

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN Mohamed Boudiaf**



**Faculté des Sciences**  
**Département de Physique**

**Spécialité** : Physique et Mécanique.      **Option** : Comportement et caractérisations des matériaux pour le biomédicale

**MEMOIRE**

**Présenté par :**

**Melle : Bouzid Latifa**

Pour l'obtention du diplôme de Magister en physique

**Thème**

**Modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS**

Soutenu le                      devant la commission d'examen composé de :

Président	Mr Kadri Dahane	Professeur	USTO
Rapporteur	Mr Hiadsi Said	Professeur	USTO
Examineur	Mr Elchikh Mokhtar	professeur	USTO
Examineur	M r Tebbon Abdelghani	M.Conf.A	USTO
Membre invité	Mr Bensaid Med Ouassini	MAA	U.Tiaret

**Année universitaire : 2012/2011**

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ma famille :*

*- mes parents qui m'ont aidé toujours*

*- mes sœurs: Asma, Amira et Mouna*

*- mes frères: Nooh et Malik*

*A mes amies Fatima Zohra et Fatima*

*A mon amie Fatiha*

*A toutes mes amies*

**BOUZID LATIFA**

# Remerciment

*Tout d'abord je remercie mon encadreur Mr  
Hiadsi. Pour avoir encadré mon projet, et pour le soutient,  
le suivis, et l'aide sans oublier sa disponibilité et ses conseils  
précieux, tout au long de ce travail. Et bien sur je remercie  
Melle Brrahou.*

*Je remercie Mr Bensaid. O. M pour son aide tout le  
temps et dans toutes les étapes de ce travail sans oublier tous les  
membres du Laboratoire de Traitement des Surfaces et  
Structure des Matériaux*

*Je remercie également le jury de bien vouloir  
examiner mon projet.*

*En fin ...un grand merci pour mes parents qui ils  
m'ont encouragé toujours dans ma vie et mes études  
moralement et affectivement.*

# Sommaire

## Introduction générale

### Chapitre 1 : généralités sur les polymères

I.1 Introduction.....	2
I.2 Définition.....	2
I.2.1 Monomères.....	2
I.2.2 Polymères.....	2
I.3 La formation des polymères.....	3
I.3.a Polymérisation par addition ou polyaddition.....	3
I.3.b Polymérisation par condensation ou polycondensation.....	3
I.3.c Degré de polymérisation.....	4
I.4 Classification des polymères.....	4
I.4.1 Types de polymères selon le comportement avec la température.....	4
I.4.2 Types de polymères selon les unités.....	4
I.4.2 .a Homopolymères.....	5
I.4.2 .b Copolymères.....	5
I.4.2.b.1 Les copolymères statistiques.....	5
I.4.2.b.2 Les copolymères alternés.....	6
I.4.2.b.3 Les copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc.....	6
I.4.2.b.4 Les copolymères séquencés et greffés.....	6
I.4.3 Classification selon l'origine.....	7
I.4.3.1 Polymères naturels.....	7
I.4.3.2 Polymères artificiels (ou régénérés).....	7
I.4.3.3 Polymères synthétiques.....	7
I.5 Matériaux amorphes macromoléculaires.....	7
I.6 Déformation plastique des matériaux amorphes.....	7
I.7 Propriétés générales.....	8
I.8 Propriétés mécaniques des polymères.....	9
I.9 Structure et transformation structurales.....	9

I.10 Désignation conventionnelle.....	12
I.11 Isomérisation et configuration.....	12
I.11.1 Isomérisation de position.....	12
I.11.2 Stéréo-isomérisation.....	13
I.12 Les polymères amorphes ou semi-cristallins.....	13
I.13 Propriétés électriques des polymères.....	14
I.14 Propriétés optiques des polymères.....	14
I.15 Structure physique.....	14
I.15.1 Conformation.....	14
I.15.2 Phase cristalline.....	15
I.15.3 Taux de cristallinité.....	15
I.15.4 Phase amorphes.....	15
I.16 Nomenclature.....	15
I.16.1 Utilisation des nomenclatures.....	16
I.16.2 Nomenclature des homopolymères.....	16
I.16.3 Nomenclature des copolymères.....	16
I.16.4 Remarque concernant la nomenclature.....	17
I.16.5 Récapitulation et autres exemples.....	17
I.17 Vieillessement des polymères.....	18
I.18 Dégradation chimique des polymères.....	18
I.19 Les polymères étudiés.....	18
I.19.1 Poly méthacrylate de méthyle (PMMA) .....	18
I.19.1.a Définition.....	18
I.19.1.b Domaines d'utilisation .....	19
I.19.1.c Utilisation de PMMA dans le secteur médical.....	19
I.19.1.c.i Historique de l'utilisation de PMMA dans le secteur biomédical.....	19
I.19.1.c.ii La technique d'ArteSense.....	20
I.19.2 Polystyrène (PS).....	20
I.19.2.1 Caractéristique.....	20
I.19.2.2 Synthèse.....	21
I.20 Conclusion.....	22
<b>Chapitre 2 : les méthodes de modélisation moléculaires</b>	
II Introduction.....	24
II.1 Description générale.....	24

II.2 Dynamique .....	25
II.3 Forces (et potentiels/énergies).....	25
II.5 Principes de la modélisation moléculaire.....	26
II.5.1 Méthodes ab initio .....	26
II.5.2 Méthodes semi-empiriques.....	27
II.5.3 Méthode DFT .....	27
II.5.4 Méthodes empiriques.....	28
II.6 Champ de forces.....	28
II.6. 1 Définition d'un champ de force.....	28
II.6. 2 Forme générale.....	29
II.6. 2.1 Terme d'élongation.....	30
II.6.2.2 Energie de flexion ou bending.....	30
II.6.2.3 Energie de torsion (des angles dièdres) .....	31
II.6.2.4 Energie des angles dièdres impropres.....	32
II.6.2.5 Energie d'interaction de van der Waals.....	33
II.6.2.6 Energie électrostatique.....	34
II.6.2.7 Energie des termes croisés.....	34
II.6.2.8 Énergie de liaison hydrogène .....	35
II.6.3 Les types de champ de force .....	35
II.7 Paramétrisation .....	35
II.8 Défauts et manques .....	36
II.9 Quelques modules utilisés sur MS Modeling .....	38
II.9 Conclusion.....	38
<b>Chapitre 3: résultats et discussion</b>	
III.1 Introduction .....	40
III.2 Méthode de calculs.....	40
III.2.1. Réalisation de la chaine.....	40
III.2.2. Construction de la chaine .....	42
III.2.3. Minimisation.....	45
III.2.4. Dynamique moléculaire.....	48
III.2.4.1 Dynamique moléculaire sous l'ensemble NVT et par le champ de force COMPASS.....	48
III.2.4.2 Dynamique moléculaire sous l'ensemble NPT et par le champ de force COMPASS.....	50
III.2.5 Simulation via la méthode de dilatométrie.....	51
III.3. Résultats et discussions.....	52

III.3.1 Pour le PMMA Isotactique pur.....	52
III.3.2 Pour le pourcentage de PMMA80% PS20% .....	53
III.3.3 Pour le pourcentage 50% PMMA 50% PS .....	54
III.3.4 Pour le pourcentage PMMA 54% PS 46%.....	55
III.3.5 LA Tg simulée pour le pourcentage PMMA 60% PS 40%.....	56
III.3.6 LA Tg simulée pour le pourcentage PMMA 20% PS 80% .....	57
III.3.7 LA Tg simulée pour le PS pur .....	58
III.3.8 Comparaison des résultats.....	58
III.4 Propriétés optiques.....	60
III.4.1 les spectres d'absorption des polymères PMMA.....	63
III.4.2 Les spectres d'absorption des polymères PS.....	65
III.4.3 Les spectres d'absorption des copolymères PS/PMMA.....	65
III.4.3.1 Copolymères PS/PMMA (80 /20 %), (60/40 %).....	66
III.4.3.2 Copolymères PS/PMMA (50/50%).....	66
III.4.3.3 Copolymères PS/PMMA (40%/60%) et (20%/80%).....	67
III.4.4 Calcul de l'indice de réfraction.....	69
III.5 Logiciel pour calculer la Tg.....	71
Conclusion générale	



# Table des figures

## Chapitre 1 :

Fig. I.1 Exemple de polyaddition : La polymérisation du polyéthylène à partir de monomères d'éthylène.....	3
Fig. I.2 Exemple de polycondensation : la polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol $C_2H_4(OH)_2$ et d'acide adipique $C_6H_8(OOH)_2$ avec formation d'eau.....	3
Fig. I.3 Structure des solides macromoléculaires.....	7
Fig. I.4 Schéma à deux dimensions de l'étirement des chaînes macromoléculaires dans un polymère thermoplastique à chaînes linéaires.....	8
Fig. I.5 Évolutions schématiques du volume massique $V_m$ et du module de Young $E$ d'un polymère en fonction de la température.....	10
Fig. I.6 Évolution schématique du module de Young $E$ d'un polymère en fonction de la température, pour divers taux de réticulation.....	11
Fig. I.7 Évolution schématique du comportement en traction d'un polymère en fonction de la température ou de la vitesse de traction.....	11
Fig.I.8 Structure amorphe des polymères.....	13
Fig. I.9: unité de répétitions (monomère) du PMMA.....	18

## Chapitre 2 :

Fig.II.1 Elongation entre deux atomes.....	30
Fig.II.2 Angle de valence entre trois atomes.....	31
Fig.II.3 L'angle dièdre formé par les atomes A-B-C-D.....	31
Fig.II.4 L'angle dièdre impropre $\omega$ est défini comme l'angle entre les plans ABC et BCD.....	32
Fig.II.5 Courbe d'énergie de VdW.....	33

## Chapitre 3 :

Fig .III.1 Block Copolymer.....	41
Fig .III.2.a. Add Block Definition.....	42
Fig .III.2.b. L'ajout de méthyle.....	42
Fig.III.3. la chaîne obtenue.....	43

Fig. III.4. Amorphous Cell.....	43
Fig. III. 5. a. Construction de la chaîne.....	44
Fig. III. 5. b. le choix du champ de force.....	45
Fig. III. 6. Résultat de construction.....	46
Fig. III. 7. Le module Discover.....	46
Fig. III.8. Minimisation.....	47
Fig. III.9.a Représentation de l'énergie pour chaque itération.....	47
Fig. III.9.b L'énergie entre l'état initial et final.....	48
Fig. III.10 Discover Molecular Dynamique.....	50
Fig. III.11.a évolution de la température en fonction du temps.....	50
Fig. III.11.b le système après la dynamique NPT.....	51
Fig. III.12.a le graphe qui représente la fluctuation de la température en fonction du temps.....	51
Fig. III.12.b la chaîne après la dynamique NPT.....	52
Fig. III.13. La Tg de PMMA isotactique pur.....	53
Fig. III.14. La Tg pour le pourcentage de 80% PMMA et 20% PS.....	50
Fig. III.15. La Tg pour le pourcentage de 50% PMMA et 50% PS .....	50
Fig. III.16. La Tg pour le pourcentage de 54% PMMA et 46% PS.....	51
Fig. III.17. La Tg pour le pourcentage de 60% PMMA et 40% PS.....	51
Fig. III.18. L'évolution de la Tg en fonction de pourcentage de PS.....	52
Figure III.19 : Les spectres d'absorption du PMMA en fonction de champ de force Compass.....	62
Figure III.20 : Les spectres d'absorption du PS en fonction de champ de force Compas.....	63
Figure III.21 : Les spectres d'absorption des copolymères PS/PMMA (80 / 20% et 40/60%) par le champ de force Compass.....	64
Figure III.22 : Les spectres d'absorption des copolymères PS/PMMA (50 / 50%).....	65
Figure III.23 : Les spectres d'absorption des copolymères PS/PMMA (60 / 40% et 80/20%) par le champ de force Compass.....	66
Figure III.24 : Les spectres d'absorption des copolymères PS/PMMA par le champ de force Compass dans deux régions.....	67
Figure. III.25 : Les trois courbes de l'indice de réfraction du PMMA calculés à partir des trois champs de force.....	68
Figure. III.26 : Les trois courbes de l'indice de réfraction du PS calculés à partir des trois champs de force.....	68
Figure. III.27 La fenêtre principale de l'application.....	69
Figure. III.28 Le menu fichier.....	70
Figure. III.29 La procédure de travail.....	71

*Introduction*

*générale*

# Introduction générale

**L**es polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'homme : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc. La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. Bien que présagée par Wilhelm Eduard Weber ou encore Henri Braconnot au début du XIX<sup>e</sup> siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles. Il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger.

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accéléré ensuite par la Seconde Guerre mondiale. Les États-Unis ont été privés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-Est. Ils ont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse.

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels.

Suivant la température, les propriétés mécaniques des polymères varient. De plus, comme ils sont métastables, il y a donc une évolution de leur comportement en fonction du temps. Cette évolution peut être simulée en utilisant les méthodes de modélisation moléculaires.

Une simulation de **dynamique moléculaire** consiste à simuler par le calcul informatique l'évolution d'un système de particules au cours du temps.

La dynamique moléculaire s'applique aussi bien à l'étude structurale des molécules qu'à des systèmes en interaction de grande taille. Néanmoins, les capacités de calcul étant limitées, le nombre de particules dans une simulation l'est aussi. Pour simuler un matériau infini dans une, deux ou trois dimensions, on placera les particules dans un espace périodique : on parlera alors d'une boîte de simulation. Lors du calcul des forces, on devra tenir compte de cette périodicité de l'espace. En pratique, on distinguera dans la force d'interaction des termes à courte portée, qui ne seront pas affectés par la périodicité, c'est-à-dire que seules les particules les plus proches seront prises en compte, et un

terme à longue portée, qui devra en tenir compte. Le terme à longue portée est généralement de type coulombien et sera calculé par la somme d'Ewald...

Issue de la physique du solide et de la chimie quantique, la dynamique moléculaire trouve désormais de nombreuses applications : biologie, biochimie, chimie organique, physique des particules, physique de l'état solide, sciences des matériaux, mécanique..

C'est avec la dynamique moléculaire que nous avons réalisé nos travaux dans ce mémoire pour étudier les propriétés physiques (Température de transition vitreuse  $T_g$ , coefficients d'expansion thermique ...) des chaînes étudiées (le PMMA-co-PS). Dans ce mémoire nous avons divisé le travail sur trois chapitres :

Le premier chapitre a comme objectif de définir et de représenter les polymères d'une manière générale, avec les différentes propriétés mécanique et physique sous forme de tableaux.

Dans le deuxième chapitre nous avons vu les différentes méthodes de la modélisation moléculaire, plus particulièrement la dynamique et la mécanique moléculaire en faisant appel à la notion des champs de forces.

Dans le troisième chapitre nous avons discuté les valeurs de  $T_g$  obtenus par simulation de dynamique moléculaire en utilisant le champ de force COMPASS dans le sous ensemble NPT, suivie par un résumé d'un travail déjà fait au niveau de même laboratoire de recherche. Pour détecter le meilleur copolymère

Le mémoire se termine par une conclusion qui englobe les résultats finaux.

# Chapitre 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES

**I-Introduction :**

Le concept de macromolécule a été formulé au début du vingtième siècle par le chimiste pionnier allemand, Staudinger. Il étudia, dès 1920, la structure et les propriétés de ces molécules géantes et inhabituelles à cette époque. Ses travaux, constituant la base de la science des polymères, lui permirent de recevoir le prix Nobel de chimie beaucoup plus tard, en 1953. Les hypothèses de Staudinger furent très controversées par les scientifiques. En effet, ils pensaient que les polymères étaient formés par de petites molécules soudées entre elles, ou par des particules colloïdales.

Le terme PLASTIQUES désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, de produits constitués de macromolécules (ou polymères) caractérisées par la répétition, un très grand nombre de fois, du même groupe d'atomes appelé motif constitutif. Ce dernier diffère d'un polymère à l'autre et détermine en grande partie les propriétés physiques et thermomécaniques du produit fini (après sa mise en œuvre).

Compte tenu de la grande variété de plastiques utilisés dans des domaines de plus en plus vastes, il nous paraît utile :

- de présenter les règles d'établissement systématique des noms chimiques permettant d'identifier de façon univoque les principaux polymères commercialisés;
- de classer ces derniers par « familles chimiques » de polymères dont la structure, donc les propriétés, sont voisines ;
- de donner les formules chimiques correspondant à chacun d'entre eux.

## I.2 Définition:

### I.2.1 Monomères :

Ce sont les composés de base des polymères. Relevant de la chimie organique, ils associent par des liaisons covalentes des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc. Chaque atome de carbone, tétravalent, est relié aux atomes voisins par quatre liaisons covalentes, orientés dans l'espace vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier [2]

### I.2.2 Polymères :

Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées Macromolécules. Une macromolécule résulte de l'enchaînement par liaison covalente, d'unités constitutives (ou groupes d'atomes) appelés « mères » (provenant du grec «meros» qui signifie «partie»). [3]

## I.3 La formation des polymères :

### I.3.a Polymérisation par addition ou polyaddition :

La polyaddition est une polymérisation par simples liaisons successives de monomères, sans apparition de sous-produit

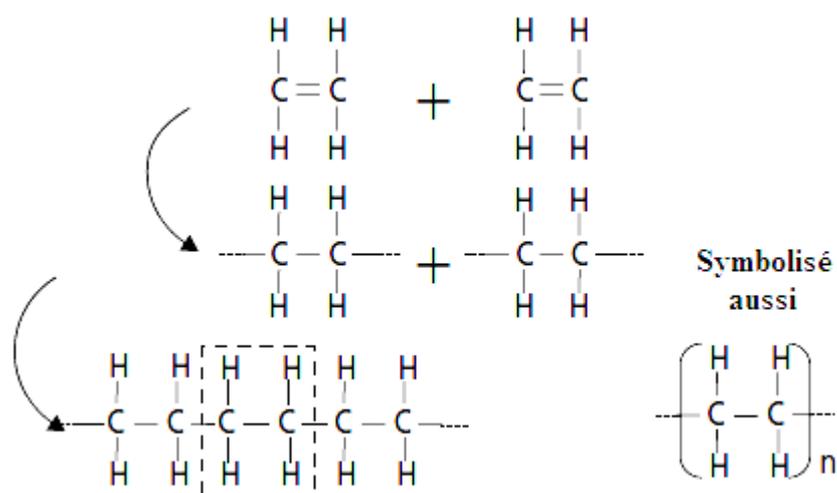


Fig. I.1 Exemple de polyaddition : La polymérisation du polyéthylène à partir de monomères d'éthylène.

La réaction peut éventuellement s'effectuer entre des monomères de nature différente, et donner lieu à une **copolymérisation**.

### I.3.b Polymérisation par condensation ou polycondensation :

La polycondensation est une réaction entre monomères qui entraîne la formation du polymère, mais également d'un sous-produit

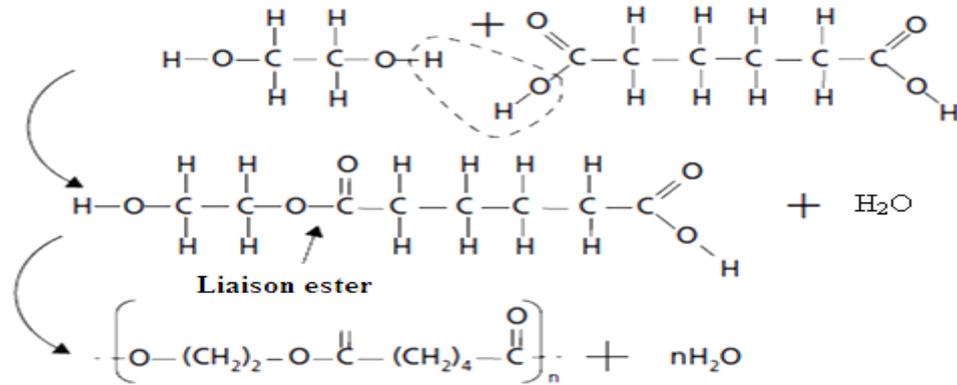


Fig. I.2 Exemple de polycondensation : la polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  et d'acide adipique  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OOH})_2$  avec formation d'eau.

### I.3.c Degré de polymérisation :

Le degré de polymérisation ( $DP$ ) représente le nombre moyen de monomères dans les macromolécules d'un polymère. Il peut être calculé par le rapport de la masse moléculaire moyenne  $\bar{M}$  d'une macromolécule du polymère considéré, à la masse moléculaire  $m$  du monomère correspondant

$$DP = \frac{\bar{M}}{m} \quad I.1$$

Ce résultat ne peut être déterminé que statistiquement, car dans un polymère, il existe toute une distribution de tailles de chaînes macromoléculaires, fonction des conditions de polymérisation (pression, température, concentrations en monomères...).  $DP$  atteint couramment 10<sup>2</sup> à 10<sup>4</sup>. Sa valeur a une grande influence sur les propriétés du polymère considéré : un  $DP$  élevé conduit à un matériau globalement plus rigide et plus résistant mécaniquement [2].

## I.4 Classification des polymères

### I.4.1 Type de polymères selon le comportement avec la température:

#### I.4.1.a Polymères thermoplastiques

Ils sont constitués de chaînes indépendantes : la cohésion entre macromolécules est assurée uniquement par les liaisons faibles, qui se dissocient au passage de la température de transition vitreuse, permettant un mouvement relatif des chaînes et un comportement visqueux à chaud. Les thermoplastiques sont le plus souvent obtenus par polyaddition. [2]

Un chauffage progressif provoque la fusion du polymère ou sa transformation en un fluide visqueux qu'il est possible d'injecter dans un moule, ou bien de faire passer à travers une filière ou entre les cylindres d'une calandre. Après refroidissement, le polymère, à la forme voulue, retrouve son état solide initial, soit amorphe (PVC, PS, etc.), soit partiellement cristallin, la cristallinité étant liée à la régularité de la structure ordonnée et aussi à la mobilité des groupes d'atomes constituant les chaînes macromoléculaires. [1]

#### **I.4.1.b Polymères thermodurcissables**

Leurs chaînes sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace : ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion. [2]

#### **I.4.1.c Élastomères entrant dans la composition de plastiques**

Les élastomères constituent une famille particulière de « hauts polymères » et se distinguent des plastiques (quelquefois appelés *plastomères*) par des comportements différents du point de vue, en particulier, de leur rigidité, de leur déformabilité et de leur résilience.

Contrairement aux plastiques, les élastomères ont une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante[1].

### **I.4.2 Type de polymère selon les unités :**

#### **I.4.2.a Homopolymères :**

Le nom d'un polymère est généralement constitué du préfixe poly suivi du nom chimique :

- soit du monomère dans le cas où le polymère résulte d'une simple polymérisation
- soit du motif structural unitaire du polymère lorsque ce dernier résulte de la polyaddition ou de la polycondensation de plusieurs monomères. [1]

#### **I.4.2.b Copolymères :**

Les noms des copolymères sont constitués du préfixe poly, suivi, entre parenthèses, des noms chimiques des monomères donnés dans l'ordre décroissant des fractions massiques ou molaires de ces composants dans le copolymère, chaque monomère étant séparé des autres par une barre oblique. [1]

**On distingue les familles suivantes [3]:**

##### **I.4.2.b.1 Les copolymères statistiques :**

Les unités constitutives A et B se répartissent le long de la chaîne en suivant une statistique. Les copolymères complètement désordonnés font partie de cette famille. Dans ce cas particulier, les unités constitutives sont réparties de façon aléatoire.

Par exemple :



**I.4.2.b.2 Les copolymères alternés :**

Les unités constitutives A et B sont disposées en alternance le long de la chaîne.



Les copolymères statistiques et alternes ont des propriétés intermédiaires entre celles de deux homopolymères [A]<sub>n</sub> et [B]<sub>m</sub> formés à partir des deux monomères différents.

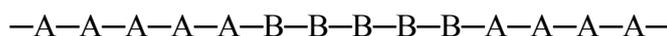
**I.4.2.b.3 Les copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc :**

Ce sont des molécules où chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite (block) pour former de longues séquences. Par exemple :

- Copolymère « dibloc » [AB] :

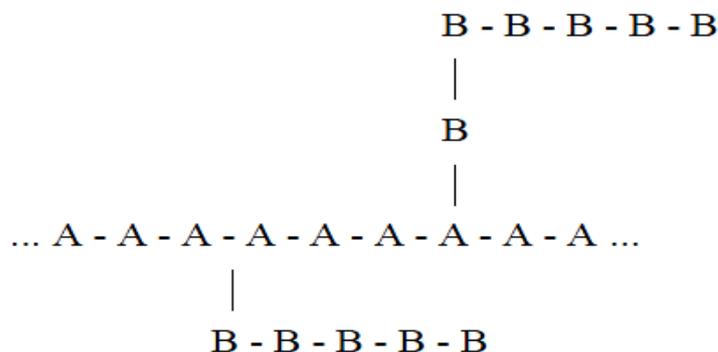


- Copolymère « tribloc » [ABA] :



**I.4.2.b.4 Les copolymères séquencés et greffés :**

L'exemple le plus simple est celui d'une chaîne d'un homopolymère principal sur lequel des chaînes secondaires d'un autre polymère sont greffées. Par exemple :



### I.4.3 Classification selon l'origine

#### I.4.3.1 Polymères naturels

Sont obtenus à partir de sources végétales ou animales. A cette catégorie, appartiennent toutes les familles de polysaccharides (cellulose, amidon, etc.), des protéines (laine, soie, etc.), le caoutchouc naturel, etc.

#### I.4.3.2 Polymères artificiels (ou régénérés)

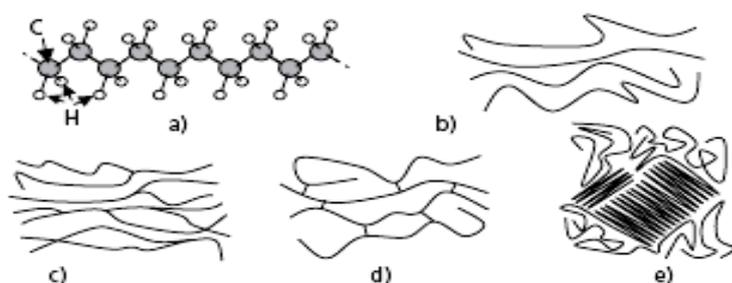
Bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères. Par exemple, les dérivés cellulosiques dont la molécule de base est la cellulose.

#### I.4.3.3 Polymères synthétiques

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par la synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.

## I.5 Matériaux amorphes macromoléculaires

Dans de nombreux matériaux organiques, des macromolécules disposées aléatoirement constituent les unités structurales de base. Ce sont des chaînes issues de l'assemblage de monomères élémentaires, et constituées par des séries de liaisons fortes (figure 3.3.a). Selon le cas, ces chaînes peuvent être linéaires, ramifiées ou réticulées (**Fig. I.3** a à d). Le degré de polymérisation  $DP$  représente le nombre moyen de monomères par chaîne. Pour un polymère donné, il dépend des conditions d'élaboration. La cohésion entre les chaînes enchevêtrées aléatoirement est assurée par des liaisons secondaires faibles (liaisons de Van der Waals). Les macromolécules peuvent parfois s'organiser localement de manière régulière, donnant une structure partiellement cristallisée [2].



