République **A**lgérienne **D**émocratique et **P**opulaire

Ministère de l'**E**nseignement **S**upérieur et de la **R**echerche **S**cientifique

Université des **S**ciences et de la **T**echnologie d'**O**ran **M**ohamed **B**oudiaf

Faculté de Physique **D**épartement de Génie Physique

THÈSE

En vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat en Sciences

Présentée et Soutenue par :

BERRAHOU Noria

Intitulé

Calcul Des Propriétés Physiques Par Modélisation Moléculaire Des Copolymères

---

***Spécialité**:* *Génie Physique*

Option : *Sciences Des Matériaux*

Soutenue publiquement le 21/11/2016 devant le jury composé de :

Grade, Nom &Prénom	***Statut***	***Domiciliation***
Professeur KAMECHE Mustapha	*Président*	*USTO-MB*
Professeur HIADSI Said	*Rapporteur*	*USTO-MB*
Professeur BELKAID M^{ed} Noureddine	*Examinateur*	*USTO-MB*
Professeur ABIDRI Boualem	*Examinateur*	*UDL-Sidi Bel Abbes*
Professeur SEKKAL Nadir	*Examinateur*	*ENP-Oran*
Professeur BELAIDI Abdelkader	*Examinateur*	*ENP-Oran*

Année Universitaire 2015 / 2016

Remerciements

A l'issue de la rédaction de cette thèse, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate.

Je tiens à remercier en tout premier lieu le directeur de ma thèse le professeur **S. Hiadsi** pour m'avoir assuré l'encadrement de cette thèse au cours de mes années d'études en doctorat. Je le remercie pour son accueil, ses conseils, sa confiance, sa patience et pour sa disponibilité tout au long de ce travail.

J'adresse ma reconnaissance à Mr **.M.O.Bensaid**, qui m'a accompagné et guidé durant la préparation de cette thèse, je le remercie infiniment pour sa présence, ses conseils judicieux et ses discussions fructueuses.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Mr**. A.Mokkadem** pour l'aide qui m'a donné, pour ses conseils et ses encouragements.

J'exprime ma profonde gratitude à Mr .**Kameche Mustapha** professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran qui a honoré notre travail en acceptant la présidence du jury.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs les membres du jury : Mr.**Belkaid M^{ed} Noureddine** professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mr.**Abidri Boualem** professeur à l'université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbes, Mr. **Belaidi Abdelkader** et Mr**. Sekkal Nadir** professeurs à l'école national polytechnique d'Oran pour avoir accepté d'éxaminer mon travail et pour leurs remarques enrichissantes.

Mes remerciements vont également aux collègues chercheurs de notre équipe au laboratoire de microscopie électronique et science des matériaux : **Bekhedda Kheira, Bouzid Latifa, Djali Fatima, BouguetaiaTahar, Ahmed Akkriche, Ghrici Fouad Yacine**....

J'adresse ma gratitude à mes parents qui m'ont tout donné durant toutes mes années d'études. Grand merci à toute ma famille et à tous qui m'ont soutenu durant tout mon parcours éducatif.

Dédicaces

Je dédie ce travail aux êtres les plus chers

A mes parents

que seulement avec leurs sacrifices incessants ;

m'ont donné un espoir énorme de vivre les moments

les plus précieux

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES…….....i

LISTE DES TABLEAUX…….....vi

INTRODUCTION GENERALE……..... 1

CHAPITRE I « Généralités sur les Polymères et les copolymères »

I-1 Introduction 4

I-2 Définition de polymère et concepts de base 4

I-3 Architectures moléculaires et propriétés des polymères : 5

I-3.1 Structures de base des macromolécules :..... 5

I-3.2 Polymères amorphes et polymères cristallisés 6

I-3.3 Classifications des polymères :..... 6

I-3.3.1 Classifications selon leurs origines : 6

I-3.3.1 Classifications selon leurs propriétés : 7

I-3.4 Définition d'un copolymère :..... 8

I-3.5 Classification des copolymères..... 9

I-3.5.1 Copolymères à structure homogène : 9

I-3.5.2 Copolymères à structure hétérogène : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-4 Configuration et Conformation : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-4.1 Configuration :..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-4 .2 Conformation..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-5 Dimension et masse molaire :..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-5.1 Degré de polymérisation :..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-5.2 Masse molaire..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-5. 2.1 Masse moyenne en nombre $\left(\overline{M_n}\right)$ ..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-5. 2.2 Masse moyenne en poids $\left(\overline{M_w}\right)$ ..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-5. 2.3 Masse moyenne de viscosité $\left(\overline{M_v}\right)$ ..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-6 Réaction de polymérisation : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-6 .1 Polycondensations : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-6 .2 polymérisation en chaine..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-6.2.1 Polymérisation anionique ..... **Erreur ! Signet non défini.**

I-6.2.2 Polymérisation cationique ..... **Erreur ! Signet non défini.**

SOMMAIRE

I-6 .2 .3 Polymérisation radicalaire ..... **Erreur ! Signet non défini.**
I-6.2.3.1 Chaine d'initiation ..... **Erreur ! Signet non défini.**
I-6 2.3.2 Chaine de propagation ..... **Erreur ! Signet non défini.**
I-6.2.3 .3 Chaine de terminaison 15
I-6 2.3.3 A. Combinaison (Couplage) 15
I-62.3 .3 B. Disproportion (Dismutation) 16
I-7 Réaction de copolymérisation 16
I-8 Composition des copolymères statistiques 16
I-8.1 Model terminal et réactivité des radicaux 16
I-8.2 Equation de composition des copolymères statistiques 16
I-9 Comportement thermique des polymères 18
I-9.1 Température de transition vitreuse 18
I-9.2 les principaux facteurs affectant la T_g 19
I-10 Propriétés mécaniques des polymères 20
I-10.1 Comportement mécanique 20
I-10.2 Les modules élastiques 21
I-10.2.1 Module de Young 21
I-10.2.2 Module de rigidité (bulk modulus) 21
I-10.2.3 Module de cisaillement : 21
I-10.2.4 Les constantes de Lamé ..... **Erreur ! Signet non défini.**
I-10.2.5 Coefficient de Poisson ..... **Erreur ! Signet non défini.**
I-10.3 Viscosité et Viscoélasticité linéaire : ..... **Erreur ! Signet non défini.**
I-11 Polymères et copolymères utilisés ..... **Erreur ! Signet non défini.**
I-11.1 Les Polyméthacrylates : ..... **Erreur ! Signet non défini.**
I-11.2 Polyméthacrylamide 25
I-11.3 Poly (méthacrylate de methyle co méthacrylamide) 26
I-12 Conclusion 27
Bibliographie du chapitre I

SOMMAIRE

CHAPITRE II « Modélisation moléculaire »

II.1 Introduction ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.2 Méthodes de la mécanique quantiques : 28

II.3 La mécanique moléculaire ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.3.1 Champ de force 29

II-3.1.1 Energie d'élongation (liaison) ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-3.1.2 Energie de flexion ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-3.1.3 Energie de torsion (déformation des angles dièdres) : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-3.1.4 Energie d'angles dièdres impropres : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-3.1.5 Energie d'interaction de Van Der Waals : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-3.1.6 Energie électrostatique ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-3.1.7 Energie des termes croisés ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-3.1.8 Énergie de liaison hydrogène ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-3.2 Différents champs de force en mécanique moléculaire .... **Erreur ! Signet non défini.**

II-3.3 Paramétrisation de champ de force 39

II-.3.4 Minimisation de l'énergie potentielle : 42

II-3.4.1 Méthode de la pente abrupte « Steepest descent » : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-.3.4.2 La méthode du gradient conjugué : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-3.4.3 La méthode Newton-Raphson : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-4 La dynamique moléculaire ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-4 .1 Principe de dynamique moléculaire : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-4 .2 Résolution numérique de l'équation du mouvement (choix des algorithmes) 47

II-4 .2.1 Algorithme de Verlet classique 47

II-4 .2.2 Algorithme de Verlet-Vitesse 48

II-4 .2.3 Algorithme de Verlet Leap-frog (saute mouton) 48

II-4 .3 Durée du pas d'intégration 49

II-4 .4 Conditions aux limites périodiques ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-4.5 Les différents ensembles appliqués à la dynamique moléculaire : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-4.5.1 Ensemble canonique NVT : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-4.5 .2 Ensemble isobare-isotherme NPT :..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-4.6 Contrôle de la température et de la pression : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

SOMMAIRE

II-4.6.1 Contrôle de la température : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-4.6 .2 Contrôle de la pression ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-5 Les applications et les limitations de la dynamique moléculaire ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-6 Description du Logiciel de calcul :..... **Erreur ! Signet non défini.**

II-7 Conclusion 57

Bibliographie du chapitre II

CHAPITRE III « Résultats et discussions »

III-1 Introduction :..... 58

III-2 Construction des polymères et copolymères :..... 58

III-3 Résultats de minimisation et relaxation 59

III-3.1 Poly (méthacrylate de méthyle) PMMA : 59

III-3 .1.1 Minimisation de l'énergie potentielle du PMMA 59

III-3.1.2 Relaxation du PMMA sous un ensemble NVT à 300K :..... **Erreur ! Signet non défini.**

III-3 .1 .3 Processus de chauffage du PMMA sous un ensemble NPT à 600K..... **Erreur ! Signet non défini.**

III-3.2 Poly (méthacrylamide) PMAAM..... **Erreur ! Signet non défini.**

III-3.2.1 Minimisation de l'énergie potentielle du PMAAM .... **Erreur ! Signet non défini.**

III-3.2.2 Relaxation du PMAAM sous un ensemble NVT à 300K..... **Erreur ! Signet non défini.**

III-3.2.3 Processus de chauffage du PMAAM sous ensemble NPT à 600K..... 66

III-3.3 Copolymère(PMMA co PMAAM) 67

III-3.3 .1 Minimisation du copolymère (PMMA co PMAAM) 67

III-3.3 .2 Relaxation du (PMMA co PMAAM) sous ensemble NVT à 300K 68

III-3.3 .3 Processus de chauffage du (PMMA co PMAAM) sous un ensemble NPT à 600K.....68

III-4 Détermination de la temperature de transition vitreuse T_g 69

III.4.1 Simulation de la Tg par la méthode de dilatometrie 69

III-4 .2 Résultats de simulation de la T_g du PMMA et PMAAM.....**Erreur ! Signet non défini.**

III-4 .3 Résultats de simulation de la T_g du (PMMA co PMAAM).....**Erreur ! Signet non défini.**

III-5 Traitement énergétique .....**Erreur ! Signet non défini.**

III-5 .1 Energie cinétique, potentielle et totale :.....**Erreur ! Signet non défini.**

III-5 .2 Énergies intramoléculaires et intermoléculaires : 78

III-5 .2.1 Energies intramoléculaires :..... 78

SOMMAIRE

III-5 .2.2 Energies intermoléculaire .....**Erreur ! Signet non défini.**

III-5 .2.3 Energie de liaison hydrogène :..... 86

III.6 Propriétés mécaniques :.....**Erreur ! Signet non défini.**

III .6.1 Méthode de calcul des propriétés élastiques : .....**Erreur ! Signet non défini.**

III .6.2 Résultats des propriétés élastiques .....**Erreur ! Signet non défini.**

III .6.3 Comportement viscoélastique et transition vitreuse.....**Erreur ! Signet non défini.**

III-7 Compression hydrostatique uniforme :..... 97

III-7 .1 Détermination de la densité et du module d'élasticité (compressibilité)..... 98

III-7 .2 Détermination de propriétés élastiques calculées en deux étapes.....**Erreur ! Signet non défini.**

III-8 Conclusion .....**Erreur ! Signet non défini.**

III-8 CONCLUSION GENERALE .....**Erreur ! Signet non défini.**

Bibliographie du chapitre III

Table des figures

Figure I.1 : Principales architectures des chaînes polymères …..... 6

Figure I.2 : Structure d'un homopolymère……. 8

Figure I.3 : Différents types de copolymères a) aléatoire, b) alterné, c) greffé…….. .. 9

Figure I.4: Représente (a)polymère isotactique, (b) polymère syndiotactique, (c) polymère atactique 11

Figure I.5 : variation du volume spécifique (V) en fonction de la température (T) pour le polymère amorphe…… 19

Figure I.6: Evolution du module d'Young d'un polymère en fonction de la température…..... 23

Figure I.7: Structures de monomère (MMA) et le polymère (PMMA)…….. 25

Figure I.8 : Structure d'un monomère de methacrylamide…… 26

Figure I.9 : structure chimique du copolymère (PMMA *co* PMAAM)…… 26

Figure II.1 : élongation entre deux atomes …… 31

Figure II.2 : angle de valence entre trois atomes…… 32

Figure II.3 : Interactions à quatre corps (angles dièdres –torsion)…….. 33

Figure II.4 : Interactions à quatre corps (angles dièdres –impropres)…… 34

Figure II.5 : courbe de l'énergie de Van Der Waals……..... 35

Figure II.6 : Représentation schématique de la liaison hydrogène…. 36

Figure II.7 : Représentation des minima locaux et du minimum global……..... 43

Figure II.8 : schéma représentatif des différentes étapes de calculs par dynamique moléculaire classique……. 46

Figure II.9 : Représentation en deux dimensions des conditions aux limites périodiques……..... 50

Figure II.10 : Conditions périodiques illustrés en 2 dimensions avec une boîte cubique… .. 51

Figure II.11 : Déformation d'une boite de simulation dans les ensembles NPT et NσT…... 53

Table des figures

Figure III.1: Minimisation de l'énergie potentielle et l'énergie non liée du PMMA en fonction du nombre d'itérations avec le champ de forces AMBER.…….....59

Figure III.2 : Conformation du PMMA après le processus de minimisation …….....60

Figure III.3: Evolution des énergies potentielle et non liée du PMMA en fonction du temps de simulationsous un ensemble NVT à 300K.....61

Figure III.4 : Variation de la température au cours du temps de simulation du PMMA sous un ensemble NVT.....61

Figure III.5: Evolution des énergies potentielle et non liée du PMMA en fonction du temps de simulation sous un ensemble NPT à 600K.....62

Figure III.6 : Variation de la température au cours du temps de simulation du PMMA sous un ensemble NPT à 600K.....63

Figure III.7 : Minimisation de des énergies potentielle et non liée du PMAAM en fonction du nombre d'itérations avec le champ de forces AMBER.....64

Figure III.8: conformation du PMAAM après un processus de minimisation.....64

Figure III.9: Evolution des énergies potentielle et non liée du PMAAM en fonction du temps de simulation sous un ensemble NVT à 300K …. 65

Figure III.10 : Variation de la température au cours du temps de simulation du PMAAM sous un ensemble NVT…….....65

Figure III.11 : Evolution des énergies potentielle et non liée du PMAAM en fonction du temps de simulation sous un ensemble NPT à600K.....66

Figure III.12 : Variation de la température au cours du temps de simulation du PMAAM sous un ensemble NPT..... 66

Figure III.13: Conformation d'une chaine de copolymère (PMMA *co* PMAAM) aprés un processus de minimisation..... 67

Figure III.14: Organigramme adopté pour le calcul de la température de transition vitreuse.....70

Figure III.15: variation du volume spécifique du PMMA en fonction de la température..... 71

Table des figures

Figure III.16 : variation du volume spécifique du PMAAM en fonction de la température ……..... ..72

Figure III.17 : Représentation du volume spécifique en fonction de la température du copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec différentes concentrations ……..... 73

Figure III.18 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du PMMA.....75

Figure III.19 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du PMAAM.....75

Figure III.20 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 80/20 (%).....76

Figure III.21 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 60/40 (%).....76

Figure III.22 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 50/50 (%).....77

Figure III.23 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 20/80 (%).....77

Figure III.24 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 10/90 (%).....78

Figure III. 25: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du PMMA.....79

Figure III. 26: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du PMAAM 79

Figure III. 27: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 80/20 (%).....80

Figure III. 28: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 60/40 (%).....80

Figure III. 29: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 50/50 (%).....81

Table des figures

Figure III. 30: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 20/80 (%).....81

Figure III. 31: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 10/90 (%).....82

Figure III. 32: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du PMMA.....83

Figure III. 33: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du PMAAM 83

Figure III. 34: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 80/20(%).....84

Figure III. 35: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 60/40%.....84

Figure III. 36: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 50/50%.....85

Figure III. 37: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 20/80 (%).....85

Figure III. 38: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 10/90 (%).....86

Figure III. 39: Evolution de l'énergie de liaison hydrogène en fonction de la température du PMAAM.....87

Figure III. 40: Evolution de l'énergie de liaison hydrogène en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 80/20 (%).....87

Figure III. 41: Evolution de l'énergie de liaison hydrogène en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 60/40 (%).....88

Figure III. 42: Evolution de l'énergie de liaison hydrogène en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 50/50 (%).....88

Figure III. 43: Evolution de l'énergie de liaison hydrogène en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 20/80 (%).....89

Figure III. 44: Evolution de l'énergie de liaison hydrogène en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 10/90 (%).....89

Table des figures

Figure III. 45 : Variation du module de Young *E*, module de cisaillement *G* en fonction de la température du PMMA 92

Figure III. 46: Variation du module de Young *E*, module de cisaillement *G* en fonction de la température du PMAAM 92

Figure III. 47 : Variation du module de Young *E*, module de cisaillement *G* en fonction de la température du copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec différentes compositions.....93

Figure III. 48 : Organigramme adopté pour le calcul de la densité et du module de compressibilité.....96

Figure III. 49 Variation de l'énergie en fonction du volume de la cellule de simulation d'une configuration de PMMA.....98

Figure III. 50: Variation de l'énergie en fonction du volume de la cellule de simulation d'une configuration de PMAAM.....99

Figure III. 51: Variation de l'énergie en fonction du volume de la cellule de simulation de cinq configurations de (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 60/40 (%).....99

Figure III. 52: Variation de l'énergie en fonction du volume de la cellule de simulation de cinq configurations de (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 85/15 (%).....100

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire.....5

Tableau I.2: Quelques propriétés des deux polymères (PMMA) et (PMAAM)…….....27

Tableau II.1: Les longueurs de liaisons hydrogène dans les molécules biologiques.....37

TableauII.2: Représente Les paramètres de l'énergie non liée…….....40

TableauII.3: Les charges partielles du champ de force AMBER…….....40

TableauII.4: Lesparamètres des termes énergétiques liés …….....41

Tableau II.5: Représente les paramètres des termes de valence…… 41

Tableau II.6: Les paramètres du terme énergétique d'angle dièdre…….....42

TableauIII.1 : Les valeurs initiales et finales des énergies du copolymère ($PMMA_{1-x}$ $PMAAM_x$) avec différentes concentrations (X)…….....67

Tableau III.2 : Les valeurs moyennes de l'énergie potentielle du ($PMMA_{1-x}$ $PMAAM_x$) avec différentes concentrations (X) à 300K…….....68

Tableau III. 3 : Les valeurs moyennes de l'énergie potentielle et de la température du ($PMMA_{1-x}$ $PMAAM_x$) avec différentes concentrations (%) à 600K….....68

Tableau III.4: Comparaison des valeurs simulées de la température de transition vitreuse T_g des homopolymères PMMA, PMAAM et leur copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec les valeurs théoriques et expérimentales…….....74

Tableau III.5 : Module de Young *E*, module de cisaillement *G*, module de Compressibilité *B* et le coefficient de Poisson υ du PMMA, PMAAM et PMMA *co* PMAAM à 300K ……...91

Tableau III.6 : Températures de transition vitreuse du PMMA, PMAAM et (PMMA co PMAAM) avec différentes compostions obtenues a partir de la courbe viscoélastique E en fonction de T…….....95

Tableau III.7 : Les valeurs moyennes des densités, modules d'élasticité simulés du PMAAM et (PMMA *co* PMAAM)….....100

TableauIII.8 : Propriétés élastiques du PMMA , PMAAM et (PMMA co PMAAM) , module d'élasticité, B, module de Young , E, module de cisaillement , G, constantes de Lamé (λ,μ),et coefficient de Poissonυ…….....102

Résumé :

Le travail de cette thèse comporte deux parties : la première partie est basée sur la méthode de dynamique moléculaire pour déterminer la température de transition vitreuse des homopolymères (PMMA) ,(PMAAM) et leur copolymère ($PMMA_{(1-x)}$*co* $PMAAM_{(x)}$) avec différentes concentrations X=0.2,0.4,0.5,0.8 et 0.9 en utilisant le champ de force AMBER **(AssistedMolecular Building and EnergyRefinment).** Dans une seconde partie une méthode d'approche statique a été utilisée pour prédire les propriétés élastiques du PMMA, PMAAM ainsi que leur copolymère (PMMA *co* PMAAM) à 300K .Les résultats obtenus ont montré un bon accord avec les résultats expérimentaux et les résultats disponibles dans la littérature. Nous avons étudié la dépendance des propriétés mécaniques de la température, différentes régions viscoélastiques sont distinctes d'après l'influence de la température sur les modules élastiques. Enfin nous avons présenté les densités et les modules élastiques obtenus après l'application d'une compression hydrostatique sur le PMMA et PMAAM ainsi que sur leur copolymère avec des concentrations x= 0.15, 0.4.Les résultats obtenus après ajustement par une équation d'état de Murnaghan ainsi que les propriétés mécaniques estimées après le processus de refroidissement et la compression hydrostatique uniforme sont raisonnables.

Introduction générale

Introduction générale :

Les polymères sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités à partir des objets les plus banals jusqu'aux applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiènes ou alimentaires, dans l'emballage des produits pétroliers, des produits pharmaceutiques, des produits pour le revêtement. Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent à cet essor une large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers.

Les polymères sont de nature très diverses et chacun d'eux est destiné à un usage particulier correspondant à des propriétés spécifiques. Certains polymères ont été vulgarisés dans leur utilisation : C'est le cas du polychlorure de vinyle (PVC), du polyéthylène (PE), du polypropylène (PP), du polyméthaméthyle acrylate (PMMA)... D'autres moins importants par la quantité sont des substances de spécialité dont l'industrie fait usage pour résoudre des problèmes particuliers (polychloroprène, poly (butadiène-acrylonitrile)). Ce sont des polymères techniques. La synthèse du matériau polymérique et la caractérisation des propriétés physico-chimiques constituent un aspect important de la science des polymères.

Les propriétés mécaniques des matériaux polymères varient en fonction de type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères. Les propriétés des polymères dépendent de leurs états. Le passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux est plus communément désigné par le terme de transition vitreuse. La température de transition vitreuse (T_g) détermine en effet les limites d'utilisation d'un polymère donc elle marque une très grande importance dans les applications industrielles. La T_g est l'un des indices importants pour évaluer les propriétés thermiques des polymères, elle est liée à des changements spectaculaires de la viscosité et du temps de relaxation, elle a été étudiée expérimentalement et théoriquement dans le domaine des matériaux pendant une longue période. La T_g fait encore l'objet de débats dans le domaine des polymères. Plusieurs approches ont fait l'objet de nombreuses études théoriques pour évaluer la température de transition vitreuse. La modélisation ne remplace pas l'expérimentation, mais elle aide à analyser des résultats et surtout à formuler de nouvelles hypothèses comme elle permet de prédire le comportement du matériau sous certaines conditions. Elle s'adresse à un grand nombre de disciplines : physique, science des

matériaux, domaine des polymères …etc, mais c'est à l'interface de la chimie (surtout organique) et de la biologie que les développements ont été les plus spectaculaires, permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée.

Aujourd'hui la modélisation moléculaire est devenue un outil indispensable pour la détermination des structures moléculaire. Différentes méthodes sont disponibles à savoir les méthodes stochastiques (simulations Monte-Carlo) ou bien quantiques (ab-initio) et la méthode de dynamique moléculaire utilisée dans notre étude en raison des tailles considérables des chaines moléculaires étudiées (plus de 1300 atomes dans une chaine de polymère) tandis que pour les autres méthodes le nombre d'atomes est limité. En effet, la méthode de dynamique moléculaire est une méthode déterministe, la propagation du système dans l'espace des phases se fait en appliquant les équations classiques du mouvement des particules. Cette technique permet d'obtenir tant de caractéristiques structurales que des caractéristiques dynamiques relatives au système modélisé.

