans une grande quantité d'hexane ou d'éther de pétrole. Une seule précipitation est parfois suffisante afin d'obtenir un polymère blanc. Sinon, on précipite une deuxième fois.



**Tableau A-2** Valeur de masse molaire pour différentes polymérisations du N,N-diéthylacrylamide sous différentes conditions.

solvant	T (°C)	[Amorceur] (mol/L)	[Monomère] (mol/L)	rendement (%)	Mn (k/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
méthanol	65	0.0135	1.38	37	nd	nd
toluène	80	0.019	1.93	75	22	3.1
Eau + 0.3 %TEMED	25	0.004	0.80	95	100	3.6
Eau + 1.0 % TEMED	25	0.004	0.80	99	122	4.6
Eau + 0.1 % TEMED	30	0.004	0.80	63	69	3.6
Eau + 0.1 % TEMED	30	0.008	0.80	77	34	3.6
Eau + 0.2 % TEMED	30	0.008	0.80	54	27	3.5
Eau + 0.1 % TEMED	30	0.004	0.80	81	193	4.4
Eau + 0.3 %TEMED	33	0.004	0.80	93	56	6.4
Eau + 0.3 % TEMED	35	0.004	0.80	92	117	3.6
Eau + 1.0 % TEMED	40	0.004	0.80	97	170	3.8

\* le pourcentage de TEMED est calculé par rapport au volume de solvant

La caractérisation du polymère a été effectuée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (<sup>1</sup>H RMN). Le PDEA est dissout dans le chloroforme deutéré et a été ensuite analysé sur un spectromètre de 300 MHz. Le spectre <sup>1</sup>H RMN est montré à la figure A-4. Les signaux sont beaucoup moins bien définis que dans le cas du monomère; ceci est tout à fait typique des polymères. De plus, sur le spectre, on ne voit plus les signaux des doubles liaisons du monomère entre 5.5 et 6.4 ppm démontrant qu'il ne reste aucun monomère résiduel.