- a) Disposition tridimensionnelle des atomes de carbone et d'hydrogène dans la chaîne d'une molécule de polyéthylène.  
 b) Schéma d'un ensemble de macromolécules linéaires.  
 c) Macromolécules linéaires ramifiées.  
 d) Macromolécules réticulées.  
 e) Macromolécules linéaires partiellement cristallisées (seules sont schématisées les liaisons fortes covalentes). [2]

**Fig. I.3** Structure des solides macromoléculaires [2].

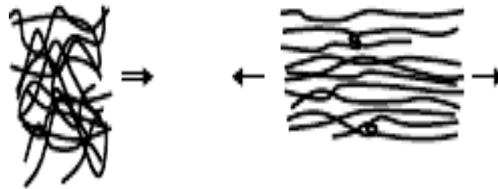
### I.6 Déformation plastique des matériaux amorphes :

Les matériaux amorphes à l'échelle atomique se déforment plastiquement sous l'effet des contraintes de scission, qui provoquent localement des décalages en cascade des liaisons interatomiques, dans des bandes situées dans les plans de scission maximale.

Pour les amorphes macromoléculaires, le mécanisme essentiel de déformation plastique repose sur la reptation des chaînes macromoléculaires qui leur permet, à partir de leur enchevêtrement aléatoire d'origine, de se déployer et de s'aligner progressivement dans la direction de la contrainte appliquée, dans la limite autorisée par les boucles entre chaînes.

Dans les polymères thermoplastiques, seules les liaisons faibles intermoléculaires s'opposent au déplacement relatif des chaînes; dans les conditions de température appropriées, ces déformations peuvent alors atteindre des valeurs importantes, d'où le nom de « matière plastique » donné par l'usage à ces matériaux. Une certaine capacité de plasticité peut subsister dans les polymères thermodurcissables, capacité d'autant plus réduite que le taux de réticulation est élevé.

Le même mécanisme, mais réversible, est à l'origine de l'élasticité des élastomères: les chaînes macromoléculaires se déploient sous l'effet de la contrainte appliquée et reprennent en quasi-totalité leur géométrie initiale d'équilibre grâce à l'agitation thermique dès la suppression de la contrainte. [2]



*Fig. I.4 Schéma à deux dimensions de l'étirement des chaînes macromoléculaires dans un polymère thermoplastique à chaînes linéaires [2].*

### I.7 Propriétés générales :

Les matériaux organiques ne comportant que des liaisons covalentes et des liaisons faibles entre atomes non-métalliques, aucun électron ne sera disponible dans la bande de conduction. Et ces matériaux sont en général intrinsèquement des **isolants électriques et thermiques**.

Le tableau au dessous donne un aperçu des températures limites d'utilisation de longue durée permettant d'éviter un fluage trop prononcé, et des températures de pyrolyse de quelques polymères. La température de demi-vie est définie comme celle qui correspond à une perte de poids de 50 % au bout de 30 min. de pyrolyse. [2]

**Tab. I.1** Températures maximales d'utilisation, températures de transition vitreuses de quelques polymères. [2]

Type de polymères	PP	PE	PS	PMMA	PVC	PAN	PTFE	polyimides
Température maximale d'utilisation pendant 20000 h (°C)	100	60	70	85	70	80	25	210
Température de transition vitreuse (°C)	-30	-100	90	120	90	100	25	200
Température de fusion (°C)	175	130	-	225	160	140	330	-

## I.8 Propriétés mécanique des polymères :

**Tab. I.2** Propriétés mécanique des polymères [2]

Matériau	E(Gpa)	N	Re(MPa)	Rm(MPa)	A(%)	KIC(MPa-m <sup>1/2</sup> )
Mousses polymères	0.001-2	0.25	0.2-10	0.2-10	10-100	0.001-2
Polyamide 6-6 PA	2-4	0.35	50-80	60-110	15-80	0.5-3
Polycarbonate de biphénol PC	2.6	0.40	50	60	15-70	1-2.5
Polyéthylène basse densité PEBD	0.15-0.24	0.44	6-20	7-20	100-1000	1-5
Polyéthylène haute densité PEHD	0.55-1	0.42	20-30	20-37	170-1400	2-5
Poly-méthacrylate de méthyle PMMA	3.4	0.39	60-110	60-110	2-10	1-1.6
Polypropylène PP	0.9-1.7	0.41	20-35	35-70	60-100	3-3.5
Polystyrène PS	3-3.4	0.39	35-70	40-70	1-4	2
Polytétrafluoretylène PTFE	0.3-0.8	0.45	10-15	17-40	200-400	3
Polychlorure de vinyle PVC	2.4-3	0.39	40-50	40-60	12-80	2-8

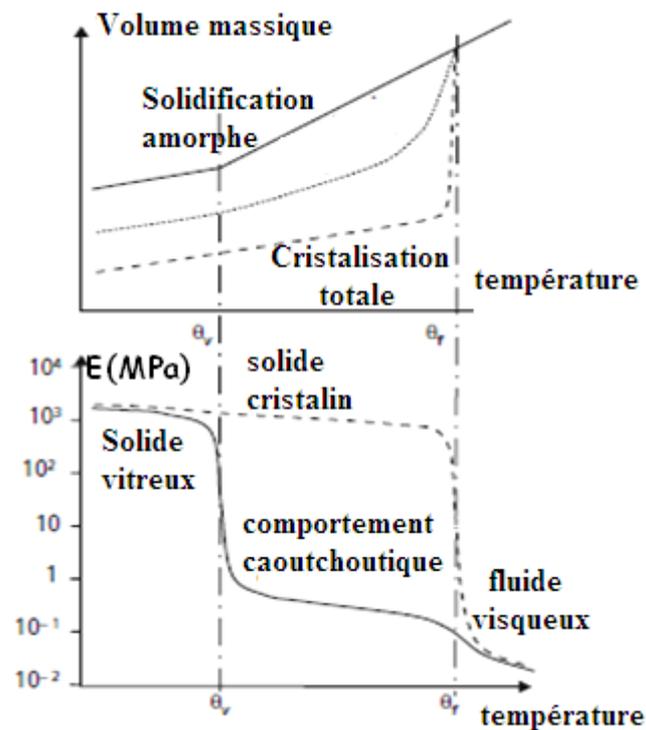
## I.9 Structure et transformations structurales

À l'état solide, la structure de la plupart des polymères est amorphe, car la grande taille, les circonvolutions et l'enchevêtrement des macromolécules rendent difficile leur diffusion et leur mise en ordre cristallin lors d'un refroidissement. Certains facteurs favorables (chaînes courtes, rectilignes, non ramifiées...) rendent cependant possible une cristallisation partielle (rarement supérieure à 80 %). Les macromolécules s'organisent en plaquettes cristallines, elles-mêmes regroupées sous forme de sphérolites, enrobées de la fraction amorphe du polymère; cette structure est détectable par observation microscopique en lumière polarisée.

La cristallisation s'accompagne d'une densification sensible du matériau au passage de la température de fusion  $\theta_f$ . Dans le cas où le polymère demeure à l'état amorphe, le refroidissement s'accompagne d'une densification progressive assez rapide, grâce au mouvement relatif des chaînes qui facilite le raccourcissement des distances d'équilibre.

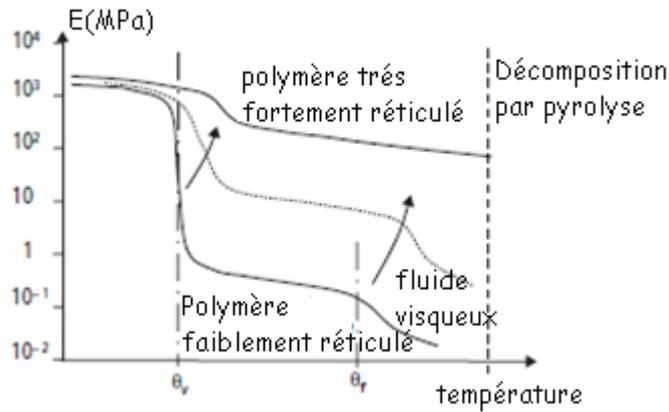
Ceci est possible jusqu'à la température de transition vitreuse  $\theta_v$  (parfois notée  $T_g = \text{glass transition temperature}$ ), en dessous de laquelle les liaisons faibles sont assez intenses pour empêcher toute mobilité des chaînes : la densification se fait alors au même rythme que pour le matériau cristallin correspondant.

La figure au dessous met en regard les conséquences très sensibles de cette évolution sur le comportement mécanique du polymère, qui passe de l'état de fluide visqueux à l'état solide, en passant éventuellement par un état pâteux dit caoutchoutique entre  $\theta_f$  et  $\theta_v$ . Comme cette transition peut se faire sur un intervalle réduit de température (de l'ordre de quelques dizaines de degrés Celsius) souvent situé au voisinage de l'ambiante, ces particularités de comportement doivent impérativement être prises en compte pour l'utilisation des polymères.



**Fig. 1.5** Évolutions schématiques du volume massique  $V_m$  et du module de Young  $E$  d'un polymère en fonction de la température. [2]

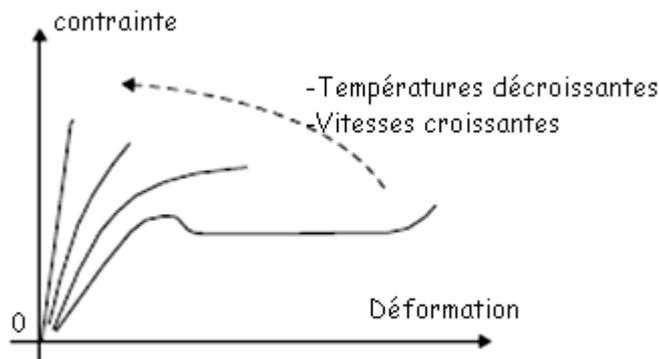
L'architecture des macromolécules joue évidemment un rôle dans ces transformations : les polymères à  $DP$  élevé, à chaînes ramifiées ou à radicaux complexes à fort encombrement (comportant par exemple des cycles aromatiques) ont une température de transition vitreuse plus élevée que ceux dont les chaînes sont linéaires ou courtes. Lorsque les chaînes sont réticulées entre elles par des liaisons covalentes transversales, la densité de ces réticulations conditionne la longueur des segments de chaînes libres de bouger : un fort taux de réticulation impose donc en permanence une structure amorphe figée, et élève donc ou fait même disparaître complètement à la fois la transition vitreuse et la fusion.



**Fig. I.6** Évolution schématique du module de Young  $E$  d'un polymère en fonction de la température, pour divers taux de réticulation. [2]

Dans la mesure où des mouvements relatifs des macromolécules sont possibles, le comportement visqueux qui en résulte a pour conséquence que des caractéristiques mécaniques comme le module de Young d'un polymère sont sensibles à la durée et à la vitesse d'application de la charge : une durée d'application plus longue conduit à une déformation plus grande, donc à un module plus faible (on précise couramment le temps d'application de la charge pour les modules des polymères :

$E_{10s}$ ,  $E_{100s}$ , etc.), et abaisse la valeur apparente de  $\theta_v$  sur un graphe comme celui de la figure au dessus. Un fluage visqueux, partiellement réversible (visco-élasticité) est couramment observé pour la plupart des polymères sous charge, même à la température ambiante. Le comportement en traction monotone au voisinage de  $\theta_v$  dépend de la vitesse de déformation imposée.



**Fig. I.7** Évolution schématique du comportement en traction d'un polymère en fonction de la température ou de la vitesse de traction [2].

## I.10 Désignation conventionnelle

En dehors de leur dénomination chimique ou commerciale, les polymères et élastomères de synthèse sont désignés par les acronymes de leur nom chimique en anglais (par exemple : PVC = *Poly Vinyl Chloride*).

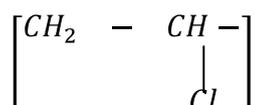
## I.11 Isomérisie et Configuration:

### I.11.1 Isomérisie de position [38]: (si le motif est dissymétrique)

Par exemple, un monomère B peut par polymérisation former la macromolécule composée de n unités constitutives  $[-B-]$  liées entre elles par des liaisons covalentes.

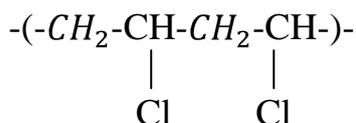


Prenons l'exemple d'un composé vinylique, le chlorure de polyvinyle :

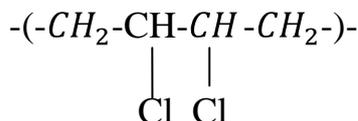


Il peut donner lieu à des enchaînements réguliers «tête à queue » ou à des irrégularités de structure : «tête à tête » ou « queue à queue ».

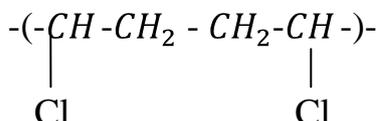
« Tête à queue » :



« Tête à tête » :



«Queue à queue» :



### I.11.2 Stéréo-isomérisie:

Cas d'un polymère vinylique où le plan formé par les atomes de Carbone est le plan de référence lors d'une contrainte de traction

- isomère isotactique: le groupement additionnel R se retrouve toujours du même côté du plan formé par les atomes de C

- isomère syndiotactique: le groupement additionnel R se retrouve alternativement d'un côté puis de l'autre du plan formé par les atomes de C

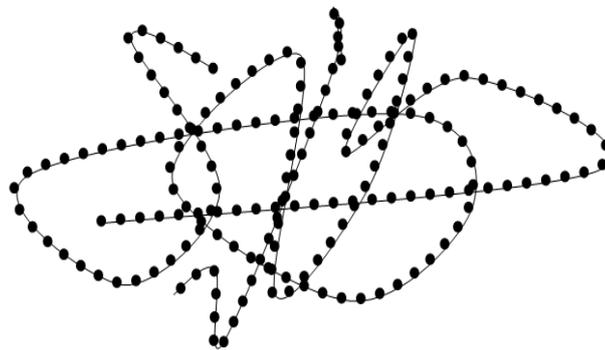
- isomère atactique: disposition aléatoire du groupement R d'un côté et de l'autre du plan formé par les atomes de C.

Dans les deux premiers cas seulement il existe une tacticité. On sait faire environ 90% de tacticité, mais jamais 100%. Les matériaux possédant une grande tacticité peuvent cristalliser, mais jamais les atactiques. Ainsi, le PPRO 80% isotactique est solide à température ambiante, tandis que le PPRO 100% est liquide à la même température.

La configuration d'un polymère englobe ces deux isoméries.

### I.12 Les polymères amorphes ou semi-cristallins

L'architecture moléculaire des polymères a essentiellement deux structures. La structure amorphe qui est caractérisée par une structure de type pelote statistique dans laquelle on ne distingue aucun ordre à grande échelle, et la structure cristalline qui est caractérisée par un ordre à grande distance. Nous nous intéresserons dans la suite uniquement à des polymères amorphes [3,12].



*Fig.I.8 Structure amorphe des polymères. [7]*

### I.13 Propriétés électriques des polymères :

Tab. I.3 Propriétés électriques des polymères. [2]

Matériau	Résistivité à 20 °C
Elastomère butadiène-acrylonitrile	$3.5 \cdot 10^{11}$
Elastomère styrène-butadiène (SBR)	$6 \cdot 10^{11}$
Elastomère silicone	$10^{13}$
Époxyde	$10^{10}$ à $10^{13}$
Mélamine	$10^{10}$
Nylon (polyamide 6-6)	$10^{12}$ à $10^{13}$
Polycarbonate (PC)	$2 \cdot 10^{14}$
Polychlorure de vinyle (PVC)	$10^9$ à $10^{14}$
Polyéthylène (PE)	$10^{14}$ à $10^{18}$
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	$>10^{12}$
Polypropylène (PP)	$10^{13}$ à $10^{15}$
Polystyrène (PS)	$>10^{14}$
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	$10^{17}$

### I.14 Propriétés optique :

L'indice de réfraction  $n$  d'un matériau transparent est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide  $C$  à la vitesse de la lumière dans le matériau  $V$  :

$$n = C/V = \sin(i)/\sin(r) \quad (I.2)$$

Tab. I.4 L'indice de réfraction de quelques polymères. [2]

Matériau	Indice de réfraction	Facteur de transmission (%/mm)
Polycarbonate (PC)	1.59	88
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	1.49 à 1.56	92
Polysulfone (PPSU)	1.65	75
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	1.32	0
Résine acrylique	1.49	>99
Styrène-butadiène (SB)	1.57	90

### I.15 Structure physique:

#### I.15.1 Conformation:

C'est l'arrangement des atomes autour des liaisons simples. Les macromolécules à liaisons multiples n'ont qu'une seule conformation.

Les deux conformations les plus courantes sont: zigzag (ex: PE,...) et hélicoïdale (ex: ADN, ...).

On peut changer une conformation par passage dans un solvant [11]

**I.15.2 Phases cristallines:**

Statistiquement, il est impossible d'avoir un ordre sur toute la longueur de la chaîne (environ 1 micron), les phases cristallisées ne sont donc pas étendues. Pour pouvoir avoir de la cristallinité, le polymère doit avoir une configuration régulière et une conformation régulière.  $\chi$  = pourcentage de cristallinité. Plus il est grand, plus le matériau est semi-cristallin. Il est égal à 0 pour les chaînes linéaires et les réseaux; ce sont des polymères amorphes. Mais s'il est proche de 90% comme par exemple pour le polyacétylène, on est alors en présence d'un polymère polycristallin.

**I.15.3 Taux de cristallinité [11]:**

- Les polymères ne sont jamais totalement cristallins
- Taux de cristallinité:

$$\text{En volume} \quad X_c = \frac{M_c}{M} \quad \text{I.3}$$

$$\text{En masse} \quad V_c = \frac{V_c}{V} \quad \text{I.4}$$

$M_c, V_c$  masse et volume de cristal  
 $M, V$  masse et volume de l'échantillon

**I.15.4 Phases amorphes:**

Il y a dans les phases amorphes une possibilité d'ordre à courte distance, sur typiquement 25 Å. On est alors en présence d'une phase amorphe mobile. Sinon c'est une phase amorphe rigide.

On travaille souvent dans la zone de température des changements d'état, et on utilise les propriétés des polymères dans cette zone.

**I.16 Nomenclature :**

La nomenclature UICPA recommande de partir du motif de base de la répétition. Cependant de très nombreux polymères ont des noms usuels ne respectant pas cette nomenclature, mais sont basés sur le nom des molécules servant à synthétiser le polymère. Exemple : le polymère de formule  $-(CH_2 - CH_2)_n-$  est couramment appelé polyéthylène (sigle PE). Pour respecter la nomenclature UICPA, il devrait être nommé « polyméthylène » car le motif constitutif n'est pas le groupe éthylène  $-CH_2 - CH_2 -$  mais le groupe méthylène  $-CH_2 -$ .

### I.16.1 Utilisation des nomenclatures :

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), suivie par les différents organismes de normalisation à l'échelon national (AFNOR) et international (ISO), a adopté pour les plastiques une nomenclature reflétant la **nature chimique** :

- **soit du monomère** de départ dans le cas d'une polymérisation simple ;
- **soit du motif unitaire** constitutif du polymère, lorsque ce dernier résulte de la polyaddition ou de la polycondensation de deux produits de base distincts. [1]

### I.16.2 Nomenclature des homopolymères

Il existe à présent deux nomenclatures recommandées par l'UICPA.

- 1- La *nomenclature systématique*, appropriée aux communications scientifiques.
- 2- La *nomenclature dérivée des précurseurs*, nomenclature alternative officielle pour les homopolymères, dans laquelle figurent des noms usuels. [9]

#### Exemples :

poly (phénylène éther) ou PPE poly (hexaméthylène adipamide) ou PA 6-6.

### I.16.3 Nomenclature des copolymères

Les noms des copolymères sont constitués du préfixe poly, suivi, entre parenthèses, des noms chimiques des monomères donnés dans l'ordre décroissant des fractions massiques ou molaires de ces composants dans le copolymère, chaque monomère étant séparé des autres par une barre oblique.

#### Exemple :

poly (styrène/butadiène/acrylonitrile) ou ABS

De même, certaines appellations consacrées par l'usage telles que acéto-chlorure de polyvinyle pour poly (chlorure de vinyle/acétate de vinyle) ou franco-anglaises telles que polyvinylchlorure pour poly (chlorure de vinyle) sont appelées à disparaître avec l'application de la nomenclature adoptée par l'IUPAC et l'ISO. [1]

### I.13.4 Remarque concernant la nomenclature

Les noms courants des polymères sont de fait établis à partir de l'une ou l'autre des nomenclatures suivantes :

– la nomenclature fondée sur le processus de formation du polymère qui mentionne le nom du monomère, précédé du préfixe poly non suivi de parenthèses (sauf si le nom du monomère est constitué de plusieurs mots).

**Exemple 1 :**

**polyéthylène** —  $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - )_n$

**Exemple 2 :**

**poly** (chlorure de vinyle) [1]

### I.16.5 Récapitulation et autres exemples [10]

Tab. I.5 Tableau de nomenclature de quelques polymères

Structure	Nom dérivé du précurseur (le préféré est proposé en premier)	Nom systématique
$-(\text{CH}_2)_n-$	polyéthène polyéthylène	poly(méthylène)
$-(\text{CHCl}-\text{CH}_2)_n-$	poly(chlorure de vinyle)	poly(1-chloroéthylène)
$-(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2)_n-$ ( $\text{C}_6\text{H}_5$ : groupe phényle)	Polystyrène	poly(1-phényléthylène)
$-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-^*$	poly(oxyde d'éthylène)	poly(oxyéthylène)
$-(\text{O}-\text{CH}_2)_n-$	Polyformaldéhyde	poly(oxyméthylène)
$-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-^{**}$	poly(buta-1,3-diène) polybutadiène	poly(but-1-ène-1,4-diyle)
$-(\text{CHOH}-\text{CH}_2)_n-$	poly(alcool vinylique) ***	poly(1-hydroxyéthylène)
$-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO})_n$	poly(téréphtalate d'éthylène) ****	poly(oxyéthylèneoxytérépht aloyle)

(\*) Le motif  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  est constitué de deux *sous-unités* :  $-\text{O}-$  (préfixe *oxy-*) et  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  (groupe *éthylène*) ; l'hétéroatome O a priorité sur la sous-unité carbonée ; il est placé en première position.

(\*\*) La priorité revient à la sous-unité la plus insaturée :  $-\text{CH}=\text{CH}-$ .

(\*\*\*) Certains polymères sont obtenus par modification chimique d'autres polymères de telle façon que l'on puisse penser que la structure des macromolécules qui constitue le polymère a été formée par homopolymérisation d'un **monomère hypothétique**. Ces polymères peuvent être considérés comme étant des homopolymères. C'est le cas du poly (alcool vinylique).

(\*\*\*\*) De nombreux polymères sont obtenus par réaction entre monomères mutuellement réactifs. Ces monomères peuvent facilement être visualisés comme ayant réagi pour donner un **monomère implicite** dont l'homopolymérisation conduirait à un produit qui peut être vu comme un homopolymère [5].

### I.17 Vieillissement des polymères :

Le terme de vieillissement désigne l'évolution (généralement défavorable) des propriétés d'un matériau au cours du temps par interaction en volume avec un facteur physique environnant. Bien que la distinction soit parfois difficile, le terme de corrosion désigne plus spécifiquement une dégradation et/ou une perte de matière par réaction chimique du matériau avec son environnement, réaction qui se produit en surface de la pièce considérée. L'usure est une perte de matière d'origine mécanique, consécutive au mouvement relatif de deux surfaces solides en contact, Qui dit le vieillissement des polymères il dit Dégradation physique et Vieillissement sous irradiation [2].

### I.18 Dégradation chimique des polymères :

Les polymères sont particulièrement sensibles à la présence d'oxygène (voire d'ozone O<sub>3</sub> dans les applications électriques) qui induit la rupture de liaisons des chaînes, la formation de radicaux libres, puis d'oxydes, de peroxydes et d'hydroperoxydes. Il en résulte une dégradation importante des propriétés mécaniques et diélectriques du polymère. Les polymères les plus sensibles à l'oxydation sont le polypropylène, le polybutadiène, le polystyrène et les polyamides. Les polymères fluorés (PTFE) y sont très peu sensibles. Des adjuvants anti-oxydants sont parfois additionnés au polymère, comme le noir de carbone, des amines ou des phénols. À haute température, cette oxydation s'accélère considérablement et peut conduire à la combustion du polymère si la concentration en oxygène est suffisante. L'Indice d'Oxygène Limite (IOL) indique la proportion minimale d'oxygène nécessaire pour provoquer la combustion dans une atmosphère d'azote et d'oxygène. Tous les polymères dont l'IOL est supérieur à 21 % peuvent être considérés comme incombustibles à l'air et sont utilisables dans des applications où la tenue au feu est exigée. [2]

### I.19 Les polymères étudiés :

#### I.19.1 Poly méthacrylate de méthyle (PMMA) :

##### I.19.1.a Définition:

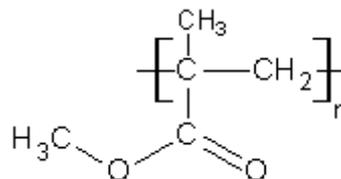


Fig. I.9: unité de répétitions (monomère) du PMMA.

Ce que l'on nomme en général "plexiglas" est en fait du P.M.M.A. En effet plexiglas est une marque, mais il est entré dans le dictionnaire comme nom commun. Il s'agit d'une matière plastique du groupe des résines acryliques, le Plexiglas est un polymère du méthacrylate de méthyle.

La préparation du produit de base est fort complexe et nécessite de nombreuses réactions successives. Le méthacrylate polymérisé est une substance thermoplastique qui se présente en feuilles ou en poudre. Sa mise en forme s'effectue par moulage, par injection ou par compression. Ainsi mis en forme, le Plexiglas est léger, sa densité (1,18) étant environ la moitié de celle du verre ; il résiste bien aux agents atmosphériques ; il est facile à travailler, et sa transparence est supérieure à celle du verre. C'est surtout cette dernière propriété qui conditionne ses applications : parties transparentes des voitures, des bateaux, des avions... [4]

Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) est le principal polyméthacrylate utilisé dans des applications rigides car il a une excellente transparence, Il est doté d'une bonne résistance aux chocs thermiques et aux UV (mieux que la plupart des autres plastiques). [7]

#### **I.19.1.b Domaines d'utilisation :**

Polyméthylméthacrylate (PMMA) est un polymère largement utilisé depuis les dernières 30 ans. Il est utilisé dans les différents domaines tel que les avions, les voitures, les machines, les appareils électroniques, les bijoux, et autres. PMMA est utilisé dans les appareils médicaux, les filtres de sang, le plombage des dents, une colle ou bien un remplaceant pour les os. [7]

#### **I.19.1.c Utilisation de PMMA dans le secteur médical :**

Le PMMA (méthacrylate de polyméthyle) a été découvert en Allemagne en 1902 par le chimiste O. Röhm et a été breveté en 1928. La première utilisation médicale du PMMA a eu lieu en 1936 sous forme de prothèse dentaire. Depuis ce temps, il a été largement utilisé dans différents types d'interventions médicales, plus particulièrement dans le remplacement des os de la mâchoire et de la hanche.