L'objectif général du travail de cette thèse consiste à effectuer un protocole de calcul en utilisant la méthode de dynamique moléculaire pour déterminer la température de transition vitreuse T_g des deux homopolymères polymethacrylate de méthyle (PMMA) et polymethacrylamide (PMAAM) et leur copolymère (PMMA $_{(1-x)}$ *co* PMAAM$_{(x)}$) avec différentes concentrations (X) ainsi que de constater l'influence de la concentration du PMAAM sur la valeur de la T_g . D'autre part une méthode d'approche statique a été appliquée sur les chaines de polymères et copolymères pour prédire leurs propriétés mécaniques. Le comportement des polymères dépend de la température et pour donner une meilleure compréhension d'un tel comportement, nous avons étudié l'influence de la température sur les modules élastiques (module de Young *E* et le module de cisaillement *G*). Notre manuscrit est partagé en trois chapîtres :

Le premier chapitre est réservé à une étude bibliographique sur les polymères et les copolymères, à savoir, leurs différentes classes, leurs structures et leurs domaines d'applications ainsi que leurs comportements thermiques et mécaniques.

Dans le deuxième chapître nous avons donné une description sur les différentes méthodes de modélisation moléculaire, nous avons cité les différents champs de forces utilisés dans la modélisation moléculaire et enfin une vue générale sur le logiciel utilisé pour cette étude.

Le troisième chapître est consacré à la présentation des résultats obtenus par modélisation moléculaire et leurs discussions avec les résultats expérimentaux et les résultats disponibles dans la littérature. .

Enfin nous achèverons cette thèse par une conclusion générale qui englobe les résultats obtenus.

CHAPITRE I

Généralités sur les polymères et les copolymères

I-1 Introduction :

La science des polymères conduit à produire de nouveaux matériaux. Des efforts sont toujours consacrés pour la compréhension de ces matériaux et l'amélioration de leurs propriétés afin de répondre aux besoins industriels, mais de plus en plus les polymères sont appliqués à un large éventail de problèmes, et certainement en termes de développement de nouveaux matériaux. Le but de ce chapitre est d'expliquer la physico-chimie des polymères et copolymères. Nous détaillerons l'aspect structural et conformationel, leurs classifications ainsi que leurs domaines d'applications.

I-2 Définition de polymère et concepts de base :

Toute substance chimique est constituée de molécules, réunie d'atomes liés entre eux par des liaisons très fortes. Les molécules des substances organiques comportent des atomes de carbone mais aussi des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. La caractéristique des molécules de polymères est d'être constituer d'enchaînements de groupes identiques d'atomes A appelés monomères. La molécule du polymère sera représentée par A_n ou n est un nombre entier de plusieurs centaines, et même beaucoup plus si A est composé d'un petit nombre d'atomes. La molécule est donc très grande, comparée à celles qui composent les produits organiques courants (solvants, sucre alimentaire, huiles végétales) on parle de macromolécules **[1] .**on peut schématiser une macromolécule comme suit :

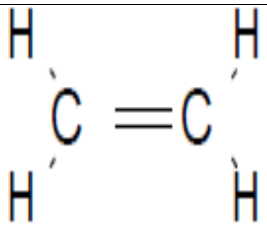
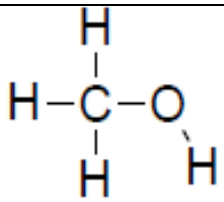
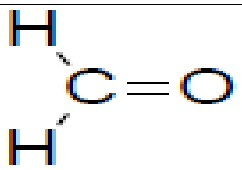
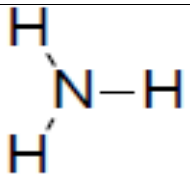
-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

Les monomères sont des molécules organiques généralement simples contenant une double liaison ou un minimum de deux groupes fonctionnels actifs comme il est mentionné dans le tableau **I.1**. La présence de ces derniers agit comme la conduite de la force pour ajouter plusieurs fois une molécule monomère sur l'autre afin d'obtenir un polymère. Ce processus de transformation de molécules monomères à un polymère est connu sous le terme de polymérisation **[2,3].** Les termes de polymères et macromolécules sont souvent utilisés sans discrimination. Les exemples de petites molécules sont l'eau (H_2O), le méthanol (CH_3OH), le dioxyde de carbone, et le polyéthylène est un polymère à longue chaîne, il est représenté par :

$-CH_2CH_2CH_2-$ ou $[-CH_2CH_2-]_n$

Où la structure est $-CH_2-CH_2-$, et n représente le nombre de monomère.

Tableau I.1 : *Principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire* ***[4]****.*

Groupes	Structures	Fonctionnalité
Vinyle		**2**
Hydroxyle		**1**
Carbonyle		**2**
Amine		**1ou 2**

La fonctionnalité d'un monomère est une caractéristique très importante, elle désigne le nombre de liaisons covalentes liant l'unité monomère à l'autre unité monomère.Un monomère ou un mélange de monomère qui possède une fonctionnalité moyenne inférieure à 2 ne se forme que des composés de faible masse moléculaire ou des oligomères non utilisables comme matériaux. Une fonctionnalité égale à 2 permet la synthèse de polymères linéaires ou ramifiés. Ceux-ci sont fusibles et solubles dans les solvants organiques

I-3 Architectures moléculaires et propriétés des polymères :

I-3.1 Structures de base des macromolécules :

Selon la structure du monomère et les conditions expérimentales lors de la polymérisation, les chaînes peuvent croître avec différentes architectures. La figure **I.1** montre les principales architectures que l'on retrouve dans les polymères commerciaux : linéaire, ramifié et réticulé.

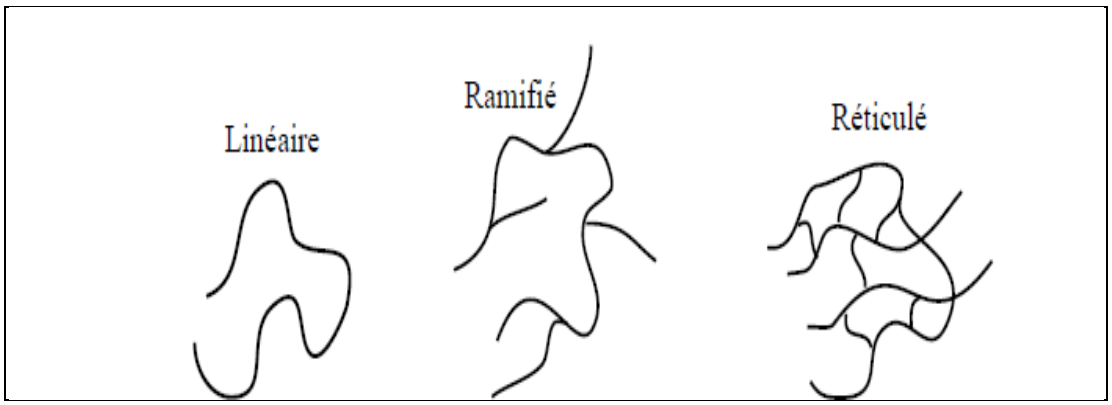


Figure I.1 : Principales architectures des chaînes polymères

Un polymère linéaire est composé seulement d'une chaîne principale, alors qu'un polymère ramifié contient des chaînes latérales attachées. Lorsque le monomère contient plus de deux sites de polymérisation, il y a formation d'un réseau tridimensionnel où des liaisons covalentes lient les différentes chaînes. Les polymères linéaires et ramifiés sont des thermoplastiques, Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires **[5]**. Alors que les polymères réticulés sont des élastomères ou des thermodurcissables. Malgré l'intérêt de la réticulation face à certaines propriétés, l'élasticité plus particulièrement, une fois mis en forme, le plus souvent, les polymères sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés **[2]**.

I-3.2 Polymères amorphes et polymères cristallisés :

A l'échelle macromoléculaire, les polymères ont essentiellement deux structures différentes. L'état amorphe qui est caractérisé par une structure de type pelote statistique, dans laquelle on ne distingue aucun ordre à grande échelle. L'état cristallin qui lui est caractérisé par un ordre à grande distance. Les deux états ordonnés et désordonnés peuvent coexister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline **[5]**.

I-3.3 Classifications des polymères :

I-3.3.1 Classifications selon leurs origines :

On peut classer les polymères selon leur origine en trois catégories **[6]**:

• Polymères **naturels** : sont obtenus à partir de sources végétales ou animales. À cette catégorie appartiennent toutes les familles de polysaccharides (cellulose, amidon, etc.), des protéines (laine, soie, etc.), le caoutchouc naturel, etc.

• polymères **artificiels** : sont obtenus par la modification chimique de polymères naturels afin de transformer certaines de leurs propriétés, et certains d'entre eux, comme esters de cellulose (nitrocellulose, l'acétate de cellulose, etc.), ont été économiquement important pour une longue période

• Polymères **synthétiques** : sont exclusivement le résultat de la création humaine, ils sont obtenus par polymérisation du monomère de molécules. Il existe une grande variété de tels polymères.

I-3.3.2 Classifications selon leurs propriétés :

Les propriétés physico-chimiques d'un matériau sont en relation avec sa structure, les polymères peuvent être classés en trois grandes familles :

- **Les thermoplastiques** ou bien thermoplastes : ils sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées. Ce type de polymères possède une certaine cohésion grâce à des liaisons physiques (Van der Waals, hydrogène, etc.). En les chauffant, on passe par une étape plastique, puis liquide (liaisons physiques rompues), il existe pour eux des solvants donc on en déduit que ces polymères sont sensibles à l'effet de la température, mais aussi des solvants. Les thermoplastiques sont en général recyclables et facile à les mettre en œuvre sous forme liquide **[7, 8].**
- **Les élastomères :** ils sont obtenus au début à partir des polymères linéaires ayant des liaisons secondaires extrêmement faibles, on peut les considérer comme des liquides très visqueux. La caractéristique principale de ce type de polymères est sa grande déformabilité, les élastomères sont difficilement recyclables. Parmi les avantages des élastomères, il faut citer une excellente mise en œuvre, de bonnes propriétés mécaniques, un très faible échauffement interne et une très bonne tenue au froid **[9, 10].**
- **Les thermodurcissables :** ils sont fortement réticulés et pour obtenir une réticulation on procédait par cuisson du polymère. L'échantillon réticulé forme un réseau tridimensionnel, or les polymères en réseau ont leur cohésion due à des liaisons chimiques. Il n'existe donc pas pour eux ni solvant, ni phase fondue alors ils sont insolubles et infusibles ; ces matériaux ne sont pas donc recyclables **[11]**

Les élastomères et thermodurcissables ne sont pas recyclables. L'architecture des chaînes a un effet important sur la cristallinité, le type d'élasticité impliqué lors d'une déformation ainsi que sur les propriétés mécaniques qui en résultent. Lorsqu'un polymère est composé d'un seul monomère, on parle **d'homopolymère (**voir figure **I.2).** Par contre, une macromolécule peut aussi être composée d'au moins deux types de monomère, chimiquement différents, on parle alors de copolymère, ceux obtenus à partir de trois monomères terpolymères, ceux obtenus à partir de quatre monomères quaterpolymères, etc. **[12]** .L'intérêt des copolymères se trouve dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui sont intermédiaires avec celles obtenues sur les homopolymères correspondants.

Figure I.2 : Structure d'un homopolymère

I-3.4 Définition d'un copolymère :

Il est important de souligner qu'un copolymère est un alliage ou bien association de deux homopolymères qui contient deux unités de monomères appelées comonomères. Les deux monomères entrent dans le copolymère en quantités globales déterminées par des concentrations et des réactivités relatives. Le procédé peut être représenté comme :

$$M1 + M2 \longrightarrow M1M2M2M1M2M2M2M1M1M2M2M1M1M2M1M1M1 \qquad \textbf{I.1}$$

La copolymérisation est également importante dans l'étape de polymérisation. Relativement peu d'études sur l'étape de copolymérisation ont été réalisées, mais il existe des applications commerciales considérables. Les réactions d'étapes doivent être effectuées à peu près de 100% de conversion pour la synthèse de polymères à haute masse moléculaire **[13].**

I-3.5 Classification des copolymères :

Il existe différents types de copolymères suivant la manière dont les motifs de répétition sont répartis dans les chaînes macromoléculaires voir figure **I.3**. Les monomères peuvent être distribués de manière aléatoire **(a),** alternée **(b),** en bloc **(c)** ou encore greffée **(d).**

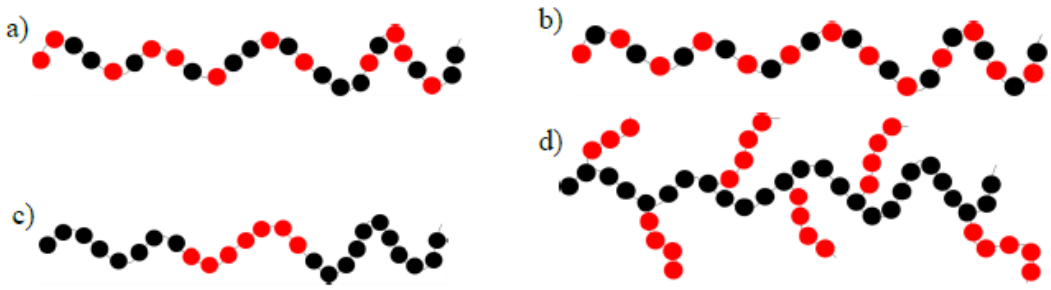


Figure I.3 : Différents types de copolymères **a)** aléatoire, **b)** alterné, **c)** greffé

Ces différents types de copolymères peuvent être classés en deux familles :

I-3.5.1 Copolymères à structure homogène :

Ces copolymères comportent une seule phase amorphe et ne forment donc pas de microstructures. Ils présentent une seule T_g, qui est intermédiaire à celle relevée avec chacun des homopolymères correspondants. Ce type de copolymère peut être :

- **Aléatoire :** constitué de macromolécules dans lesquelles la probabilité de trouver une unité monomère donnée en un point donné de la chaîne est indépendante de la nature des unités adjacentes.
- **Périodique :** constitué de macromolécules comprenant plus de deux espèces d'unités monomères dans un ordre séquentiel régulier. Les copolymères périodiques les plus connus sont les copolymères alternés. Ce type de copolymère est constitué de macromolécules comportant deux sortes d'unités monomères distribuées en alternance
- **Statistique :** constitué de macromolécules dans lesquelles la distribution des unités monomères obéit à des lois statistiques connues.

Les copolymérisations aléatoires et en blocs sont utilisées afin de produire des élastomères thermoplastiques, c'est-à-dire des polymères avec des points de réticulation physiques et réversibles, donc recyclables.

I-3.5.2 Copolymères à structure hétérogène :

Ces copolymères sont issus du greffage sur un homopolymère ou du rayonnement d'un homopolymère, de chaînes d'au moins d'un autre homopolymère **[13].** Ces copolymères comportent au moins deux phases amorphes ou cristallines et forment donc des microstructures. Il est possible d'observer au moins deux T_g , identiques à celles mesurées sur les homopolymères correspondants. On distingue les copolymères :

à blocs (séquencés): constitués de blocs de différentes compositions connectés entre eux en séquences linéaires.

Greffés : un copolymère greffé est constitué de blocs connectés latéralement à la chaîne principale et dont la composition est différente de celle-ci **[14].**

I-4 Configuration et Conformation :

I-4.1 Configuration :

La configuration d'une chaine désigne la manière dont les atomes et groupements latéraux sont disposés le long d'une chaine. Elle est fixée au moment de la synthèse, et ne peut être modifiée par la suite que par réaction chimique .Les détails géométriques sur la façon dont chaque unité de répétition était ajoutée à la croissance d'une chaîne sont un facteur important pour déterminer les propriétés d'un polymère. Les caractéristiques géométriques associées à la mise en place de plusieurs unités de répétition dans la chaîne sont appelées les caractéristiques configurationelles des molécules, ou tout simplement, la configuration de la chaîne **[3].**

La plus subtil des caractéristiques structurelles de chaînes de polymères est appelée stéréorégularité, elle joue un facteur important pour déterminer les propriétés des polymères de sorte que dans une molécule de polymère. La figure **I.4** montre une chaîne de polymère dans laquelle toutes les chaînes de carbones sont dans le même plan. Trois configurations peuvent être obtenues: Une molécule de polymère est isotactique si tous les groupes sont retrouvés sur le même côté de la chaîne principale. Dans un polymère de molécule syndiotactique le groupement additionnel R se retrouve alternativement d'un côté puis de l'autre coté du plan formé par les atomes de carbone. Une molécule est dite atactique si le positionnement du groupement additionnel R est aléatoire d'un coté et de l'autre coté du plan formé par les atomes de carbone. **[14, 3,27]**

a)

b)

c)

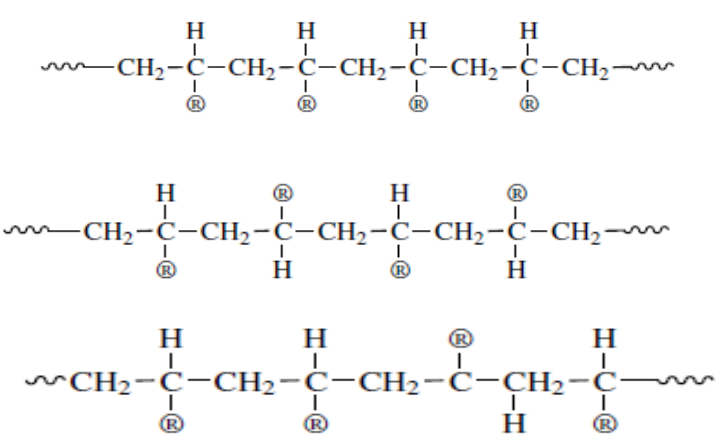


Figure I.4: Représente **(a)** polymère isotactique, **(b)** polymère syndiotactique, **(c)** polymère atactique **[34]**

I-4 .2 Conformation :

Le terme de conformation est utilisé en chimie organique, on appelle conformation d'une molécule les différentes structures spatiales qu'elle peut prendre par suite de rotations autour d'une ou plusieurs liaisons simples C-C. La conformation d'une molécule peut se définir sur le plan local et sur le plan global :

- La structure conformationelle locale désigne l'orientation relative des segments de chaînes et des groupes latéraux. Elle dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupes « non liés ».
- La structure conformationelle globale est à l'échelle de la chaîne, la disposition relative des atomes de carbone (ou d'oxygène, d'azote, etc.) constituant le squelette de la chaîne. Elle dépend des interactions intramoléculaires et intermoléculaires.

I-5 Dimension et masse molaire :

I-5.1 Degré de polymérisation :

On appelle le nombre de monomères, ou bien le nombre de répétitions de monomères dans une chaîne de polymère le degré de polymérisation (DP). Depuis la longueur minimale ou la taille de la molécule n'est pas précisé, relativement une petite molécule composée, seulement, de trois monomères pourrait être appelé un polymère. Pourtant, le terme polymère est entré dans l'usage général pour impliquer une molécule de grande taille (la macromolécule). En

conséquence, le poids moléculaire inférieur des produits à faible degré de polymérisation devrait de préférence être appelés oligomères **[14].**

I-5.2 Masse molaire :

Les polymères de synthèse ne présentent jamais une unicité de la longueur des chaînes, *n* dans A_n est variable à l'intérieur d'un même échantillon. Comme les propriétés physiques et mécaniques dépendent de *n*, il faut savoir repérer ce paramètre et aussi en connaître la distribution. Il existe des méthodes analytiques qui permettent de trouver la répartition des valeurs de *n*, mais on se contente souvent d'évaluer une ou deux moyennes qui soient représentatives de paramètres qui gouvernent le comportement du polymère dans ses applications. On définit la masse molaire de A_n comme le produit de *n* et de *M*A, masse molaire du chaînon calculée à partir de la somme des poids atomiques des atomes qui le composent.

I-5. 2.1 Masse moyenne en nombre $\left(\overline{M_n}\right)$ *:*

Il est commode de repérer la distribution des masses molaires par des moyennes qui soient mesurables par des méthodes physico-chimiques. La masse dite en nombre, ou Mn

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_i^{\infty} n_i M_i}{\sum_i^{\infty} n_i} \qquad \textbf{I.2}$$

Ou n_i le nombre de chaînes de degré de polymérisation i et M_i la masse molaire d'une chaîne de degré de polymérisation, la masse moyenne est égale à la somme de toutes les masses, pondérées par un coefficient $\frac{n_i}{\sum n_i}$ qui représente la fraction en nombre des espèces.

I-5. 2.2 Masse moyenne en poids $\left(\overline{M_w}\right)$ *:*

Une autre moyenne est la moyenne en poids M_w. Elle est mesurable par la diffusion de la lumière en solution :

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i^{\infty} w_i M_i}{\sum_i^{\infty} w_i} \qquad \textbf{I.3}$$

w_i est la fraction en poids des chaînes degré de polymérisation i. par définition $\sum w_i = 1$ (w_i est une fraction) de la masse moyenne en poids donc elle égale à la somme de toutes les masses pondérées par un coefficient w_i qui représente la fraction en poids des espèces présentes. Le rapport $\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$ qui est toujours supérieur à 1, permet de caractériser la polydispersé d'un échantillon.

I-5. 2.3 Masse moyenne de viscosité $\left(\overline{M_v}\right)$ *:*

Il existe une autre moyenne qui est obtenue par des mesures de viscosité en solution, elle est dite moyenne viscosimétrique et représentée par M_v

$$\overline{M_v} = \left[\sum_i w_i M_i^{\,a}\right]^{\frac{1}{a}} = \left[\frac{\sum_i n_i M_i^{\,a+1}}{\sum_i n_i M_i}\right]^{\frac{1}{a}} \qquad \textbf{I.4}$$

Pour a =1, $\overline{M_v} = \overline{M_w}$ et pour a = -1, $\overline{M_w} = \overline{M_n}$ **.** Ainsi $\overline{M_v}$ tombe entre $\overline{M_w}$ et $\overline{M_n}$.

Les propriétés des polymères (tels que la réactivité), qui dépendent de plus du nombre de molécules que de la taille des molécules, $\overline{M_n}$ est inversement un paramètre plus utile que $\overline{M_w}$ ou $\overline{M_v}$, pour corréler les propriétés des polymères (tels que la viscosité) qui sont plus sensibles à la taille des molécules de polymère $\overline{M_w}$ ou $\overline{M_v}$ sont plus utiles **[14, 15].**

Pour la plupart des étapes de polymérisations, par exemple, dans la synthèse de poly(hexaméthylène adipa-mide) ou poly (téréphtalate d'éthylène) , ou les deux réactifs monomères sont utilisés dans le processus, et le polymère obtenu contient deux types différents de structures de la chaîne de copolymérisation et le produit est un copolymère.

I-6 Réaction de polymérisation :

I-6 .1 Polycondensations :

La polycondensation est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents, cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommées polycondensats **[16].** Les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polymères obtenus par cette réaction sont les polyamides et les polyesters.

I-6 .2 polymérisation en chaine :

La polymérisation en chaine peut être cationique, anionique ou bien radicalaire, selon la nature de l'espèce active.

I-6.2.1 Polymérisation anionique:

Dans ce type de polymérisation, le centre actif est un carbocation, le groupement R a tendance à être donneur d'électron, exemple: CH2 -CH2 –O.

I-6.2.2 Polymérisation cationique:

Le centre actif est un carbanion, le groupement R a tendance à être accepteur d'électron, exemple : CN-COOR.