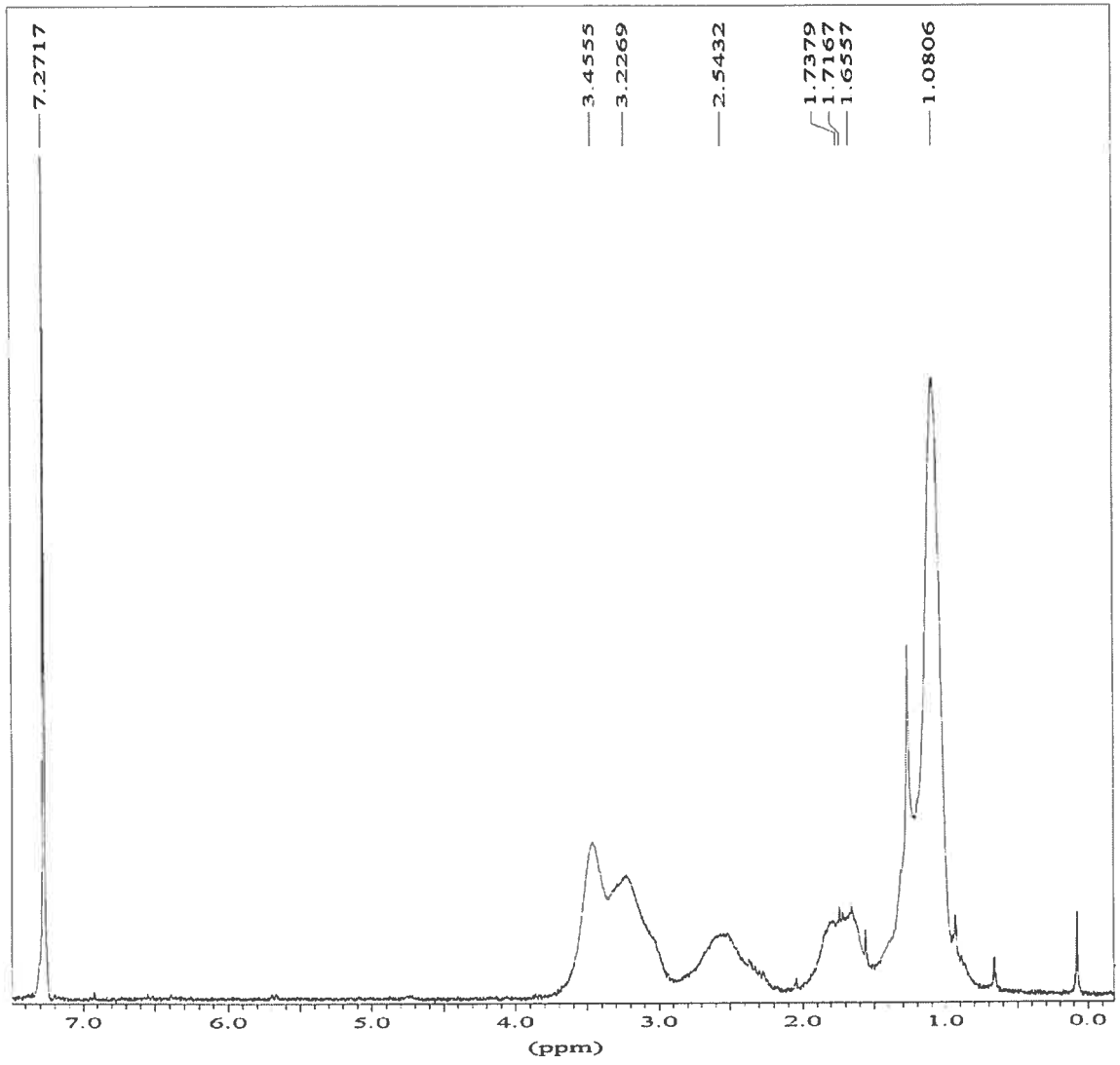


Figure A-4 Spectre <sup>1</sup>H RMN du poly(N,N-diéthylacrylamide)

## **Fractionnement du poly(N,N-diéthylacrylamide)**

Les échantillons de PDEA étant trop polydisperses pour pouvoir faire des études plus approfondies, on a dû le fractionner pour obtenir des fractions plus ou moins monodisperses. Le fractionnement par différence de solubilité est basé sur le principe que les polymères de hautes masses molaires sont moins solubles que les plus faibles masses molaires. Ceux-ci forment, lorsqu'on se situe dans des conditions de solvant  $\theta$ , une phase liquide riche en polymères de hautes masses molaires. Il est donc possible de séparer les fractions de plus hautes masses molaires.

Pour ce faire, on dissout tous les échantillons de PDEA dans de l'acétone à une concentration très faible (moins de 0.1%). Donc, on a utilisé environ 15 litres de solvant pour dissoudre 15 grammes de PDEA. Le ballon est conservé à 25.0°C et la température doit rester constante pendant toute l'opération. Ensuite, on ajoute de l'hexane (précipitant) jusqu'à ce que la solution devienne un peu trouble. On chauffe la solution de 1-2°C et on laisse la solution retourner à 25.0°C. On laisse reposer une journée et on obtient à la fin une phase liquide immiscible plus dense au fond du ballon. Cette phase est riche en polymères de plus hautes masses molaires. On la sépare, en aspirant la phase du dessus en évitant d'agiter le système afin que les deux phases liquides ne soient mélangées.

---

# Annexes B

---

## Participation des collaborateurs

**Chapitre 3.** Ce chapitre de ma thèse est fait d'un article publié dans *Canadian Journal of Chemistry*, **79**, 1870-1874 (2001). Il traite de l'étude de l'effet de la masse molaire sur la LCST du poly(N,N-diéthylacrylamide). J'ai entièrement rédigé cet article et les résultats inclus dans celui-ci sont le fruit de mon travail. Dr Mohand Ousalem, assistant de recherche dans le laboratoire de Julian Zhu, m'a aidé lors du fractionnement du polymère. Julian Zhu et Mohand Ousalem sont co-auteurs sur cet article. Ils sont d'accord que j'utilise cet article dans ma thèse comme contributeur principal.

**Chapitre 4.** Cet article publié dans le *Journal of Polymer Sciences: Part B: Polymer Physics*, **41**, 1627-1637 (2003). Encore une fois, je suis le contributeur principal pour cet article. Dr Mohand Ousalem a participé au fractionnement du polymère ainsi qu'à la correction de cet article. Il a participé aux mesures de diffusion de la lumière. Pr. Adi Eisenberg nous a généreusement permis d'utiliser son appareil de diffusion de la lumière. Il a aussi relu et commenté l'article.

**Chapitre 5.** Les expériences de LASSO ont été faites au Max Planck Institut fuer Polymerforschung en Allemagne. J'y ai fait un stage de trois mois où j'ai appris la technique de LASSO et fait les expériences utiles pour la rédaction de cet article. Dr. Manfred Wilhelm et Dr Dagmar van Dusschoten m'ont enseigné la technique et ont participé à l'interprétation des données et à la correction de l'article. J'ai moi-même rédigé l'article. Les co-auteurs sont d'accord à ce que je sois le contributeur principal de l'article et que je l'utilise dans ma thèse. Cet article a été soumis au *Journal of Rheology*.