##### **I.19.1.c.1 Historique de l'utilisation de PMMA dans le secteur biomédical :**

- L'emploi du PMMA à titre d'implant remonte à 1936. [18]
- À des fins médicales, le PMMA entre dans la fabrication de ciment osseux, de prothèses dentaires, de lentilles cornéennes, de stimulateurs cardiaques.
- Ce matériau a été utilisé pour la première fois à des fins d'augmentation tissulaire en 1989.

### I.19.1.c.2 La technique de ArteSense:

- L'intervention ne doit s'effectuer que par injection intradermique profonde, au moyen du perçage de petits tunnels (technique de tunneling).
- Bien qu'on puisse envisager une injection-test intradermique, cette dernière n'est pas nécessaire, étant donné la très faible incidence de cas de sensibilité (< 0,1 %).
- Le collagène, qui sert d'excipient à ArteSense, se dégrade habituellement en l'espace de 1 à 3 mois après l'intervention.
- Les microsphères de PMMA s'encapsulent naturellement (en l'espace de 2 à 4 mois après l'intervention) par la formation de tissu conjonctif, de sorte qu'elles restent bien en place.
- Le collagène fabriqué par l'organisme comble naturellement les imperfections de la peau et, par le fait même, il encapsule et ancre les microsphères de PMMA. [22]

### I.19.2 Polystyrène (PS):

Le polystyrène Syndiotactique est un polymère utilisé dans l'industrie à cause sa cristallinité élevée; et à cause de sa température de fusion élevée et sa résistance chimique. [5]

#### I.19.2.1 Caractéristique :

Le polystyrène de base, appelé PS cristal, est une matière dure et cassante, pouvant être transparente ou colorée. Ses propriétés mécaniques et thermiques peuvent être modifiées par l'ajout de plastifiants ou de butadiène (caoutchouc) pour en faire un polystyrène dit choc. C'est un matériau très facile à transformer, par injection ou extrusion par exemple.

D'une manière pratique, on le reconnaît à son côté cassant avec un blanchissement sur les zones de contraintes. La façon la plus rapide de reconnaître un plastique est de le brûler pour observer la flamme, la fumée et sentir l'odeur ; ce qu'il vaut mieux ne pas faire étant donné la possible toxicité des gaz lors de la combustion de certains plastiques. Le polystyrène est facilement reconnaissable à sa fumée noire et à son odeur caractéristique. On peut également le distinguer au bruit très métallique qu'il produit en subissant un choc, par exemple en tombant sur une surface dure.

Le polystyrène, outre son côté cassant, souffre aussi d'une faible résistance chimique et d'une faible résistance à la fissuration sous contrainte ("ESCR"). L'acétone le dissout très facilement, les corps gras le fragilisent rapidement.

Le polystyrène est le plus commun de la famille des polymères styréniques. Cette famille contient les différents copolymères du styrène : styrène-butadiène (SBR), styrène-acrylonitrile (SAN), acrylonitrile butadiène styrène (ABS), acrylonitrile styrène acrylate (ASA)...

Les copolymères du type styrène-butadiène ("SBC") permettent d'augmenter la résistance au choc en gardant la transparence. La teneur en butadiène est plus élevée que dans un PS choc et le mode de polymérisation est différent. Ces copolymères sont utilisés soit seuls, soit en mélange avec le polystyrène cristal. Ces mélanges PS cristal et SBC sont communs en extrusion.

Le polystyrène cristal est toutefois extrudé seul dans des unités d'orientation pour former des feuilles d'"OPS" (Oriented PolyStyrene ou polystyrène orienté). Cette orientation se fait avec des grades de PS cristal à haut poids moléculaire, dans des unités d'orientation en sens machine puis sens transverse ; elle confère une meilleure tenue mécanique à la feuille ainsi obtenue. [9,10]

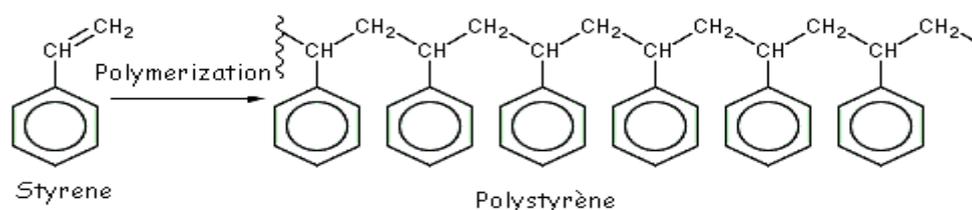
Selon sa tacticité, le polystyrène peut être:

**Tab. I.6** les tacticités de polystyrène

	Atactique	Syndiotactique	Isotactique
Cristallinité	Amorphe	Cristallinité moyenne	Cristallinité élevée
Point de fusion	Pas de point de fusion	270 °C	240 °C
Produit commercial	Oui	Peu	Non
Première fabrication	/	1985 : N. Ishihara (Idemitsu Kosan Co. LTD)	1955 : Giulio Natta
Méthode de fabrication	/	Polymérisation coordinative par catalyse avec un métallocène	Polymérisation coordinative Ziegler-Natta

### I.19.2.2 Synthèse :

Le polystyrène est issu de la pétrochimie. Le polystyrène est obtenu par polymérisation du styrène. C'est dans un autoclave que la réaction aboutit au polystyrène.



**Fig I.10** polymérisation de polystyrène

Le PSE ou polystyrène expansé est obtenu par mélange d'un gaz et de PS cristal. Avant les préoccupations pour la couche d'ozone, on utilisait le fréon, un gaz CFC (chlorofluorocarboné), remplacé depuis les années 90 par du butane ou du pentane. Des transformateurs introduisent les perles de PS cristal dans des pré-expandeurs. Sous l'action de la température et de la pression de vapeur d'eau, le gaz d'expansion les fait gonfler jusqu'à 50 fois leur volume initial. Les perles, expansées et stabilisées, sont ensuite introduites dans des moules en forme de blocs pour une découpe ultérieure en panneaux ou directement à la forme de la pièce finie. Là, à nouveau sous l'effet de la température et de la pression de vapeur d'eau, les perles expansées s'agglomèrent en une pièce moulée.

Le mélange sous forme de plaques ou feuilles peut être directement extrudé pour faire des isolants de plus haute densité. On parle de polystyrène extrudé (XPS). Ces plaques ou feuilles peuvent être thermoformées.

Le PS peut également être façonné par injection (fusion à haute température) et des pièces moulées comme des gobelets transparents, des boîtiers de DVD, etc... Sont obtenues. On parle alors de PSE injecté. [9,10]

## **I.20 Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons rappelé quelques généralités et propriétés des polymères et plus précisément les polymères amorphes qui présentent de bonnes propriétés physico-chimiques qui les rendent plus utiles dans le domaine de l'industrie. Ensuite on a vu que la température de transition vitreuse est un facteur très important dans l'industrie des polymères qui influence la majorité des propriétés physico-chimiques des polymères. En effet, beaucoup de techniques expérimentales comme la dilatométrie et la DSC (Differential Scanning Calorimetry) sont consacrées pour la détermination de cette propriété importante. En vue de l'étude de cette propriété, un protocole de simulation est mis en œuvre pour la détermination de la  $T_g$  est présenté dans le chapitre suivant.

# Chapitre 2

LES MÉTHODES DE MODÉLISATION MOLÉCULAIRE

## II-Introduction :

La science des matériaux rencontre, avec l'introduction des modélisations moléculaires, une nouvelle évolution depuis le début des années 1980. Ces modélisations ne remplacent pas les méthodes expérimentales ou théoriques, précédemment développées, mais donnent un outil supplémentaire pour comprendre le comportement des matériaux. Elles se situent à la jonction entre la mécanique quantique et la mécanique des milieux continus. Les modélisations moléculaires décrivent les matériaux à l'échelle atomique en appliquant les équations de la mécanique newtonienne pour prédire le comportement macroscopique des matériaux à partir des interactions interatomiques. Selon leur degré de raffinement, ces modèles prédisent, entre autres, les phases cristallines, leur stabilité thermique et leur enthalpie de changement de phase ainsi que leur rhéologie (élasticité, déformation plastique) ou des mécanismes d'endommagement et de rupture ou des phénomènes de diffusion.

Cette diversité d'informations, couplée à une visualisation en trois dimensions, permet de mieux comprendre des phénomènes qui ne sont pas directement observables expérimentalement.

### II.1 Description générale :

Dans ces simulations, le temps évolue de manière discrète et l'on souhaite connaître (entre autres) la position et la vitesse des particules à chaque pas de temps. Pour cela, un algorithme de dynamique est utilisé pour le calcul des forces vitesses et accélérations. Pour avoir les accélérations, un algorithme de calcul de forces et potentiels est utilisé

La méthode utilisée pour calculer les forces d'interaction (ou le potentiel dont elles dérivent) caractérise une simulation. Par exemple on parle de **dynamique moléculaire *ab initio*** si le potentiel est calculé à partir des premiers principes de la mécanique quantique. Si en revanche les forces dérivent d'un potentiel fixé empiriquement, on parlera de **dynamique moléculaire classique**.

La dynamique moléculaire s'applique aussi bien à l'étude structurale des molécules qu'à des systèmes en interaction de grande taille. Néanmoins, les capacités de calcul étant limitées, le nombre de particules dans une simulation l'est aussi. Pour simuler un matériau infini dans une, deux ou trois dimensions, on placera les particules dans un espace périodique : on parlera alors d'une boîte de simulation. Lors du calcul des forces, on devra tenir compte de cette périodicité de l'espace. En pratique, on distinguera dans la force d'interaction

des termes à courte portée, qui ne seront pas affectés par la périodicité, c'est-à-dire que seules les particules les plus proches seront prises en compte, et un terme à longue portée, qui devra en tenir compte. Le terme à longue portée est généralement de type coulombien et sera calculé par la somme d'Ewald...

Issue de la physique du solide et de la chimie quantique, la dynamique moléculaire trouve désormais de nombreuses applications : biologie, biochimie, chimie organique, physique des particules, physique de l'état solide, sciences des matériaux, mécanique...

## II.2 Dynamique :

C'est le calcul des accélérations vitesses et positions des particules pour chaque pas de temps. Plusieurs algorithmes sont utilisés, mais ils ont tous pour origine les lois de la dynamique classique de Newton discrétisées. En général le principe est d'obtenir depuis les forces (et potentiels) d'interaction entre les particules, les accélérations, puis les vitesses et les positions. Algorithmes utilisés le plus fréquemment:

- algorithme "Verlet Vitesses"
- algorithme "Verlet Positions"
- algorithme "leap frog"
- algorithme "predictor corrector"[13]

## II.3 Forces (et potentiels/énergies):

C'est la partie généralement la plus coûteuse en temps de calcul. De nombreux algorithmes existent. Il n'y a pas, contrairement à la dynamique, d'algorithmes vraiment "standards" car cela dépend du modèle de **mécanique moléculaire** et des stratégies utilisées. Plus un champ de force est précis plus il est complexe et plus il est coûteux en calcul. Les principales interactions prises en compte sont :

- forces dites de coulomb cad "charge charge", plus "charge dipôle", "dipôle dipôle", .... suivant le niveau de raffinement du calcul
- forces dites de Van der Waals (en général modélisées par un potentiel de Lennard-Jones)
- interaction intra moléculaires : les modèles moléculaires utilisent en général aussi des modèles d'interactions intra moléculaires dits :
  - "1-2" stretching (en général un potentiel harmonique est utilisé)
  - "1-3" bending (en général un potentiel harmonique est utilisé)
  - "1-4" torsion (en général un potentiel sinusoidal est utilisé) [13]

## II.5 Principes de la modélisation moléculaire :

### II.5.1 Méthodes *ab initio* :

L'équation de Schrödinger ne peut être résolue analytiquement que pour les atomes, ou les molécules, possédant un seul électron. Dès que le nombre d'électrons dans le système augmente, il est nécessaire de rendre compte des interactions entre électrons. Différentes procédures vont alors tenter, selon des approches tant calculatoires que conceptionnelles différentes, d'exprimer le mouvement de ces électrons sous l'influence des autres électrons du système. Dans la plupart des cas, l'approximation de Born-Oppenheimer va être utilisée. Cette approximation traduit le fait que la contribution des noyaux peut être séparée de celle des électrons. En effet, les noyaux (plus exactement les protons) sont 1 836 fois plus lourds que les électrons. De ce fait, un noyau en mouvement va avoir ses électrons qui vont automatiquement s'adapter au nouvel environnement. Le noyau va ainsi se déplacer sur une **surface dite d'énergie potentielle** (SEP), solution de l'équation de Schrödinger. Si aucune autre approximation n'est apportée à la résolution de l'équation de Schrödinger, les méthodes sont dites *ab initio*, du latin signifiant *depuis le début* [39]. Afin de générer les calculs, seules les connaissances de la célérité de la lumière, des masses du proton et de l'électron, et d'un ensemble d'orbitales atomiques, sont nécessaires. Aucune donnée expérimentale supplémentaire n'est requise. Ces méthodes sont communément désignées sous le nom de méthodes **Hartree-Fock**. La fonction d'onde se trouve sous la forme d'un déterminant, dit déterminant de **Slater**, qui rend compte du **principe d'exclusion de Pauli**. La résolution numérique de l'équation de Schrödinger est itérative. On parle alors d'une méthode à champ autocohérent. Des méthodes associant des combinaisons linéaires de déterminants de Slater (**CI** : *Configuration Interaction*), ou l'utilisation de perturbations (**Moller-Plosset**), permettent d'effectuer un traitement plus juste de l'interaction électronique. [37]

### II.5.2 Méthodes semi-empiriques :

Les calculs *ab initio* sont très demandeurs en temps de calcul, temps qui augmente ostensiblement avec le nombre d'atomes et, de ce fait, avec le nombre d'électrons, dans le système. Afin de s'affranchir de certains calculs trop coûteux en temps d'utilisation d'ordinateur (ou temps CPU : *Central Processing Unit*), et dont l'apport à la précision recherchée est minime, les méthodes semiempiriques sont introduites. Elles dérivent en fait toutes d'une approximation centrale : l'approximation ZDO (d'anglais *Zero Differential Overlap*). Selon cette approximation, le produit de deux orbitales atomiques dépendant de coordonnées électroniques équivalentes est négligeable quand elles sont situées sur deux atomes

différents. Afin de compenser cette approximation, les intégrales restantes sont paramétrées. Ce paramétrage diffère selon la méthode employée. Il se distingue par l'intervention d'approximations supplémentaires ou par l'introduction de données expérimentales. Les différentes méthodes ainsi obtenues sont communément désignées de méthodes semi-empiriques. [37]

### II.5.3 Méthode DFT :

La méthode de la **fonctionnelle de la densité** (DFT : *Density Functional Theory*) utilise une approche conceptionnelle différente de la méthode Hartree-Fock. La méthode Hartree-Fock décrit les interactions qu'exercent, sur un électron, tous les noyaux et les autres électrons du système. La DFT considère le système d'électrons dans son ensemble. L'énergie de l'état fondamental est une fonction unique de la densité électronique qui est elle-même fonction de coordonnées cartésiennes (théorème de Hohenberg-Kohn), d'où l'appellation de fonctionnelle de la densité. Une fonction d'onde, pour un système à  $N$  électrons, contient  $3N$  coordonnées cartésiennes. La densité électronique est le carré de la fonction d'onde, mais ne dépend que de trois coordonnées indépendamment du nombre d'électrons. Le problème est alors de trouver la fonctionnelle qui relie la densité à l'énergie. Le formalisme de Kohn-Sham permet de diviser l'énergie en trois termes : un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie coulombienne calculables exactement, et un terme restant, désigné sous le nom d'énergie d'échange-corrélation. Cette dernière énergie est composée d'un terme qui tente de traduire les interactions entre entités et d'une énergie cinétique résiduelle.

La décomposition est exacte, mais les interactions d'échange et de corrélation ne sont pas connues. Des approximations sont alors utilisées pour tenter d'exprimer ce terme énergétique. La plus connue est la **méthode LDA** (*Local Density Approximation*) où la densité équivaut à celle d'un gaz uniforme d'électrons. [37]

### II.5.4 Méthodes empiriques :

Toutes les méthodes de calcul présentées jusqu'à présent rendent compte de l'environnement électronique des noyaux en supposant ces derniers fixes. Dans le cas de l'approximation de Born-Oppenheimer, si un atome bouge, les électrons s'équilibrent aussitôt autour du noyau. L'environnement électronique a été modifié, les calculs *ab initio* ou semi-empiriques doivent être relancés. Considérons à présent le cas où la surface d'énergie potentielle associée à un atome au sein d'une molécule varie peu lorsque l'atome est transféré au sein d'une autre molécule. L'atome perçoit, au sein des deux molécules,

des environnements électroniques comparables. Il est de ce fait envisageable d'effectuer le calcul de la SEP d'un atome une seule fois, puis d'effectuer des transferts. En ce sens, le noyau considéré perçoit un effet électronique moyen qui peut être transférable d'une molécule à une autre. C'est le principe des méthodes empiriques que sont la mécanique et la dynamique moléculaires [38] [39]. Ces méthodes se basent en fait sur l'utilisation d'un champ de forces qui représente l'environnement électronique moyen de chaque type d'atome du système.

## II.6 Champ de forces :

### II.6. 1 Définition d'un champ de force :

Dans le cadre de la mécanique moléculaire, un champ de force est un ensemble de potentiels et de paramètres permettant de décrire la structure de l'énergie potentielle d'un système de particules (typiquement, des atomes, mais non exclusivement). L'usage de l'expression champ de force en chimie et biologie numériques diffère ainsi de celui de la physique, où il indique en général un gradient négatif d'un potentiel scalaire. Les potentiels et paramètres d'un champ de force donné sont déterminés à partir de résultats expérimentaux et de calculs précis en mécanique quantique. Un champ de force est, en général, construit et utilisé dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Il existe, en fonction des systèmes étudiés, de nombreux champs de force différents. Les champs de force *tout-atome* (*all atom*) donnent des paramètres pour tous les atomes du système, y compris l'hydrogène, alors que les champs de force *atomes unifiés* (*unified atom*) ne prennent pas en compte les atomes d'hydrogène sauf si ces derniers sont polaires (H est traité comme un centre d'interaction). Les champs de force basés sur les atomes lourds ne prennent pas du tout en compte les atomes d'hydrogène.

Certains champs de force sont basés sur des modèles simplifiés de tout ou partie d'un ou plusieurs objets comme, par exemple, les champs à *gros grains* (*coarse grained*) fréquemment utilisés dans les simulations longues de protéines, ou les champs basés sur des grilles et réseaux (*in lattice*). Le choix d'un champ, spécifique d'un système et plus ou moins efficace, dépend des études que l'on doit produire et des propriétés recherchées.

### II.6. 2 Forme générale :

La forme fonctionnelle de base d'un champ de force comprend les termes de liaisons reliés aux atomes liés par des liaisons covalentes, et les termes d'interactions (termes dit non-liés ou non-covalents)

qui décrivent les interactions à longue portée (électrostatique et de Van der Waals). La décomposition spécifique en chacun de ces termes dépend du champ de force, mais la forme générale de l'énergie totale dans un champ de force additif peut être écrite :

$$E_{totale} = E_{liee} + E_{non-liee} \quad \text{II.1}$$

Où les composants des contributions covalentes et non covalentes sont donnés par les sommes suivantes :

$$E_{liee} = E_{liaison} + E_{angle} + E_{angle\ dièdre} \quad \text{II.2}$$

$$E_{non-liee} = E_{electrostatique} + E_{van\ der\ Waals} \quad \text{II.3}$$

Les termes de liaison et d'angle sont habituellement modélisés comme des oscillateurs harmoniques dans les champs de force ne permettant pas la formation/destruction de liaison. Une description plus réaliste d'une liaison covalente soumise à un étirement important peut être donnée par un potentiel de Morse, plus coûteux. La forme fonctionnelle du reste des termes liés est très variable. Des potentiels dièdres sont également habituellement inclus. De plus, des termes de « torsion impropre » peuvent être ajoutés pour forcer la planéité des cycles aromatiques et autres systèmes conjugués, ainsi que des termes « croisés » décrivant le couplage entre les différentes variables internes, comme les angles et les longueurs de liaison. Certains champs de force incluent des termes explicites pour les liaisons hydrogène.

Les termes non-liés sont plus coûteux en temps de calcul car ils doivent prendre en compte bien plus d'interactions par atome. Un des choix les plus courants est de limiter les interactions aux énergies de paire. Le terme de van der Waals est en général calculé à l'aide d'un potentiel de Lennard-Jones, et le terme électrostatique par la loi de Coulomb, bien que ces deux termes puissent être atténués ou augmentés par un facteur constant afin de tenir compte de la polarisabilité électronique, et produire ainsi un meilleur accord avec l'expérience.

### II.6. 2.1 Terme d'élongation :

D'un point de vue expérimental, les longueurs de liaison sont généralement obtenues à partir de clichés de diffraction électronique ou en utilisant la spectroscopie micro-onde. Toutefois, les valeurs émanant de ces deux techniques expérimentales sont différentes car elles ne mesurent pas le même type de longueur de liaison. Les liaisons entre atomes peuvent, sous l'action de forces externes, s'allonger ou se

contracter. L'énergie dans ce cas est la somme des énergies d'élongation requises lors de la déformation des longueurs des liaisons du système observée par rapport aux valeurs de référence.

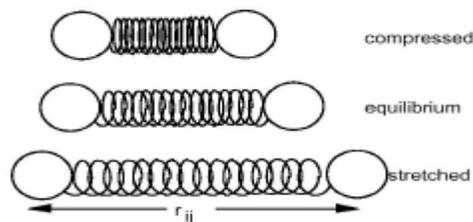


Fig. élongation entre deux atomes.

Cette énergie est basée sur la simplification du développement limitée de la loi de Hooke :

$$E_{str} = \sum_{i=1}^n K_{i,l} (l_i - l_{i,0})^2 \quad \text{II.4}$$

- $K_{i,l}$ : représente la constante de force associée a la liaison.
- $l_i$ : la longueur de liaison instantanée.
- $l_{i,0}$ : la valeur de la longueur de liaison à l'équilibre ou au repos. [38]

### II.6.2.2 Energie de flexion ou bending :

Cette énergie constitue l'énergie de déformation des angles de valence. Ce terme prend une forme quadratique.

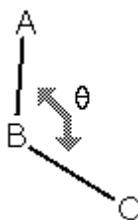


Fig. angle de valence entre trois atomes

Lorsqu' un atome possède un arrangement symétriquement tétraédrique la valeur de l'angle observée est de  $109^{\circ}28'$ . Quand un atome possède différent substituant l'angle observé n'est pas exactement tétraédrique. La déformation angulaire est aussi régie par la fonction de Hooke :

$$E_{bend} = \sum_{i=j}^n K_{i\theta} (\theta_i - \theta_{i0})^2 \quad \text{II.5}$$

$\theta_0$  représente la valeur de référence de l'angle  $\theta$  et  $k_\theta$  la constante de force de flexion qui lui est associée.

- $\theta_i$  l'angle instantané formé entre trois atomes.
- $\theta_{i,0}$  la valeur de l'angle à l'équilibre (ou au repos).
- $k_i$ , la constante de force de flexion. [37]

### II.6.2.3 Energie de torsion (des angles dièdres) :

Au sein des polymères, le terme de torsion est de prime importance. Il est en effet le principal responsable (avec, dans une moindre mesure, le terme de valence) de la mobilité des chaînes de polymères. Cette flexibilité est à l'origine de nombreuses propriétés physiques des polymères : température de transition vitreuse ( $T_g$ ), propriétés mécaniques, etc. [37]

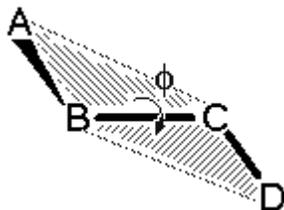


Fig. L'angle dièdre formé par les atomes 1-2-3-4.

Pour évaluer l'énergie de torsion, il faut utiliser une équation en forme de développement en série de Fourier :

$$E_{tors} = \sum_{\varphi} \frac{V_{n,\varphi}}{2} [1 + \cos(n\varphi + \gamma)] \quad \text{II.5}$$

$E_{tors}$  est l'énergie représentant la déformation des angles dièdres. L'expression de la contribution de chaque angle dièdre est un (ou plusieurs) terme(s) d'une fonction développée en série de Fourier. L'entier  $n$  est l'ordre de la série de Fourier pris en compte pour l'angle dièdre  $\varnothing$  considéré, le réel  $V_{n,\varnothing}$  est la constante de torsion associée et  $\gamma$  est la phase associée.

$E_{tors}$  prend déjà en compte une partie des interactions entre atomes non liés puisqu'il fait intervenir quatre atomes. Ces interactions devront donc être pondérées dans l'expression des termes énergétiques entre atomes non liés [39].

### II.6.2.4 Energie des angles dièdres impropres :

Le terme énergétique de torsions impropres  $E_{impropres}$  donne la contribution énergétique des déformations des torsions impropres formées par trois liaisons. Une torsion impropre est par exemple l'angle formé par les plans ABC et BCD définis par la figure suivante. Les torsions impropres sont appelées ainsi car les quatre atomes impliqués ne sont pas linéairement liés. Ce terme sert à maintenir la planéité de certains groupements tels que le groupement carbonyle.

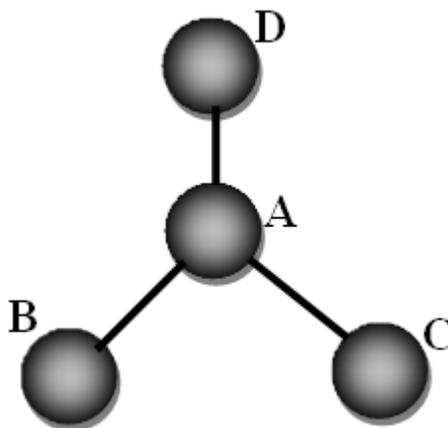


Fig. L'angle dièdre impropre  $\omega$  est défini comme l'angle entre les plans ABC et BCD

$$E_{impropres} = \sum_{i=1}^n K_{\omega_i} (\omega_i - \omega_{i0})^2 \quad \text{II.6}$$

$K_{\omega}$  représente la constante de torsion,  $\omega$  est l'angle dièdre impropre et  $\omega_0$  représente l'angle dièdre idéal [40]

### II.6.2.5 Energie d'interaction de van der Waals :

Les interactions de VAN DER WAALS sont représentées par un potentiel en 6-12 dont l'expression est la suivante :

$$E_{VDW} = \sum_{\text{paires } ij} 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad \text{II.7}$$

L'expression de cette énergie est sous la forme d'un potentiel dit 6-12 (Leonard Jones)

Le terme en puissance 12 correspond aux paramètres du terme répulsif à courte distance (reflet de la répulsion des nuages électriques correspondant aux règles d'exclusion de Pauli), c'est-à-dire, il provient

du fait que deux noyaux ne peuvent se trouver au même endroit au même moment. Cette notion de superposition d'atomes se retrouve au sein de la physique des polymères sous l'appellation de «volume exclu ». Plus un atome s'approche d'un autre, plus les interactions entre les atomes augmentent. Et cette augmentation sera d'autant plus importante que les atomes seront proches. Le terme en puissance 6 est le terme attractif à une distance moyenne (forces de dispersion de London, Keeson et Debye résultant de l'induction et de l'attraction de dipôles instantanés).