I-6 .2 .3 Polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne, la croissance de la chaine résulte de multiples réactions de propagation à partir d'un seul centre actif qui est un radical. Un radical ou bien les radicaux sont des espèces généralement considérées instables en raison de leur très courte durée de vie dans le liquide et l'état gazeux. L'instabilité des radicaux libres est une cinétique au lieu d'une propriété thermodynamique **[17].** Le mécanisme de polymérisation radicalaire repose sur trois étapes élémentaires successives : initiation, propagation, terminaison.

I-6.2.3.1 Chaine d'initiation:

L'étape d'initiation implique pour la première réaction une décomposition homolytique d'une espèce I pour obtenir une paire primaire de radicaux **R**:

$$I \xrightarrow{K_d} 2R^{\bullet} \qquad \textbf{I.5}$$

Où K_d est la constante de dissociation de l'amorceur.

La deuxième étape comporte l'ajout de ce radical $R^{\bullet}$ à la première molécule monomère *M* pour produire la chaîne d'ouverture des espèces $M^{\bullet}$

$$R^{\bullet} + M \xrightarrow{K_i} RM^{\bullet} \qquad \textbf{I.6}$$

Où K_i est la constante de vitesse pour la seconde étape d'initiation.

I-6 2.3.2 Chaine de propagation :

La Propagation est constituée de la croissance de $M^{\bullet}$ par l'addition successive d'un grand nombre de molécules monomères (M), l'étape d'addition peut être représentée comme suit :

$$M^{\bullet}_n + M \xrightarrow{K_p} M^{\bullet}_{n+1} \qquad \textbf{I.7}$$

I-6.2.3 .3 Chaine de terminaison :

La chaîne de propagation d'un polymère de haut poids moléculaire se déroule très rapidement, à un certain point, la propagation de la chaîne polymère cesse de croître et se termine, l'étape de terminaison ou bien de résiliation peut être produite par divers modes :

I-6 2.3.3 A. Combinaison (Couplage) :

$$M^{\bullet}_n + M^{\bullet}_m \xrightarrow{K_{tc}} M_{n+m} \qquad \textbf{I.8}$$

Où K_{tc} est la constante de vitesse pour l'étape de terminaison par couplage

I-62.3 .3 B. Disproportion (Dismutation) :

Cette étape implique que l'hydrogène est un radical bêta d'un centre radical transféré à un autre centre pour former des deux chaînes de polymères (un saturés et l'autre non saturées)

$$M^{\bullet}_n + M^{\bullet}_m \xrightarrow{K_{td}} M_n + M_m \qquad \textbf{I.9}$$

Où K_{td} est la constante de vitesse pour l'étape de terminaison par disproportion

I-7 Réaction de copolymérisation :

La synthèse de deux réactifs monomères utilisés dans le processus de polymérisations contient deux structures différentes dans la chaîne. Ce n'est pas le cas pour la polymérisation en chaîne, où seulement un monomère doit être utilisé pour produire un polymère. Cependant, les polymérisations en chaîne peuvent être effectuées avec des mélanges de deux monomères pour former des produits polymères avec deux structures différentes dans la chaîne. Ce type de processus de polymérisation dans lequel deux monomères polymérisés sont simultanément polymérisés est appelé une copolymérisation et le produit obtenu est un copolymère **[18].**

I-8 Composition des copolymères statistiques:

I-8.1 Model terminal et réactivité des radicaux :

Les deux radicaux M^{*}_1 et M^{*}_2 dérivés des deux monomères M_1 et M_2 se trouvent simultanément dans le milieu de polymérisation, La composition d'un copolymère ne peut pas être déterminée simplement à partir de la connaissance des taux d'homopolymérisation des deux monomères M1 et M2. Le model terminal est utilisé pour établir l'équation de la composition des copolymères .ce model postule que les réactivités des radicaux ne dépendent que de l'identité ou bien la nature de l'unité terminale **[19].**

I-8.2 Equation de composition des copolymères statistiques :

Comme c'est le cas de la polymérisation radicalaire, le mécanisme de copolymérisation radicalaire comporte trois étapes représentes par les équations suivantes **[20]**:

- **Amorçage :**

$$I \xrightarrow{K_d} 2R^{\bullet} \quad \textbf{I.10}$$

$$R^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{K_{a1}} M^{\bullet}_1 \quad \textbf{I.11}$$

$$R^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{K_{a2}} M^{\bullet}_2 \quad \textbf{I.12}$$

- **Propagation** :

$$M^{\bullet}_1 + M_1 \xrightarrow{K_{11}} +M^{\bullet}_1 \quad \textbf{I.13}$$

$$M^{\bullet}_1 + M_2 \xrightarrow{K_{12}} +M^{\bullet}_2 \quad \textbf{I.14}$$

$$M^{\bullet}_2 + M_1 \xrightarrow{K_{12}} +M^{\bullet}_1 \quad \textbf{I.15}$$

$$M^{\bullet}_2 + M_2 \xrightarrow{K_{22}} +M^{\bullet}_2 \quad \textbf{I.16}$$

- **Terminaison** :

$$M^{\bullet}_1 + M^{\bullet}_1 \xrightarrow{K_t 11} copolymere \quad \textbf{I.17}$$

$$M^{\bullet}_1 + M^{\bullet}_2 \xrightarrow{K_t 12} copolymere \quad \textbf{I.18}$$

$$M^{\bullet}_2 + M^{\bullet}_2 \xrightarrow{K_t 22} copolymere \quad \textbf{I.19}$$

Tel que K_{11} , K_{12} , K_{21} et K_{22} sont les vitesse de disparition des monomères M_1 et M_2

La composition de copolymère statistique est fixée par l'étape de propagation qui représente l'étape essentielle de ce mécanisme.

La composition de copolymère statistique est donnée par l'équation suivante **[21]** :

$$\frac{\mathbf{d(M_1)}}{\mathbf{d(M_2)}} = \frac{\mathbf{k_{11}(M*_1)(M_1) + k_{21}(M*_2)(M_2)}}{\mathbf{k_{22}(M*_2)(M_2) + k_{12}(M*_1)(M_2)}} \qquad \mathbf{I.20}$$

I-9 Comportement thermique des polymères:

Il existe une température pour la plupart des polymères qui marque une frontière entre deux états : l'état caoutchoutique (haute température) et l'état vitreux (basse température). La plupart des polymères présentent un état vitreux, ils sont rigides. Lorsque la température augmente les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit. Cette plage de température correspond à la température de transition vitreuse T_g. Le comportement des polymères devient viscoélastique lorsque la température est plus élevée alors le polymère se trouve dans un état caoutchoutique. À cet état, les forces de Van der Waals servent de force de rappel lorsque l'on déforme le matériau **[22].** Les chaines macromoléculaires se comportent comme un liquide visqueux lorsque la température est très élevée .Ce dernier comportement est utilisé pour mettre en forme les matières plastiques.

I-9.1 Température de transition vitreuse :

La transition vitreuse T_g est le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Elle correspond au passage d'une agitation moléculaire locale de faible amplitude $(T\langle T_g)$ à une agitation importante s'étendant sur l'ensemble des chaînes macromoléculaires $(T\rangle T_g)$. La transition vitreuse est un phénomène cinétique, on passe d'un état d'équilibre à un état hors équilibre, Gibbs et Di Marzio **[23]** ont prédit une transition de phases de deuxième ordre à une température T_2 inférieure à la T_g. Ils ont aussi montré que les deux températures T_2 et T_g présenteraient des propriétés semblables et varieraient toujours de la même manière sous l'effet de différents facteurs qui affectent la transition vitreuse donc la transition vitreuse s'apparente à une transition du second ordre **[14,15 ,24].**

Expérimentalement, la transition vitreuse est détectée par plusieurs techniques telles que la dilatométrie **[25],** la calorimétrie différentielle à balayage ou communément désignée de l'acronyme DSC (Differential Scanning Calorimetry) **[26],**la résonance magnétique nucléaire (RMN) **[27],**la dispersion diélectrique **[28,29]** ou mécanique **[30]** ainsi que les méthodes

spectroscopiques : diffusion des neutrons **[31,32]** , de la lumière **[33]** et des rayons X inélastiques **[34].**

Dans le cas de la dilatometrie et pour un polymère totalement amorphe on voit qu'il y a un changement de pente bien net telle que schématisée sur la figure **I.4**. Par convention, la température de transition vitreuse correspond à l'intersection des deux pentes. En revanche, lorsque le polymère est totalement cristallin, on ne remarque aucune variation dans la pente de la courbe jusqu'au moment de la fusion. Il n'y a donc pas de T_g pour ce type de polymère. On résume que les polymères amorphes sont caractérisés par la température de transition vitreuse T_g **[14,11].**

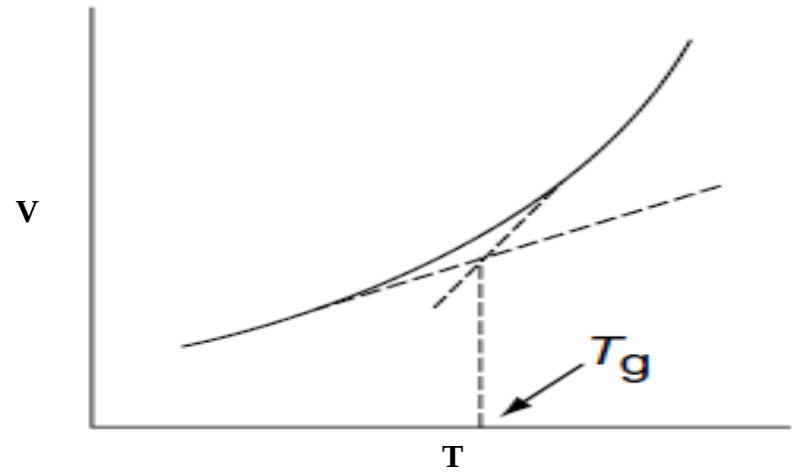


Figure I.5: variation du volume spécifique (V) en fonction de la température (T) pour le polymère amorphe **[14]**

Le phénomène de transition vitreuse présente un intérêt sur le plan industriel, elle fixe la température à partir de laquelle il y a un ramollissement du matériau et donc possibilité de mise en œuvre **[11].**

I-9.2 les principaux facteurs affectant la T_g :

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur la valeur de la température de transition vitreuse T_g .Celle-ci est sensible à la présence des chaînes latérales, soit elle augmente en ajoutant des groupes volumineux, soit elle diminue en insérant des groupes plus flexibles et plus longs. Par ailleurs, La flexibilité de la chaîne est sans aucun doute le facteur le plus important influant

sur la T_g d'un polymère. La chaîne de flexibilité dépend plus de la rotation ou de torsion des liaisons appartenant au squelette principale. Si une chaîne est très souple (ayant des liaisons c-c et c-o), la T_g sera généralement faible et lorsque la flexibilité des chaines diminue, la température de transition vitreuse augmente **[14].**L'effet stérique engendrée par la présence des doubles groupements latéraux asymétriques, lorsque celui ci est volumineux, il entrave ou bien empêche la rotation autour de l'arête de la chaine et ceci conduit à l'augmentation de la T_g. La masse molaire aussi est l'un des facteurs qui influence sur la valeur de la température de transition vitreuse. De plus, la T_g peut être fortement affectée par la stéréorégularité (tacticité) du polymère. Une molécule de polymère est isotactique si tous les groupes sont retrouvés sur le même côté de la chaîne principale. Dans un polymère de molécule syndiotactique le groupement additionnel R se retrouve alternativement d'un côté puis de l'autre coté du plan formé par les atomes de carbone. Une molécule est dite atactique si le positionnement du groupement additionnel R est aléatoire d'un coté et de l'autre coté du plan formé par les atomes de carbone. **[3, 14,34]**

I-10 Propriétés mécaniques des polymères :

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température. Les polymères thermoplastiques à température ambiante sont proches de leur température de ramollissement (T_g , T_f) et leur comportement mécanique est sensiblement affecté par la température. Les polymères thermodurcissables ont un comportement mécanique semblable aux polymères thermoplastiques en dessous de leur température de ramollissement. Cependant, à moins de n'être que très faiblement réticulés, ils ne subissent pas de fort ramollissement lorsque la température augmente. Les propriétés mécaniques ne seront significativement affectées aux hautes températures que par la dégradation chimique du réseau macromoléculaire.

I-10.1 Comportement mécanique :

Le comportement mécanique d'un matériau à l'état solide peut présenter différents types de composantes. La plus connue est l'**élasticité**. Elle se manifeste pour la plupart des matériaux en petites déformations. Le comportement mécanique peut présenter de la **plasticité** ou bien l'endommagent dés que la déformation devient plus importante.

I-10.2 Les modules élastiques :

La théorie de l'élasticité étudie la relation entre les déformations subies par un objet et les forces qui lui sont appliquées. Pour les petites déformations, l'analyse du comportement élastique d'un matériau se ramène à l'étude d'un certain type de déformations simples et à la détermination des modules élastiques correspondants.

I-10.2.1 Module de Young :

Le comportement d'un matériau élastique est déterminé par une relation linéaire existe une contrainte mécanique σ et une déformation. Celle –ci caractérise le comportement du solide élastique qui est décrit par la loi de Hooke **[36,37].**

$$\sigma = E\varepsilon \qquad \textbf{I.21}$$

Ou *E* représente le module de Young, il a la dimension d'une contrainte et se mesure en GPa . Il représente la contrainte qu'il faudrait appliquer pour obtenir une déformation unité soit doubler la longueur initiale. ε est la déformation relative exprimée par :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \qquad \textbf{I.22}$$

Ou L_0 et L sont des longueurs. L'allongement est sans unité

I-10.2.2 Module de rigidité (bulk modulus) :

Lorsqu'un matériau est soumis à une compression hydrostatique uniforme (application d'une pression uniforme).Pour de faibles pressions, la variation relative de volume est proportionnelle à la pression :

$$B = -\frac{1}{P}\frac{\Delta V}{V} \qquad \textbf{I.23}$$

Tel que *B* désigne le module de rigidité, *P* est la pression et *V* est le volume

I-10.2.3 Module de cisaillement :

Le module de Coulomb *G* ou bien de cisaillement a la dimension d'une contrainte et se mesure en GPa. Il représente le cisaillement qu'il faudrait appliquer pour obtenir un glissement d'un radian. Le cisaillement est une variation d'angle, correspondant à des forces

s'exerçant parallèlement à la face. Donc le module de cisaillement décrit la réponse des matériaux à des déformations au cisaillement pour obtenir un glissement **[38,39,40]** :

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \qquad \textbf{I.24}$$

γ est le glissement,τ est le cisaillement.

I-10.2.4 Les constantes de Lamé :

Le couple de modules μ et λ ayant tous les deux la dimension d'une contrainte. Ces deux coefficients sont homogènes, les coefficients de Lamé s'expriment en fonction du module de Young *E* et du coefficient de Poisson *v* **[41 ,42]** :

$$\lambda = \frac{E\,\upsilon}{(1+\nu)+(1-2\nu)} \qquad \textbf{I.25}$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \qquad \textbf{I.26}$$

I-10.2.5 Coefficient de Poisson :

Le coefficient de Poisson *v* est un nombre sans dimension compris dans l'intervalle **{0,0.5}.**Les élastomères comme le caoutchouc dont le coefficient de poisson *v* = 0.5 **[31],** les modules *E* , *G*, *B* et *v* sont reliés entre eux par les expressions suivantes :

$$\upsilon = \frac{\lambda}{2(\mu+\lambda)} \qquad \textbf{I.27}$$

$$E = \mu\left(\frac{3\lambda+2\mu}{\lambda+\mu}\right) \qquad \textbf{I.28}$$

$$G = \mu \qquad \textbf{I.29}$$

$$B = \frac{E}{3(1-2\upsilon)} \qquad \textbf{I.30}$$

I-10.3 Viscosité et Viscoélasticité linéaire :

La viscosité est un comportement de type fluide avec dissipation d'énergie mécanique. Si la déformation imposée ne varie plus au cours du temps, toute contrainte tend à disparaître avec déformation irréversible. La viscoélasticité linéaire caractérise le comportement élastique et dissipatif d'un matériau en petites déformations. D'un point de vue moléculaire, quand un effort est appliqué sur un matériau viscoélastique comme un polymère, deux mécanismes atomiques interviennent **[43].** Les liaisons atomiques changent de longueur et d'angle. Les atomes sont alors déplacés à de nouvelles positions avec une augmentation de l'énergie interne de façon extrêmement rapide.

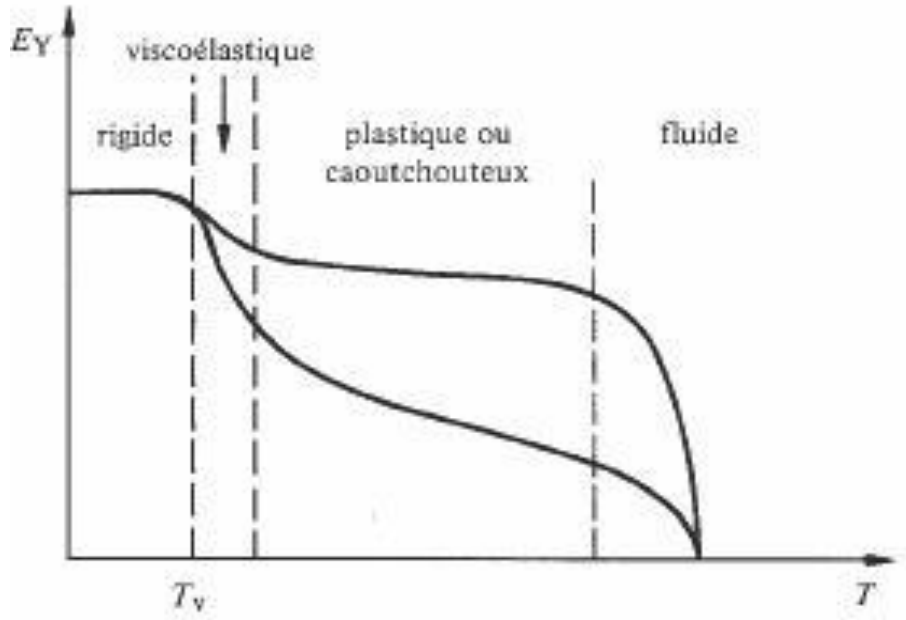


Figure I.6: Evolution du module de Young d'un polymère en fonction de la température **[44].**

Un polymère linéaire amorphe peut typiquement se situer dans quatre zones distinctes du comportement mécanique dynamique :

- **Zone vitreuse :** la température est basse, Les mouvements des chaînes macromoléculaires sont très réduits et bloqués, et le polymère est dans l'état vitreux. Le module prend sa valeur maximale sur le plateau vitreux et diminue lentement avec la température. Le polymère est rigide et généralement cassant **[45].**

- **Zone de transition :** à partir de la température de transition vitreuse Tg, l'agitation thermique est suffisante pour que les chaînes se déforme, le polymère qui devient plus

en plus souple, Le polymère se ramollit au-dessus de T_v. se comporte comme un caoutchouc, chute de module d'élasticité et très grande déformation élastique, donc faible rigidité. Le polymère a un fort caractère **viscoélastique**.

- **Zone caoutchouteuse :** la mobilité moléculaire augmente. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples mais l'écoulement est interdit. Le module est faible sur le plateau caoutchoutique.

- **Zone fluide :** la zone fluide apparaît quand le désenchevêtrèrent devient probable. Les chaînes apparaissent statistiquement indépendantes les unes des autres la température augmente, elle est supérieure à celle du plateau caoutchoutique, la rigidité du polymère s'effondre et celui-ci se comporte comme un liquide visqueux. Cette région instable voit le module chuter.

I-11 Polymères et copolymères utilisés :

I-11.1 Les Polyméthacrylates :

Un grand nombre d'alkyl méthacrylates qui peut être considéré comme les esters de poly (acide méthacrylique). En effet le plus important de ces polymères est le polyméthacrylate de méthyle, qui est une matière plastique importante. Comme avec d'autres polymères linéaires, les propriétés thermiques et mécaniques des polyméthacrylates sont largement déterminées par l'attraction intermoléculaire et la rigidité de la chaine.

L'un des polymères d'importance également obtenu par voie radicalaire est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) obtenu par homopolymérisation du Méthacrylate de Méthyle (Voir figure **I.7**). Le polyméthacrylate de méthyle n'est pas soluble dans l'eau mais dans des solvants organiques et c'est une résine thermoplastique qui se ramollit à la température (supérieure à 110°C). Elle est utilisée principalement pour les bases de prothèses adjointes **[46]**.

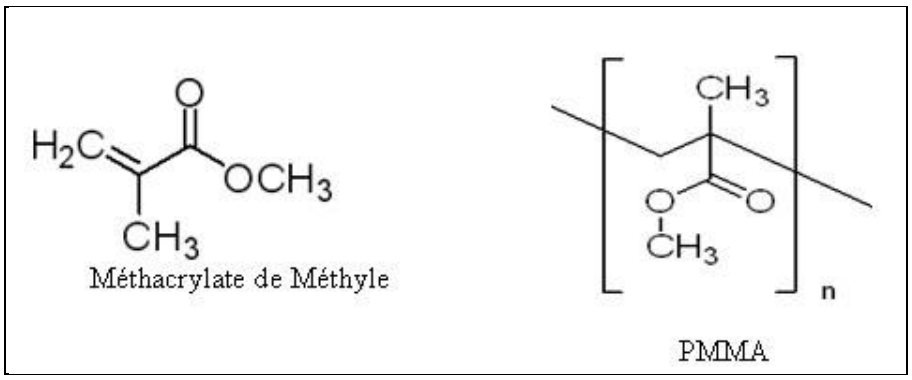


Figure I.7: Structures de monomère (MMA) et le polymère (PMMA)

Le PMMA est un matériau rigide possédant d'excellentes qualités optiques. Il est entre autres utilisé dans la fabrication des lentilles de contact organiques, les meubles design, les accessoires de sécurité…etc. il est connu commercialement sous le nom de Plexiglas**.** Comme tous les matériaux le PMMA présente des avantages et des inconvénients.