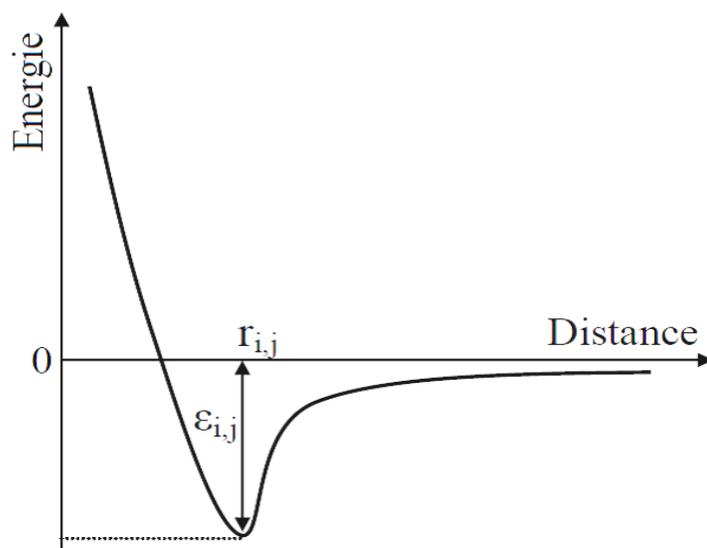


Fig. Courbe d'énergie de VdW.

$\epsilon_{i,j}$ , représente la profondeur du puits de Van Der Waals, la distance  $r_{i,j}$ , est la distance entre l'atome  $i$  et  $j$  et  $r_{0}$  est la distance de Van Der Waals. Le terme en  $-r_{i,j}^{-6}$  représente la dispersion attractive de London entre deux atomes et celui en  $r_{i,j}^{-12}$  la répulsion due à l'exclusion de Pauli. [4,38]

### II.6.2.6 Energie électrostatique :

Dans le terme électrostatique (ou coulombien) entrent en ligne de compte non seulement les interactions ions – ions où les atomes sont porteurs de charges formelles, mais également toutes les autres interactions dites polaires. Dans ce dernier cas, les atomes possèdent des charges partielles ou ponctuelles. Les atomes sont considérés comme des monopôles. Ces charges sont généralement déterminées par des calculs *ab initio* ou semi-empiriques. L'équation utilisée est la relation classique de Coulomb :

$$V_{elec}(r) = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}$$

II.8

Avec  $V_{elec}$  énergie électrostatique (en kcal · mol<sup>-1</sup>),  
 $q, q'$  charges partielles portés par les deux atomes en interaction (en C),  
 $r$  distance de séparation des deux atomes en interaction (en Å),  
 $\epsilon_0$  permittivité diélectrique du vide,  
 $\epsilon$  constante diélectrique effective.

Dans le cas d'une molécule neutre, les atomes peuvent se regrouper en un « groupe de charges » dont la distance maximale de séparation entre les deux extrémités ne doit pas excéder 5 Å et dont la charge totale est nulle. Les charges partielles sont alors distribuées de manière adéquate et physique au sein des atomes constitutifs du groupe, afin de reproduire le premier moment multipolaire non nul [41]

### II.6.2.7 Energie des termes croisés :

Il existe d'autres termes, appelés termes croisés qui décrivent les interactions entre les trois premiers termes, c'est pourquoi on les désigne aussi sous le nom de stretching-bending, torsion-stretching, bending-bending. Il en est ainsi en particulier pour le couplage élongation-flexion (stretching-bending) qui est traduit par la relation suivante :

$$E(l, \theta) = \frac{1}{2} \sum K_{i,j} \theta_{i,j} (l_{i,j} - l_{0i,j}) (\theta_{i,j} - \theta_{0i,j}) \quad \text{II.9}$$

$K_{i,j}, \theta_{i,j}$  est le paramètre de couplage liaison – angle vis-à-vis des liaisons  $i$  et  $j$  et  $l_{i,j} = l_i + l_j$  et  $l_{0i,j} = l_{0i} + l_{0j}$

### II.6.2.8 Énergie de liaison hydrogène :

Un terme exprimant les liaisons hydrogène peut également être ajouté au terme de coulomb ou être directement inclus dans le terme de Van der Waals. [37]

L'énergie potentielle des liaisons hydrogène est représentée par une fonction potentielle de type 12-10, ou est incluse dans le terme d'énergie électrostatique.

$$E_{liaison-H} = \sum_{i,j} \left[ \frac{C_{i,j}}{r_{i,j}^{12}} - \frac{D_{i,j}}{r_{i,j}^{10}} \right] \quad \text{II.10}$$

$C_{i,j}$  et  $D_{i,j}$  sont des paramètres spécifiques pour chaque type des liaison hydrogène. La liaison hydrogène est une interaction d'importance intermédiaire (8 à 20 kJ/mol) entre un hydrogène déficient en

électron et un atome de force densité électronique portant un doublet d'électrons libres. Notons que la liaison hydrogène peut être également traitée de manière électrostatique. [38]

Plusieurs types de fonctions d'énergie potentielle ont été développés pour tenir compte de la directivité de la liaison hydrogène.

Actuellement, Les interactions de liaison hydrogène sont généralement calculées comme des interactions de Lennard-Jones associées à la loi de Coulomb. [4]

### II.6.3 Les type de champ de force :

Différent champs de force utilisent le même type de termes énergétiques mais paramétrés de manières différentes. Les champs de forces en MM peuvent être groupés en trois classes principales [20] :

- Champs de force contenant uniquement les termes harmoniques.
- Champs de force utilisant les termes d'ordre supérieur (cubique, quadratique,...).
- Champs de force suggérés par Allinger et col. [21] ne considérant pas que les termes de la mécanique moléculaire classique mais aussi les effets chimiques comme l'électronégativité.

**AMBER:** (Assisted Model Building with Energy Refinement), a été développé par Kollman en 1981

### II.7 Paramétrisation :

En plus de la forme fonctionnelle des potentiels, un champ de force définit un ensemble de paramètres pour chacun des types d'atomes. Ainsi par exemple, un champ de force comprendra des paramètres distincts pour un atome d'oxygène dans un groupe carbonyle et dans un groupe hydroxyle. Un ensemble typique de paramètres comprend des valeurs pour la masse atomique, le rayon de van der Waals et la charge partielle d'atomes individuels, et des valeurs d'équilibre de longueurs de liaison, de mesures d'angles plans et dièdres pour des paires, triplets et quadruplets d'atomes liées, et les valeurs de constante de force pour chaque potentiel. Les champs de force les plus courants utilisent un modèle de charge fixe dans lequel chaque atome se voit affecter une charge électrostatique qui n'est pas affectée par l'environnement local. Les développements proposés pour les champs de force de prochaine génération incluent des modèles pour la polarisabilité dans lesquels les charges des particules sont influencées par celles de leurs voisines. La polarisabilité peut, par exemple, être approchée par l'introduction de dipôles induits ; elle peut aussi être représentée par des particules de Drude, ou des sites porteurs de charges virtuels et sans masses rattachés par un potentiel harmonique de type ressort à chaque atome polarisable.

L'introduction de la polarisabilité dans les champs de force pour un usage courant est ralentie par le coût important associé au calcul du champ électrique local.

Bien que de nombreuses simulations moléculaires portent sur des macromolécules biologiques comme les protéines, l'ADN ou l'ARN, les paramètres utilisés pour un type d'atomes donné proviennent généralement des observations de molécules organiques, plus facilement appréhendables que cela soit pour des études expérimentales ou pour des calculs quantiques. Des champs de force différents peuvent être issus de types de données expérimentales distinctes, comme l'enthalpie de vaporisation (comme dans le champ OPLS), l'enthalpie de sublimation (comme dans le champ CFF), les moments dipolaires, ou des paramètres spectroscopiques variés (CFF).

Les ensembles de paramètres et les formes fonctionnelles sont définis par les développeurs de champs de force afin d'être auto-cohérents. Parce que les formes fonctionnelles des potentiels varient de manière extensive y compris pour des champs de force très proches (ou entre versions successives d'un même champ de force), les paramètres d'un champ de force ne doivent pas être utilisés avec les potentiels définis pour un autre champ.

## II.8 Défauts et manques :

Tous les champs de force sont basés sur de nombreuses approximations et construits à partir de différents types de données expérimentales. Ils sont en conséquence appelés *empiriques*. Certains champs ne tiennent habituellement pas compte de la polarisation électronique de l'environnement, ce qui a pour effet de réduire de manière significative les interactions électrostatiques des charges atomiques partielles. Ce problème fut considéré au moyen du développement des « champs de force polarisables » [14] ou par utilisation d'une constante diélectrique macroscopique. Cependant, l'utilisation d'une seule valeur pour la constante diélectrique est sujette à caution dans les environnements hautement hétérogènes des protéines ou des membranes biologiques, et la nature du diélectrique dépend du modèle utilisé [15]

Les forces de van der Waals sont aussi très fortement dépendantes de leur environnement, car résultant de l'interaction entre dipôles induits et « instantanés ». La théorie initiale de Fritz London sur ces forces n'est valable que dans le vide. Une théorie plus générale sur les forces van der Waals dans un milieu dense fut développée par A.D. McLachlan en 1963, pour laquelle la théorie de Fritz-London est considérée comme un cas spécifique [16]. Cette théorie indique que les interactions de van der Waals dans un milieu sont plus faibles que dans le vide et suivent la loi « comme s'il y avait dissolution », ce qui

signifie que les atomes de type différents interagissent plus faiblement que les atomes de même type [17]. Cette théorie contraste avec les lois de combinaison ou l'équation de Slater-Kirkwood utilisées pour le développement des champs de force classiques. Les lois de combinaison indiquent que l'énergie d'interaction de deux atomes distincts (comme C et N) est une moyenne des énergies d'interaction des paires d'atomes correspondantes (soit C-C et N-N). Selon la théorie de McLachlan, les interactions entre particules dans un milieu peut aller jusqu'à être complètement répulsives, comme observé dans l'hélium liquide [16]. Les conclusions de la théorie de McLachlan sont étayées par des mesures directes des forces d'attraction entre différents matériaux (constante d'Hamaker), comme indiqué par Jacob Israelachvili dans son livre *Intermolecular and surface forces*. Il y était indiqué que « l'interaction entre hydrocarbures dans l'eau est environ 10 % de celle dans le vide » [16]. De tels effets ne sont pas pris en compte en mécanique moléculaire classique.

Un autre type de critique vient des applications pratiques, comme la détermination de structure protéique. Ainsi, aucun des participants au CASP n'essaya de raffiner leurs modèles afin d'éviter « un embarras majeur pour la mécanique moléculaire, c'est-à-dire le fait que la minimisation de l'énergie ou la dynamique moléculaire conduisent généralement à un modèle peu en accord avec la structure expérimentale » [18]. En fait, les champs de force ont été appliqués avec succès dans les déterminations de structures protéiques dans différentes applications en diffractométrie de rayons X et en résonance magnétique nucléaire, par exemple avec le code XPLOR [19]. Cependant, ces déterminations sont basées sur des contraintes expérimentales, alors que les champs de force sont principalement destinés à supprimer les interférences atomiques. Les résultats des calculs sont pratiquement les mêmes avec des potentiels de sphères durs (par exemple dans le code DYANA, pour des calculs basés sur les données RMN) [20], ou avec des programmes de raffinement cristallographique qui n'utilisent aucune fonction de l'énergie. Les lacunes des champs de force restent un goulet d'étranglement pour la modélisation par homologie des protéines [21]. Cette situation a donné naissance au développement de fonctions empiriques de notation spécifiques pour l'assemblage de ligands [21] Gohlke H. and Klebe G. (2002) Approaches to the description and prediction of the binding, le repliement de protéine [22], la construction de protéines numérique [23], ou la modélisation des protéines dans les membranes [24].

Il existe également une opinion selon laquelle la mécanique moléculaire peut opérer avec une énergie non pertinente pour le repliement de protéine ou la liaison de ligand [25]. Les paramètres des champs de force typiques permettent de reproduire l'enthalpie de sublimation. Cependant, le repliement de protéine ou la liaison de ligand sont thermodynamiquement très semblables à une cristallisation ou à des

transitions liquide-solide, car ces processus constituent un « gel » de molécules mobiles dans un milieu condensé [26]. Ainsi, les variations de l'énergie libre durant ces processus sont supposées représenter une combinaison d'une énergie de type enthalpie de fusion, d'une contribution d'entropie conformationnelle et d'énergie libre de solvatation. L'enthalpie de fusion est significativement plus petite que l'enthalpie de sublimation [16]. Par conséquent, les potentiels décrivant le repliement de protéine ou la liaison de ligand doivent être plus faibles que les potentiels en mécanique moléculaire. En fait, les énergies des liaisons hydrogène dans les protéines sont de  $\sim -1,5$  kcal/mol lorsqu'elles sont estimées à partir de l'ingénierie protéique ou des données sur la transition entre hélice alpha et pelote [27], mais si l'on estime les mêmes quantités à partir des enthalpies de sublimation des cristaux moléculaires, elles sont de l'ordre de  $-4$  à  $-6$  kcal/mol [28]. La profondeur des potentiels de Lennard-Jones modifiés dérivés des données de l'ingénierie protéique sont aussi plus petites que dans un champ de force classique et respectent une loi « comme s'il y avait dissolution », comme indiqué par la théorie de McLachlan [25].

## II.9 Quelques modules utilisés sur MS Modeling :

**Amorphous Cell:** technique souple utilisée pour développer une compréhension des propriétés moléculaires et le comportement en particulier pour les liquides et les polymères amorphes

**Compass:** Le premier champ de force ab initio qui a été paramétré et validé en utilisant les propriétés condensées en phase, et des données empiriques pour les molécules dans l'isolement

**Conformers:** Fournit des algorithmes de recherche de conformation de caractériser la conformation moléculaire et de la flexibilité, et avoir un aperçu des propriétés géométriques et dynamiques

**Discover:** Un programme de simulation atomistique pour l'étude des systèmes moléculaires et des matériaux

**DPD:** Un programme de simulation à méso-échelle utilisés pour simuler le mouvement des particules dans des conditions différentes

**Equilibria:** Utilisé par les ingénieurs chimistes et de techniciens pour résoudre les problèmes équilibres de phases

**Forcite:** Module de mécanique classique pour des calculs rapides d'énergie et d'optimisation de géométrie pour des molécules simples ou des systèmes périodiques ; il permet l'accès à différents champs de forces, il est couplé à un outil d'analyse : propriétés mécaniques, statistiques sur les angles, distance, torsion..., profil de concentration

**Forcite Plus:** Prolonge les outils classiques des simulations de Forcite d'inclure la dynamique moléculaire et des outils d'analyse semi-conducteurs et de nanotubes, pour soutenir la mécanique moléculaire, champs de forces pour les systèmes covalents

**DMOL3 :** Code de mécanique quantique, DFT, pour la recherche en pharmacie et chimie

**Mesocite:** l'étude des matériaux structurés à gros grains moléculaire et dynamique des particules dissipatives(DPD).

## II.9 Conclusion:

Les méthodes de dynamique moléculaire permettent de prédire le comportement des matériaux polymériques par résolution des équations de la mécanique de Newton. Les potentiels d'interaction contiennent toutes les informations sur la physique et la chimie des atomes. Une résolution temporelle associée à un ensemble thermodynamique permet de prédire la cinétique d'évolution du polymère. Chacune des étapes peut être analysée en considérant :

- L'organisation du polymère : amorphe, semi-cristallin;
- L'énergie interne et chacune des composantes de cette énergie (cinétique, distance, angles de liaison et dièdre, van der Waals). Ces données ne sont pas accessibles individuellement expérimentalement.

C'est la prédiction simultanée de cet ensemble de propriétés qui permet de les confronter à des résultats expérimentaux obtenus par un ensemble de méthodes indépendantes. De plus, elles donnent directement accès à des informations qui, expérimentalement, sont parfois accessibles très indirectement ou uniquement sous forme de moyennes. La détermination de la température de transition vitreuse des copolymères est réalisé en utilisant l'approche de la mécanique moléculaire (champs de forces) intégrer dans le logiciel MS Modeling. Un protocole semblable à la dilatométrie est mis on œuvre.

# Chapitre 3 :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### III.1 Introduction :

Ce chapitre regroupe nos résultats de modélisation moléculaire effectués par DISCOVER, qui est un module de calcul implémenté dans Accelrys MS-Modeling.

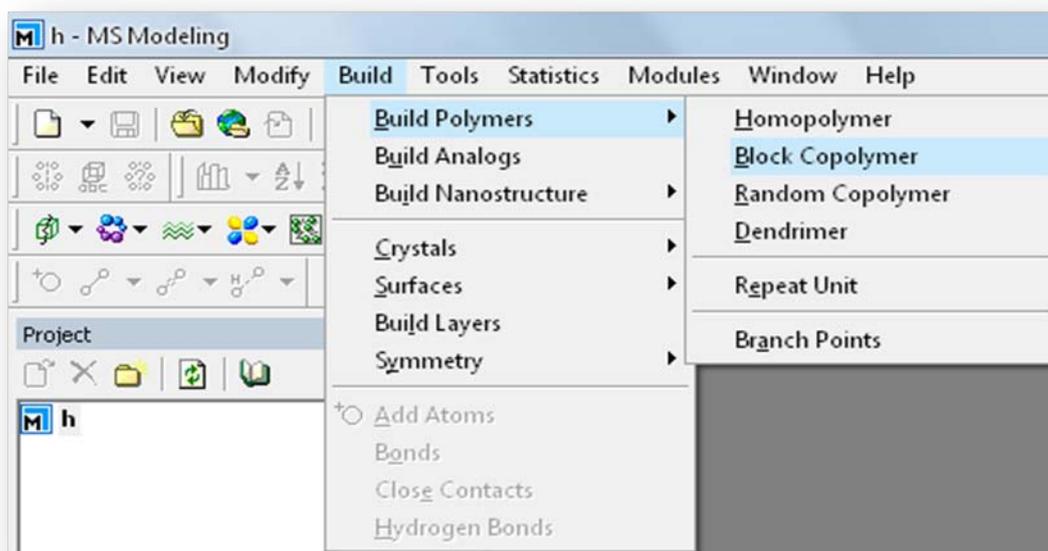
Dans ce mémoire nous allons étudier les propriétés structurales, thermodynamiques ( $T_g$ ) et vibrationnelles des copolymères  $PMMA_{(1-x)}PS_x$ , nos calculs sont axés plus particulièrement sur la température de la transition vitreuse  $T_g$  qui est un paramètre très important pour les polymères.

Nous allons présentés en premier temps la méthode de calcul suivie par les résultats et les discussions.

### III.2 Méthode de calculs :

#### III.2.1. Réalisation de la chaîne :

Pour réaliser une chaîne de polymère ou bien de copolymère sur MS Modeling il faut suivre les étapes suivantes : en premier temps il faut construire le (Block Copolymer) comme il est indiqué sur la figure suivante.



*Fig .III.1 Block Copolymer*

En suite il faut ajouter les deux monomères pour avoir un copolymère qui comprend 100 monomères (avec un pourcentage de 80% de PMMA et 20% de PS dans cet exemple) selon la procédure représentée dans la figure au dessous :

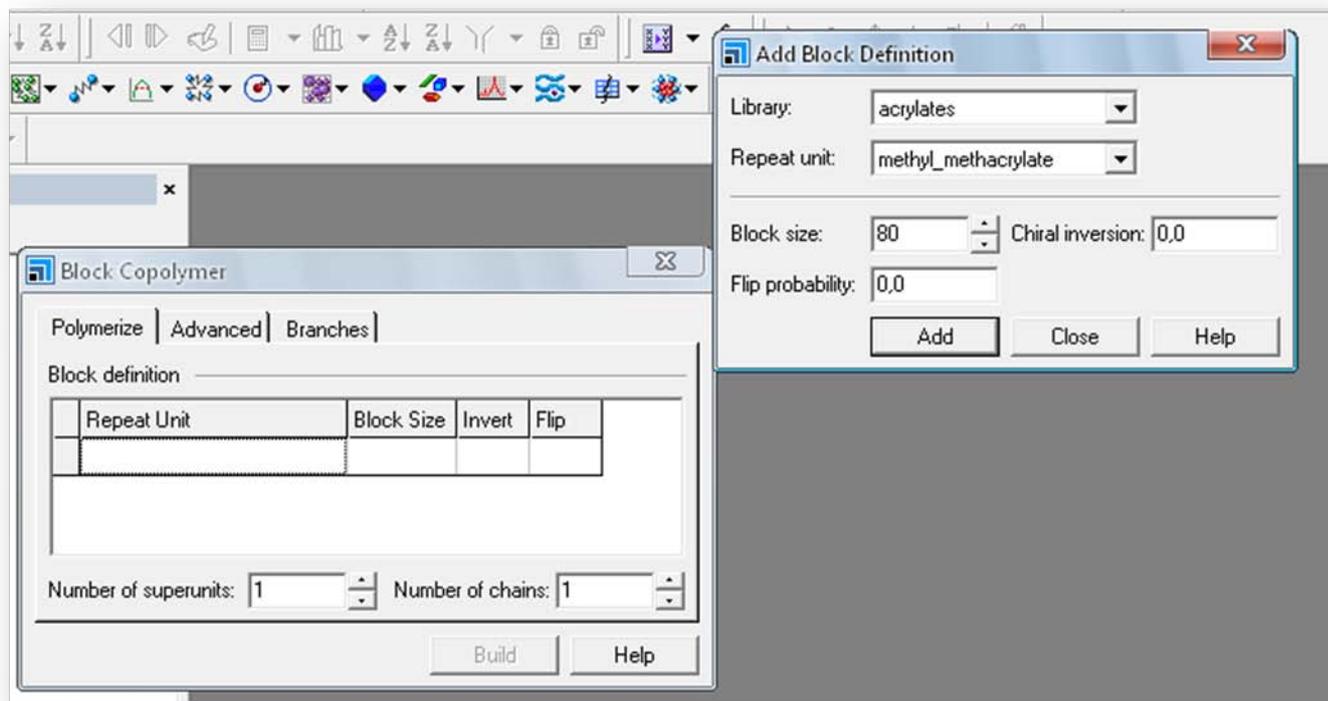


Fig .III.2.a Add Block Definition

Egalement il faut commencer et terminer la chaine avec le méthyle :

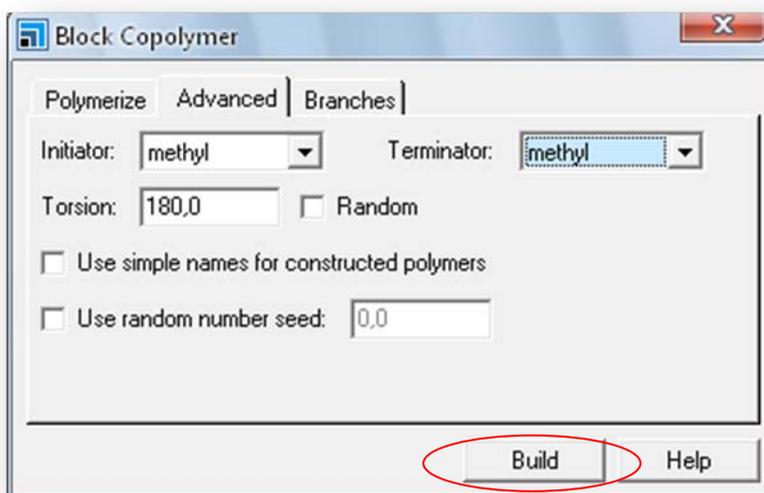
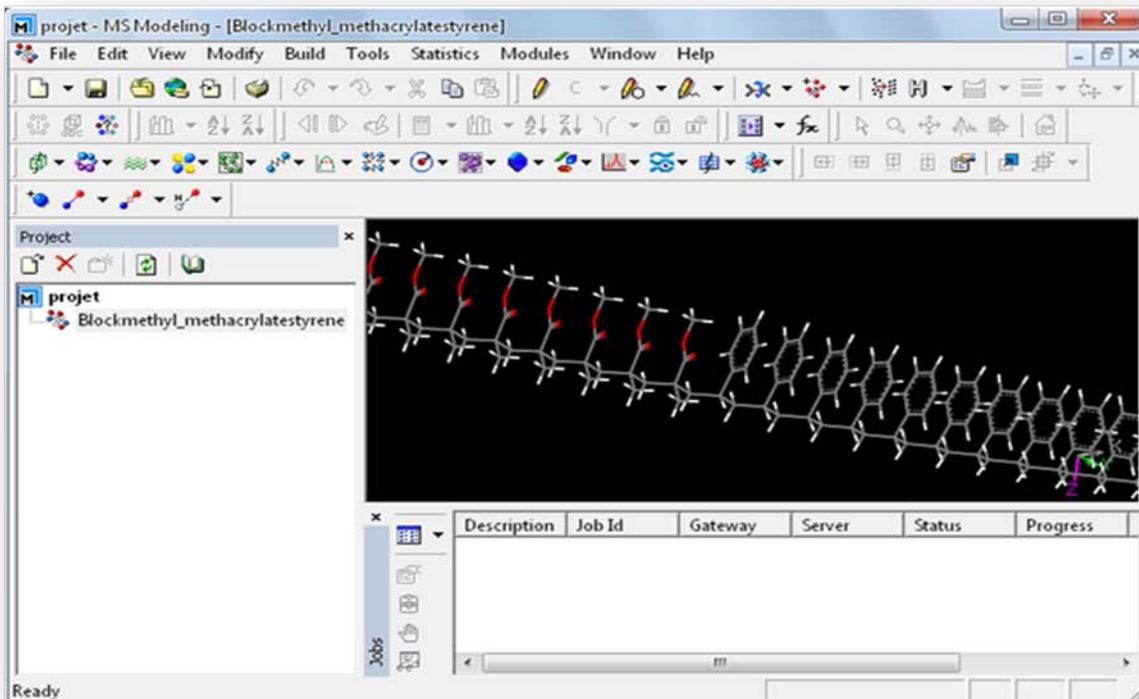


Fig .III.2.b. L'ajout de méthyle

La chaîne obtenue est représentée dans la figure suivante :

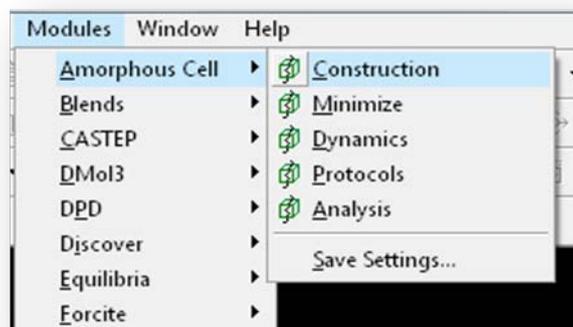


*Fig.III.3 la chaîne obtenue*

Il est clair que la chaîne réalisée est un copolymère en bloc ou le PMMA se trouve dans un côté et le PS se trouve dans l'autre, et les deux extrémités se terminent par un méthyle.

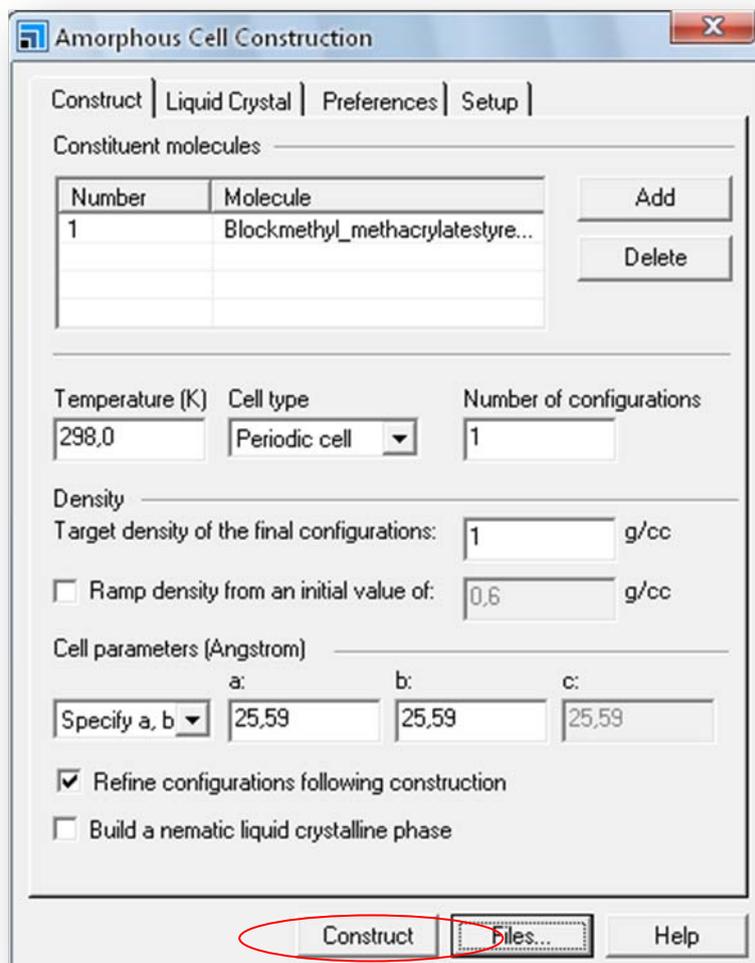
### III.2.2. Construction de la chaîne :

Pour faire la construction de la chaîne étudiée nous allons utiliser le module Amorphous Cell de Accelrys.



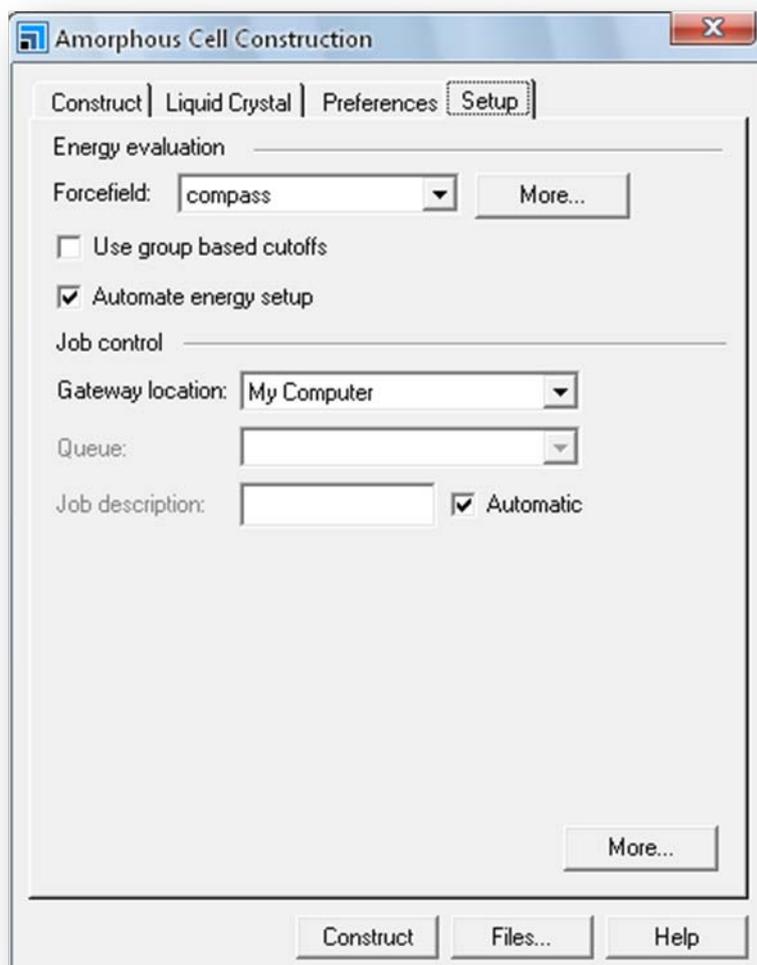
*Fig. III.4 Amorphous Cell*

La fenêtre suivante va apparaître en cliquant sur le menu Item « construction »



*Fig. III. 5. a. Construction de la chaîne.*

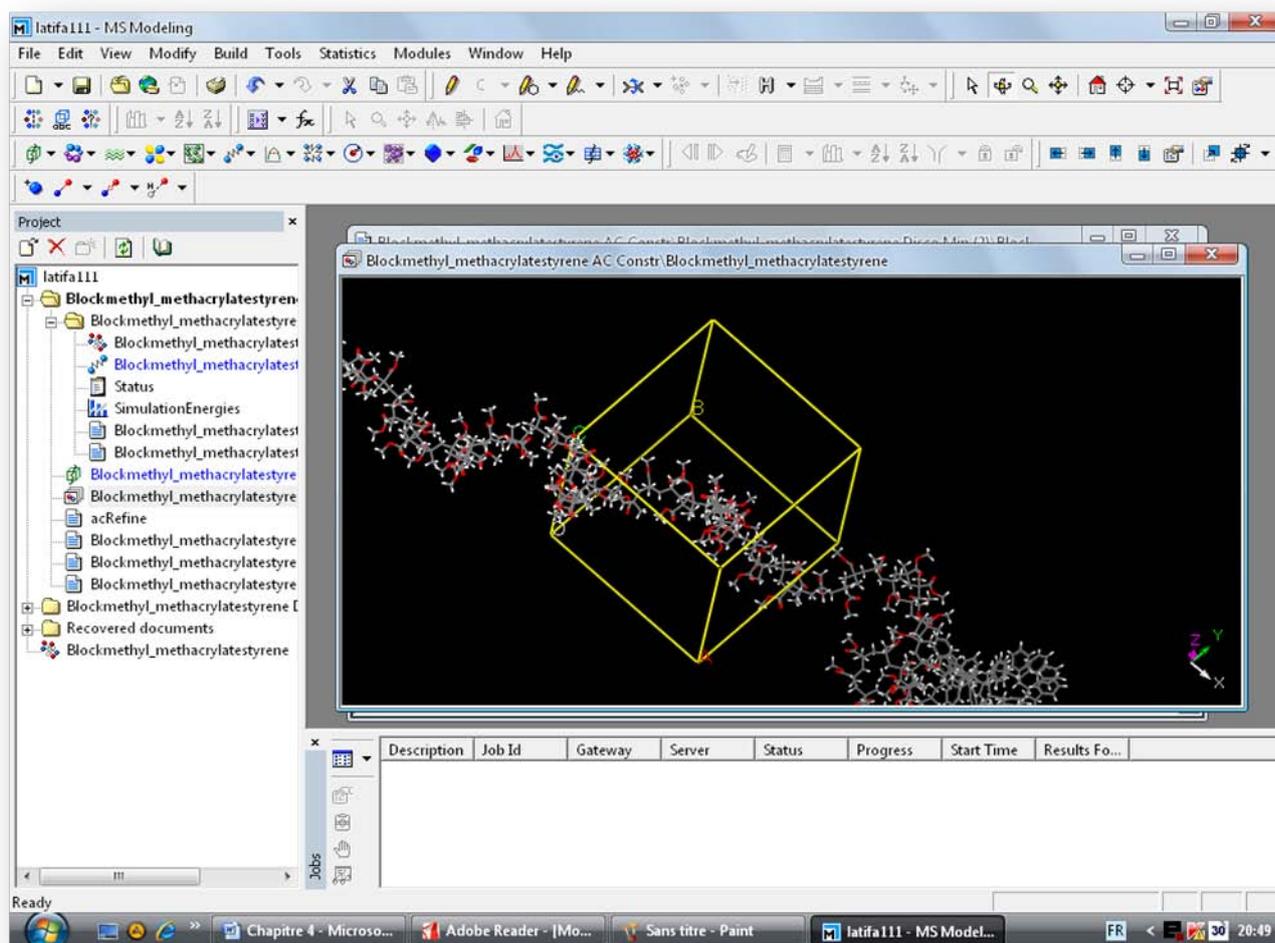
Dans la construction (Amorphous cell construction) nous pouvons choisir plusieurs chaînes comme nous pouvons faire plusieurs configurations, dans notre étude nous avons choisis une chaîne unique avec une seule configuration. Il faut faire rentrer la densité exacte pour chaque polymère afin de trouver des bons résultats.



*Fig. III. 5. b. le choix du champ de force.*

Selon les études précédentes le choix de champ de force a un grand rôle à jouer dans les résultats finaux. Dans ce mémoire nous avons travaillé avec COMPASS car il donne des valeurs comparables et proches des valeurs expérimentales. Egalement autres types de champs de forces peuvent être utilisés pour faire la minimisation de la phase amorphe tel que le champ de force amber, pcff...etc.

Le résultat obtenu est montré dans la figure suivante :

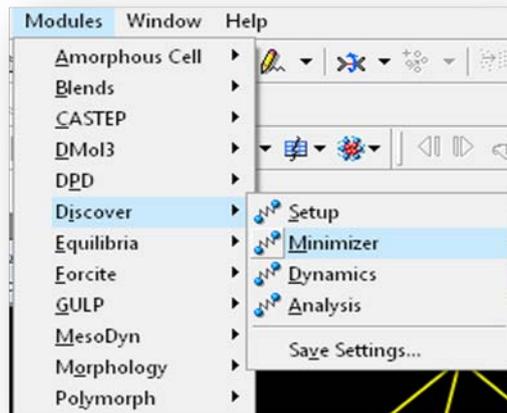


*Fig. III. 6. Résultat de construction.*

La chaîne est soumise dans un cube qui représente le volume de chaîne après la construction, ou la chaîne a subi une déformation en changeant son volume.

### III.2.3. Minimisation :

L'étape de la construction est suivit par une minimisation pour avoir un état plus stable du système étudié en utilisant le module Discover de Accelrys

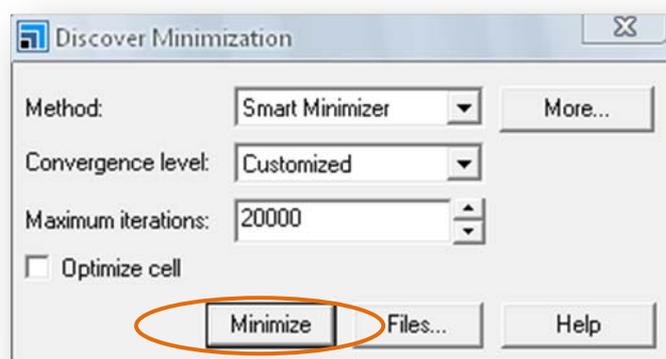


*Fig. III. 7. Le module Discover*

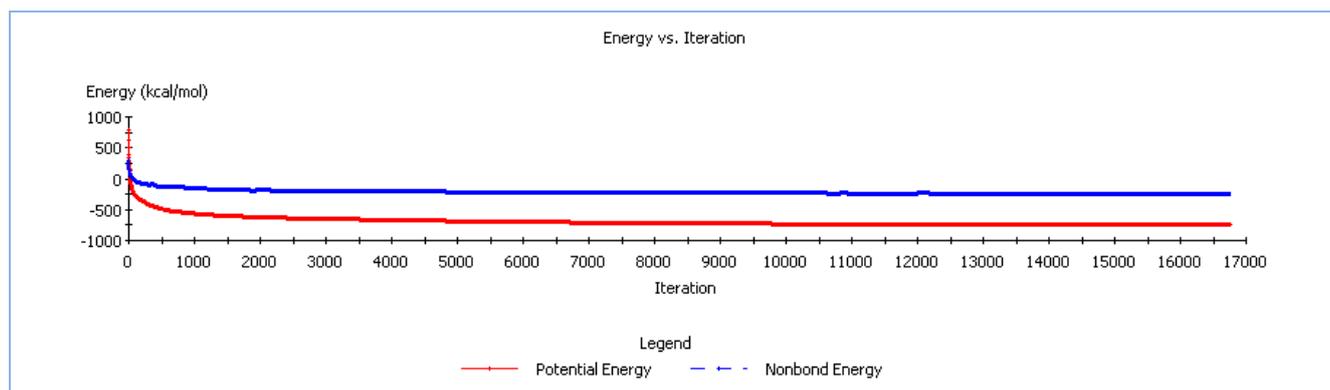
Les paramètres qui peuvent être influencés sur la minimisation sont :

- \*La méthode de minimisation utilisée.
- \*La convergence.
- \*Le nombre d'itérations.

Le nombre d'itérations choisis dans ce projet est 20000 itérations afin d'assurer qu'on va obtenir l'état le plus stable de système.



*Fig. III.8. Minimisation*



*Fig. III.9.a* Représentation de l'énergie pour chaque itération.

La courbe en rouge représente l'énergie potentielle et la courbe en bleu représente l'énergie des forces non-liées. En effectuant le processus de minimisation, le système commence à réduire ses énergies progressivement en fonction de nombre d'itérations jusqu'à l'itération 13000 ou il atteint une énergie minimale qui signifie que le système est dans son état le plus stable.

Nous pouvons également voir la différence entre l'énergie au début et à la fin, ou la valeur de l'énergie potentielle au début est 4813.72237 K cal/mol et à la fin est 2655.225302 K cal/mol et pour la valeur de l'énergie non-liées est 1996.446390 K cal/mol et à la fin de la minimisation est égale à 1736.651007 K cal/mol.

La comparaison des résultats nous montre que l'énergie se diminue après plusieurs itérations ou le polymère atteint son état le plus stable.

	Initial	Final
Total Potential energy	4813.722327	2655.225302
Internal	2890.002437	999.274195
bond	641.557502	148.499033
angle	1718.577051	809.754312
torsion	578.025953	277.740639
out_of_plane	48.866919	3.318678
cross	-97.024989	-240.038467
bond_bond	11.301156	6.817149
bond_angle	-9.850128	-35.143642
end_bond_torsion	11.316340	-13.193171
middle_bond_torsion	-18.405960	-81.686525
angle_torsion	-50.869280	8.954862
angle_angle_torsion	-49.754673	-137.012337
bond_bond_1_3	0.450324	3.206333
angle_angle	8.787232	8.018864
torsion_torsion	0.000000	0.000000
oop_oop	0.000000	0.000000
nonbond	1996.446390	1736.651007
vdw	222.829545	-17.924873

*Fig. III.9.b* L'énergie entre l'état initial et final

### III.2.4. Dynamique moléculaire :

Nous avons effectué des calculs par dynamique moléculaire sur les copolymères  $\text{PMMA}_{(1-x)}\text{PS}_x$  avec des concentrations selon le tableau III-1 suivant :

*Tab. III.1 les pourcentages utilisés dans notre étude.*

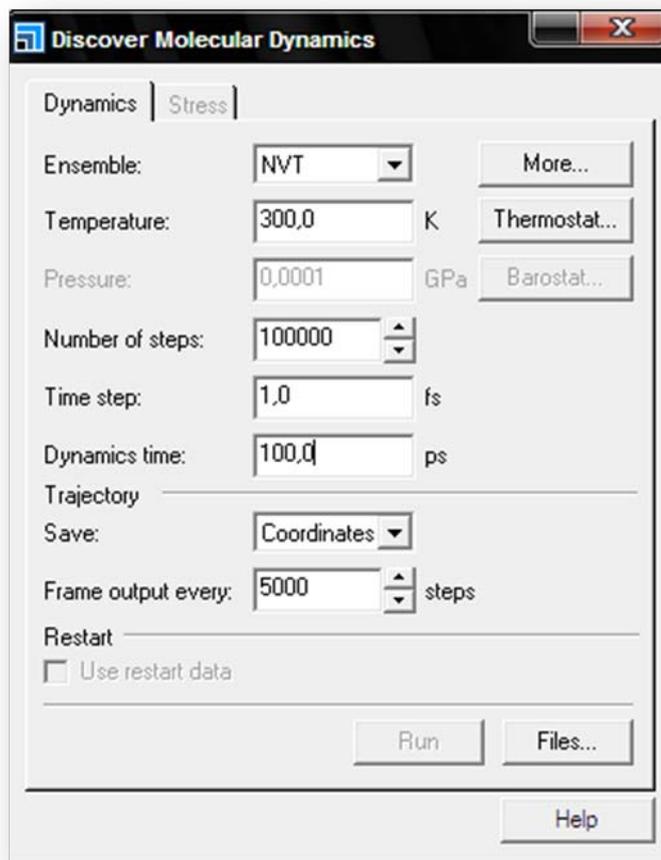
PMMA	PS
100	0
80	20
60	40
54	46
50	50
20	80
0	100

Dans cette étude nous avons commencé nos calculs par le i-PMMA pur et puis nous avons introduit le PS d'une manière graduelle et pour chaque concentration on calcule la  $T_g$ . Les valeurs de la  $T_g$  sont comparées avec des valeurs expérimentales disponibles ou simulées par des autres chercheurs.

#### III.2.4.1 Dynamique moléculaire sous l'ensemble NVT et par le champ de force COMPASS:

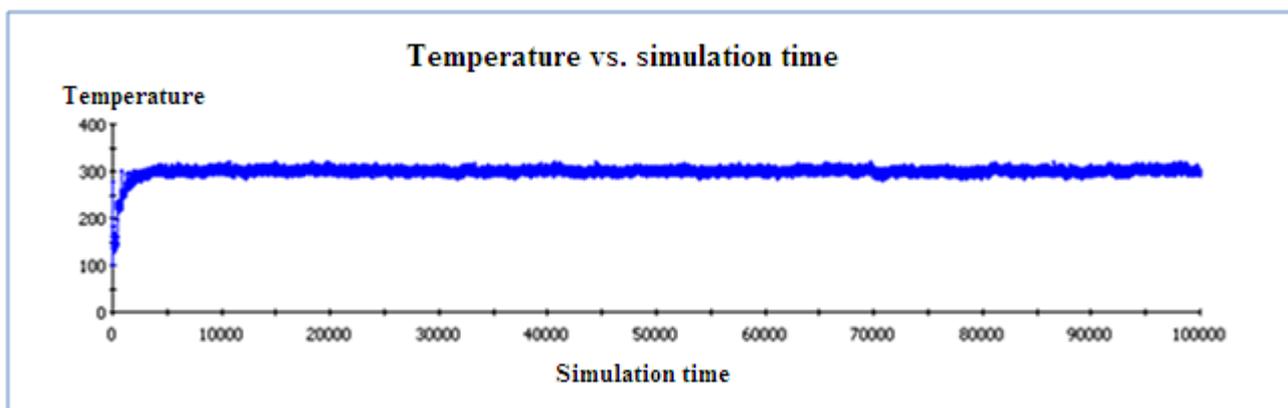
Nous avons effectué des calculs par la dynamique moléculaire sur les copolymères  $\text{PMMA}_x\text{PS}_{1-x}$  avec des concentrations selon le tableau III.1

Nous avons commencé par une dynamique NVT à  $T=300$  °K en utilisant le thermostat de Berendsen dans le but de stabiliser la chaîne.

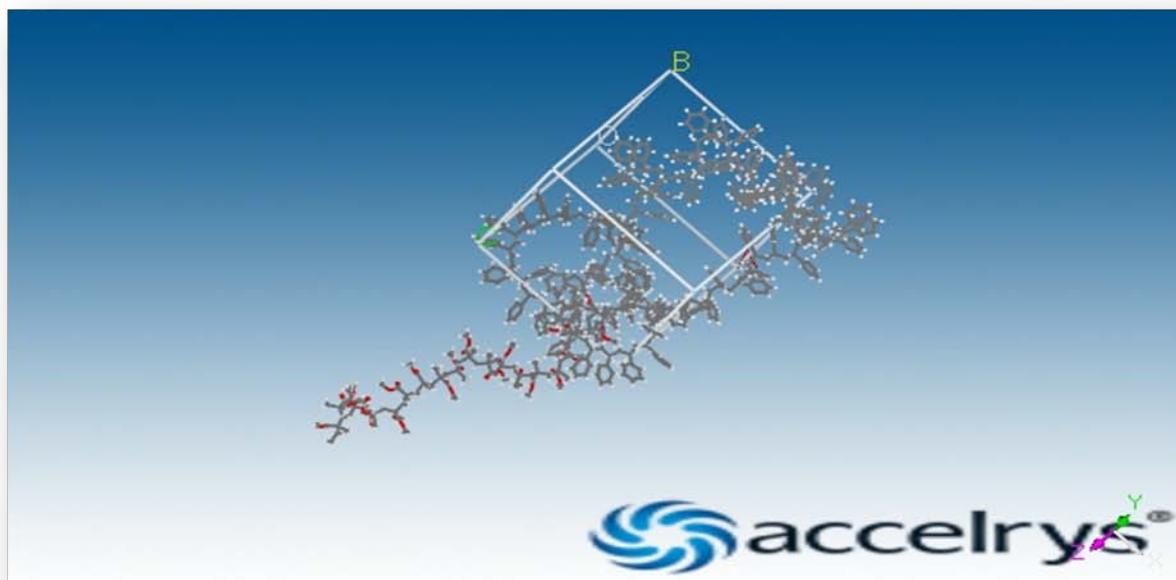


*Fig. III.10 Discover Molecular Dynamique*

Le temps total de la dynamique est 100 ps avec un pas de 1 fs ce que nous donne 100000 itérations. Pour avoir des bons résultats, il faut augmenter le nombre des itérations et le temps de la dynamique, pour atteindre le minimum globale en énergie.



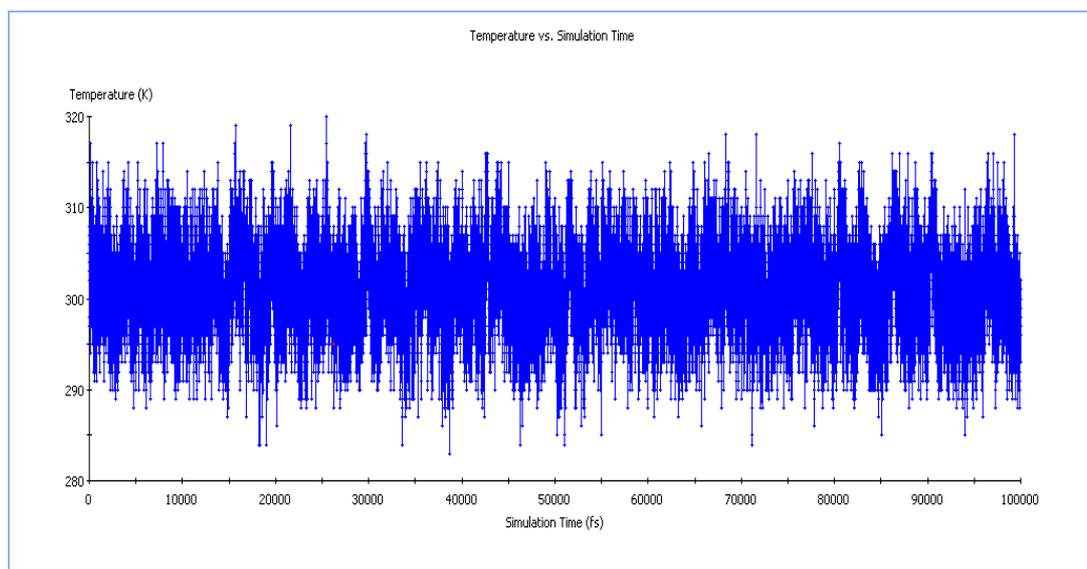
*Fig. III.11.a évolution de la température en fonction du temps.*



*Fig. III.11.b* le système après la dynamique NPT

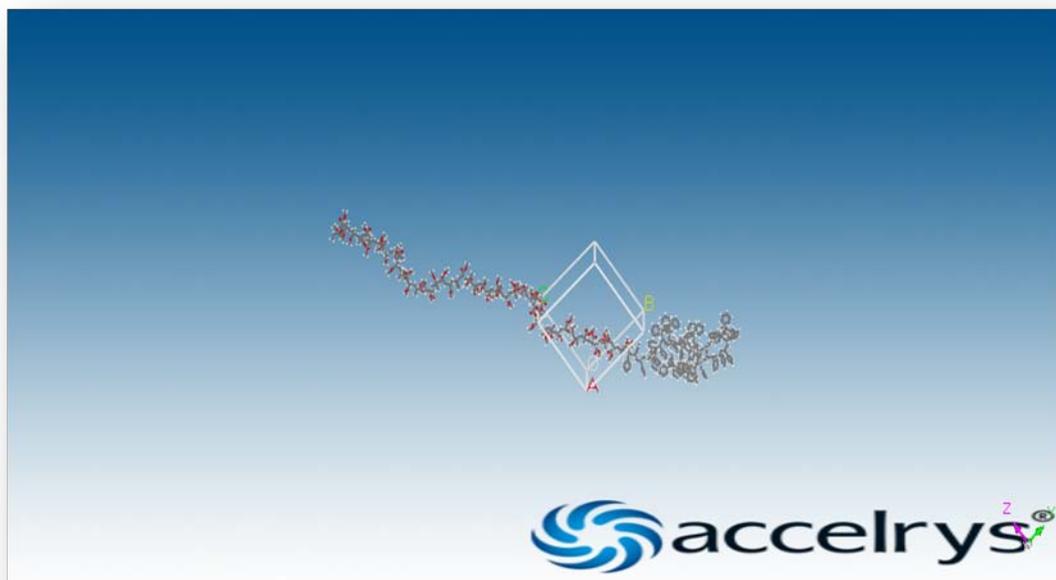
#### III.2.4.2 Dynamique moléculaire sous ensemble NPT et par le champ de force COMPASS:

Et à partir de point d'arrivé (.xtd) représenté dans la figure *Fig. III.11.b* il faut lancer la nouvelle dynamique NPT avec les même paramètres de la dynamique précédente NVT ou on va fixer la pression à la valeur 0.1 MPa (0.0001 GPa)



*Fig. III.12.a* le graphe qui représente la fluctuation de la température en fonction du temps.