- Les avantages du PMMA :

- Bonnes qualités mécaniques
- Bonne stabilité aux conditions météorologiques
- Transparence élevée
- Resistance aux UV

- Les Inconvénients du PMMA :

- Faible résistance à l'abrasion
- fragile et sensible à l'entaillage

I-11.2 Polyméthacrylamide :

Le polyacrylamide et polymethacrylamide ont reçu une attention commerciale au cours des dernières années, leurs monomères peuvent être homopolymériser pour fournir des polymères solubles dans l'eau qui sont particulièrement utiles comme agents floculants et des reines de papier **[47].**

Le Polyméthacrylamide (PMAAM) est caractérisé comme le plus grand polymère hydrosoluble dans le monde, il présente de nombreuses applications dans l'industrie de construction biologiques et de texture **[48].** Les copolymères de ces monomères avec les

acryliques ou bien méthacryliques acide sont des ionomeres qui améliorent la résistance à l'humidité de papier par réaction avec l'alun (ou bien alun de potassium ou encore sulfate double d'aluminium et de potassium est un sel double de formule chimique $KAl(SO_4)_2$) **[49].**

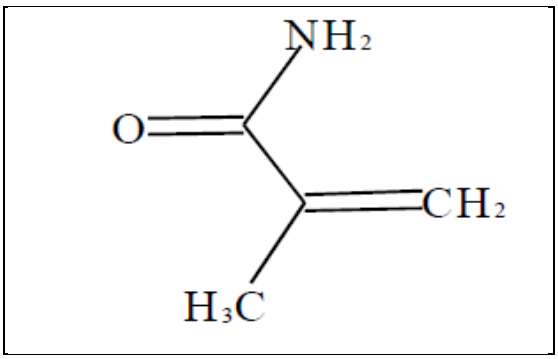


Figure I.8 : Structure d'un monomère de methacrylamide

I-11.3 Poly (méthacrylates de methyle co méthacrylamide) :

Les copolymères de méthacrylate de méthyle (MMA) avec un méthacrylamide (MAAM) présentent également un haut degré d'homogénéité **[50,51]** causé par une bonne miscibilité, grande transparence ou une meilleure adhérence sur des substrats tels que le verre de silicate . Leur importance pratique est présente dans l'industrie d'opto- électronique **[52].**

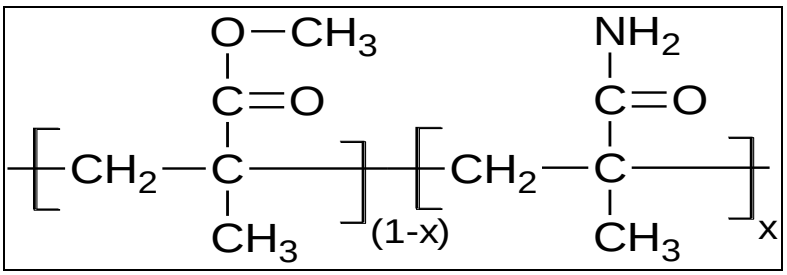


Figure I.9 : structure chimique du copolymère (PMMA *co* PMAAM)

***Tableau I.2** : Quelques propriétés des deux polymères (PMMA) et (PMAAM)*

Propriétés	PMMA	PMAAM
T_g(K)	318-324 [54]	486[58] ,524[57,59]
ρ(g.cm^{-3})	1.17-1.20 [54]	0.34-1.86 [53]
T_m (C°)	225C°[7]	317[53]
C_p(J mol^{-1}.K^{-1})	1400	-
M (g mol^{-1})	100.12	85.11
n	1.49	-
E (GPa)	3.3[56]	3.6[53]
ν(GPa)	0.3-0.4[55]	-

T_g : Température de transition vitreuse

ρ : Densité

C_p : Chaleur spécifique

M : poids moléculaire de l'unité répétée

n: indice de réfraction

E : module de Young

ν: coefficient de Poisson

T_m : température de fusion

I-12 Conclusion :

Dans ce premier chapitre nous avons présenté des définitions et des concepts de base des polymères et copolymères, leurs classifications, leurs propriétés et les méthodes de polymérisations et copolymérisations des polymères et copolymères comme nous avons donné aussi une description des systèmes moléculaires utilisés dans notre étude.

Bibliographie du chapitre I

[1] Marc Carrega , *Aide-mémoire Matières plastiques 2eme édition* , Dunod, Paris (2005).

[2] P. Combette, I. Ernoult, *Physique des polymères : Tome I Structure, fabrication, emploi*. Collection enseignement des sciences (2005).

[3] A.Kumar, S. K. Gupta, *Fundamentals of Polymer Science and Engineering*, Tata Mc Graw-Hill, New Delhi, (1978).

[4] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères: Propriétés mécaniques et physiques*, Presses polytechniques et universitaires romandes, (14), Lausanne, (2001).

[5] P. Wiess, *la chimie des polymères*, Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010).

[6] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, 2ème edition, Dunod, Paris (2010).

[7] M. Dupeux, *Aide-mémoire Science des matériaux*, Editions Dunod, (2005).

[8] C. Paris, *Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable*, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2011).

[9] R. Perrin, J. P Scharff, *Chimie industrielle*, Dunod, 2ème Ed (1999).

[10] J. P. Arlie, *Caoutchoucs synthétiques. Procédés et données économiques*. Éditions Technip, (1980).

[11] Christian Oudet, *Polymères structures et propriétés*, Masson-Paris (1994)

[12] International Union of Pure and Applied Chemistry,Compendium of Chemical Terminology,Gold Book,Version 2.3.3(2014)

[13] Reyne Maurice, *Traité des nouvelles technologies*, série matériaux, les plastiques, Hermes, p. 21(1990)

[14] Manas Chanda, Salil K.Roy, *Plastics Technology Handbook*, CRC Press, 4^{éme} Edition by Taylor & Francis Group, LLC (2006).

[15] Kenny B. Lipkowitz , Thomas R. Cundari , Reviews in Computational Chemistry 25, John Wiley & Sons (2007).

[16] C. Decker, *Progr. Polym. Sci*. (21), p593 (1996).

Bibliographie du chapître I

[17] Yves Gnanou, Michel Fontanille,*Organic and Physical Chemistry of Polymer*, A John Willey & Sons, INC (2008).

[18] George Odian , *Principles of Polymerization* , Fourth Edition . John Wiley & Sons (2004).

[19] Jr Alfrey , G. Goldfinger, J. Chem. Phys. (12),p 205(1944).

[20] Jean Pierre Mercier, Ernest Maréchal ,*Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations,* PPUR presses polytechniques(1996).

[21] K A Klimchuk, *Synthesis Characterization and testing of Acrylamid based polymers*, department of chemistry, University of Victoria 0-612-34492-4

[22] Ferhoum Rabah, *Etude Expérimentale et Modélisation Numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique,* thèse de doctorat,Université Mouloud Mammeri de Tizi- Ouzou, Juin(2012).

[23] J. H. Gibbs et E. A. DI Marzio J. Chem. Phys. (**28)**, p373, (1958).

[24] Mesfin Tsige , P. L. Taylor , Phys Rev E, 65,021805(2002)

[25] P. Meares, Trans. Faraday Soc. (53), p31 (1957).

[26] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science* John Wiley & Sons, Ins., New York, (2001).

[27] M. Vogel et E. Rossler, J. Chem. Phys. (114), p 5802 (2001).

[28] R. Zorn, F. I. Mopsik, G. B. Mckenna, L. Willner, et D. Richter, J.Chem. Phys.(107), 3645 (1997).

[39] A. Hofmann, A. Alegria, J. Colmenero et al, Macromolecules (**29)**, p129 (1996).

[30] R. Zorn, G. B. Mckenna, L. Willner, et D. Richter, Macromolecules (28), 8552 (1995).

[31] D. Richter, B. Frick, et B. Farago, Phys. Rev. Lett. (61),p 2465 (1988).

[32] T. Kanaya, K. Kaji, et K. Inoue, Macromolecules (24), p1826 (1991).

Bibliographie du chapitre I

[33] A. P. Sokolov, V. N. Novokov, et B. Strube, Phys. Rev. B (**56)**, p5042 (1997).

[34] D. Fioretto, U. Buchenau, L. Comez, A. Sokolov et al, Phys. Rev. E (**59)**,p 4470 (1999).

[35] S. F. SUN, Physical Chemistly of Macromolécules, Second Edition, by John Wiley & Sons, Inc (2004).

[36] J Lemaitre , J.L Chaboche , *Mécanique des matériaux solides* , Dunod, Paris(1985).

[37] JF.Nye ,Physical Properties of Crystals, Oxford University Press, Oxford UK (1985)

[38] Means, *Stress and Strain (basic concepts for geologists)*, Springer Verlag (1976).

[39] J.E. Gordon, *Structures et Materiaux,* Pour la Science Belin (1994).

[40] M.F. Ashby, D.R.H. Jones, Mat_eriaux : Propri_et_es et applications, Dunod (1996).

[41] F. Kang, S. Zhong-Ci, *Mathematical Theory of Elastic Structures*, Springer New York, (1981) .

[42] G. Mavko, T. Mukerji, J. Dvorkin. *The Rock Physics Handbook*. Cambridge University Press (2003).

[43] D. Roylance : Engineering viscoelasticity. Rapport technique, Massachusetts Insti-

tute of Technology(2001).

[44] G .Giunta et al , *Static free vibration and stability analysis of three-dimensional nano-beams by atomistic refined models accounting for surface free energy effect*. Intern J of Sol and Struc (50):1460-1472(2013).

[45] Arends, Charles B. *Polymer toughening*,Marcel Dekker, New York, p. 33- 7-8-25 (1996)

[46] D. Feldman, A. Barbalata, Synthetic Polymers: Technology, Properties and Applications,

Chapman & Hall, (1996).

[47] NPCS Board of Consultants & Engineers **,** *The Complete Book on Rubber Chemicals* **,**Asia Pacific Business Press Inc (2009).

Bibliographie du chapitre I

[48] HC Kao , SW Kuo and FC Chang (20, *Effects of Inert diluent segment and hydrogen bonding in Poly(styrene-co-methacrylamide) copolymers*. J of polym Researc (10), p111–117(2003).

[49] Charles E. Carraher Jr., R.B. Seymour ,*Structure Property Relationships in Polymers* , Springer Science & Business Media(2012).

[50] S Pal, SG Roy et al , *Synthesis via RAFT polymerization of thermo- and pH-responsive random copolymers containing cholic acid moieties and their self-assembly in water*. Polym. Chem (5), p 1275-1284 (2014).

[51] NA Dzulkurnain , S Abu Hanifah , *Characterization of Random Methacrylate Copolymers Synthesized Using Free-Radical Bulk Polymerization Method* .Int J Electrochem Sci (10), p 84-92 (2015).

[52] EO Kazyuka , AP Polikarpov et al , *Thermal properties of copolymerization products of methyl methacrylate with methacrylamide*. Russian J of Appl Chem (80), p1898-1901(2007).

[53] B. Ellis,R. Smith, *Polymers:A Properties DataBase*, second edition,CRC ,New York(2009).

[54] J. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, University of CincinnatiCincinnati, Ohio, 2 ème Edition, Springer Science +Business Media, LLC (2007).

[55] B. Song, D. Casem, J. Kimberley ,*Dynamic Behavior of Materials*, Volume 1, Annual Conference on Experimental and Applied Mechanics springer (2014).

[56] K.Yoshimoto , GJ .Papakonstantopoulos et al ,*Statistical calculation of elastic moduli for atomistic models*. J Phys Rev B, (71), p 184108(2005).

[57] SW. Kuo, HC. Kao et al, Thermal *behavior and specific interaction in high glass transition temperature PMMA copolymer*. Polym .(44), p6873-6882 (2003).

[58] Kazyuka EO, Polikarpov AP et al,*Thermal properties of copolymerization products of methyl methacrylate with methacrylamide.* Russian J of Appl Chem (80),p 1898-1901(2007).

[59] S W. Kuo , HT. Tsai, *Complementary Multiple Hydrogen-Bonding Interactions Increase the Glass Transition Temperatures to PMMA Copolymer Mixtures*
Macromol,(42),p 4701-4711(2009).

CHAPITRE II

Modélisation moléculaire

II.1 Introduction :

Grace au développement informatique de ces dernières années, la modélisation moléculaire est devenue un véritable enjeu. Nous nous proposons donc à travers ce chapitre de décrire les différentes méthodes de modélisation moléculaire et plus précisément la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire utilisées dans notre étude en utilisant la notion de champ de forces.

La modélisation moléculaire consiste à trouver un modèle de potentiel pour décrire un système moléculaire. Elle permet de mieux comprendre les phénomènes à l'échelle moléculaire, comme elle permet aussi de résoudre les problèmes impliquant la structure et la réactivité chimique **[1].** Les méthodes théoriques et les méthodes de calcul appliquées dans la modélisation moléculaire peuvent être relativement simples et utilisables rapidement ou bien complexes et couteuses en temps. Les méthodes de modélisation moléculaire peuvent être rangées en trois catégories **[1]** : **Les méthodes quantiques, la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire.**

II.2 Méthodes de la mécanique quantique :

L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique la mécanique quantique a permis d'expliquer de nombreuses propriétés physiques, telles que les propriétés chimiques des éléments et la formation des liaisons chimiques **[2, 3, 4,5].** Les méthodes de modélisation basées sur la mécanique quantique décrivent les énergies moléculaires des systèmes étudiés en utilisant l'équation de Schrödinger avec le formalisme des orbitales moléculaire (MO). Cette méthode présente un avantage principale, elle utilise un nombre minimal d'approximations et considère de manière explicite les électrons de la molécule étudiée, son principal inconvénient c'est que cette méthode est généralement longue et onéreuse mais elle reste la méthode de référence pour le calcul des propriétés moléculaires. Ces principales variantes sont : **La méthode de Hückel** qui permet d'interpréter une grande part de la réactivité chimique **[1]. Les méthodes de champ auto-cohérent** reposent sur des calculs plus élaborés que la méthode de Hückel. , deux variantes sont distinctes : ***les méthodes ab initio*** couteuses en temps de calcul et ***les méthodes semi-empiriques*** nécessitent des données expérimentales pour calculer les termes énergétiques les plus difficiles. **Les méthodes sur la fonctionnelle de la densité DFT** utilisent une expression de l'énergie électronique E en fonction de la densité électronique ρ. La taille des systèmes traités par les méthodes quantiques dépend fortement des ressources

machines et dépasse ainsi rarement la centaine d'atomes **[6,7].** Dans notre travail nous détaillerons les principes et les formalismes des deux méthodes : la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire qui permettent de mieux comprendre la dynamique à l'échelle moléculaire, le lien avec la thermodynamique et la prédiction des propriétés qui peuvent être comparées aux données expérimentales macroscopiques.

II.3 La mécanique moléculaire :

La mécanique moléculaire est apparue en 1930 **[9]**, mais elle s'est développée vers les années Soixante, elle est basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer **[10]** ou les électrons sont plus rapides que les noyaux. Elle permet de déterminer la conformation des molécules, leurs propriétés thermodynamiques et leurs spectres vibrationnels. La mécanique moléculaire est une méthode non quantique, mais elle a un intérêt pour les grands systèmes, comme dans le cas des systèmes biologiques qu'on ne peut aborder avec les méthodes quantiques **[11]**. C'est l'une des méthodes empiriques qui utilisent le champ de force moléculaire **[12,13].** La mécanique moléculaire permet de prédire et de minimiser l'énergie associée à une conformation donnée d'une molécule, les forces initiales trop grandes qui aboutiront à une trajectoire aberrante sont réduites **[14]**. Les différentes conformations d'une même molécule peuvent être comparées aux propriétés physiques observables expérimentalement **[15,16].** Les méthodes de mécanique moléculaire représentent les atomes par des sphères rigides ayant des rayons (typiquement le rayon de Van der Waals) et des charges déterminées et des liaisons entre les atomes par des ressorts associés à une série de fonctions de potentiel. La somme de ces fonctions est exprimée sous la forme d'un champ de force qui représente aussi bien que possible les variations de l'énergie potentielle avec la géométrie moléculaire **[17].** Les énergies sont calculées par des formules dérivées de la mécanique classique **[1].**

II.3.1 Champ de forces :

On appelle champ de forces le modèle mathématique représentant l'énergie potentielle d'une molécule en mécanique moléculaire **[18].** Le champ de forces est la base des techniques de simulations moléculaires. Un champ de forces est constitué de plusieurs fonctions d'énergie potentielle qui décrivent les interactions intermoléculaires et intramoléculaires **[19,20]** :

$$E_{Totale} = E_{\text{int } ramolecula ires} + E_{\text{int } ermolecula ires} \qquad \textbf{II.1}$$

Les interactions entre atomes liés ou bien intramoléculaires correspondent aux énergies de liaison, d'angle de valence, des angles dièdres et aux énergies de torsion. Les interactions entre atomes non-liés ou bien intermoléculaires tel que les interactions de Van der Waals et les interactions électrostatiques ainsi que par l'énergie des liaisons hydrogène **[21,22].** Le potentiel représentant les liaisons hydrogènes ou bien Les ponts hydrogène ne sont pas toujours décrits explicitement dans les champs de forces. D'autres termes peuvent intervenir pour compléter la description d'un champ de forces tel que: les termes croisés (liaison – liaison, liaison – angle, angle – angle, liaison – torsion, angle – torsion, ...) et les termes décrivant la déformation en dehors du plan. Donc l'énergie stérique s'exprime par les termes énergétiques suivants **[23]**:

$$E_{Totale} = E_{liaison} + E_{flexion} + E_{torsion} + E_{VanderWaals} + E_{electrostatique} + E_{hydrogene} \qquad \textbf{II.2}$$

- Le terme « liaison›› représente l'élongation des liaisons.
- Le terme « flexion ›› représente la variation des angles.
- Le terme « Torsion ›› se rapporte à l'énergie de torsion des angles dièdres.
- Le terme « Van der Waals ›› rend compte des énergies d'interaction non covalente entre atome non lies.
- Le terme « Electrostatique ›› rend compte des énergies d'interaction électrostatiques entre atomes.
- Le terme «Hydrogène›› rend compte des liaisons d'hydrogènes.

Il est important de noter que les champs de forces constituent une approche purement empirique. Ils sont paramétrés de manière à ce que l'ensemble des différentes contributions permet de reproduire une série de résultats expérimentaux. Les champs de forces sont calculés, testés et affinés à partir des données cristallographiques **[24,25]** et spectroscopiques **[26],** des calculs de chimie théorique **[27]** et des calculs ab-initio ou empiriques pour les charges **[24]**. On peut ainsi trouver des champs destinés plus spécialement à la modélisation de petites molécules organiques, de macromolécules, et de complexes organométalliques **[28],** ou bien encore de nucléotides **[29].**

Les principaux termes énergétiques utilisés en mécanique moléculaire peuvent être exprimés de la manière suivante :

II-3.1.1 Energie d'élongation (liaison) :

On utilise un terme quadratique pour les interactions d'élongation des liaisons :

$$E_{liaison} = \sum_{liaison} k_{liaison} (r - r_0)^2 \qquad \textbf{II.3}$$

Où $k_{liaison}$ représente la constante d'élongation pour la liaison ou bien de raideur considérée (en kcal.mol^{-1}Å^{-1}) , r est la distance de séparation entre deux atomes, r_o est la longueur de liaison d'équilibre. , l'interaction entre deux atomes liés par une liaison covalente est comparable à celle de deux « boules » attachées par un ressort **[15,30]**

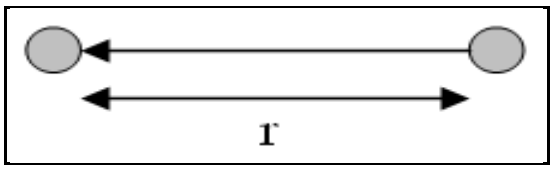


Figure II.1 : élongation entre deux atomes

II-3.1.2 Energie de flexion :

Cette énergie constitue l'énergie de déformation des angles de valence, Un terme harmonique est choisi pour décrire l'interaction à trois corps :

$$E_{flexion} = \sum_{flexion} k_{flexion} (\theta - \theta_0)^2 \qquad \textbf{II.4}$$

où $k_{flexion}$ est la constante de force de flexion (en kcal.mol^{-1}), θ est l'angle de valence entre deux liaisons et θ_0 est l'angle de valence de liaison à l'équilibre

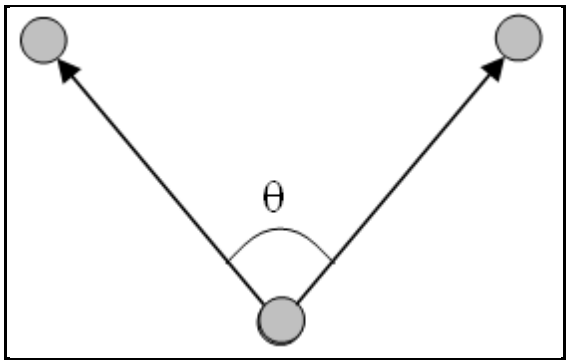


Figure II.2 : angle de valence entre trois atomes

II-3.1.3 Energie de torsion (déformation des angles dièdres) :

Le terme de torsion présente une importance au sein des polymères, c'est le terme principal de la mobilité des chaînes moléculaires. Le terme correspond à la rotation d'une liaison BC selon l'angle dièdre φ formé par quatre atomes consécutifs ABCD est exprimé sous la forme d'une fonction périodique développée en série de Fourier, il prend la forme suivante :

$$E_{torsion} = \sum_{n=0} \frac{V_n}{2}\left[1+\cos\left(n\varphi+\gamma\right)\right] \qquad \textbf{II.5}$$

L'expression de la contribution de chaque angle dièdre est un (ou plusieurs) terme(s) d'une fonction développée en série de Fourier. V_n est un terme d'énergie ($kcal.mol^{-1}$), φ représente l'angle de torsion, γ est le facteur de phase qui représente l'angle où l'énergie de torsion passe par un minimum, et n est le terme de multiplicité qui détermine le nombre de minima de la fonction lorsque l'angle tourne de 360°. L'énergie de torsion prend déjà en compte une partie des interactions entre les 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.

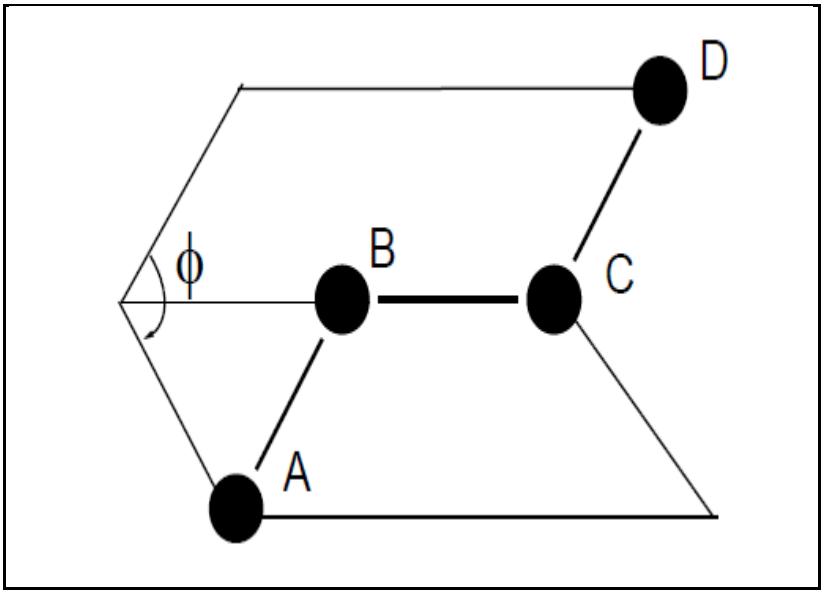


Figure II.3 : Interactions à quatre corps (angles dièdres –torsion)

II-3.1.4 Energie d'angles dièdres impropres :

Le terme énergétique de torsions impropres donne la contribution énergétique des déformations des torsions impropres formées par trois liaisons dans un même plan, liés à un quatrième atome dans l'espace et qui fait un angle ω avec ce plan.

$$E_{impropres} = \sum_{i=1}^{n} k_{\omega}\left(\omega_i - \omega_0\right)^2 \qquad \textbf{II.6}$$

Où K_{ω} représente la constante de torsion, ω est l'angle dièdre impropre et ω_0 représente l'angle dièdre idéal. Les torsions impropres sont appelées ainsi car les quatre atomes impliques ne sont pas linéairement liés. Ce terme sert à maintenir la planéité de certains groupements tels que le groupement carbonyle.