Le graphe au dessus représente le changement de la température en fonction de nombre d'itérations. La simulation s'arrête au bout de la 100000 itération.



*Fig. III.12.b la chaine après la dynamique NPT.*

### III.2.5 Simulation via la méthode de dilatométrie :

En utilisant le module DISCOVER de Accelrys, et sous l'ensemble NPT en fixant la pression et la température durant toute la simulation afin d'obtenir la densité d'équilibre qui sera utilisée à la suite pour calculer le volume spécifique qui sert à trouver la  $T_g$ .

Le système est fixé sur une pression atmosphérique normale de l'ordre 0.0001 GPa. Le protocole (cycle de température) applique une dynamique moléculaire à pression constante pendant le chauffage (de 300 à 800 K) et le refroidissement (de 800 à 200K) progressif, avec un pas de 50K pendant 100 ps pour chaque température donnée avec un  $\Delta t$  de 1 fs ce que nous donne 100000 itérations. La température est maintenue constante grâce au thermostat de Brendsen, et la pression par la méthode de Brendsen aussi. Cette procédure a été appliquée aux différents types de copolymères en utilisant le champ de force COMPASS afin de déterminer la température de transition vitreuse de chaque copolymère. Ce protocole sera appliqué sur tous les copolymères.

### III.3. Résultats et discussions :

Pendant longtemps, et du fait de la simplicité de sa mise en œuvre, la seule méthode de détermination de la température de transition vitreuse consistait à mesurer les variations du volume spécifique d'un échantillon en fonction de la température. Le volume spécifique est défini comme étant le volume par unité de poids ; il s'exprime en  $\text{m}^3/\text{kg}$  et, dans certain cas, en  $\text{cm}^3/\text{g}$  ou en  $\text{ml/g}$ .

De part et d'autre de la zone de transition (zone de transition  $=T_g \pm 5^\circ\text{C}$  ; dépend de la cinétique), le volume spécifique varie de façon linéaire par rapport à la température. On en déduit les deux coefficients d'expansion volumique :  $\alpha_1$  pour  $T > T_g$  et  $\alpha_g$  pour  $T < T_g$ . La dimension de ce coefficient est égale à l'inverse d'une température ; on l'exprime généralement en  $\text{K}^{-1}$ [42].

#### III.3.1 Pour le PMMA Isotactique pur :

Le graphe au dessous est réalisé via OriginPro 7. Les points sont pris à partir de notre protocole à la descendre où nous avons pris les valeurs de la densité à chaque température.

La figure suivante représente la variation du volume spécifique du PMMA pur dans l'état isotactique, en fonction de la température. La valeur de la  $t_g$  est obtenue au point d'intersection des deux pentes de la montée et la descente.

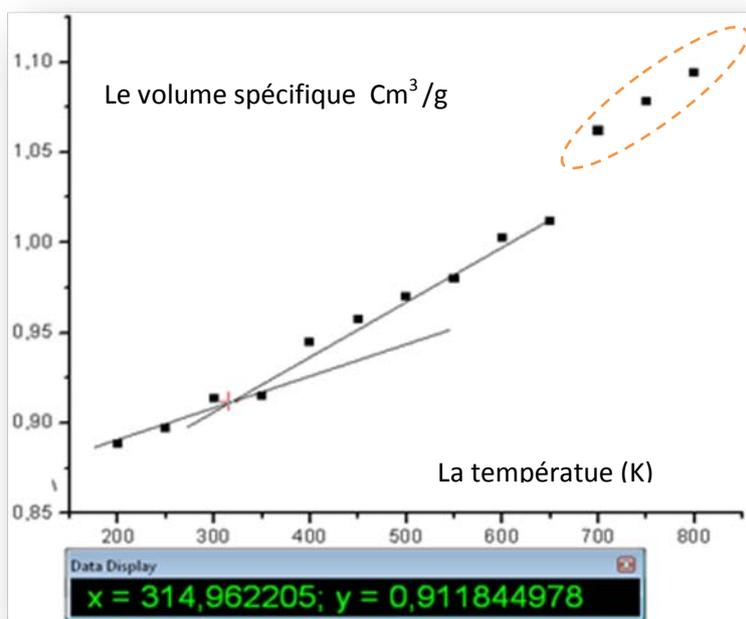


Fig. III.13. La  $T_g$  de PMMA isotactique pur

La  $T_g$  obtenue par simulation pour le PMMA Isotactique dans notre étude est égale à 315 K alors que la  $T_g$  expérimentale de i-PMMA est égale à 318 K, nous pouvons voir que la valeur simulée est proche de celle calculée avec un petit écart de  $\Delta T=3K$ . Les trois derniers points sont ignorés, ils peuvent être inclus dans la phase de fusion.

En suite on doit calculer les coefficients d'expansion thermique :

$$T_g \alpha_1 = (0.94-0.91)/(400-315)$$

$$= 0.03/85$$

$$= 0.00035$$

$$T_g \alpha_g = (0.89678-0.88826)/(250-200)$$

$$= 0.00852/50$$

$$= 0.0001704$$

### III.3.2 Pour le pourcentage de PMMA80% PS20% :

Pour chaque copolymère la même méthode sera appliquée pour la construction et la minimisation et même le protocole déjà détaillé.

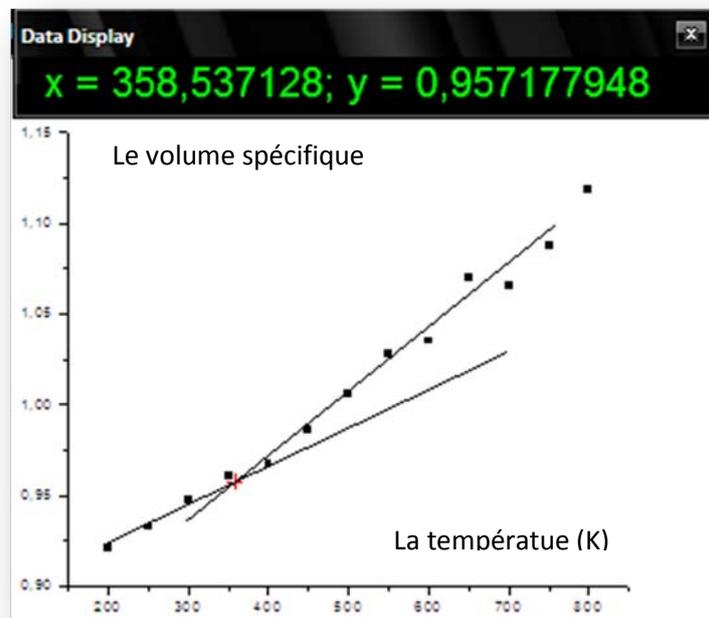


Fig. III.14. La  $T_g$  pour le pourcentage de 80% PMMA et 20% PS

La Tg obtenue par simulation pour le pourcentage 80% de PMMA et 20% de PS est 358 K, alors que la valeur expérimentale est : 351K c à d un écart de  $\Delta T=7$  K et nous pouvons dire que la valeur simulée est proche de la valeur expérimentale.

On calcule les coefficients d'expansion thermique :

$$\text{tg } \alpha_1 = (1-0,95)/(500-358)$$

$$= 0,05/142$$

$$= 0,00035$$

$$\text{tg } \alpha_g = (0,9324 - 0,9203)/250-200$$

$$= 0,0121/50$$

$$= 0,000242$$

### III.3.3 Pour le pourcentage 50% PMMA 50% PS :

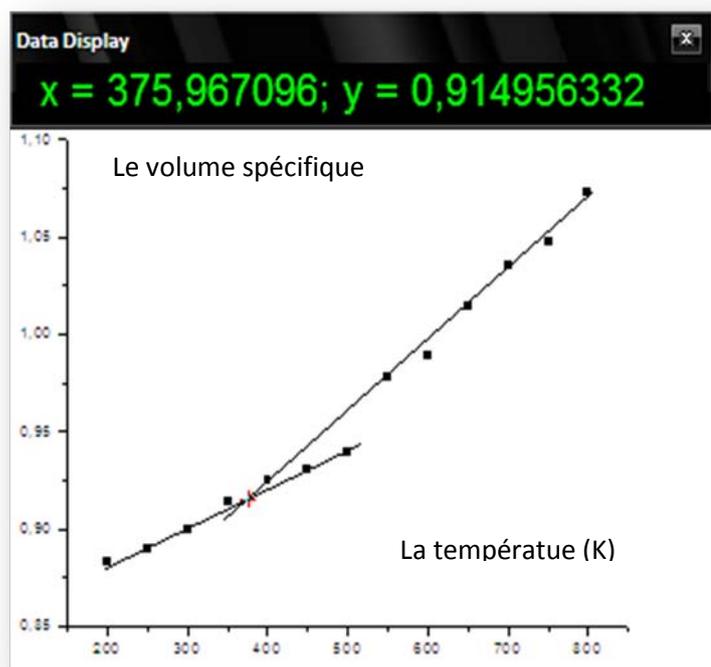


Fig. III.15. La Tg pour le pourcentage de 50% PMMA et 50% PS

La valeur de Tg obtenue par simulation est égale à 375 K ; c'est la même valeur de Tg expérimentale de 54 % PMMA et 46 % PS, on peut déduire que la valeur expérimentale de 50% PMMA et 50 % PS sera proche de cette valeur.

Et pour calculer les coefficients d'expansion thermique :

$$\text{tg } \alpha_1 = (0.93 - 0.91) / (500 - 375)$$

$$= 0.02 / 125$$

$$= 0.00016$$

$$\text{tg } \alpha_g = (0.88897 - 0.88324) / (250 - 200)$$

$$= 0.00573 / 50$$

$$= 0.0001146$$

### III.3.4 Pour le pourcentage PMMA 54% PS 46% :

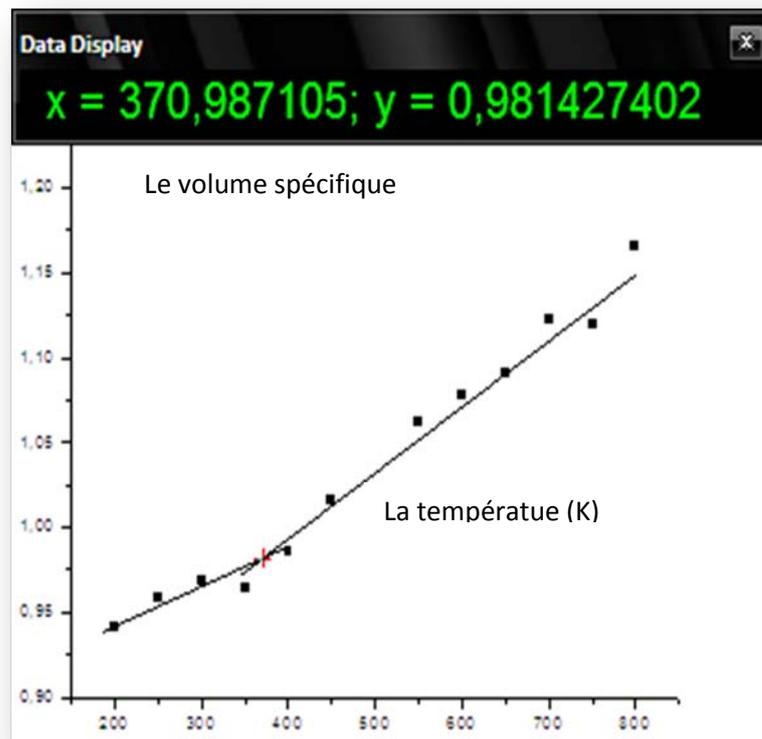


Fig. III.16. La Tg pour le pourcentage de 54% PMMA et 46% PS

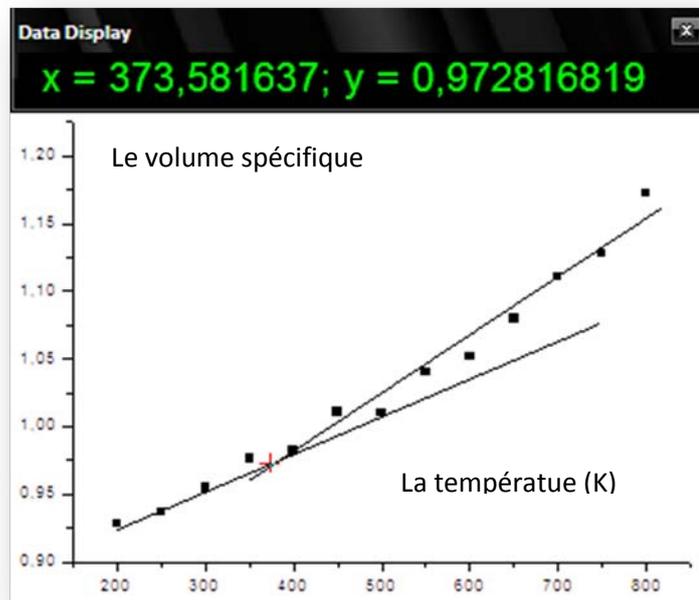
La Tg obtenue par simulation dans notre étude est 371 K alors que la valeur expérimentale est : 375K, avec un écart  $\Delta T_g = 4$  K . La valeur simulée est comparable et proche de la valeur expérimentale.

En suite on doit calculer les coefficients d'expansion thermique :

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= (1.02-0.98)/(500-371) \\ &= 0.04/129 \\ &= 0.00031 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha_g &= (0,95804- 0,94189)/250-200 \\ &= 0.01615/50 \\ &= 0.000323 \end{aligned}$$

### III.3.5 LA Tg simulée pour le pourcentage PMMA 60% PS 40% :



*Fig. III.17 La Tg pour le pourcentage de 60% PMMA et 40% PS*

La Tg obtenue après simulation pour le pourcentage de 60% PMMA et 40% PS est 373 K, pas de valeurs expérimentales mais une valeur simulée par les méthodes semi-empiriques de Synthia est comparée avec cette valeur dans le tableau au dessous.

On calcule les coefficients d'expansion thermique :

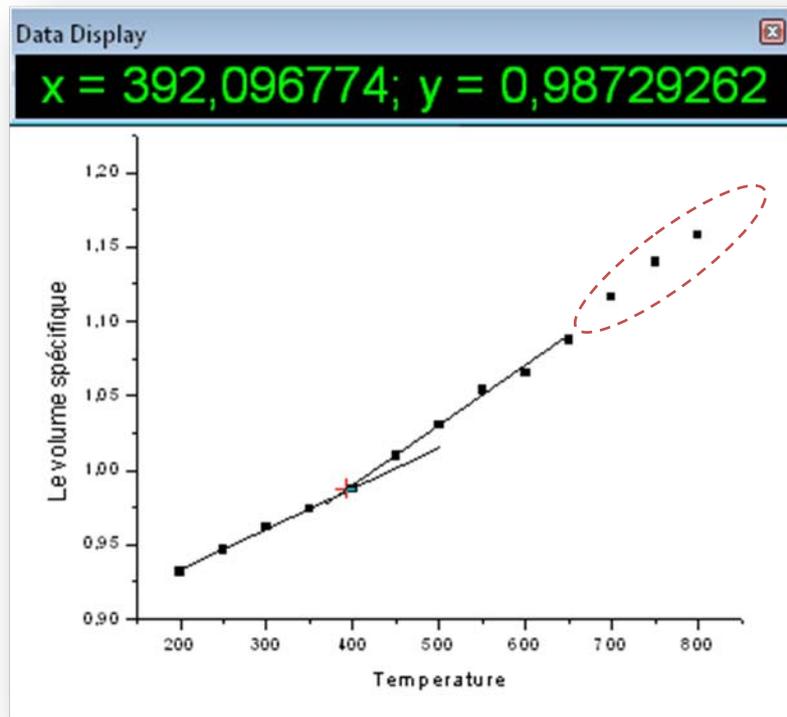
$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= (1.01-0.97)/(500-373) \\ &= 0.04/127 \\ &= 0.00031 \end{aligned}$$

$$\operatorname{tg} \alpha_g = (0,93659- 0,92859)/250-200$$

$$= 0.008/50$$

$$= 0.00016$$

### III.3.6 LA Tg simulée pour le pourcentage PMMA 20% PS 80% :



La Tg simulée dans le pourcentage de 20% de PMMA et 80% de PS et 392 K.

En suite on doit calculer les coefficients d'expansion thermique :

$$\text{tg } \alpha_1 = (1.03 - 0.98) / (500 - 392)$$

$$= 0.05 / 108$$

$$= 0.00046$$

$$\text{tg } \alpha_g = (0.94634 - 0.93179) / (250 - 200)$$

$$= 0.01455 / 50$$

$$= 0.000291$$

## III.3.7 LA Tg simulée pour le PS pur :

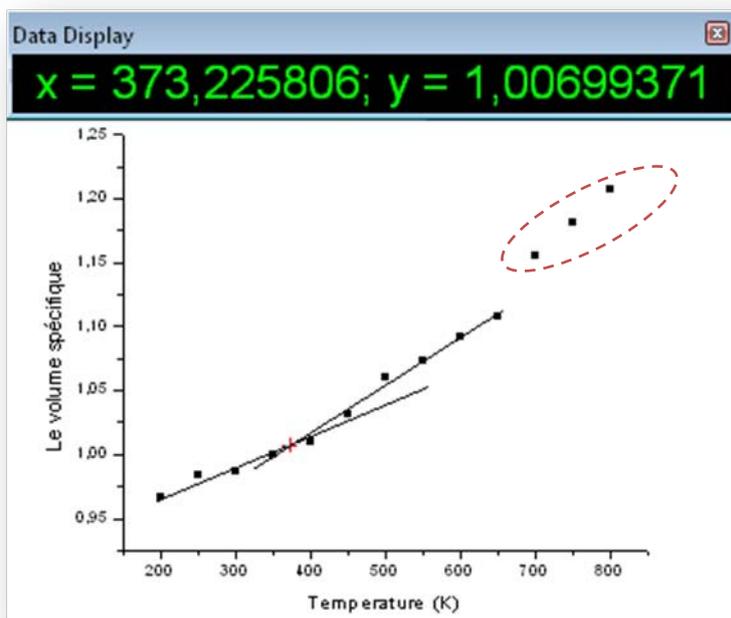


Fig. III.18 La Tg pour le PS pur

La Tg simulée dans cette étude est égale à 373,22 K alors que la valeur expérimentale de Tg de PS pur est 373 K.

En suite on doit calculer les coefficients d'expansion thermique :

$$\text{tg } \alpha_1 = (1.06-1)/(500-373)$$

$$=0.06/127$$

$$=0.00047$$

$$\text{tg } \alpha_g = (0,98367- 0,96646)/(250-200)$$

$$= 0.01721/50$$

$$= 0.0003442$$

## III.3.8 Comparaison des résultats :

Tab.III.2. comparaison des résultats calculés avec autres valeurs :

matériaux	Tg exp (K)	Tg calculées (K)	Autres Tg simulées (K)	Synthia (K)
i-PMMA	318 <sup>a</sup>	315	445±6 <sup>b</sup>	355.47
80%PMMA 20%PS	351	358	381 <sup>c</sup>	361
60%PMMA 40%PS	-	373	-	366.62
54%PMMA 46%PS	375	371	-	-
50%PMMA 50% PS	-	375	375 <sup>c</sup>	369.26
20%PMMA 80%PS	-	392	-	376
PS pur	373 <sup>d</sup>	373	-	381

<sup>a</sup> K.Ute.N.Miyatake, and K.Hatada, polymer 36, 1415 (1995).

<sup>b</sup> Computation of densities, bulk moduli and glass transition temperatures of vinylic polymers from atomistic simulation (article écrit par Soldara.A & Metatla.N –sciences directes).

<sup>c</sup> Thickness and composition dependence of the glass transition temperature in thin random copolymer films (article).

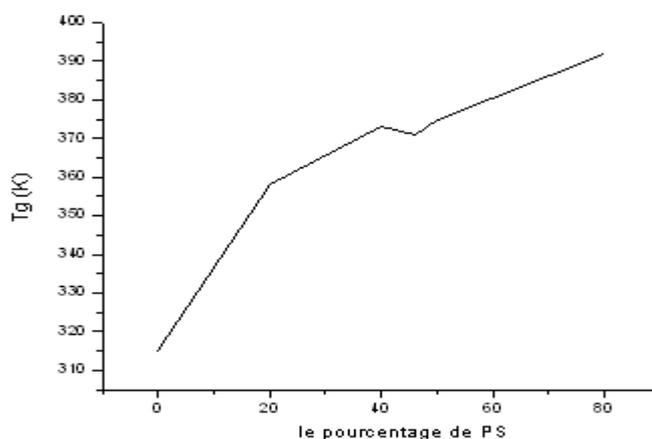
<sup>d</sup> Dohany, J. E., and J. S. Humphrey. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2d ed., edited by H. F. Mark, et al. John Wiley and Sons, New York, 1989, vol. 17.

Nous pouvons remarquer que les valeurs de la Tg simulées sont proches des valeurs expérimentales, si nous prenons en considérations le gain du temps et des moyennes surtout dans le point de vu économique dans la simulation par rapport au travail expérimental. La dernière colonne de tableau au dessus concerne des valeurs calculées avec des méthodes semi-empiriques en utilisant le module synthia de Accelrys. La figure au dessous représente un tableau avec des simulations semi-empiriques calculées via synthia avec différents pourcentages.

**Tab.III.3.b** La Tg calculée par synthia entre le PS et le PMMA.

PMMA (%)	PS (%)	Tg (K)
100	0	355.47106934
90	10	358.35415849
80	20	361.17303467
70	30	363.93008423
60	40	366.62753709
50	50	371.85202026
40	60	374.38296509
30	70	374.38296509
20	80	376.86215210
10	90	379.29129028
0	100	381.67199707

Le graphe au dessous représente le changement de la Tg en fonction de pourcentage de PS dans le copolymère. Il sert à étudier l'influence d'augmenter la valeur de PS dans la structure de la chaine étudiée.



**Fig. III.18** L'évolution de la Tg en fonction de pourcentage de PS.

Nous pouvons aussi remarquer que la valeur de i-PMMA est la plus basse par rapport aux autres, et plus que nous ajoutons le PS dans le Copolymère plus que la Tg augmente sauf entre le pourcentage 60% de PMMA et 40% de PS et 54% de PMMA et 46% de PS ou il y a une exception mais également nous pouvons l'ignorer; car les pourcentages sont presque les mêmes alors que la différence dans la Tg est  $\Delta T=2$  K.

Les valeurs simulées dans cette étude sont plus proches aux valeurs expérimentales par rapport aux autres études, nous pouvons prendre l'exemple de i-PMMA pur ou sa valeur expérimentale est 318 K et la valeur simulée dans notre étude est 315 K avec un écart  $\Delta T=3$  K seulement alors que la valeur simulée dans une autre étude est 445 K (Computation of densities, bulk moduli and glass transition temperatures of vinylic polymers from atomistic simulation-Metatla Nouredine avec Armand Soldéra ).

La discussion des valeurs simulées grâce à synthia nous mène à la même conclusion. Plus que le pourcentage de polystyrène s'augmente dans le copolymère plus que la Tg s'augmente. Alors le polystyrène améliore les propriétés thermiques de PMMA.

### III.4 Propriétés optiques :

L'étude au dessous a été réalisée au sein de Laboratoire de Traitement de surface et structures des matériaux (LTSSM).

Après la paramétrisation, on calcul les modes de vibration des deux polymères, puis on attribue les différents modes ainsi que la nature de la vibration et enfin on fait la comparaison avec aussi bien les résultats expérimentaux que les résultats de simulation par le champ de force Compass. Les tableaux au dessous regroupent les résultats des modes les plus intenses des polymères PMMA et PS.

**Tableau III. 3** Modes de vibration et attributions du PS.

V(cm-1)	Attributions
49.273	0.19 $\tau$ C CA+0.43 $\tau$ C CA+0.09 $\tau$ CACA
79.362	0.36 $\tau$ CACA+0.30 $\tau$ CACA
82.088	0.26 $\tau$ C C +0.24 $\tau$ C C +0.13 $\tau$ C C +0.13 $\tau$ C C
156.287	0.61 $\tau$ CACA
181.377	0.56 $\tau$ CACA
211.097	0.18 $\tau$ CACA+0.30 $\tau$ C C +0.24 $\tau$ C C
219.907	0.22 $\delta$ CAC C +0.36 $\tau$ C C +0.10 $\tau$ C C +0.10 $\tau$ C C
244.688	0.27 $\tau$ C C +0.41 $\tau$ C C
279.623	0.63 $\tau$ CACA
314.387	0.51 $\delta$ CAC C +0.11 $\delta$ C C C +0.11 $\nu$ C CA+0.10 $\delta$ CACACA
326.658	0.30 $\tau$ CACA+0.27 $\delta$ C C CA+0.24 $\delta$ C C C
452.657	0.61 $\delta$ CAC C

483.212	0.47 $\delta$ CAC C +0.17 $\delta$ CACACA
639.553	0.49 $\delta$ CACACA+0.17 $\delta$ C C CA
656.463	0.58 $\delta$ CACACA
765.230	0.67 $\tau$ CACA
780.735	0.25 $\delta$ CACACA+0.17 $\nu$ C C +0.25 $\nu$ CACA+0.15 $\delta$ C C CA+0.10 $\nu$ C CA
847.270	0.17 $\nu$ C C +0.21 $\nu$ CACA+0.31 $\delta$ HCC C
879.856	0.29 $\nu$ C C +0.28 $\tau$ CACA+0.21 $\nu$ CACA
883.593	0.43 $\nu$ C C +0.21 $\tau$ CACA+0.09 $\delta$ HCC C
936.757	0.45 $\tau$ CACA+0.27 $\tau$ CACA
962.423	0.43 $\nu$ CACA+0.20 $\nu$ C C
994.452	0.45 $\nu$ C C +0.20 $\nu$ CACA+0.10 $\delta$ CACACA
1016.405	0.42 $\nu$ C C +0.19 $\tau$ CACA+0.10 $\tau$ CACA
1033.928	0.24 $\nu$ C C +0.35 $\delta$ HCC C +0.13 $\delta$ C C CA+0.09 $\delta$ CACACA
1051.481	0.42 $\delta$ C C HC+0.20 $\nu$ CACA
1063.773	0.47 $\delta$ CACACA+0.13 $\nu$ CACA
1078.949	0.28 $\delta$ CACACA+0.24 $\delta$ HCC C +0.13 $\nu$ C C +0.11 $\delta$ C C CA
1104.089	0.47 $\nu$ CACA+0.12 $\delta$ C C CA
1123.651	0.25 $\nu$ C C +0.23 $\delta$ C C HC+0.27 $\delta$ CACACA
1139.556	0.32 $\nu$ C C +0.33 $\delta$ CAC C
1239.475	0.43 $\delta$ CACAHA+0.20 $\nu$ CACA
1254.415	0.56 $\delta$ CACAHA
1277.458	0.26 $\nu$ C CA+0.27 $\delta$ CACACA+0.12 $\delta$ C C HC+0.11 $\delta$ HACACA+0.10 $\delta$ HCCCA
1286.986	0.51 $\delta$ HCC C +0.11 $\delta$ HCC CA
1346.634	0.50 $\delta$ C C HC+0.18 $\nu$ C C
1388.008	0.25 $\nu$ C CA+0.30 $\delta$ HACACA+0.17 $\delta$ HCC C
1398.886	0.25 $\delta$ HCC C +0.35 $\delta$ HACACA+0.11 $\nu$ C C
1429.980	0.59 $\delta$ HCC HC
1440.838	0.68 $\delta$ HCC HC
1451.516	0.52 $\delta$ HCC HC+0.12 $\delta$ C C HC
1452.612	0.66 $\delta$ HCC HC
1458.768	0.71 $\delta$ HCC HC
1460.078	0.64 $\delta$ HCC HC
1473.426	0.48 $\delta$ HCC HC+0.17 $\delta$ HCC C
1476.158	0.41 $\nu$ CACA+0.23 $\delta$ HACACA
1485.964	0.66 $\delta$ HCC HC+0.12 $\delta$ C C HC
1527.832	0.21 $\nu$ C CA+0.42 $\nu$ CACA
1614.318	0.57 $\nu$ CACA
1648.492	0.52 $\nu$ CACA+0.10 $\delta$ CACACA
1677.063	0.44 $\nu$ CACA+0.16 $\delta$ CACACA
2870.907	0.60 $\nu$ C HC
2872.149	0.60 $\nu$ C HC
2921.740	0.67 $\nu$ C HC
2922.099	0.74 $\nu$ C HC
2922.710	0.69 $\nu$ C HC
2925.599	0.74 $\nu$ C HC
2948.097	0.66 $\nu$ C HC
2973.279	0.67 $\nu$ C HC
3005.032	1.00 $\nu$ C HC
3045.619	0.62 $\nu$ CAHA
3046.880	0.64 $\nu$ CAHA
3048.755	0.62 $\nu$ CAHA

3051.109	0.60 $\nu$ CAHA
3055.312	0.61 $\nu$ CAHA

D'après ce tableau, on peut identifier la structure du polymère PS. Les modes de vibration d'élongation des liaisons C-H aromatique ( $\nu$ CAHA) dans l'intervalle de fréquence 3005 à 3055  $\text{cm}^{-1}$ , et ceux des liaisons C=C ( $\nu$ CACA) aromatique à 1614  $\text{cm}^{-1}$  sont les plus intenses.