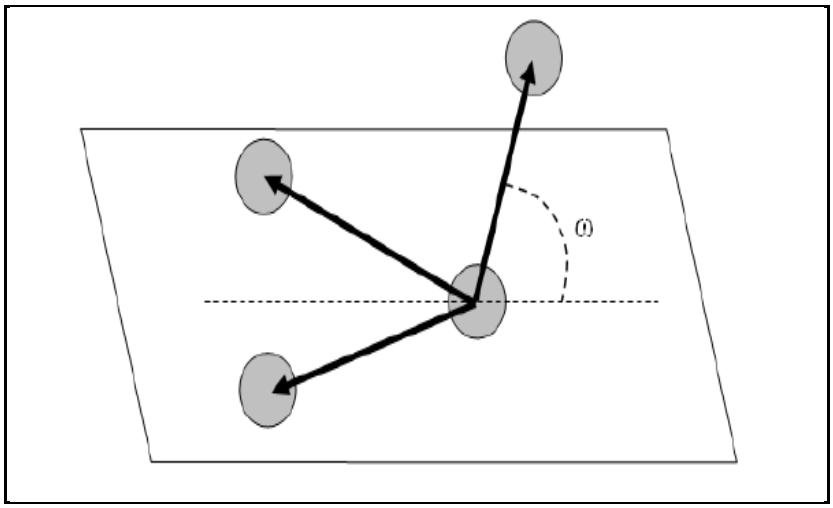


Figure II.4 : Interactions à quatre corps (angles dièdres –impropres)

II-3.1.5 Energie d'interaction de Van Der Waals :

Les interactions de Van Der Waals sont des interactions faibles à une distance déterminée entre deux atomes non liés. Le potentiel de Van der Waals est constitué d'une partie attractive qui caractérise les interactions à longue portée et une autre répulsive. Le terme attractif provient des forces dipolaires, des forces de Debye et des forces de dispersions dues aux fluctuations de la distribution de charges au sein d'un atome. Les forces répulsives sont les plus locales et les plus intenses, leur portée est très courte. L'énergie de van der Waals est représentée par une fonction de Lennard Jones :

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

ε_{ij} représente la profondeur du puits de Van Der Waals, la distance r_{ij} est la distance entre l'atome i et j et r_0 est la distance de Van Der Waals. Le terme en $-r^6_{ij}$ représente la dispersion attractive de London entre deux atomes et celui en r^{12}_{ij} la répulsion due à l'exclusion de Pauli. L'expression de cette énergie est sous la forme d'un potentiel dit 6-12 (Lennard Jones) Le terme en puissance 12 correspond aux paramètres du terme répulsif à courte distance c-à-dire il provient du fait que deux noyaux ne peuvent se trouver au même endroit au même moment.

Cette notion de superposition impossible d'atomes se retrouve au sein de la physique des polymères sous l'appellation de « **volume exclu** ». 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).

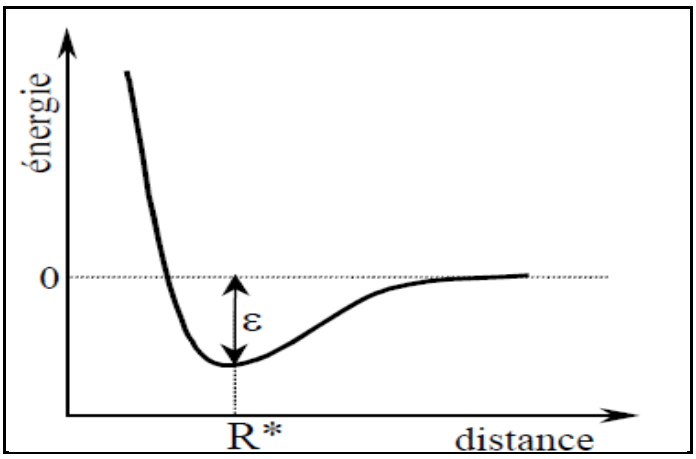


Figure II.5 : courbe de l'énergie de Van Der Waals **[31]**

II-3.1.6 Energie électrostatique :

Les interactions électrostatiques prennent une importance considérable, 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. Ces charges peuvent être ajustées de façon à reproduire le moment dipolaire de la molécule ou la surface de potentiel électrostatique obtenue par des calculs de mécanique quantique ab initio. L'équation qui décrit ce type d'interactions est :

$$E_{electrostatiques} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\Pi\varepsilon_0 r_{ij}^{\ 2}} \qquad \textbf{II.8}$$

q_i et q_j représentent la charge partielle des atomes i et j, r_{ij} la distance séparant les atomes i et j, ε_0 est une constante diélectrique. Les interactions électrostatiques sont calculées en utilisant la sommation d'Ewald, pour utiliser la technique d'Ewald, le système doit être électriquement neutre (d'où la nécessité de contre ions) et les conditions périodiques doivent être appliquées **[15, 30, 32]**.

II-3.1.7 Energie des termes croisés :

La plupart des champs de forces contiennent un ou plusieurs termes croisés qui traduisent physiquement le couplage existant entre différentes déformations moléculaire, c'est pourquoi on les désigne aussi sous le nom liaison-flexion, torsion-liaison, flexion -flexion.

II-3.1.8 Énergie de liaison hydrogène :

La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote (électronégativité χ= 3), l'oxygène (χ= 3,5) et le fluor (χ= 4), et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur **[33, 34]** (voir figure **II.6)**. La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes X et Y. Elle est alors approximativement égale à la somme des rayons de Van der Waals de ces deux atomes. Le tableau **II.1** représente les longueurs de liaisons hydrogènes dans les molécules biologiques.

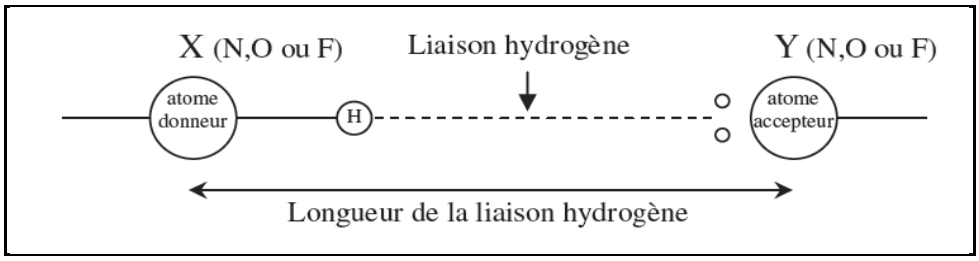


Figure II.6 : Représentation schématique de la liaison hydrogène **[35].**

Dans les molécules biologiques les longueurs de liaisons hydrogènes sont comprises entre 2,8 et 3,1 Å, La distance H---O est par exemple d'environ 1,9 Å dans le complexe >N-H----O=C<, et pour La liaison covalente H-O est par contre d'environ 1,0 Å **[33, 34,36]** .Le tableau **II.1** représente les longueurs de liaisons hydrogènes dans les molécules biologiques.

Tableau II.1** : Les longueurs de liaisons hydrogène dans les molécules biologiques **[35].

distance X-----Y (Å)		**Molécules biologiques**
-O-H------O<	2,8 ± 0,1	Liaison H dans l'eau
-O-H------O=C<	2,8 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
>N-H------O<	2,9 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
>N-H------O=C<	2,9 ± 0,1	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques
>N-H------N≡	3,1 ± 0,2	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.

Actuellement, Les interactions de liaisons hydrogènes sont généralement calculées comme des interactions de Lennard-Jones associées à la loi de Coulomb **[15, 38]**. L'énergie d'une liaison hydrogène est de quelques dizaines de kilo Joules par mole (KJ/mol), alors qu'une liaison de Van der Waals a une énergie entre 1 et 4 kJ/mol et plusieurs centaines de kJ pour les liaisons covalentes. L'énergie de la liaison hydrogène est d'environ 22,5 kJ/mol pour un dimère d'eau **[35]**.

II-3.2 Différents champs de forces en mécanique moléculaire :

Les macromolécules sont représentées comme un ensemble d'atomes ponctuels dont les interactions sont décrites par un potentiel semi-empirique ou champ de forces. Le champ de forces permet d'accéder à l'hypersurface énergétique d'une molécule en établissant un lien entre les déformations structurales du système et son énergie potentielle. Il désigne à la fois l'équation mathématique (fonction d'énergie potentielle) et les paramètres qui la composent. Les champs de forces peuvent être classés principalement selon deux générations. La première ne contient que des termes harmoniques, tandis que les champs de force de deuxième génération contiennent en plus des termes croisés (anharmoniques). Il existe différents champs de forces paramétrés pour différentes familles de molécules (alcanes, alcènes, dérivés halogénés, protéines, macromolécules biologiques ...) pour différentes applications dans des domaines multiples notons parmi eux :

COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) est un champ de force de la classe II basé sur des données ab initio, appliqué pour l'étude des matériaux organique, il a étendu le champ d'application même aux matériaux inorganiques **[39,40].**

PCFF (Polymer Consistent Force field), le PCFF a été élaboré sur la base du champ de forces CFF93 **[41,42]**. Il est destiné à être appliqué sur les polymères, les matériaux organiques et inorganiques pour déterminer les propriétés structurales et mécaniques de ces matériaux.

CVFF (Central Valence Force Field) développé par HAGLER **[43]**, il a été utilisé pour la recherche de fréquence de vibration appliquée sur les systèmes biologiques, c'est le précurseur du champ de force CFF et ses dérivés : le champ de force PCFF (Polymer Consistent Force Field) et COMPASS **[44, 45,46]**

MM2 : c'est le premier champ de force développé par Allinger **[27]**. Il a été conçu au début pour les molécules simples (alcanes, alcènes, amines,…), mais ses versions améliorées(deuxième génération) MM3 **[38]**, MM4 **[47]** lui permettent de traiter des molécules organiques de plus en plus complexes.

BIOSYM (MSI): Il a été conçu au début pour les protéines et les molécules organiques **[48]**.

OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations): Champ de force pour les protéines ainsi que pour certaines classes de molécules organiques **[49]**.

UFF (Universal Force Field) : ce champ de force est adapté aux molécules organométalliques utilisé par le logiciel Cerius **[50]**.

CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) est le nom d'un ensemble de champs de force largement utilisés en dynamique moléculaire ainsi que le nom du programme de simulation et d'analyses de mécanique moléculaire associé, il a été développé par KARPLUS , utilisé pour l'étude des protéines**[51]**

SPASIBA (Spectroscopie Potentiel Algorithm For Simulating Biomolecular Conformational Adaptability) Le champ de force empirique SPASIBA est développé par le groupe du Pr Vergoten **[52]** depuis plus de trente ans, il a été introduit dans le logiciel CHARMM. La base des paramètres comporte désormais les termes relatifs aux saccharides et lipides des

biomembranes. Il combine le champ de force spectroscopique modifié de Urey-Bradly-Shimanouchi **[53]** et le champ de force AMBER **[54]**. Il permet de trouver les structures, les énergies de conformation et les fréquences vibrationnelles au minimum énergétique d'une molécule **[55,56 ,57].**

AMBER: (Assisted Molecular Building and Energy Refinment) est mis en point par P.KOLLMAN en 1981**[54],** il représente aussi un champ de forces biologique destiné pour effectuer des calculs sur les protéines et les acides nucléiques et les macromolécules en générale. Dans le cadre de ces travaux, nous utiliserons ce champ de forces .L'expression du champ de forces AMBER est de la forme suivante **[58,59] :**

$$E_{tot} = \sum_{liaisons} K(b-b_0)^2 + \sum_{angles} H(\theta-\theta_0)^2 + \sum_{torsion} \left[V_1\left[1-\cos(\phi-\phi^0{}_1)\right]+V_2\left[1-\cos(2\phi-\phi^0{}_2)\right]+V_3\left[1-\cos(3\phi-\phi^0{}_3)\right]\right] + \sum_{i\rangle j} 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\partial_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}-\left(\frac{\partial_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right]+\sum_{i\rangle j}\frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}} \qquad \textbf{II.9}$$

$K, H, V_1, V_2, V_3, b_0, \theta_0, \phi^0{}_1, \phi^0{}_2, \phi^0{}_3, \varepsilon_{ij}, \partial_{ij}, q_i, q_j, r_{ij}$, sont les paramètres de potentiel inclus dans le champ de forces, les longueurs de liaison, angles de valence, angles dièdres et la distance entre deux atomes i et j non liés respectivement **[21,39].**

II-3.3 Paramétrisation de champ de forces :

Un champ de forces définit un ensemble de paramètres pour chaque type d'atome. Par exemple, un champ de force comprendrait différents paramètres d'un atome d'oxygène à un groupe fonctionnel carbonyle et dans un groupe hydroxyle. Le type de paramètres comprend les valeurs de masse atomique, le rayon de Van der Waals, et la charge partielle des atomes individuels, et la valeur d'équilibre des longueurs de liaison, des angles de liaison, et d'angles dièdre pour paires, triplés, et de la liaison quadruplé d'atomes, et les valeurs correspondantes à la constante effective d'élasticité pour chaque potentiel**.** Tous les champs de forces sont basés sur de nombreuses approximations et issus de différents types de données expérimentales. Par conséquent, ils sont appelés des données empiriques. Nous présenterons ci-dessous les différents paramètres de potentiel du champ de force AMBER

Tableau II.2 : *Représente Les paramètres de l'énergie non liée* ***[60,61]***

Atomes	$\sigma_i(A°)$	$\varepsilon_i(Kcal.mol^{-1})$
CT	3.500	0.066
C	3.750	0.105
OS	3.000	0.170
O	2.960	0.210
HC	2.500	0.030

Les paramètres du terme non lié ont été déterminés pour s'accorder à la densité expérimentale**.** Les types d'atomes utilisés par le champ de forces AMBER sont :CT= carbone sp^3, C=carbonyle carbone, HC= Hydrogène attaché avec carbone, O= oxygène carbonyle, OS=Oxygène ester.

Tableau II.3 : *Les charges partielles du champ de force AMBER* ***[60,61]***

Atomes	q	Atomes	q	Atomes	q
C_1	-0.120	C_4	-0.180	O_2	-0.430
H_1C_1	0.066	H_1C_4	0.066	C_5	0.160
H_2C_1	0.066	C_2C_4	0.066	H_3C_5	0.030
C_2	0.000	H_3C_4	0.066	H_1C_5	0.030
C_3	0.510	O_1	-0.330	H_2C_5	0.030

Tableau II.4 : *Les paramètres des termes énergétiques liés* ***[61, 62, 63, 64]***

Liaisons	$b_0(A°)$	$K(Kcal.mol^{-1}.A°^{-2})$
CT-CT	1.526	310.0
CT-C	1.522	317.0
CT-HC	1.090	340.0
CT-OS	1.410	320.0
C-O	1.229	570.0
C-OS	1.323	450.0

Tableau II. 5 : *Représente les paramètres des termes de valence* ***[61, 62, 64,65]***

Angles	$\theta_0(\deg ré)$	$H(Kcal.mol^{-1}.°^{-2})$
CT-CT-CT	109.50	37.0
CT-CT-C	111.10	63.0
HC-CT-HC	109.50	28.5
CT-CT-HC	109.50	37.0
CT-C-O	120.40	80.0
CT-C-OS	115.00	80.0
O-C-OS	125.00	80.0
C-OS-CT	117.00	60.0
OS-CT-HC	35.00	109.5

Tableau II.6 : *Les paramètres du terme énergétique d'angle dièdre* ***[62,63 ,64 ,65]***

Angles dièdres	$V_1\left(Kcal.mol^{-1}\right)$	$\phi_1(\deg ré)$	$V_2\left(Kcal.mol^{-1}\right)$	$\phi_2(\deg ré)$	$V_3\left(Kcal.mol^{-1}\right)$	$\phi_3(\deg ré)$
CT-CT-CT-CT	0.22	180.0	0.34	180.0	0.195	0.0
CT-CT-CT-C	0.00	0.0	0.0	0.0	0.1555	0.0
HC-CT-CT-CT	0.00	0.0	0.00	0.0	0.155	0.0
HC-CT-CT-HC	0.00	0.0	0.00	0.0	0.130	0.0
CT-CT-C-O	0.00	0.0	0.00	0.0	0.067	180.0
CT-CT-C-OS	0.00	0.0	0.00	0.0	0.000	0.0
CT-OS-C-CT	0.00	0.0	2.70	0.0	0.000	0.0
O-C-OS-CT	1.40	180.0	2.70	180.0	0.000	0.0
C-OS-CT-HC	0.00	0.0	0.00	0.0	0.3833	0.0

II-3.4 Minimisation de l'énergie potentielle :

Le rôle de la minimisation dans les programmes de dynamique moléculaire est essentiellement de relaxer la structure initiale et d'éliminer les mauvais contacts interatomiques. Ceci permet notamment d'éviter les changements de conformation trop brusques dès le début d'une dynamique. Les structures minimisées correspondent généralement au minimum local le plus proche de la structure de départ plutôt qu'au minimum global d'énergie. La minimisation permet aussi de trouver le minimum d'énergie potentielle dans le champ de forces étudié et sous les contraintes imposées. La fonction d'énergie totale présente de nombreux minima et maxima. Il n'existe pas de méthode mathématique générale qui permet de trouver le minimum global (c'est-à-dire le plus bas) de cette fonction. Les méthodes de minimisation sont basées sur le calcul des dérivées de la fonction d'énergie et utilisent des processus itératifs à partir de l'énergie potentielle et du gradient, calcul pour un jeu de coordonnées, ces algorithmes génèrent un nouveau jeu de coordonnées correspondant à une énergie potentielle plus basse **[30,66].**

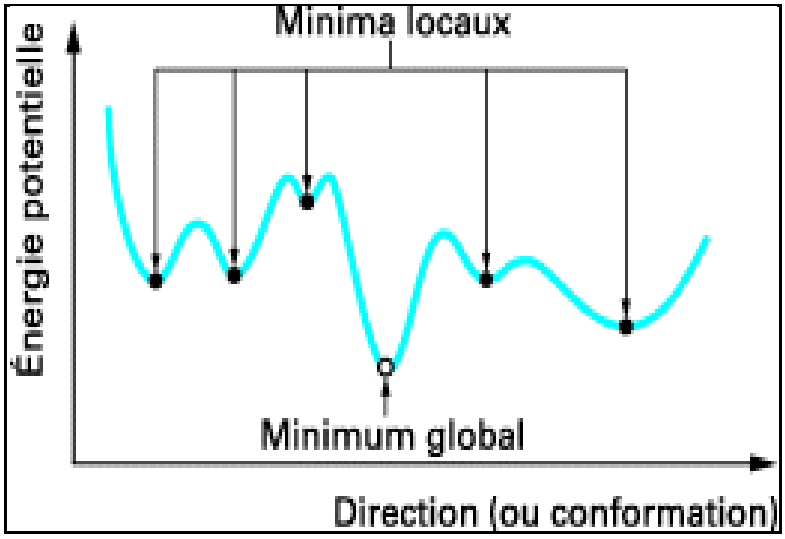


Figure II.7 : Représentation des minima locaux et du minimum global **[30]**

Toutes les méthodes de minimisation ne permettent de trouver que des minimums locaux et la surface d'énergie pour un tel nombre de variables est très accidentée Les structures minimisées correspondent généralement au minimum local le plus proche de la structure de départ plutôt qu'au minimum global d'énergie.

Les différentes méthodes de minimisation intégrées dans le module Discover du Materials Studio 4.0 et 5.0 et les plus utilisés sont :

- La méthode de la plus grande pente ou bien la pente abrupte « Steepest descent ».
- La méthode du gradient conjuguée
- La méthode de Newton Raphson

II-3.4.1 Méthode de la pente abrupte « Steepest descent » :

La méthode de "steepest-descent" est utilisée par Wiberg en 1965 **[67].** Cette méthode fait changer graduellement les coordonnées des atomes en déplaçant le système de plus en plus prés du minimum. Après avoir calculé l'énergie correspondant à une géométrie initiale, on déplace chaque atome individuellement selon ses trois coordonnées cartésiennes et l'on recalcule l'énergie après chaque déplacement, ensuite on déplace tous les atomes sur une distance qui dépend du gradient (dE/dr) et ainsi de suite. Le gradient est un vecteur qui indique le sens de l'augmentation d'énergie.

Si le gradient est positif, alors l'énergie augmente avec r et s'il est négatif, l'énergie diminue avec r. Donc une direction opposée au gradient correspond à une diminution d'énergie. On essaye alors d'avoir une descente rapide pour arriver au minimum. **[15,30].**Cette méthode présente une grande efficacité pour la suppression des problèmes stéréochimiques qui peuvent exister dans la structure de départ, sa convergence finale est très lente car le gradient devient vite faible à l'approche du minimum **[68].**

II-3.4.2 La méthode du gradient conjugué :

Cette méthode fondée sur le même principe que la précédente (direction opposée au gradient d'énergie).cette méthode est souvent utilisée à la suite de la méthode de la plus grande pente **[69]**. Elle trouve un minimum en moins d'étapes que la méthode de **Steepest Descent** . Elle nécessite des temps de calcul importants lorsque la structure est éloignée du minimum. En d'autres termes, la minimisation commence par quelques pas en **''Steepest Descent''** pour se rapprocher très vite du minimum, et pour finir par des pas en "gradient conjugué" pour caractériser le minimum d'énergie potentielle.

II-3.4.3 La méthode Newton-Raphson :

Cette méthode dite de **Newton-Raphson** se base sur le calcul de la dérivée seconde de la fonction énergétique par rapport aux coordonnées géométriques. . Elle évalue les dérivées secondes de l'énergie moléculaire par rapport aux paramètres géométriques et converge donc plus rapidement. On peut rencontrer des problèmes lorsque la conformation initiale est éloignée du minimum **[69]**.Elle nécessite des temps de calcul très important, son application est donc réservée aux petits systèmes **[30,70]**

II-4 La dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire (DM) est un outil extrêmement puissant permettant d'aider à la compréhension des phénomènes dans des domaines aussi variés que la science des matériaux, la chimie ou la mécanique. La dynamique moléculaire simule à partir des lois de la mécanique classique, les trajectoires des atomes en phase cristalline, en solution ou en phase gazeuse **[71,72]** .Cette méthode donne la possibilité d'observer l'évolution d'un système en fonction du temps **[73].**Elle permet d'étudier des systèmes moléculaire à grand nombres d'atomes .Une résolution numérique des équations classiques du mouvement est utilisée pour calculer l'énergie du système le long de son parcours sur la surface de potentiel du système. En effet,

l'énergie totale du système se décompose en énergie potentielle décrite par le champ de forces et en énergie cinétique liée à la température du système. L'apport d'énergie cinétique sous forme de température permet d'exciter le système et de lui faire quitter le minimum local atteint au cours de la minimisation. Mécanique et Dynamique reposant sur un champ de forces, permettent de traiter des systèmes moléculaires 100000 fois plus importants que les méthodes quantiques. Les temps simulés par une dynamique moléculaire peuvent atteindre plusieurs dizaine de nanosecondes **[74].**

II-4 .1 Principe de dynamique moléculaire :

Dans la dynamique moléculaire chaque atome de la molécule est considéré comme une masse ponctuelle **[75,76]** dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces qui s'exerce sur lui dues aux autres atomes en fonction du temps. Ce mouvement est généré à partir de la deuxième loi de Newton de la mécanique classique. La molécule est donc perçue comme une entité dynamique dont les atomes modifient leurs positions spatiales au cours du temps. Selon le potentiel (ou champ de forces) utilisé, La force F_i est déterminée par calcul du gradient de l'énergie potentielle E :

$$\overrightarrow{F_i} = -\vec{\nabla}E = -\frac{\partial E}{\partial r}\vec{u}_r \qquad \textbf{II.10}$$

Les atomes passent d'une position r (t) r à l'instant t à la position r ($(t+\Delta t)$ à l'instant $(t+\Delta t)$ Au temps t, chaque atome i, de vecteur position x_i et de masse m_i subira une accélération a_i **.** l'équation fondamentale de la dynamique s'exprime comme suit :

$$F_i = m_i a_i = m_i \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \qquad \textbf{II.11}$$

Comme le montre l'équation de Newton, la vitesse et le sens du mouvement atomique dépendent des forces qui s'exercent sur les atomes. En pratique, les atomes possèdent une vitesse initiale propre qui se conforme à l'énergie cinétique totale du système. Cette énergie cinétique dépend de la température de simulation comme elle autorise le système de franchir la barrière de potentielle .elle est exprimée selon la distribution de Maxwel :

$$E_{c=} \frac{1}{2}\sum m_i \langle V_i \rangle^2 = \frac{3}{2} N K_b T \qquad \textbf{II.12}$$

Tel que $\langle V_i \rangle^2$ est valeur est la moyenne carre de la vitesse, N le nombre d'atomes du système, K_b Constante de Boltzmann et T représente température absolue.