*Tableau IV. 4: Modes de vibration et attributions du PMMA.*

V( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions
52.224	0.45 $\tau$ C O+0.41 $\tau$ C O
92.442	0.32 $\tau$ C O+0.28 $\tau$ C O+0.17 $\tau$ CC+0.12 $\tau$ CC
109.333	0.47 $\tau$ C O+0.46 $\tau$ C O
240.152	0.14 $\delta$ CCC+0.39 $\tau$ CC+0.12 $\tau$ CC+0.10 $\delta$ CCC
255.571	0.55 $\tau$ CC+
258.081	0.54 $\tau$ CC+0.15 $\tau$ CC+
267.000	0.17 $\gamma$ CHC+0.24 $\delta$ CCC +0.31 $\tau$ CC
322.663	0.34 $\delta$ C OC+0.22 $\delta$ CC O+0.16 $\delta$ CCC +0.16 $\delta$ CCC
337.828	0.30 $\delta$ CCC +0.24 $\tau$ CC+0.12 $\tau$ CC+0.11 $\delta$ CCC
349.141	0.29 $\delta$ C OC+0.27 $\delta$ CCC+0.17 $\delta$ C CC+0.11 $\tau$ CC
375.745	0.35 $\gamma$ CHC+0.21 $\delta$ C OC+0.16 $\delta$ CCC+0.14 $\delta$ CCC
408.638	0.49 $\delta$ CCC+0.14 $\delta$ C OC+0.14 $\nu$ CC
427.814	0.53 $\tau$ CC
461.465	0.38 $\delta$ CCC+0.23 $\nu$ CC
486.082	0.27 $\nu$ C O+0.24 $\delta$ O C O+0.17 $\delta$ CC O +0.12 $\delta$ CCC+0.11 $\delta$ C CC
529.402	0.28 $\delta$ CC O+0.22 $\delta$ C OC+0.19 $\delta$ O C O+0.13 $\nu$ CC
651.960	0.26 $\gamma$ CHC+0.26 $\nu$ CC +0.27 $\nu$ CC
807.515	0.45 $\nu$ CC+0.19 $\gamma$ CHC+0.11 $\delta$ CCH
842.327	0.21 $\nu$ CC+0.19 $\gamma$ CHC+0.35 $\delta$ CCH
943.214	0.51 $\nu$ CC+0.12 $\nu$ CC
963.250	0.26 $\gamma$ CHC+0.21 $\nu$ CC +0.26 $\nu$ CC+0.13 $\delta$ CCH
1008.008	0.43 $\gamma$ CHC+0.21 $\nu$ CC+0.10 $\nu$ CC
1023.821	0.60 $\nu$ CC+0.16 $\nu$ OC
1040.253	0.35 $\nu$ OC+0.29 $\gamma$ CHC+0.19 $\nu$ C O
1061.793	0.52 $\delta$ CCH
1106.178	0.48 $\delta$ HCC+0.17 $\nu$ CC
1117.120	0.53 $\delta$ HCC
1136.433	0.42 $\nu$ OC+0.37 $\nu$ C O+0.11 $\delta$ OCH
1162.253	0.48 $\delta$ OCH+0.24 $\delta$ HCH
1233.077	0.22 $\nu$ C O+0.31 $\delta$ OCH+0.14 $\nu$ CC+0.14 $\delta$ HCH
1239.212	0.41 $\nu$ CC+0.22 $\nu$ C O
1264.456	0.29 $\nu$ CC +0.24 $\nu$ C O+0.18 $\nu$ CC+0.14 $\delta$ CCH
1293.321	0.42 $\nu$ CC+0.17 $\gamma$ CHC+0.17 $\delta$ HCH
1388.985	0.47 $\delta$ HCC+0.15 $\delta$ HCH
1425.233	0.39 $\delta$ HCH+0.29 $\delta$ CCH
1432.249	0.57 $\delta$ HCH
1440.168	0.54 $\delta$ HCH
1450.609	0.60 $\delta$ HC+0.18 $\delta$ CC

1465.532	0.63 $\delta$ HCH
1468.676	0.60 $\delta$ HCH
1476.056	0.55 $\delta$ HCH
1478.270	0.57 $\delta$ HCH
1490.646	0.50 $\delta$ HCH+0.17 $\delta$ OCH
1497.976	0.67 $\delta$ HCH
1504.455	0.52 $\delta$ HCH+0.14 $\delta$ HCC+0.10 $\delta$ OCH
1509.699	0.64 $\delta$ HCH+0.11 $\delta$ OCH
1517.697	0.56 $\delta$ HCH
1529.915	0.62 $\delta$ HC
1728.024	0.93 $\nu$ C O
2987.121	0.55 $\nu$ CH
2989.679	0.56 $\nu$ CH
2990.530	0.57 $\nu$ CH
2992.288	0.59 $\nu$ CH
3050.993	0.69 $\nu$ CH
3053.552	0.65 $\nu$ CH
3053.972	0.61 $\nu$ C
3055.402	0.65 $\nu$ CH
3059.289	0.61 $\nu$ CH
3060.445	0.65 $\nu$ CH
3061.548	0.65 $\nu$ CH
3065.844	0.65 $\nu$ CH
3067.218	0.60 $\nu$ CH
3104.276	0.68 $\nu$ CH

$\nu$ : mode d'élongation.  $\tau$ : mode de torsion.  $\delta$ : mode de déformation angulaire.  $\gamma$ : déformation angulaire hors du plan.

D'après ce tableau, on peut identifier la structure du polymère PMMA. On remarque que les vibrations d'élongation du groupement carbonyle C=O ( $\nu$ ) se situent à 1728  $\text{cm}^{-1}$ , et les déformations des liaisons C-O ( $\delta$ OCH) se situent à (1162 et 1233  $\text{cm}^{-1}$ ).

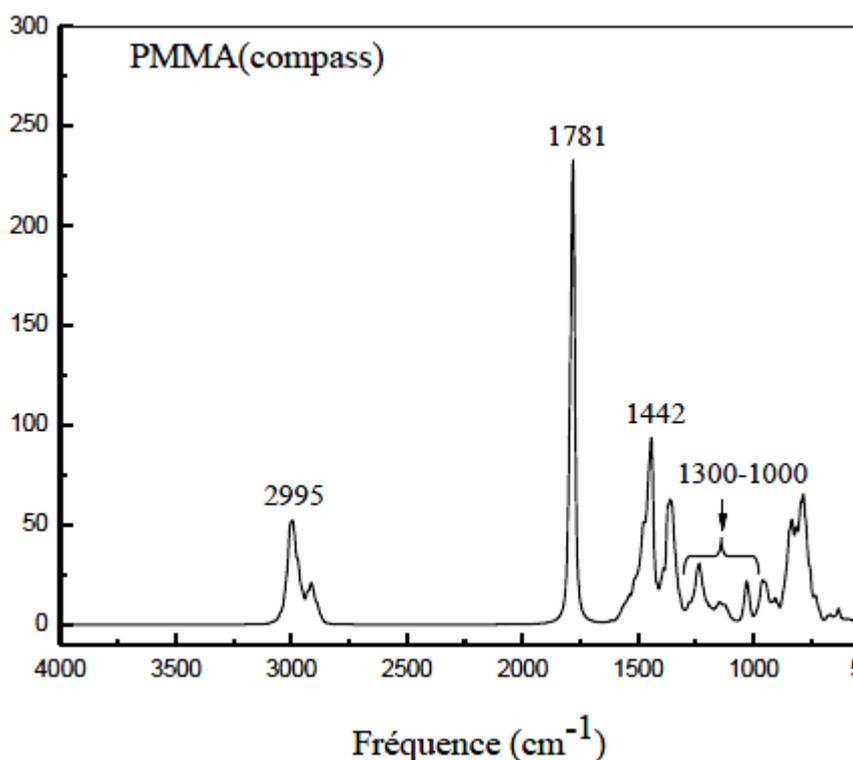
Après avoir déterminé les modes de vibration des deux polymères, on a utilisé une série de programmes qui traitent les résultats de SPASIBA pour calculer les intensités des modes de vibration, le spectre d'absorption et l'indice de réfraction  $n$ .

Les résultats de l'indice de réfraction des deux polymères (PMMA, PS) sont représentés ci-dessous:

### III.4.1 les spectres d'absorption des polymères PMMA

La modélisation des molécules organiques et polymériques donne beaucoup de renseignements sur les propriétés structurales, vibrationnelles et énergétiques à partir d'une mécanique moléculaire suivie d'une minimisation, d'une étude vibrationnelle et d'une dynamique moléculaire. L'examen des spectres d'absorption dans différentes gammes de fréquences prédit l'aspect vibrationnel de notre polymère.

Les spectres d'absorption obtenus par le champ de force Compass permettent d'identifier les transitions entre niveaux d'énergie et d'en déduire des informations sur la structure de la molécule. Les spectres d'absorption des polymères PMMA enregistrés dans le domaine 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  sont représentés sur la figure suivante :

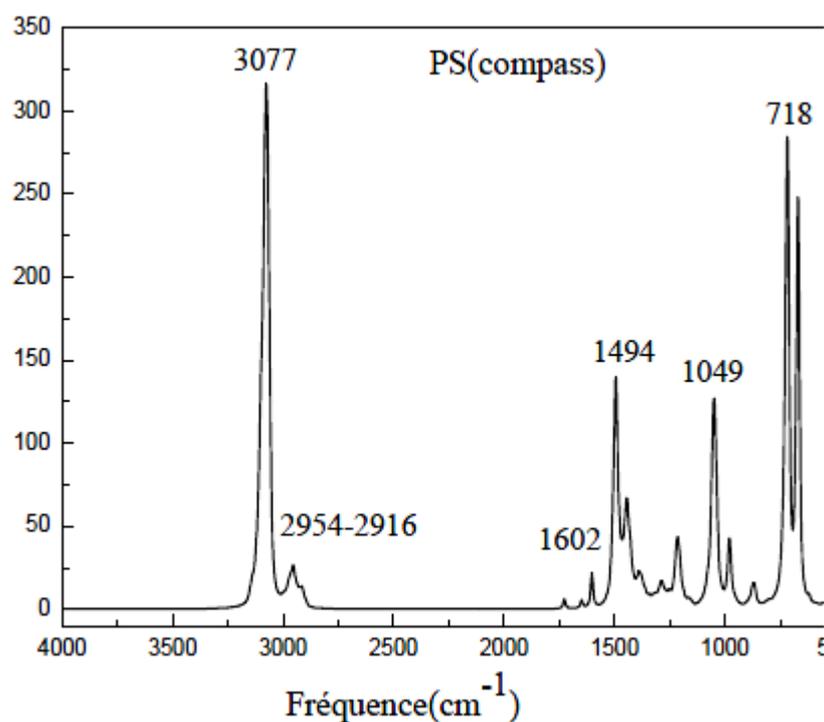


**Figure III.19 :** Les spectres d'absorption du PMMA en fonction de champ de force Compass.

Le PMMA comporte une fonction ester dans sa structure, qui présente deux bandes d'absorption caractéristiques provenant des elongations C=O et déformations C-O. Pour les trois champs de force (Amber, Compass et Pcff) dans les figures au dessous, on remarque des bandes d'absorption de forte intensité situées à (1677, 1781 et 1757 $\text{cm}^{-1}$ ) respectivement. Ils caractérisent la vibration d'elongation du groupement carbonyle C=O. La déformation C-O consiste en C-C(=O)-O et O-C-C et fait apparaitre deux bandes entre 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### III.4.2 Les spectres d'absorption des polymères PS :

Les spectres d'absorption des polymères PS sont représentés sur la figure dans une gamme de fréquence allant de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ . Les principaux pics d'absorption sont : les pics 2954, 3077 et 3074  $\text{cm}^{-1}$  présents dans le champ de force Compass et caractérisent les vibrations d'elongation C-H des cycles aromatiques.



**Figure III.20** : Les spectres d'absorption du PS en fonction de champ de force Compass.

### III.4.3 Les spectres d'absorption des copolymères PS/PMMA

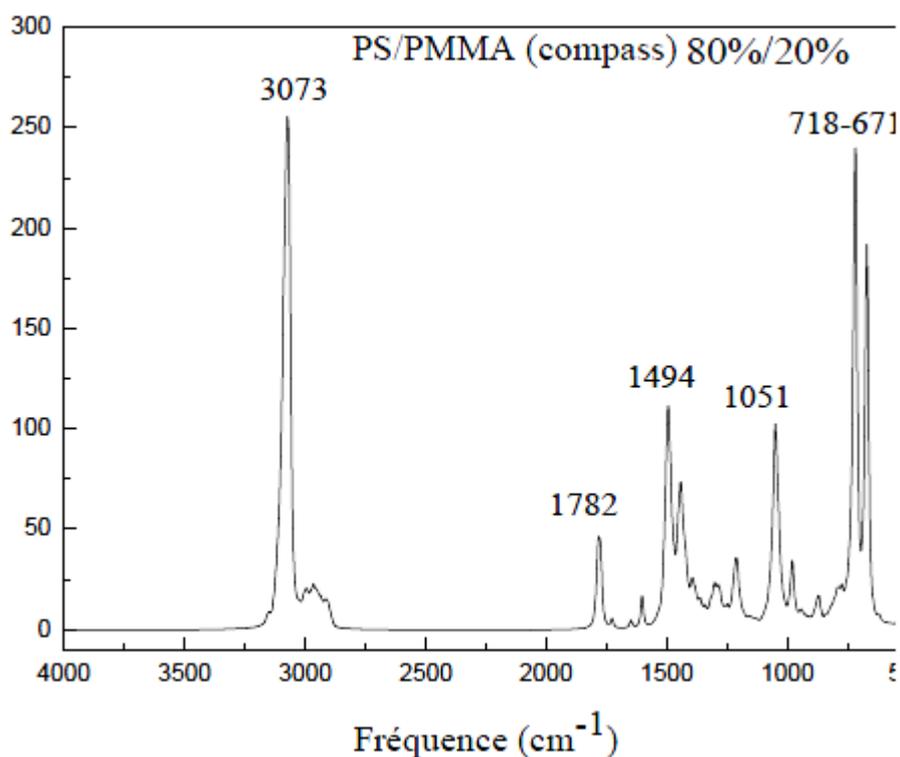
Dans ce paragraphe, on essaye de voir l'influence de la composition du copolymère et du champ de force sur les propriétés optiques des copolymères PS/PMMA. On a pris les pourcentages suivants : (80/20%, 60/40%, 50/50%, 40/60%, 20/80% en poids moléculaire des deux polymères).

#### III.4.3.1 Copolymères PS/PMMA (80 /20 %), (60/40 %)

Dans les spectres d'absorption des copolymères PS/PMMA (80 /20 %) contenant 80% de PS et 20% de PMMA, on remarque que les pics d'absorption les plus intenses sont à 2954, 3073 et 3076 cm<sup>-1</sup> respectivement dans les champs de force Amber, Compass et Pcff, qui caractérisent les vibrations d'élongation C-H des cycles aromatiques du PS et qui correspondent aux mêmes valeurs dans les spectres des PS pur. On remarque aussi des nouveaux pics de faible intensité 1677, 1782 et 1757 cm<sup>-1</sup> qui peuvent être attribués à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans le PMMA.

Dans le copolymère PS/PMMA contenant 60% de PS et 40% de PMMA et dans les deux spectres d'absorption (Amber, Compass), on remarque une augmentation des intensités des pics d'absorption des C=O du PMMA, et une diminution de l'intensité des pics d'absorption des C-H aromatique. Par contre, dans le spectre du Pcff, on remarque que la fréquence de C=O diminue

légèrement. Ceci peut être expliqué par le fait que la signature du PMMA apparaît lorsque le taux du PMMA augmente. Tout cela est visible sur la valeur de l'indice de réfraction du copolymère.



**Figure III.21** : Les spectres d'absorption des copolymères PS/PMMA (80 / 20% et 40/60%) par le champ de force Compass

#### III.4.3.2 Copolymères PS/PMMA (50/50%)

On remarque dans la figure (III.22) la présence de tous les pics d'absorption des deux polymères (PMMA, PS). Les pics (2953, 3075 et 3067  $\text{cm}^{-1}$ ) sont attribués à la vibration d'élongation de la liaison C-H aromatique du PS, et les pics (1676, 1779 et 1752  $\text{cm}^{-1}$ ) des vibrations d'élongation de la liaison C=O.

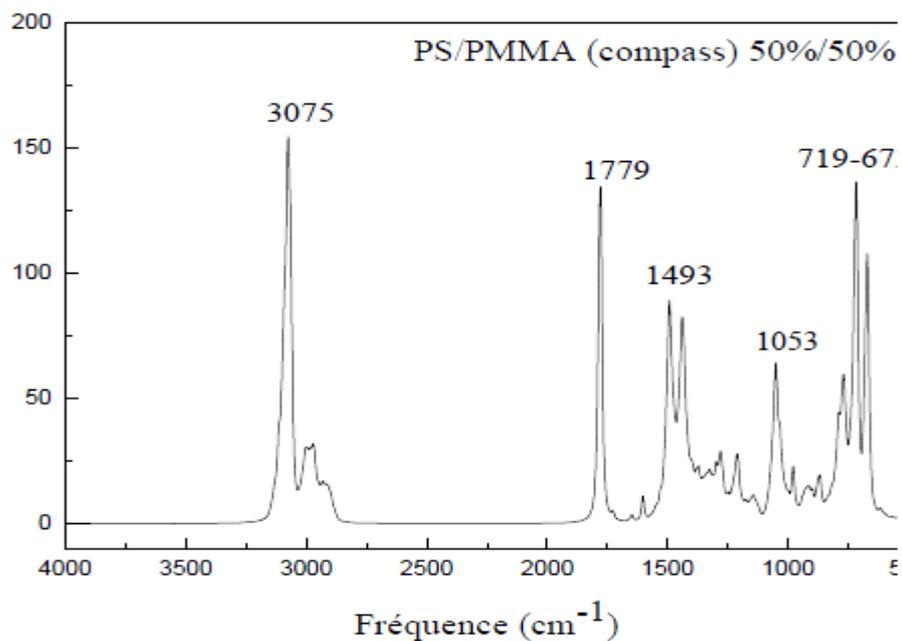
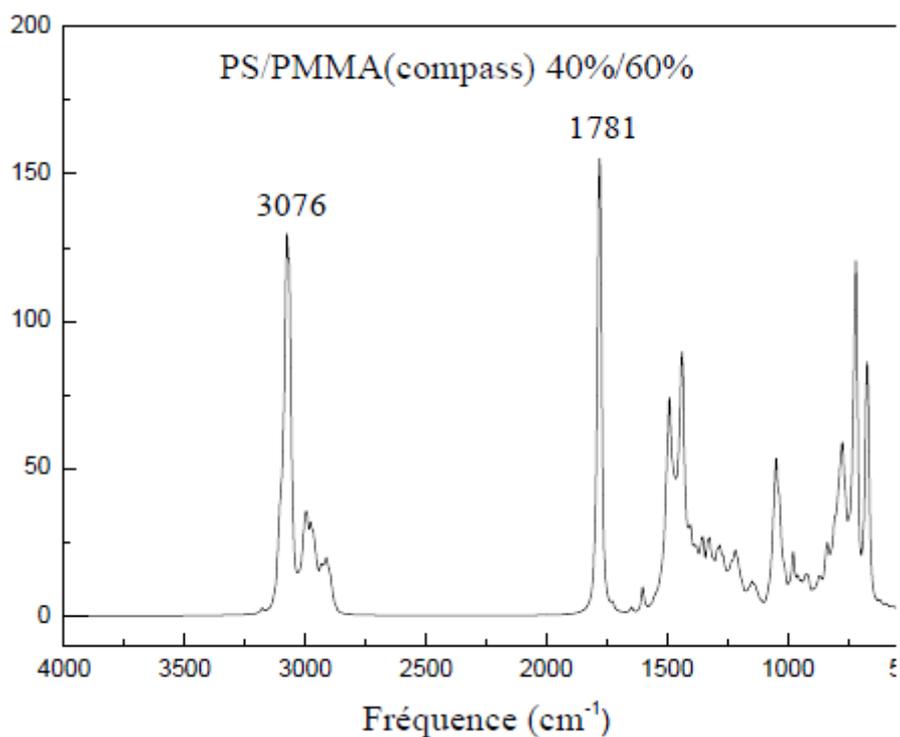
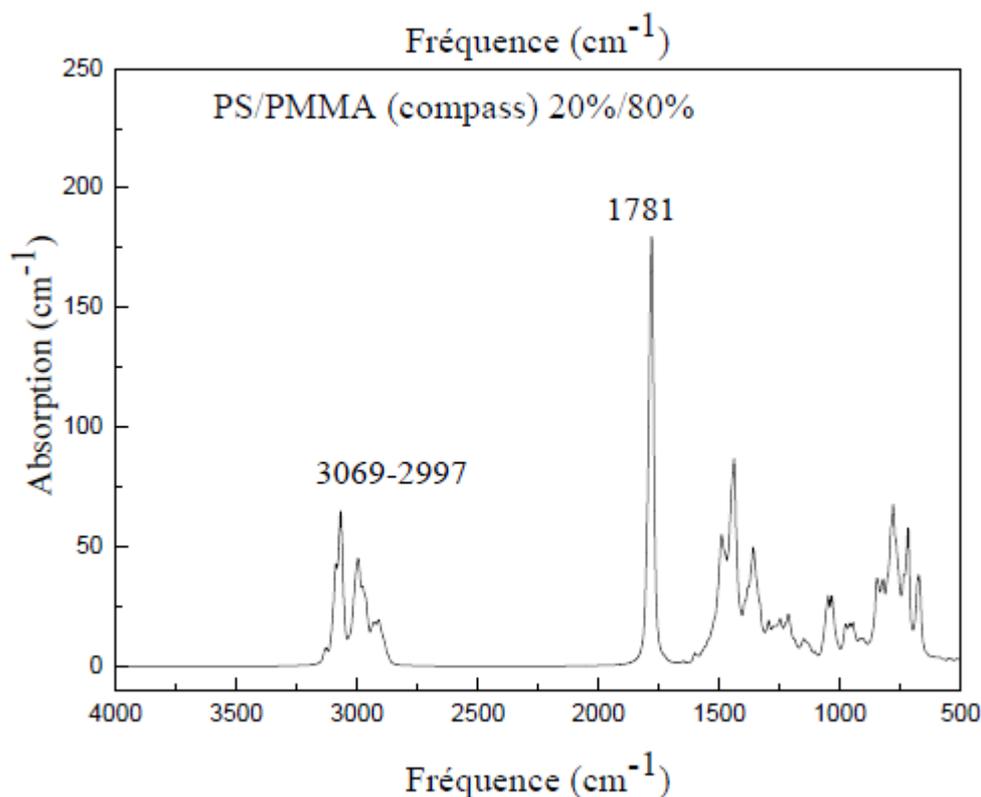


Figure III.22 : Les spectres d'absorption des copolymères PS/PMMA (50 / 50%).

#### III.4.3.3 Copolymères PS/PMMA (40%/60%) et (20%/80%)





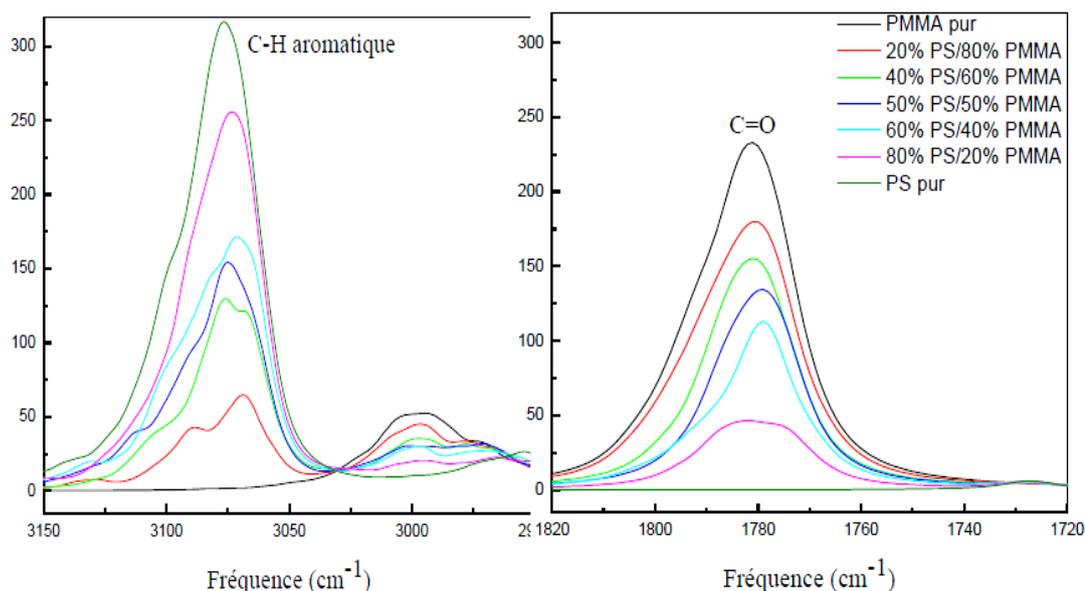
*Figure III.23 : Les spectres d'absorption des copolymères PS/PMMA (60 / 40% et 80/20%) par le champ de force Compass.*

On remarque dans les spectres d'absorption des (20/80%) des pics de très faible intensité à 2951, 3069 et 3065  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérisent les vibrations d'élongation des C-H aromatiques. Les pics les plus intenses 1677, 1781 et 1754  $\text{cm}^{-1}$  sont assignés à l'élongation C=O.