On peut résumer les différentes étapes de simulation par dynamique moléculaire dans le schéma de la figure **II.8**

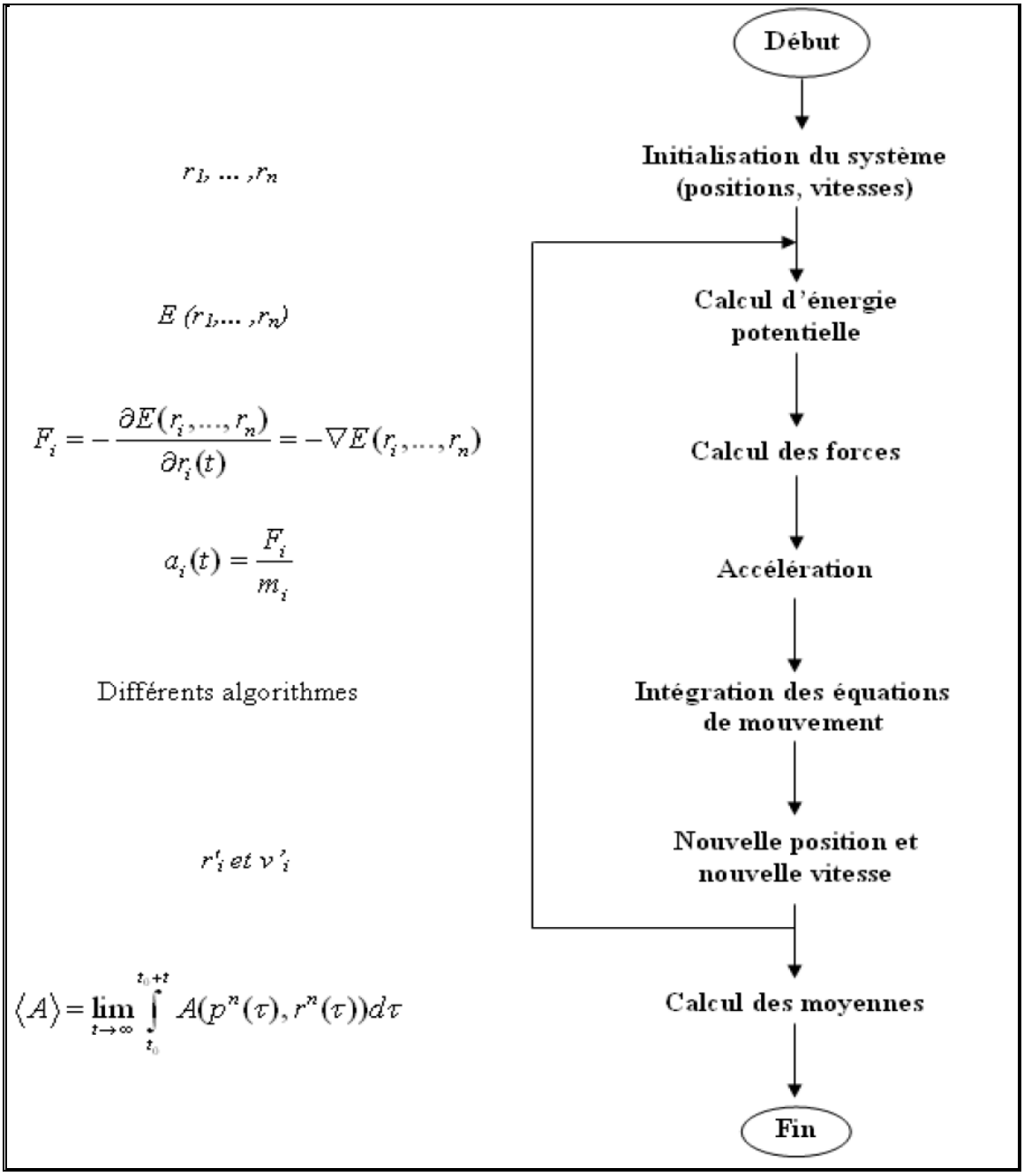


Figure II.8 : schéma représentatif des différentes étapes de calculs par dynamique moléculaire classique **[77].**

II-4 .2 Résolution numérique de l'équation du mouvement (choix des algorithmes) :

L'équation du mouvement est une équation différentielle de deuxième ordre difficile à résoudre analytiquement donc il est nécessaire d'utiliser une procédure numérique pour cette raison une solution discrétisée peut être obtenue en utilisant des algorithmes d'intégration. Il existe plusieurs algorithmes numériques pour intégrer les équations du mouvement de Newton, y compris l'algorithme de Verlet, algorithme Verlet-vitesse, algorithme Verlet Leapfrog **[78, 79, 80].**

II-4 .2.1 Algorithme de Verlet classique :

Cet algorithme utilise Le développement limité de Taylor, l'emploie de ce dernier nécessite un intervalle de temps très petit de l'ordre d'un femto seconde pour que la force $F_i(t)$ varie très peu **[78].** Le développement limité des positions à l'instant $(t+\Delta t)$ et $(t-\Delta t)$ est donné par ces deux équations :

$$\vec{r_i}(t+\Delta t)=\vec{r_i}(t)+\frac{d\vec{r_i}(t)}{dt}\Delta t+\vec{a_i}(t)\frac{\Delta t^2}{2!}+\frac{d^3r}{dt^3}\frac{\Delta t^3}{3!}+0\Delta t^4 \qquad \textbf{II.13}$$

$$\vec{r_i}(t-\Delta t)=\vec{r_i}(t)-\frac{d\vec{r_i}(t)}{dt}\Delta t+\vec{a_i}(t)\frac{\Delta t^2}{2!}-\frac{d^3r}{dt^3}\frac{\Delta t^3}{3!}+0\Delta t^4 \qquad \textbf{II.14}$$

L'addition des deux équations **(II.13)** et **(II.14)** donne :

$$\vec{r_i}(t+\Delta t)=2\vec{r_i}(t)-\vec{r}_i(t-\Delta t)+\vec{a_i}(t)\Delta t^2 \qquad \textbf{II.15}$$

Les termes dans l'équation **II-15** peuvent être calculés par l'expression du champ de forces, la position à l'instant $(t+\Delta t)$ est calculée en fonction des positions à l'instant t et $(t-\Delta t)$. L'accélération $\vec{a_i}(t)$ est proportionnelle à la force $\vec{F_i}(t)$ qui se dérive d'un potentiel.

La détermination des vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions peut être obtenue pas la soustraction des équations **(II.13)** et **(II.14) :**

$$\vec{V_i}(t) = \frac{\vec{r_i}(t+\Delta t) - \vec{r_i}(t-\Delta t)}{2\Delta(t)} + 0(\Delta t^2) \qquad \textbf{II.16}$$

L'algorithme de Verlet est centré dans le temps, c'est-à-dire que le caractère symétrique par rapport au temps fait que cet algorithme préserve la propriété de réversibilité temporelle des équations de la dynamique.cet algorithme qui est facile à programmer, parmi ses inconvénients : les vitesses ne sont pas données par cet algorithme, il faut les calculer explicitement, il est gourmand en mémoire.

II-4 .2.2 Algorithme de Verlet-Vitesse :

L'algorithme de Verlet avec apparition explicite de la vitesse comprend ces deux équations :

$$\vec{r_i}(t+\Delta t) = \vec{r_i}(t) + V_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a_i}(t)\Delta t^2 \qquad \textbf{II.17}$$

$$\vec{V_i}(t+\Delta t) = \vec{V_i}(t) + \frac{1}{2}\Delta t\left[a_i(t) + a_i(t+\Delta t)\right] \qquad \textbf{II.18}$$

Puis à partir de la relation suivante, on calcule les vitesses des particules à l'instant $\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$:

$$\vec{V_i}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \vec{V_i}(t) + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t \qquad \textbf{II.19}$$

Finalement on calcule la vitesse des particules à l'instant $(t+\Delta t)$:

$$\vec{V_i}(t+\Delta t) = \vec{V_i}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}a_i(t+\Delta t)\Delta t \qquad \textbf{II.20}$$

L'algorithme de verlet vitesse est peu gourmand en mémoire

II-4 .2.3 Algorithme de Verlet Leap-frog (saute mouton) :

Un algorithme apparenté à celui de Verlet avec des modifications simples donnent l'algorithme de ***Leap-frog.***Les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions sont obtenues pour des intervalles de temps entiers **[81].**

Les vitesses à l'instant $\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)$ et $\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)$ peuvent être approchées par ces deux relations:

$$\vec{V_i}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)=\frac{\vec{r_i}(t+\Delta t)-\vec{r_i}(t)}{\Delta(t)} \quad \textbf{II.21}$$

$$\vec{V_i}\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)=\frac{\vec{r_i}(t)-\vec{r_i}(t-\Delta t)}{\Delta(t)} \quad \textbf{II.22}$$

On peut tirer l'expression de la position de l'atome i à l' instant $(t+\Delta t)$ et $(t-\Delta t)$ à partir de l'équation **(II.21)** et **(II.22)** :

$$\vec{r_i}(t+\Delta t)=\vec{r_i}(t)+\vec{V}_i\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad \textbf{II.23}$$

$$\vec{r_i}(t-\Delta t)=\vec{r_i}(t)-\vec{V}_i\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad \textbf{II.24}$$

L'addition de ces deux dernières équations la relation suivante :

$$\vec{r_i}(t+\Delta t)=2\vec{r}_i(t)-\vec{r_i}(t-\Delta t)+\vec{V}_i\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t-\vec{V}_i\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad \textbf{II.25}$$

À partir des deux équations **(II.15)** et **(II.25)** on obtient la relation suivante :

$$\vec{V_i}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)=\vec{V_i}\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)+\vec{a}_i(t)\Delta t \quad \textbf{II.26}$$

L'avantage de cet algorithme est que les vitesses sont calculées explicitement, cependant, l'inconvénient est qu'elles ne sont pas calculées dans le même temps que les positions.

II-4 .3 Durée du pas d'intégration :

Pour générer les trajectoires du système moléculaire, il suffit d'intégrer les équations de mouvement de manière itérative jusqu'à l'intervalle de temps choisi**.** Les intervalles de temps de chaque cycle de dynamique sont suffisamment courts, environ 1fs (10^{-15} s) **[82].** Un pas de temps Δt trop grand introduit des erreurs significatives dans l'évaluation de l'énergie et peut

faire diverger la simulation. Ce choix du pas de temps Δt influe beaucoup le temps total de simulation**.** Dans la plupart des composés organiques, la fréquence de vibration la plus élevée est celle associée au mouvement d'élongation des liaisons(**C-H**) de l'ordre de (10^{-14}s =10 fs).

II-4 .4 Conditions aux limites périodiques :

Une simulation de type dynamique moléculaire est destinée pour les systèmes contenant entre 10 à 10000 particules **[79].**Les conditions aux limites périodiques constituent un ensemble de conditions aux limites utilisées afin de simuler un système effectivement infini. Le système est représenté par une boite de simulation qui contient un nombre de particules. Par conséquent, une forme sphérique ou ellipsoïdale est à écarter, une forme cubique est le choix le plus intuitif et le plus commun, ce qui signifie que toute molécule sortant par une face du cube va se trouver automatiquement entrant par la face opposée : la densité est ainsi préservée. Les conditions aux limites périodiques sont utilisées pour éliminer de la différence entre le système simulé et le système réel puisque ce dernier contient des milliards de particules, il est assez grand par rapport à un système simulé, donc il est difficile voire impossible de réaliser une telle simulation. La figure **II.9** montre un système de particules à deux dimensions pour lequel les conditions aux limites périodiques sont appliquées **[30,83].**

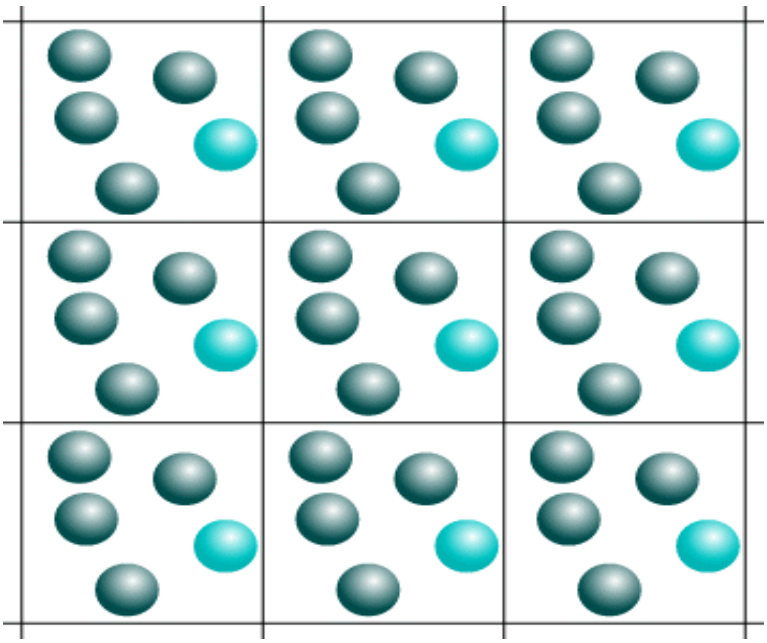


Figure II.9 : Représentation en deux dimensions des conditions aux limites périodiques **[30,83].**

En utilisant les conditions de limites périodiques, une particule se déplace dans la boîte centrale, ses images se déplacent de la même façon dans toutes les boîtes images de simulation. Ou bien, si une particule quitte la boîte centrale par un coté, une des images de cette même particule dans les boîtes de simulation images entre dans la boîte centrale en pénétrant du coté opposé. De cette manière on assure que le nombre de particules reste constant dans la boîte centrale **[77,84].** Le nombre d'atomes dans la boîte centrale reste donc constant. Les calculs d'énergie sont effectués sur les molécules de la boîte centrale. Les interactions non liées des molécules de solvant proches des parois de la boîte centrale sont calculées à l'aide des molécules virtuelles de solvant des boîtes contiguës. Avec la méthode des conditions aux limites périodiques, on ne peut toutefois pas étudier des fluctuations d'amplitudes plus grandes que les dimensions de la boîte [**84].**

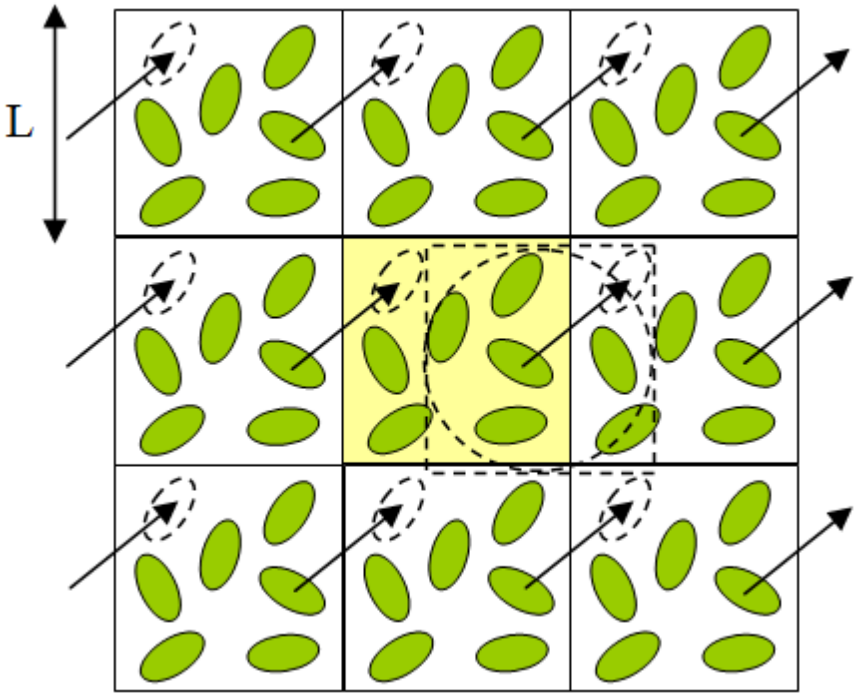


Figure II.10 : Conditions périodiques illustrés en 2 dimensions avec une boîte cubique [**77].**

Chaque atome de la boîte de simulation centrale interagit avec tous les autres du réseau périodique. Cependant, pour ne pas allonger inutilement les calculs, les interactions entre atomes sont déterminées selon la convention d'image minimum. Comme le montre la figure **II.10**, la convention de troncature sphérique. Consiste à centrer une sphère d'interaction

de rayon r_c (rayon de coupure « cutoff », et à ne prendre en considération que les interactions des atomes situés à l'intérieur de cette sphère (r_c < L/2), L est la dimension de la boîte de simulation. les interactions sont pratiquement nulles lorsque le rayon de coupure (r_c > L/2) Cette convention permet de minimiser le nombre d'atomes pris en compte. Il s'agit d'un facteur non négligeable fournissant la rapidité des calculs [**77]**

II-4.5 Les différents ensembles appliqués à la dynamique moléculaire :

Il existe plusieurs systèmes thermodynamiques, caractérisés par trois variables indépendantes, définissant chacun un ensemble représentatif (NPT, NVT, NVE,...etc.).Dans une simulation de dynamique moléculaire standard, l'énergie totale E du système moléculaire et le volume V sont constants, en gardant toujours le nombre de particules N fixe, c'est le cas d'un ensemble dit micro canonique (**N V E**).l'ensemble grand-canonique (**μ V T**) d'où **μ** représente le potentiel chimique, dans la terminologie introduite par Gibbs, d'autre ensembles aussi sont implémentés, l'ensemble osmotique (**μ P T**) [**79,85].** Dans le but de réaliser des simulations plus proches de l'expérience, on utilise des outils de régulation des paramètres T et P. Dans notre étude, les deux ensemble utilisés sont NVT et NPT.

II-4.5.1 Ensemble canonique NVT :

Nombre de particules N, volume V et température T constants. Il est souvent beaucoup plus pratique de contrôler la pression et en particulier la température du système fluctuant pendant le calcul jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. Nosé **[16]** a montré qu'il ´était possible d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique (**N V T**), Le système est en équilibre thermodynamique et échange de l'énergie avec un réservoir externe appelé thermostat. Il assure stabilisation de la température moyenne interne du système autour de la température requise (externe). L'énergie interne du système fluctue et la quantité conservée au cours du temps est l'énergie libre de Helmholtz qui est la somme de l'énergie interne microcanonique (NVE) et de l'énergie apportée par le thermostat **[86]**.

II-4.5 .2 Ensemble isobare-isotherme NPT :

Nombre de particules N, pression P et température T constants. Dans d'autres cas il peut être avantageux de simuler à pression constante plutôt qu'à volume constant, ce sont des simulations sous ensemble iso thermique–isobarique (**N P T**). C'est un ensemble thermodynamique qui représente les conditions expérimentales réelles du laboratoire.

L'ensemble canonique est couplé avec un deuxième réservoir appelé barostat qui maintient une pression externe requise. Le volume V du système varie de façon isotrope en fonction de la pression imposée **[87]**. Il existe une autre variante de cet ensemble, c'est l'ensemble NσT **[88]**, qui modifie les dimensions de la boite de simulation d'une manière anisotropique (les dimensions et la forme de la boite changent) sous une contrainte σ_{ext} imposée (voir figure **II.11**).

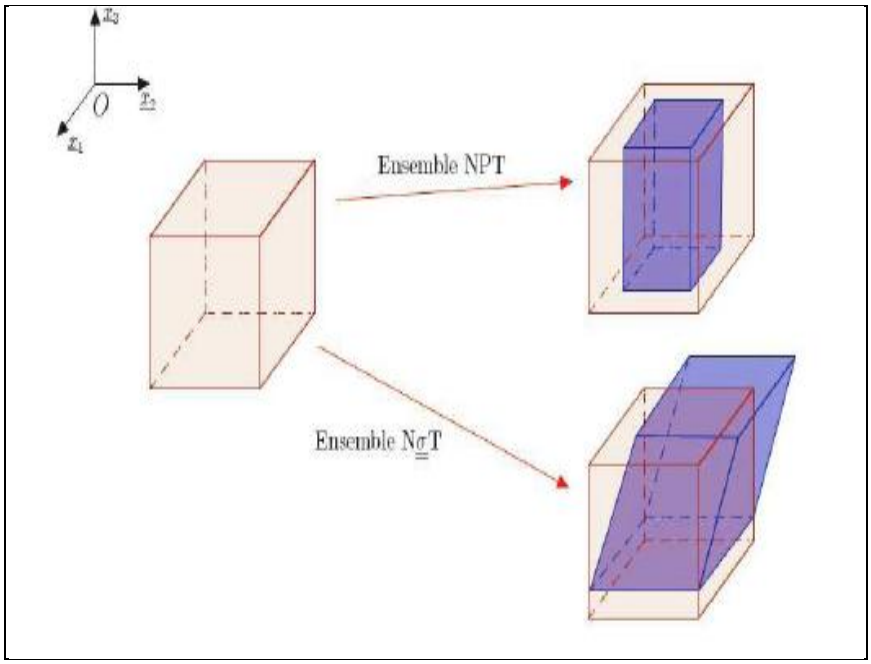


Figure II.11 : Déformation d'une boite de simulation dans les ensembles NPT et NσT **[87]**.

Ce sont plutôt les ensembles NVT et NPT qui présentent un intérêt pratique du fait de leur analogie avec les systèmes expérimentaux. Dans notre étude, les deux ensembles utilisés sont NVT et NPT.

II-4.6 Contrôle de la température et de la pression :

II-4.6.1 Contrôle de la température :

L'une des difficultés des simulations par dynamique moléculaire est de maintenir la température T et/ou la pression P constantes en moyenne. D'après le théorème d'équipartition de l'énergie **[89],** la température est directement liée à l'énergie cinétique, elle est déterminée par l'équation suivante :

$$\left\langle \frac{\sum_{i=1}^{N} m_i \, {}^2V_i^2(t)}{2m} \right\rangle = \langle k \rangle = \frac{N_{lib} K_T}{2} \qquad \textbf{II.27}$$

Si l'énergie totale est conservée, cela engendre des fluctuations de l'énergie cinétique *K* et de l'énergie potentielle *V*. La température thermodynamique permet de quantifier l'énergie moyenne associée aux différents degrés de liberté du système N_{lib} . Il est possible de déterminer une température instantanée T_{inst}

$$T_{inst} = \frac{2K}{N_{lib} K_T} \qquad \textbf{II.28}$$

La température thermodynamique est obtenue en moyennant la température instantanée plusieurs méthodes sont disponibles pour maintenir la température du système **[90],** la méthode d'Andersen **[91]** est une de ces méthodes dont le système modélisé est couplé à un thermostat. Le couplage entre le thermostat et notre système s'effectue par des forces impulsives stochastiques qui agissent occasionnellement sur des atomes choisis aléatoirement **[90]**. Cette méthode fournit de bons résultats pour les propriétés statiques **[7]**

II-4.6 .2 Contrôle de la pression :

Le système simulé peut être couplé à un « réservoir de pression » pour réguler sa pression au cours du temps. Il existe plusieurs techniques pour le contrôle de la pression **[92]**, parmi lesquelles le barostat Berendsen.qui permet de maintenir la pression constante lors d'une simulation dans un ensemble thermodynamique de type NPT. Comme dans le cas de la température la méthode de Berendsen permet un couplage entre le système et un barostat **[92]**. Le facteur de correction des positions et du volume est donné par l'équation suivante :

$$\mu = \left[1 + \frac{\Delta t}{\Gamma_p} \left(p - p_{souh}\right)\right]^{1/3} \qquad \textbf{II.29}$$

P_{souh} est la pression souhaitée, P est la pression du système, Γ_P est la constante de temps de couplage entre le système est le barostat , μ est le facteur du couplage.

II-5 Les applications et les limitations de la dynamique moléculaire :

Une application importante de la dynamique moléculaire est l'analyse des modes normaux de vibration le long de la trajectoire. Une autre application est la recherche et l'optimisation des structures 3D d'après les données de la cristallographie ou de la spectroscopie de diffusion Raman (RMN). Un avantage de la DM est qu'elle ne se limite pas aux mouvements harmoniques autour de simples minima. Elle permet en plus aux molécules de franchir des maximas d'énergie et d'explorer d'autres conformations stables. Plusieurs efforts ont donc été faits pour prolonger la durée de simulations de dynamique moléculaire, le premier effort concerne L'utilisation d'un potentiel d'interaction simplifié, cette simplification raccourcit le temps de calcul consacré à l'évaluation de l'énergie totale du système au cours d'une simulation. Deuxième effort est l'allongement du pas d'intégration, jusqu'à 2fs. En effet, par la procédure de SHAKE **[93]**. Cet algorithme permet de fixer la géométrie de certaines liaisons (longueur du lien covalent) durant une dynamique moléculaire. Malgré ces effort mais La dynamique moléculaire possède un certain nombre de limitations significatives : La première concerne la détermination de certains paramètres tels que les barrières de potentiel des angles dièdres s'avère délicate, la seconde limitation est la taille des systèmes est aussi généralement limitée à quelques dizaines de milliers d'atomes et la troisième limitation se situe dans le traitement classique des interactions du système. En effet, il n'est pas possible d'étudier les réactions chimiques sans décrire de manière quantique au moins une partie du système par les méthodes ab-initio **[68]**

II-6 Description du Logiciel de calcul :

Le logiciel de modélisation moléculaire Materials Studio commercialisé par Accelrys Inc est une suite d'outils pour les sciences des matériaux. Ce logiciel est interfacé avec un ensemble de modules permettant l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux solides, cristaux et biomolécules il nous permet de construire facilement et manipuler des modèles graphiques de molécules, des cristaux organiques et inorganiques, des polymères, des matériaux amorphes, des surfaces et des structures en couches. MS Modeling gère également, affiche et analyse les données sous forme textuelle, graphique, grille, et soutient le transfert facile de ces données. Les différentes structures polymères ont été générées avec le module Amorphous Cell, minimisées et relaxées avec les modules discover et smart minimizer (steepest descent et gradient conjugué). Notre étude a été effectuée sur des

systèmes moléculaires comprenant entre 1300 et 1600 atomes et pour des durées totales simulées de l'ordre de 300ps .Le temps de calcul était long par exemple pour une simulation dynamique sous ensemble NVT ou bien NPT nécessite environ 30heures pour chaque température à 300ps. Le logiciel de calcul est constitué essentiellement des modules suivants :

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

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-7 Conclusion :

Nous avons exposé dans ce chapitre les différentes méthodes de modélisation moléculaire plus précisément les deux méthodes utilisées dans notre travail, la mécanique moléculaire et les champs de force qui décrivent l'énergie potentielle du système. Nous avons définie la méthode de dynamique moléculaire, ses principes et ses applications. Enfin nous avons présenté une description du logiciel utilisé dans notre simulation.

Bibliographie du chapitre II

[1] D. Liotta, Advances in Molecular Modeling,1, Ed. JAI Press, 1988.

[2] P. A. M. Dirac, *Lectures on Quantum Mechanics*, Belfer graduate School of Science, Yeshiva University, New York (1964).

[3] W. Heisenberg, *The Physical Principles of the Quantum Theory*, Dover,New York 1949 (first published by the University of Chicago Press, (1930).

[4] L. Landau et E. Lifchitz, *Mecanique quantique*, Editions Mir, Moscou, 1967.

[5] C. M. Marle, *De la mécanique classique a la mécanique quantique* : pourquoi et comment quantifier?, Universite Pierre et Marie Curie Paris, France(2003)

[6] B. Minisini, *Modélisation et simulation moléculaire d'un matériau nanocomposite à base de polypropylène chargé de nanoparticules lamellaires*, thèse de doctorat, Université du Maine, (2004).

[7] M.O.BENSAID, *Étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire*, thèse de doctorat, Université d'Oran des sciences et de la technologie (2015)

[9] Andrews, D. H. Phys.Rev. (36), p 544 (1930)

[10] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Phys, 1927, 84,457.

[11] P. Chaquin, *Manuel de chimie theorique, application à la structure et la reactivite en chimie moleculaire*, p190 (2000).

[12] J. E. Williams, P. von R. Schleyer, Ann.Rev.Phys.Chem., (19),p 531(1968).

[13] U. Burkert et N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society,Washington, D.C(1982).

[14] M. Baaden, Outils *pour etudier la structure et la dynamique des peptides et des proteines*,(Institut de Biologie Physico-Chimique, PARIS) CNRS UPR9080, 36.(2003)

[15] N.L. Allinger, *Calculation of Molecular Structure and Energy by Force-fieldMethods*, Rev.Papers (1976).

[16] N.L. Allinger, *in Physical Advances in Organic Chemistr* , Academic Press,London,(13) p82(1976).

[17] J. S. Lomas, *l'actualité chimique, La Mécanique Moléculaire, une méthode non quantique pour le calcul de la structure et de l'énergie d'entité moléculaire*, (7), (1986)

Bibliographie du chapitre II

[18] G. Monard, *Introduction a la Modelisation Moleculaire*, Formation continue CNRS-Nancy, (2003).

[19] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, (1999).

[20] J. Goodman, *Chemical Applications of Molecular Modelling*, Royal society of Chemistry,Cambridge, UK(1998).

[21] A. Soldera, N. Metatla, J. Molecular Design (4) ,p 721-736,(2005)

[22] F.Jensen, *introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester (1999)

[23] S. Canneaux, *Etude théorique de processus atmosphériques : réaction du radical OH avec l'acétone et capture d'un composé organique volatil par une goutte d'eau*, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, (2004).

[24] F. A. Momany, R. F. McGuire, A. W. Burgess, H. A. Scheraga, *Energy parameters in polypeptides. VII. Geometric parameters, partial atomic charges, nonbonded interactions, hydrogen bond interactions, and intrinsic torsional potentials for the naturally occuring amino acids*, Journal of Physical Chemistry, 79 (22), (1975).

[25] M. J. Sippl, G. Némethy, H. A. Sheraga, *Intermolecular potentials from crystal data. 6. Determination of empirical potentials for O-H…O=C hydrogen bonds from packing configurations*, Journal of Physical Chemistry, 88, (1984).

[26] O. Ermer, S. Lifson, *Consistent force field calculations. III. Vibrations, conformations, and heats of hydrogenation of nonconjugated olefins*, Journal of the American Chemical Society, 95, (1973).

[27] N. Allinger, Journal of the American Chemical Society, 99 (25), (1977).

[28] Biosym/MSI, Discover, user guide, ed. Biosym/MSI. San Diego, (1995)

[29] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D.T. Nguyen, D. A. Case, *An all-atom force field for simulations of proteins and nucleic acids*. J. Comp. Chem, (7), 230 , (1986)

[30] A. Soldera, *Modélisation moléculaire des polymères linéaires*, Référence AF6042 (2003)

[31] W. F.van Gunsteren , H. J. C. Berendsen, *"Computer Simulation of Molecular Dynamics''Angew*. Chem. International Edition England (1990).

[32] U. Burkert, N. Allinger ,*Molecular Mechanics*, ASC Monography, 117, NY (1982)

Bibliographie du chapitre II

[33] A.D.Buckingham, *Theoretical treatments of hydrogen bonding*, D.Hadži Ed,p 1-12 ,(1997).

[34] A.Gerschel, *Liaisons intermoléculaires*, InterEditions/CNRS Editions, (1995).

[35] Fabrice Cavillon**,** *Caractérisation de la liaison hydrogène dans des systèmes moléculaires d'intérêt biologique par diffusion de neutrons*, thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (2008)

[36] S.W.Lovesey , *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter,* Oxford Science Publications, seconde edition) vol(1),(1986)

[38] N.L.Allinger, YH. Yuh, and J H Lii, J. Am. Chem. Soc, (111),p 8551-8566(1989)

[39] A .Soldera, *Energetic analysis of the two PMMA chain tacticities and PMA through molecular dynamics simulations*, j of polymer (43), p 4269-4275(2002)

[40] F.Jensen, *introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester (1999)

[41] H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, et A. T. Hagler, Journal of Physical Chemistry, 99, (1995).

[42] M. J. Hwang, T. P. Stockfisch, A. T. Hagler, Journal of the American Chemical Society,p 116, 2515 (1994).

[43] H. Dugas, *Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratiques*, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, (1996).

[44] J. Bandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th edition, Wiley, NewYork, (1999).

[45] H.Sun, *Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes*, Macromolecules,(28),p 701-712(1995)

[46] O.Emer, *Calculation of molecular properties using force fields. Applications in organic chemistry*, in: Bonding forces, Springer Berlin Heidelberg,(27), p161-211(1976).

[47] N. L. Allinger, K. Chen, J-H. Lii, Journal of Computational Chemistry, (17), (1996).

[48] Biosym, Molecular Simulations Inc, San Diego, CA, (1999).

[49] W. L. Jorgensen, J. Tirado-Rives, *The OPLS Force Field for Proteins, Energy Minimizations for Crystals of Cyclic Peptides and Crambin*, Journal of the American Chemical Society, 110 (6), (1988).

Bibliographie du chapitre II

[50] A. K. Rappé, K. S. Colwell, W.A. Goddard, and W.M. Ski, UFF, *a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*, Journal of American Chemical Society, 114(25), (1992).

[51] M. Karplus, *A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations* J.Comput Chem , (4),p187-217(1983)

[54] P. K. Weiner, P. A. Kollman, J*ournal Computational Chemistry*, 2, (1981).

[52] P. Derreumaux, M. Dauchez, G. Vergoten, Journal of Molecular Structure, 295(1993).

[53] T. Shimanouchi, Pure and Applied Chemistry, (7), p131 (1963).

[55] F. Tristram, V. Durier, G. Vergoten, Journal of Molecular Structure,p 378 (1996).

[56] P. Lagant, D. Nolde, R. Stote, G. Vergoten, M. Karplus J. Phys. Chem. B ,108 (2004),4019- 4029

[57] P. Derreumaux., Vergoten , J. Chem. Phys. (102),p 8586-8605 (1995),

[58] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Baylyet al , *A second generation force field for thesimulation of proteins and nucleic acids*. J. Am. Chem. Soc. (117), p5179-5197(1995)

[59] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly et al , *A second generation force field for the simulation of proteins and nucleic acids,* Additions & Correction. J. Am. Chem. Soc. (118),p2309-2309 (1996).

[60] A.Kumar., S. K. Gupta, *Fundamentals of Polymer Science and Engineering*, Tata Mc Graw-Hill, New Delhi, (1978).

[61] J. Bandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th edition, Wiley, New

York, (1999).

[62] James Mark, Physical Properties of Polymers Handbook, University of CincinnatiCincinnati, Ohio, 2 ème Edition, Springer Science +Business Media, LLC (2007)

[63] W. Binder, Hydrogen Bonded Polymers, Spinger, 207, (2007)

[64] S. F. SUN, Physical Chemistly of Macromolécules, Second Edition, by John Wiley & Sons, Inc 2004

[65] P. J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, John Wiley,NY(1969), Chapter VI republished by Hanser Publishers(1988)

[66] J.S. Lomas,Act. Chim, 5, 14, (1986)

Bibliographie du chapitre II

[67] K.Wiberg ,J.of Am Chem Soc, (87), p1070 (1965)

[68] S. Aci, *Etude par simulation de dynamique moléculaire de la variabilité conformationnelle du dimère de la séquence SL1 du génome de VIH-1*, thèse de doctorat,Université D'Orléans, (2004).

[69] E. Leontidis, J de Pablo, M .Laso, U W. Suter, Adv.Plym.Sci., (116),p 283 (1994).

[70] S. Kirkpatrick, C.D. Gellet, M.P. Vecchi, Science, (220), p671 **(**1983)

[71] P. A. Kollman, Acc. Chem. Res , 18, 105 (1985)

[72] W. F. van Gunsteren, Prot. Eng, 2, 5 (1988)

[73] I. Soury-Lavergne Navizet, *Modélisation et analyse des propriétés mécaniques des protéines*, thèse de doctorat, Université Paris 6 Pierre & Marie Curie, (2004).

[74] B. Rai, *Molecular Modeling for the Design of Novel Performance Chemicals and Mate*

[75] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding molecular simulations: From algorithms to applications*, Academic press: San, Diego,(1996).

[76] W. F. Van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, *Computer simulation of molecualr dynamics: Methodology, applications, and perspectives in Chemistry*, Angew: Chem.Int. Ed. Engl. (29), p99-1023 (1990).

[77] Brahim Khalil Benazzouz , *Etude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite*, thèse de doctorat, l'université Lille Sciences et Technologies(2010)

[78] Verlet, L ,*Computer "Experiments" on Classical Fluids. I.Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, Phys. Rev. 159, 98. (1967),

[79] M. P Allen, D. J Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Clarendon(1989),

[80] R. W. Hockney, S. P. Goel, J. W. Eastwood, J. Comput. Phys.(2), (1974).

[81] W. F.van Gunsteren , H. J. C. Berendsen, Mol.Phys, ,(34),p 1311(1977)

[82] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Pearson Education Limited, Second Edition, (2001).

[83] J.P.Ryckaert,G.Giccoti, H.J.C.Berendsen, J. Comp Phys, (23) ,327(1977)

[84] D. Poger, Structure, *dynamique moléculaire et sélectivité de métallochaperones à cuivre et à mercure*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, (2005).

Bibliographie du chapitre II

[85] B. K. Lipkowitz , T R. Cundari , Reviews in Computational Chemistry 25, John Wiley & Sons (2007)

[86] M. Solar, *simulations numériques de dynamique moléculaire du contact normal et tangentiel sur surfaces de polymères amorphes linéaires : vers une meilleure compréhension de la physique locale du contact*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2010).

[87] K. Anoukou, *Modélisation muliti-échelle du comportement mécanique de nanocomposites polymères à renforts d'argile de type montmorillonite-approche micromécanique et simulation de dynamique moléculaire*, thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2012).

[88] J. R. Ray, *Molecular dynamics equations of motion for systems varying in shape and size*, Journal of Chemical Physics, 79(10), (1983).

[89] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, Wiley Interscience (1997).

[90] B. Minisini, *Modélisation et simulation moléculaire d'un matériau nanocomposite à base de polypropylène chargé de nanoparticules lamellaires*, thèse de doctorat, Université du Maine, (2004).

[91] H. C. Andersen, J. Chem. Phys. 72, (1980).

[92] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, Dinola, A., et J. R. Haak, J. Chem. Phys. 81, (1984).

[93] van Gunsteren and H.J.C. Berendsen ,*Algorithms for macromolecular dynamics and constraint dynamics.* Mol. Phys. (34) ,p 1311-1327(1977).

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III-1 Introduction :

Dans ce chapître, nous allons présenter et discuter tous les résultats simulés par la méthode de dynamique moléculaire (DM) de deux homopolymères PMMA, PMAAM, et leur copolymère P(MMA $_{(1-X)}$MAAM$_{(X)}$) avec différentes concentrations (X) ou X= 0.2, 0.4, 0.5, 0.8 et 0.9. Les calculs de dynamique moléculaire sont effectués au moyen du logiciel Materials Studio 4.0 et 5.0 de Accelrys en utilisant le champ de forces AMBER intégré dans ce programme (forme détaillée dans le chapitre II). Dans la première partie, nous allons tout d'abord présenter la génération de la phase amorphe des chaines macromoléculaires et les calculs d'optimisation (minimisation suivie d'une relaxation) effectués sur les chaines des homopolymères PMMA, PMAAM et leur copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec différentes concentrations (x).

Dans une seconde partie, nous allons présenter le protocole de simulation par la méthode de dilatomètrie et les résultats obtenus de la température de transition vitreuse T_g de chaque structure moléculaire suivie d'une analyse énergétique ou bien un traitement énergétique des énergies intramoléculaires et intermoléculaires et leur rôle sur la température de transition vitreuse .

Dans la troisième partie nous allons illustrer les propriétés élastiques estimées des homopolymères et leur copolymère par la méthode d'approche statique ainsi que nous allons présenter les résultats de la densité et du module de compressibilité (rigidité) des chaines moléculaires obtenus après l'application de la compression hydrostatique.

III-2 Construction des homopolymères et copolymères :

Les chaines amorphes des homopolymères et copolymères ont été générées par le module amorphous cell et suivant la méthode de Theodorou et Suter **[1, 2,3].** Chaque chaine de polymère PMMA, PMAAM ou bien de copolymère (PMMA *co* PMAAM) contient 100 unités de répétition se propage dans un cube dont le volume cellulaire est en accord avec la connaissance de la densité de départ 1 g/cm^3 à la température ambiante et en imposant les conditions aux limites périodiques. Le champ de forces AMBER (Assisted Molecular Building and Energy Refinment) a été choisi pour décrire les interactions entre les atomes liés et les atomes non liés. Les structures générées ont été soumises à un processus de minimisation de l'énergie potentielle avec le module **(Discover : Minimizer)**, qui implique la méthode du gradient conjugué pour accélérer le calcul de l'énergie **[4,5]**. Les résultats de

relaxation et de minimisation des homopolymères PMMA, PMAAM et leur copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec des fractions molaires différentes sont représentés ci-dessous.

III-3 Résultats de minimisation et relaxation :

III-3 .1 Poly (méthacrylate de méthyle) PMMA :

III-3 .1.1 Minimisation de l'énergie potentielle du PMMA :

Les valeurs initiales des deux énergies (potentielle et non liée) du PMMA par le champ de forces AMBER sont respectivement **E_p= 5605.07 Kcal/mol, $E_{\text{non liée}}$ = 2495.55Kcal/mol,** en effectuant le processus de minimisation, le système commence à réduire ses énergies progressivement en fonction du nombres d'itérations jusqu'à ce qu'il atteint une énergie minimale stable après environ **5000** itérations (voir figure **III.1)** , les nouvelles valeurs des énergies minimales sont : **E_p= 3512.70Kcal/mol** et **$E_{\text{non liée}}$ = 2255.92 Kcal/mol.** La structure représentée sur la figure **III.2** est un modèle de plus basse énergie.

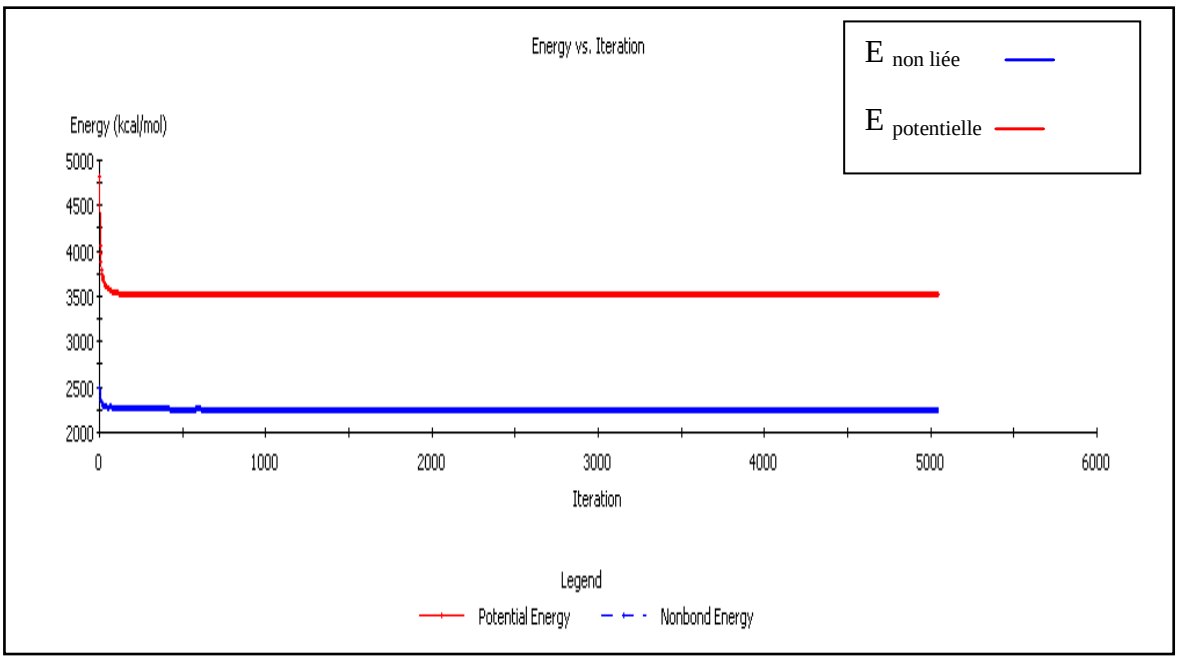


Figure III. 1: Minimisation de l'énergie potentielle et l'énergie non liée du PMMA en fonction du nombre d'itérations avec le champ de force AMBER

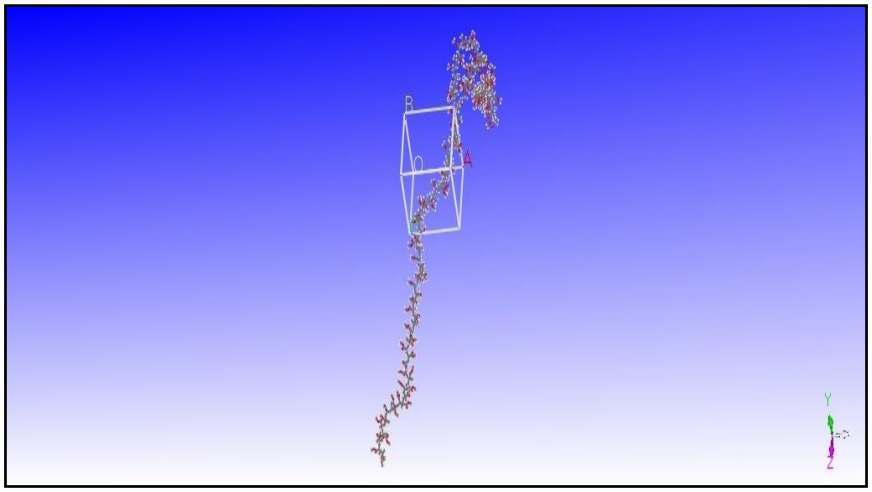


Figure III. 2: Conformation du PMMA après un processus de minimisation

III-3.1.2 Relaxation du PMMA sous un ensemble NVT à 300K :

On procédera à une simulation par dynamique moléculaire à une température T=300K sous un ensemble NVT ou le nombre d'atomes est constant, volume constant et température constante pour relaxer le système. On cherche le niveau d'énergie relié à l'équilibre après une dynamique de 300ps, l'ensemble NVT permet d'obtenir l'équilibre énergétique du système moléculaire. Les graphes des énergies (potentielle et non liée) et de la température sont représentés respectivement sur les figures (**III.3** et **III.4),** nous remarquons des chutes de potentiel qui s'apparaissent ce qui signifie l'existence de plusieurs minimums locaux, fortement possible un minimum global et aussi bien que pour l'énergie non liée. L'évolution de l'énergie potentielle donne une valeur moyenne de : $\mathbf{E_p = 1522.15 \pm 27.26\ Kcal/\ mol,}$ la fluctuation de la température en fonction du temps de simulation est presque homogène avec une moyenne de **T= 299.87 ± 5.82 K** et une différence ΔT=30 K.