Dans les figures, on remarque la variation des intensités des pics d'absorption sur deux des régions les plus importantes pour les trois champs de force. Pour le cas du champ de force Compass, par exemple, La première région (1820 à 1720  $\text{cm}^{-1}$ ) représente les vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O, et la deuxième région (3150 à 2950  $\text{cm}^{-1}$ ) représentent les vibrations d'élongation C-H des cycles aromatiques. Les figures ci-dessous expliquent cette variation.

On remarque dans les spectres d'absorption des (20/80%) des pics de très faible intensité à 2951, 3069 et 3065  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérisent les vibrations d'élongation des C-H aromatiques. Les pics les plus intenses 1677, 1781 et 1754  $\text{cm}^{-1}$  sont assignés à l'élongation C=O.

Dans les figures on remarque la variation des intensités des pics d'absorption sur deux des régions les plus importantes. Pour le cas du champ de force Compass, par exemple, La première région (1820 à 1720  $\text{cm}^{-1}$ ) représente les vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O, et la deuxième région (3150 à 2950  $\text{cm}^{-1}$ ) représentent les vibrations d'élongation C-H des cycles aromatiques. Les figures ci-dessous expliquent cette variation.



**Figure III.24 :** Les spectres d'absorption des copolymères PS/PMMA par le champ de force Compass dans deux régions

Ce qu'on peut déduire de cette figure est que le taux des deux polymères influe sur la nature et l'intensité de ces deux bandes caractéristiques à 50%. Les fréquences correspondantes au C=C coïncident avec ceux du C=O, et avec la variation des taux des deux polymères, on passe de la bande C=C du PS à la bande C=O du PMMA. Le même scénario se passe pour la bande C-H.

#### III.4.4 Calcul de l'indice de réfraction

Dans ce paragraphe, nous avons fait les calculs de l'indice de réfraction des deux polymères le PS et le PMMA ainsi ceux de quelques copolymères formés à partir de ces derniers.

Tout d'abord, on calcule les modes de vibration et leur intensité avec DISCOVER, puis on utilise deux programmes conçus dans notre équipe pour calculer le spectre d'absorption IR et l'indice de réfraction avec la méthode de Kronig Kramers.

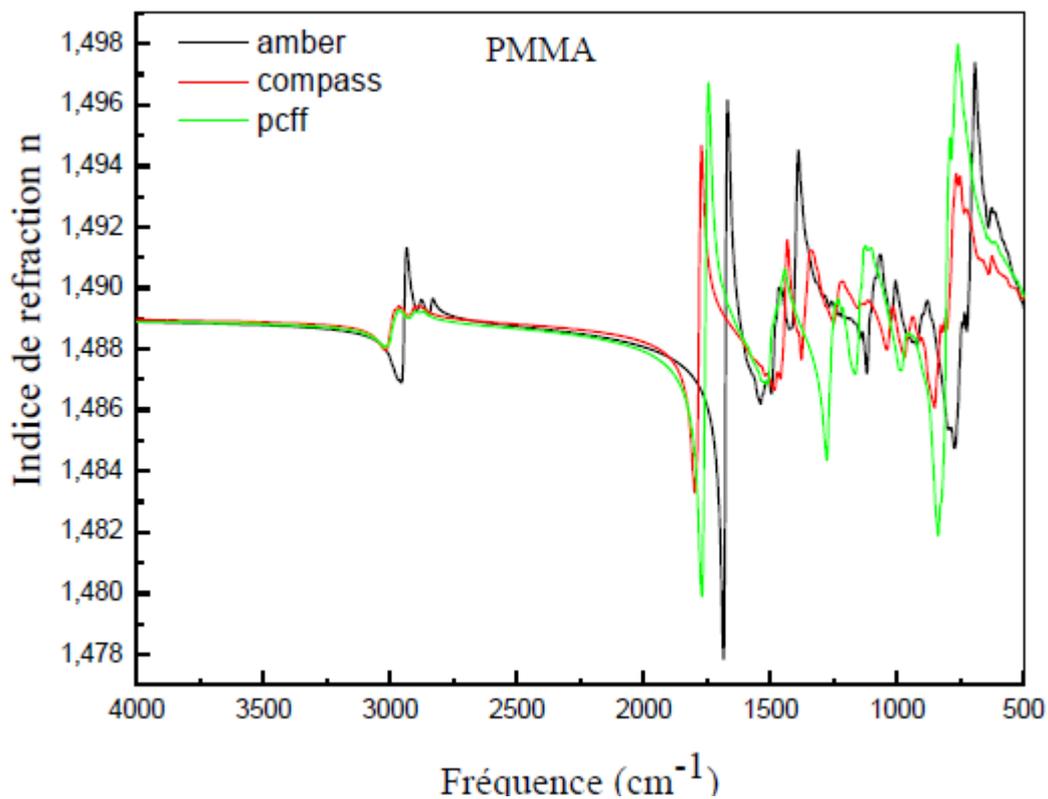


Figure. III.25 : Les trois courbes de l'indice de réfraction du PMMA calculés à partir des trois champs de force.

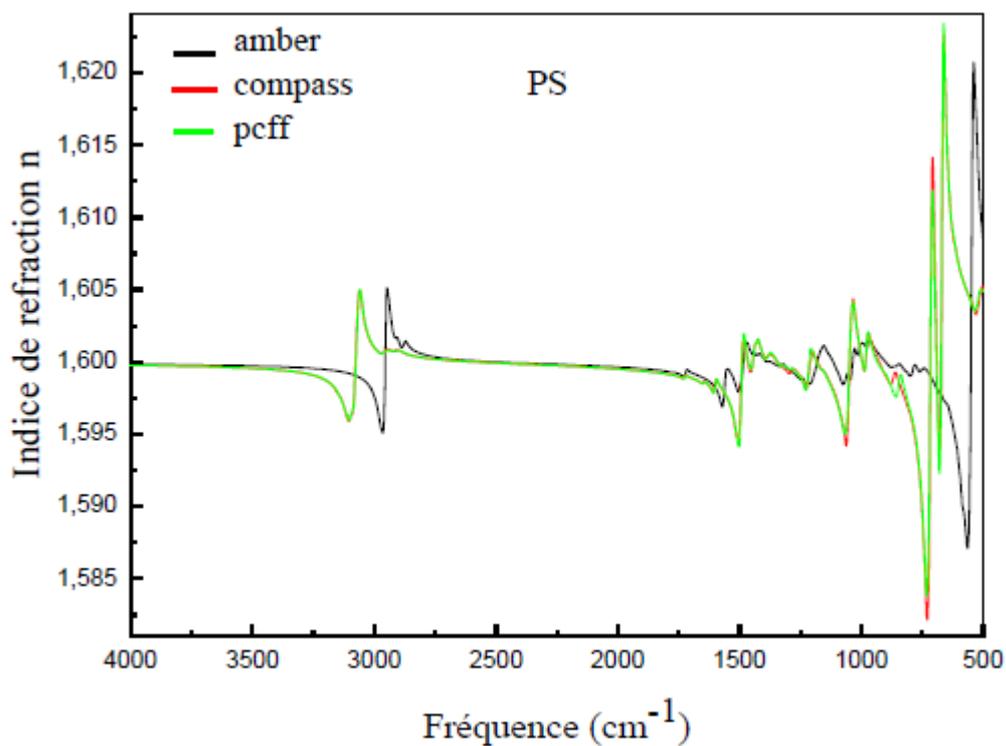


Figure. III.26 : Les trois courbes de l'indice de réfraction du PS calculés à partir des trois champs de force.

A partir du spectre qui représente la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fréquence, on remarque que dans le domaine allant de 500  $\text{cm}^{-1}$  jusqu'à 3700  $\text{cm}^{-1}$ , il ya une forte variation de l'indice de réfraction. Sur le domaine de fréquence allant de 3700  $\text{cm}^{-1}$  à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , on remarque une stabilisation de la valeur de l'indice de réfraction. On relève la valeur obtenue pour 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

On constate que les deux spectres Pcff et Compass sont légèrement décalés vers la droite par rapport au spectre de l'indice de réfraction d'Amber [7].

### III.5 Logiciel pour calculer la Tg :

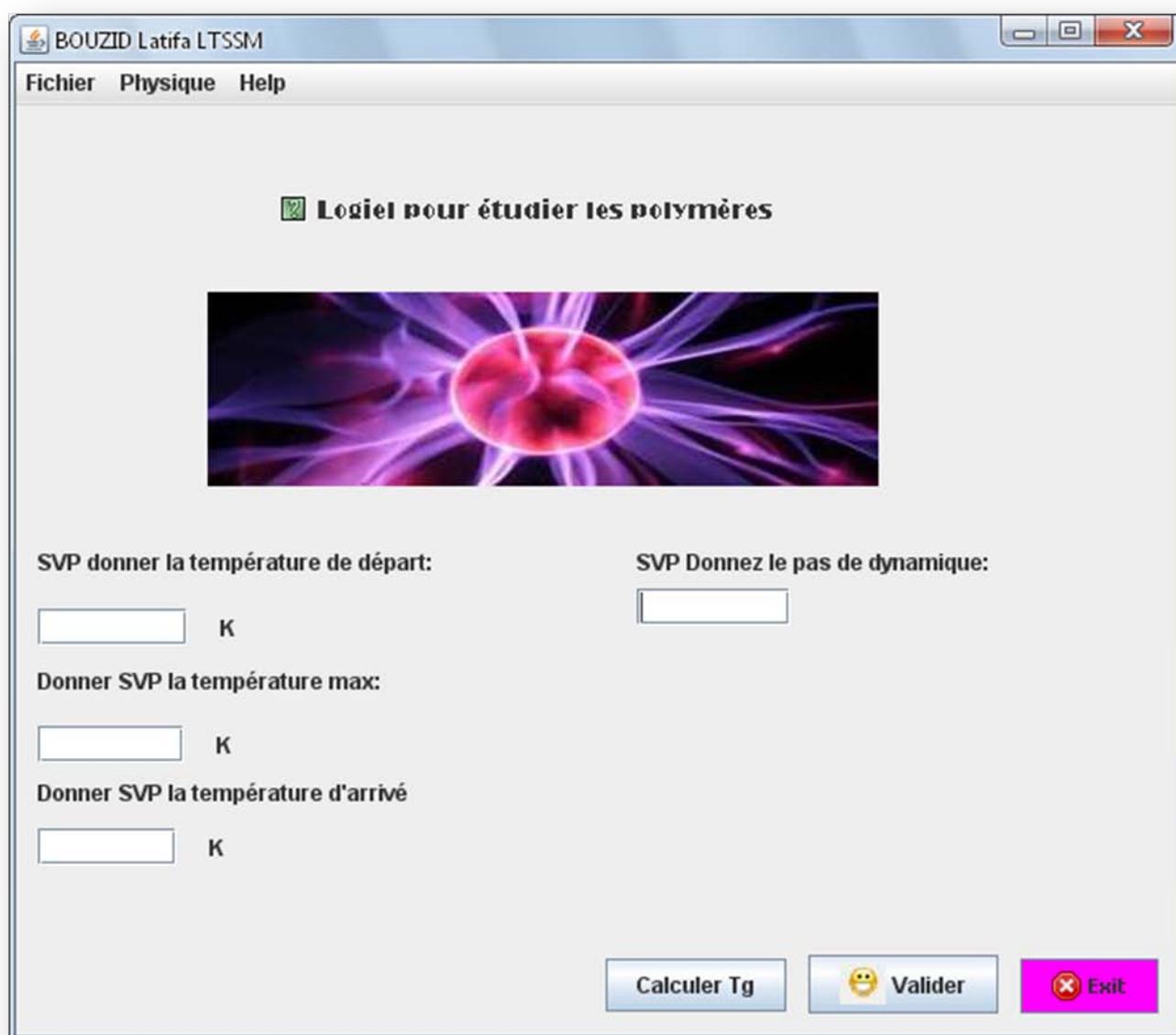
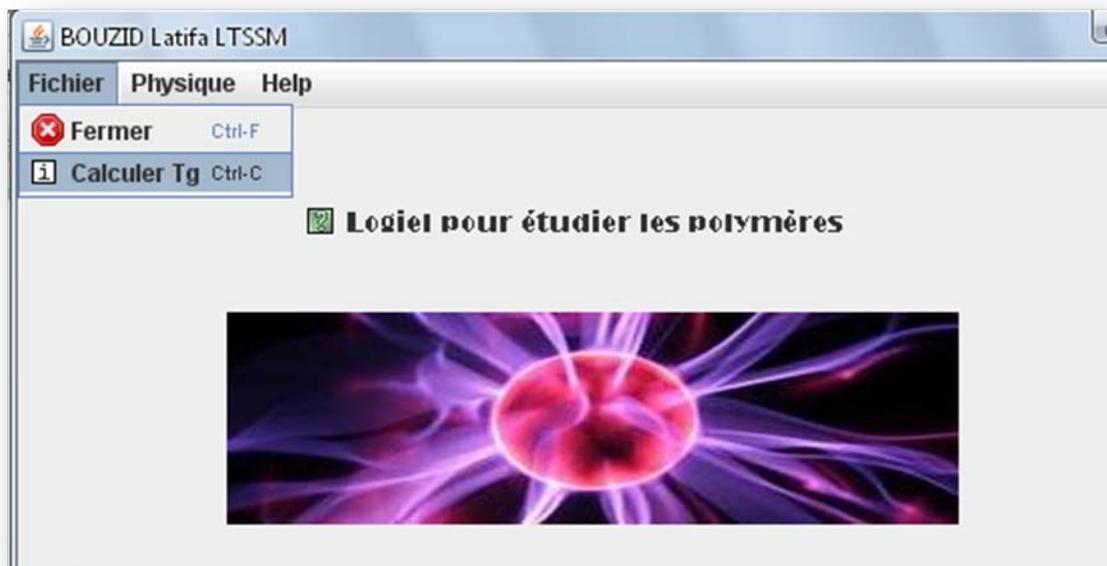


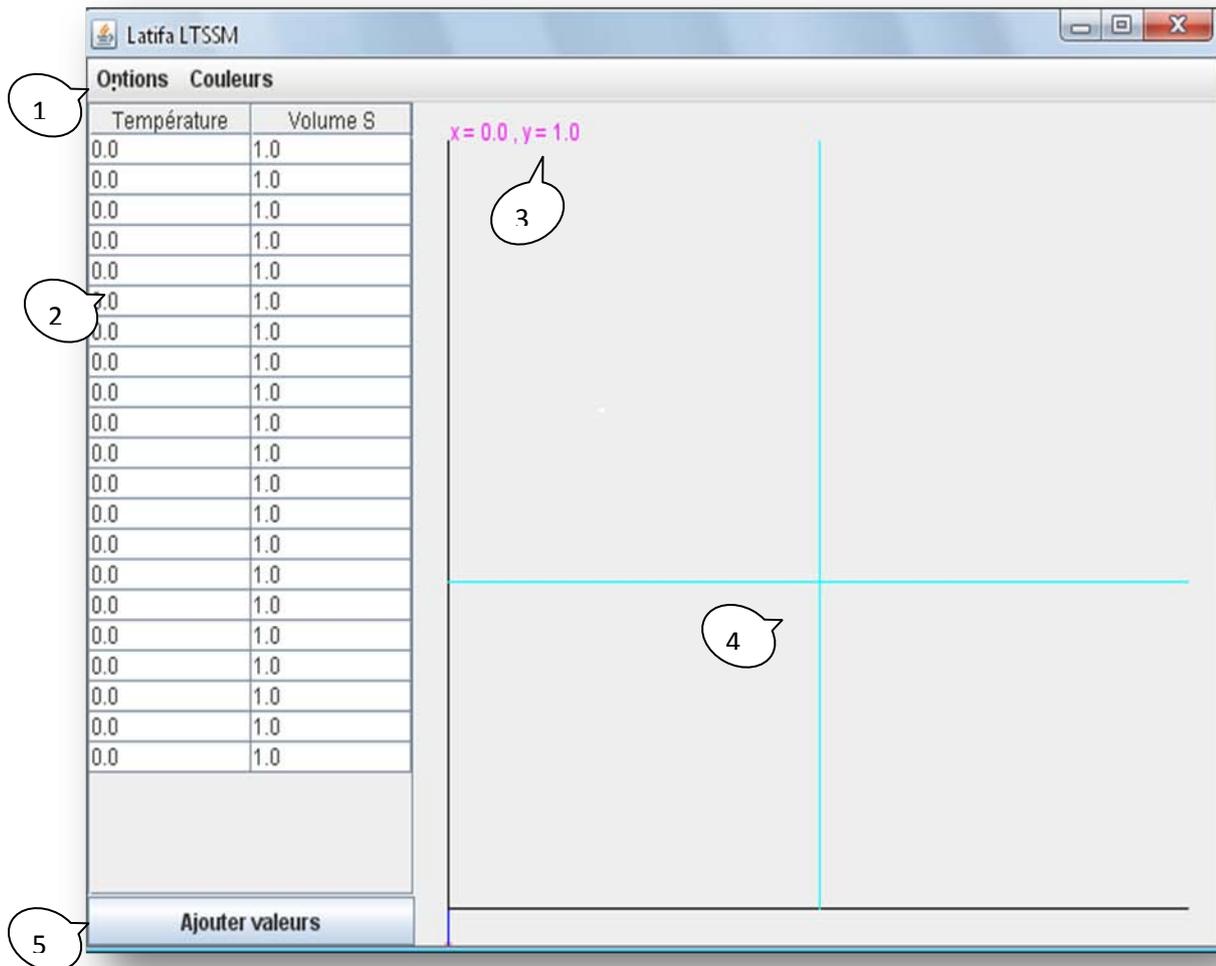
Figure. III.27 La fenêtre principale de l'application.

La figure au dessus représente la fenêtre principale d'une application qui sert à calculer la Tg à partir des valeurs de températures et de densités déjà obtenues via Accelrys. Cette application a été réalisée avec l'IDE NetBeans 7.0 qui fonctionne sur la plate forme JDK en utilisant le langage de programmation JAVA.



*Figure. III.28* Le menu fichier.

Pour calculer la Tg sur cette application il faut cliquer sur le menu item « Calculer Tg ». La fenêtre au dessous sera apparaitre en cliquant sur menu Item « Calculer Tg »



*Figure. III.29 La procédure de travail.*

1. Bar de menu qui permet de changer le type d'affichage de courbe et de points, ainsi qu'elle nous permet de changer les couleurs des axes et des croix...etc.
2. Un tableau de deux colonnes avec des valeurs initiales modifiables par l'utilisateur ou il va saisir les températures et la densité alors que l'application prend automatiquement l'inverse afin de tracer la courbe qui nous permet de trouver la Tg.
3. Les coordonnées de pointage de la souris pour montrer les coordonnées de point convoité pour l'utilisateur.
4. La courbe tracée en fonction de points saisis dans le tableau.
5. Un bouton qui permet à l'utilisateur d'ajouter des lignes dans le tableau.

*Conclusion*

*générale*

# Conclusion générale

Dans ce mémoire nous avons calculé des copolymères  $\text{PMMA}_{1-x}\text{PS}_x$  avec  $x=0, 20, 40, 46, 50, 80, 100$  et en utilisant le champ de force COMPASS.

Nous avons appliqué la méthode de dilatométrie. Le protocole (qui consiste à une relaxation, par une dynamique NVT de 100000 itérations -100 ps avec un pas de 1fs- à 300 K, suivit par des dynamiques NPT de 300 K à 800 K à la montée et de 800 K à 200 K à la descente) utilisé pour calculer la  $T_g$  donne des résultats aussi meilleurs que celui utilisé au laboratoire et celui utilisé par A.Soldéra,

Le temps de calcul est trop long du fait du choix des paramètres de dynamique. Nos résultats de  $T_g$  sont plus proches de l'expérimentale, alors on peut dire que le champ de force COMPASS est utile.

Nous avons trouvé que le PS améliore les propriétés thermiques de PMMA. Et plus que nous ajoutons le PS plus la  $T_g$  augmente.

# Bibliographie

[1] Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères Cécile-Anne NAUDIN Ingénieur de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon Responsable de traités aux Techniques de l'Ingénieur.

[2] Aide-mémoire science des matériaux livre écrit par Michel Dupeux.

[3] P. Combette et I. Ernoult, physique des polymères tome I : STRUCTURE, FABRICATION ET EMPLOI. Hermann éditeurs (2005).

[4] Koehl P. and Levitt M. (1999) A brighter future for protein structure prediction. *Nature Struct. Biol.* 6: 108-111

[5] Gelation, crystallization and morphological transformations of syndiotactic polystyrene in acetophenone and acetophenone + carbon dioxide mixtures at high pressures Jian Fang, Erdogan Kiran *Department of Chemical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061, United States*

[6] Charles E. Wilkes, James W. Summers et Charles Anthony Daniels, *PVC Handbook*, Munich, Hanser Verlag, 2005

[7] Etude par modélisation moléculaire des Copolymères PANI-X (X=PMMA, PS) thèse de magister LORF Ahmed.

[8] Pierre-Gilles de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, 1993, 4<sup>e</sup> éd., 324 p. (ISBN 978-0-8014-1203-5).

[9] UICPA : Glossaire des termes de base en science des polymères - 1996 (Fr).

[10] Polystyrène expansé et développement durable - Bruno Burger, Claude Dumas, Valérie Michel - Editions Eyrolles (2008)

[11] Cours Matériaux 2008, MICROSTRUCTURE DES POLYMERES, Jean-Marc HAUDIN, CEMEF.

[12] C. OUDET, Polymères Structure et propriétés Introduction. Masson, Paris, (1993).

- [13] Gerbrand Ceder & Nicola Marzari; Atomistic *Computer Modeling of Materials*, MIT Open Course Ware SMA 5107 (Spring 2005).
- [14] Modélisation moléculaire des polymères linéaires. Par Armand Soldera *Professeur à l'université de Sherbrooke (Québec-Canada)*.
- [15] Schutz CN. and Warshel A. 2001. What are the dielectric "constants" of proteins and how to validate electrostatic models? *Proteins* 44: 400-417.
- [16] N.L.Allinger, Calculation of Moléculaire Structure and Energie by Force-field Methods, *Rev.Papers*, (1976).
- [17] Leckband, D. and Israelachvili, J. (2001) Intermolecular forces in biology. *Quart. Rev. Biophys.* 34: 105-267.
- [18] Etching and structure changes in PMMA coating under argon plasma immersion ion implantation Alexey Kondyurin, Marcela Bilek Applied and Plasma Physics, School of Physics (A28), University of Sydney, New South Wales 2006, Australia (article publié).
- [19] Brunger AT and Adams PD. (2002) Molecular dynamics applied to X-ray structure refinement. *Acc. Chem. Res.* 35: 404-412.
- [20] Guntert P. (1998) Structure calculation of biological macromolecules from NMR data. *Quart. Rev. Biophys.* 31: 145-237.
- [21] Tramontano A. and Morea V. 2003. Assessment of homology-based predictions in CASP5. *Proteins.* 53: 352-368.
- [22] Hertzog B. *J Méd Esth and Chir Derm* 1996; 24: 253-257.
- [23] Rohl CA, Strauss CEM, Misura KMS, and Baker D. (2004) Protein structure prediction using Rosetta. *Meth. Enz.* 383: 66-93.
- [24] Lomize AL, Pogozheva ID, Lomize MA, Mosberg HI (2006) Positioning of proteins in membranes: A computational approach. *Protein Sci.* 15, 1318-1333.
- [25] Lomize A.L., Reibarkh M.Y. and Pogozheva I.D. (2002) Interatomic potentials and solvation parameters from protein engineering data for buried residues. *Protein Sci.*, 11:1984-2000.

- [26] Shakhnovich, E.I. and Finkelstein, A.V. (1989) Theory of cooperative transitions in protein molecules. I. Why denaturation of globular proteins is a first-order phase transition. *Biopolymers* 28: 1667-1680.
- [27] Myers J.K. and Pace C.N. (1996) Hydrogen bonding stabilizes globular proteins, *Biophys. J.* 71: 2033-2039.
- [28] Gavezotti A. and Filippini G. (1994) Geometry of intermolecular X-H...Y (X,Y=N,O) hydrogen bond and the calibration of empirical hydrogen-bond potentials. *J. Phys. Chem.* 98: 4831-4837.
- [29] Calculs de dynamique moléculaire C. Simon, M. Salanne, P. Turq Université Pierre et Marie Curie Laboratoire PECSA-CNRS UMR7195 (ex-LI2C-UMR7612) Paris, France P. A. Madden Department of Materials, University of Oxford, Oxford, UK. Atelier Gedepeon-PCR ANSF 25-26 mars 2009.
- [30] Exploration et Optimisation *Dynamique moléculaire* Romuald Poteau LPCNO, IRSAMC, UPS, Toulouse Romuald. Université Paul Sabatier, Master de Chimie, 2eme année - UE19.
- [31] Technique de l'ingénieur.
- [32] I.W. Hamley The physics of block copolymers Oxford University Press, Oxford (1998)
- [33] L'isolation écologique J-P. Oliva éditions Terre Vivante.
- [34] Polystyrène expansé et développement durable - Bruno Burger, Claude Dumas, Valérie Michel - Editions Eyrolles (2008)
- [35] Lemperle G, et al. *Plast Reconstr Surg* 1995; 96: 627-634.
- [36] P. Mansky, T.P. Russell, C.J. Hawker, M. Pitsikalis, J. Mays *Macromolecules*, 30 (1997), pp. 6810–6813
- [37] Warshel A, Sharma PK, Kato M and Parson WW (2006) Modeling Electrostatic Effects in Proteins. *Biochim. Biophys. Acta* 1764:1647-1676.
- [38] Etude par modélisation moléculaire des Copolymères PANI-X (X=PMMA, PS) thèse de magister LORF Ahmed.
- [39] Israelachvili, J.N. 1992. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, San Diego. (un article).

[40] D. A. Case, D. A. Pearlman, J. W. Caldwell, T. E. Cheatham III, J. Wang, W. S. Ross, C. L. Simmerling, T. A. Darden, K. M. Mer, R. V. Stanton, A. L. Cheng, J. J. Vincent, M. Crowley, V. Tsui, H. Gohlke, R. J. Radmer, Y. Duan, J. Pitera, I. Massova, G. L. Seibel, U. C. Singh, P. K. Weimer et P. A. Kollman, AMBER7, (2002).

[41] ALLEN (M.P.) ET TILDESLEY (D.J.). – *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford (1987).

[42] Christian Ouadet Polymères, Structure et propriétés, introduction. Masson Paris(1994).