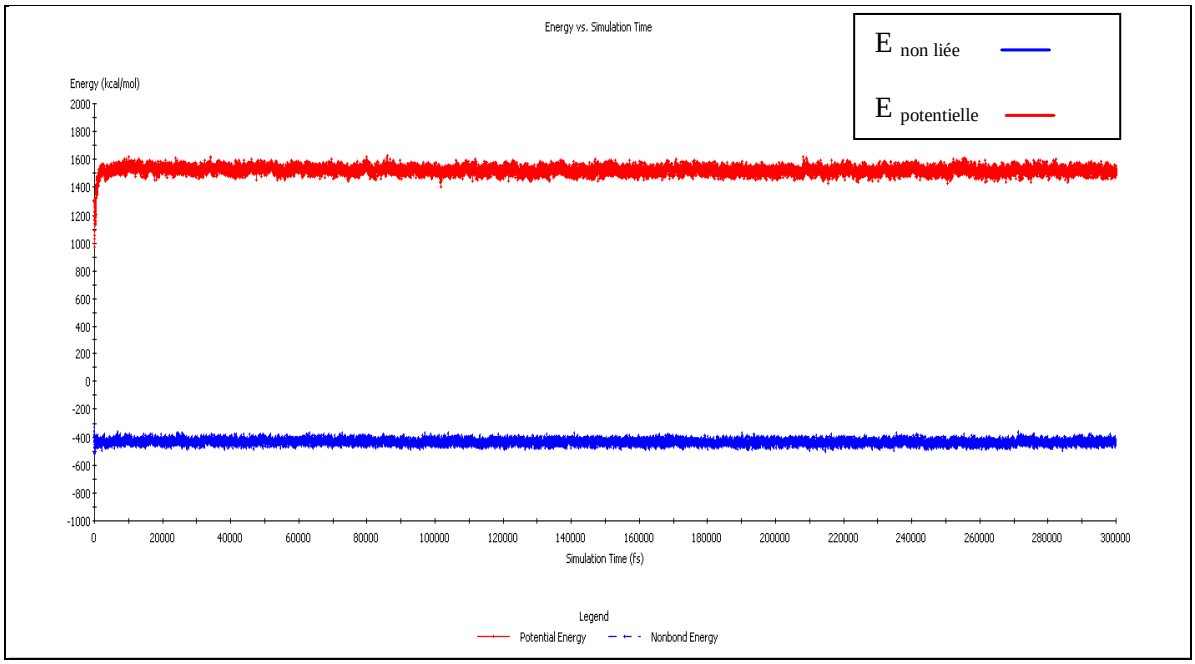


Figure III.3 : Evolution des énergies potentielle et non liée du PMMA en fonction du temps de simulation sous un ensemble NVT à 300K

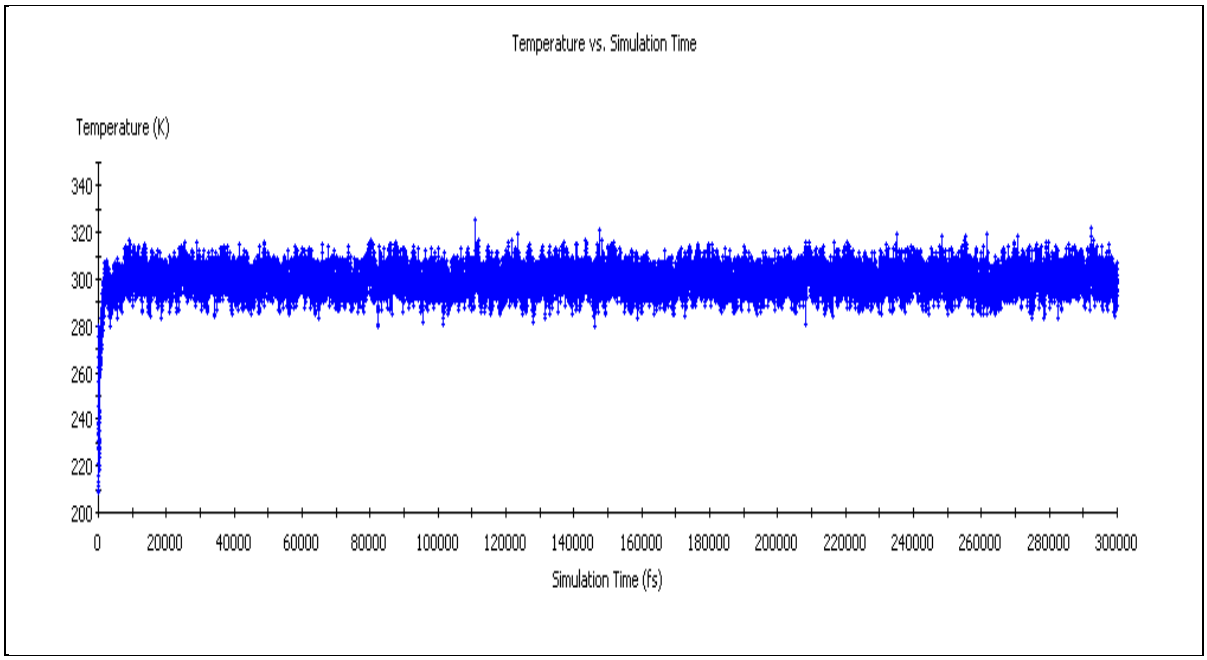


Figure III.4 : Variation de la température au cours du temps de simulation du PMMA sous un ensemble NVT à 300K

III-3 .1 .3 Processus de chauffage du PMMA sous un ensemble NPT à 600K :

Un processus de chauffage sous un ensemble NPT à une température élevée de 600K a été effectué sur la configuration obtenue après une dynamique moléculaire sous ensemble NVT à 300 K pendant 300ps, ce qui acquière la mobilité de la chaine puisque l'énergie de vibration des atomes augmente. L'énergie potentielle moyenne est: **E_p=2967.192±58.42 Kcal/mol,** la fluctuation de la température au cours du chauffage donne une moyenne de **T =598.739 ±11.80 K** .Les graphes des énergies potentielle et non liée et de la température en fonction du temps de simulation sont représentés sur les figures **(III. 5** et **III. 6).**

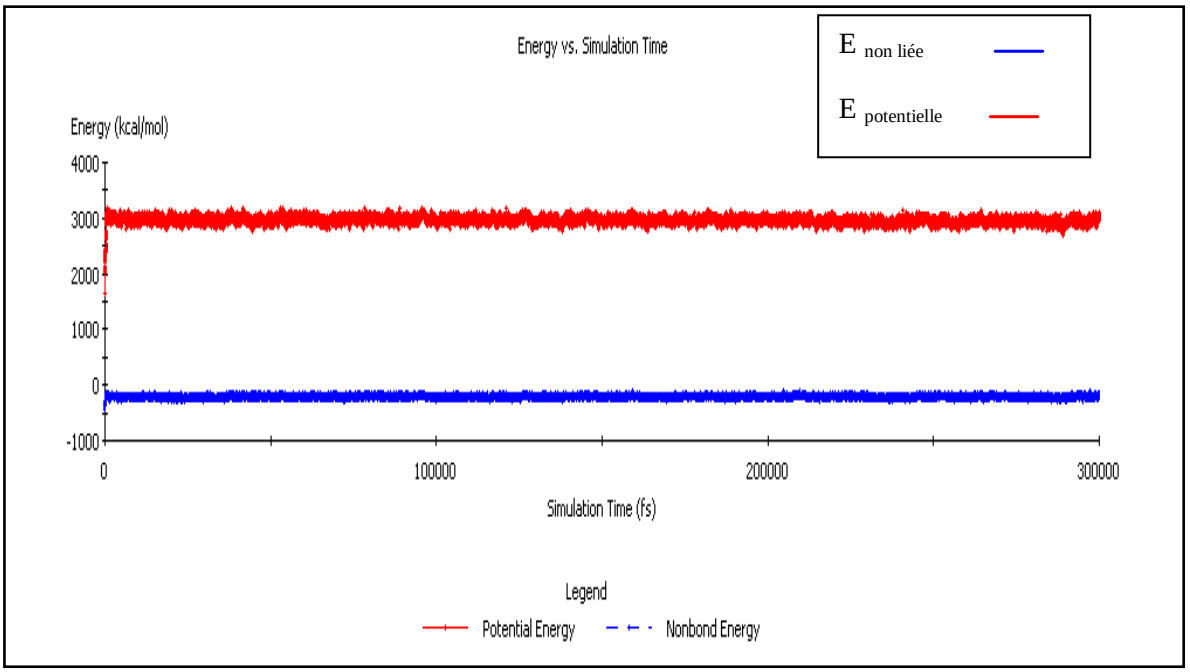


Figure III.5 : Evolution des énergies potentielle et non liée du PMMA en fonction du temps de simulation sous un ensemble NPT à 600K

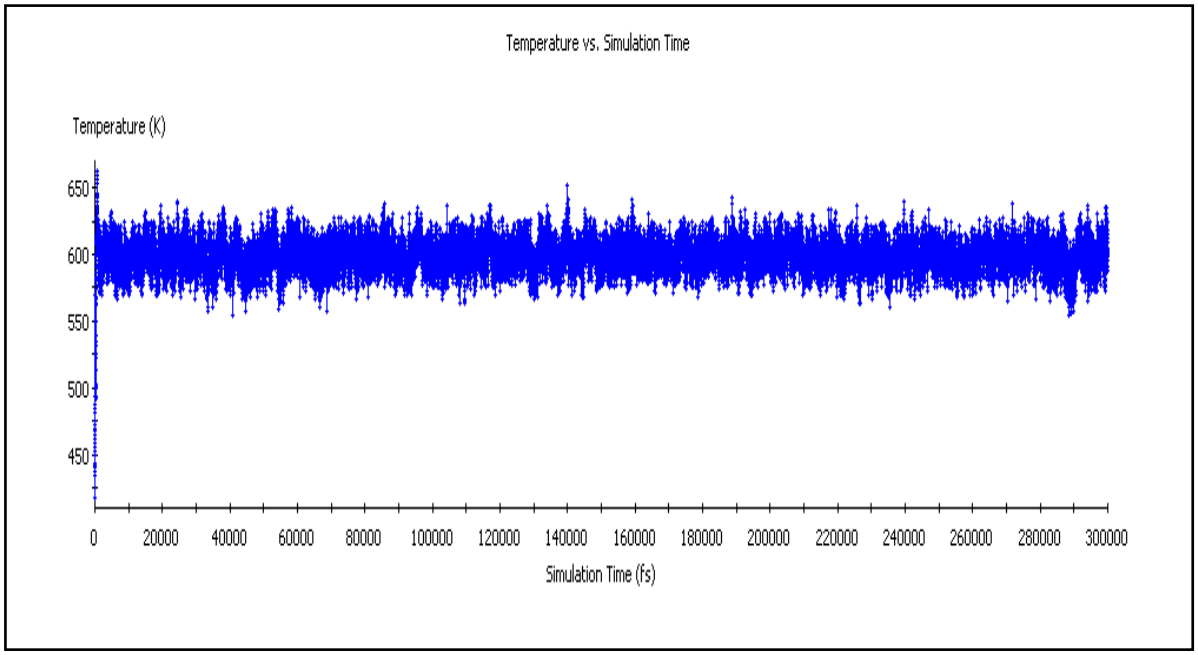


Figure III. 6: Variation de la température au cours du temps de simulation du PMMA sous un ensemble NPT

III-3.2 Poly (méthacrylamide) PMAAM :

III-3.2.1 Minimisation de l'énergie potentielle du PMAAM :

Le système réduit ses énergies, potentielle et non liée (voir figure **III.7**) jusqu'à des valeurs minimales : $\mathbf{E_p}$= -1762.25 Kcal/mol et $\mathbf{E_{non\ liee}}$ **= -2700.98 Kcal/mol,** sachant que les énergies initiales du PMAAM sont : $\mathbf{E_p}$= **-534.87 Kcal/mol** et $\mathbf{E_{non\ liee}}$ = **-2520.575489 Kcal/mol.** Le processus de minimisation donne une structure ayant une énergie minimale représentée sur la figure **III.8**.

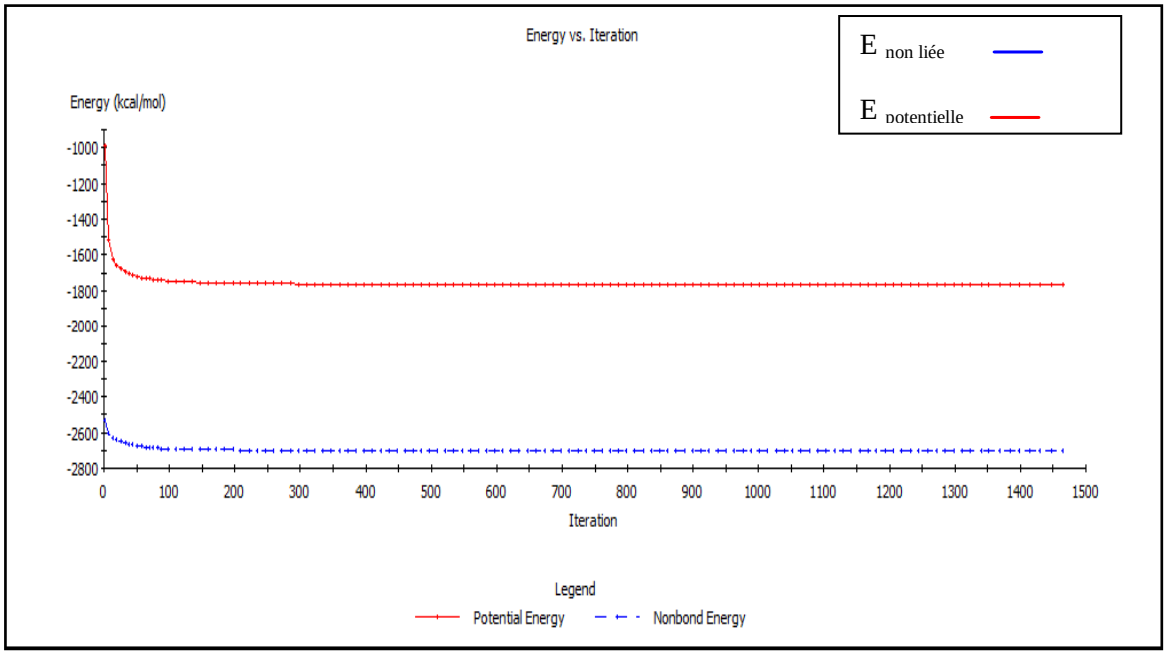


Figure III.7: Minimisation des énergies potentielle et non liée du PMAAM en fonction du nombre d'itérations avec le champ de forces AMBER

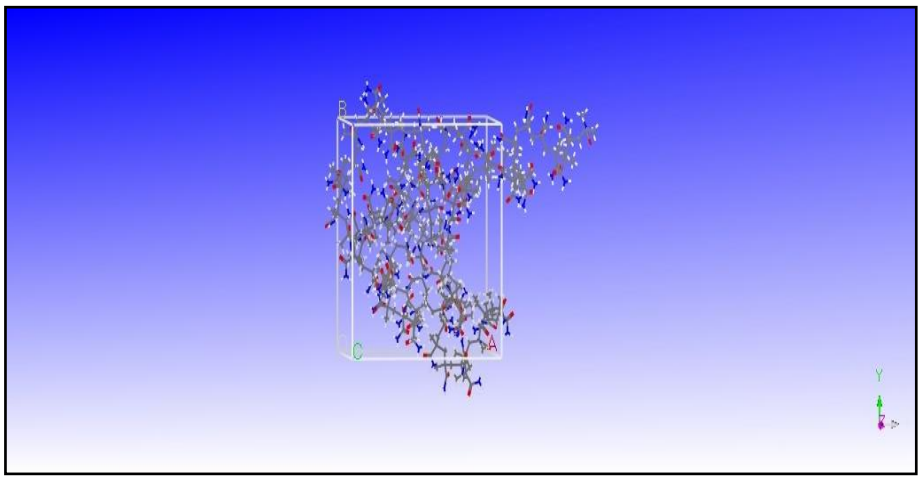


Figure III.8: conformation du PMAAM après un processus de minimisation

III-3.2.2 Relaxation du PMAAM sous un ensemble NVT à 300K :

L'équilibre du système est représenté par une stabilisation dans la variation de l'énergie potentielle et l'énergie non liée ou intermoléculaire du système en fonction du temps de simulation. L'énergie potentielle moyenne est : **E_p= -564.893 ±21.782 Kcal/mol**. La fluctuation de la température en fonction du temps de simulation donne une température moyenne de **T= 299.962±5.32 K**. Les graphes des énergies (potentielle et non liée) et de la

température après une dynamique sous un ensemble NVT sont représentés respectivement sur les figures (**III.9** et **III.10).**

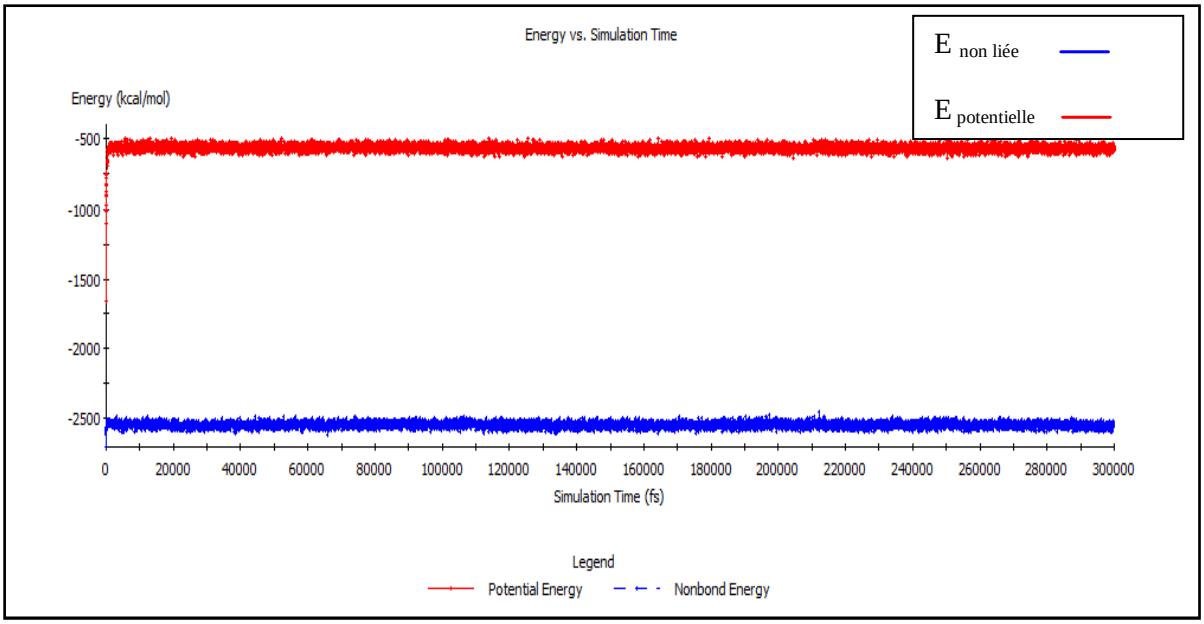


Figure III.9 : Evolution des énergies potentielle et non liée du PMAAM en fonction du temps de simulation sous un ensemble NVT à 300K

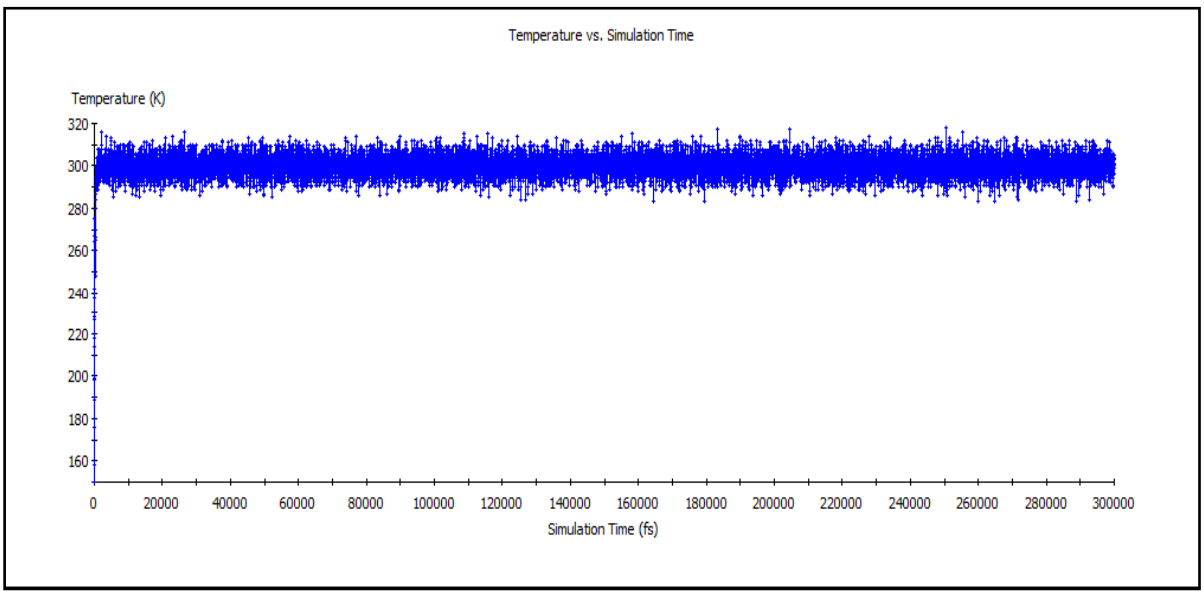


Figure III.10: Variation de la température au cours du temps de simulation du PMAAM sous un ensemble NVT

III-3.2.3 Processus de chauffage du PMAAM sous ensemble NPT à 600K :

La figure **III.11** représente les résultats d'une dynamique moléculaire sous un ensemble NPT qui a été appliquée sur la configuration du PMAAM pendant 300ps et avec une augmentation de la température .L'énergie potentielle moyenne obtenue après le chauffage est : **E_p= 678.83 ± 59.61 Kcal/ mol,** la température moyenne est : **T=597.24 ± 13.44 K (**voir figure **III.12)**.

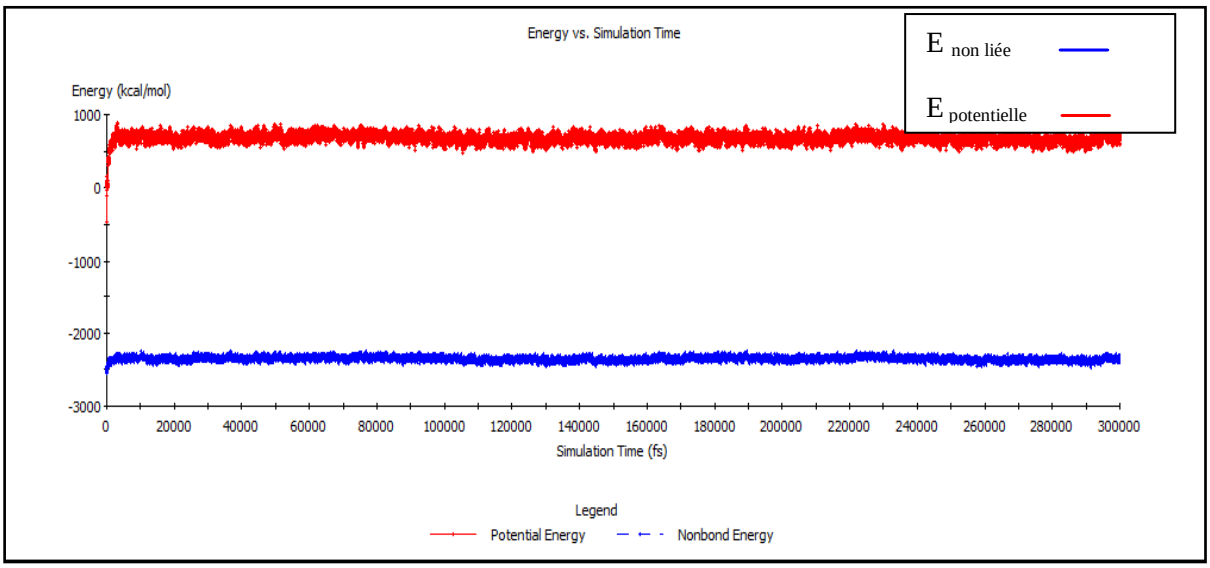


Figure III.11 : Evolution des énergies potentielle et non liée du PMAAM en fonction du temps de simulation sous un ensemble NPT à 600K

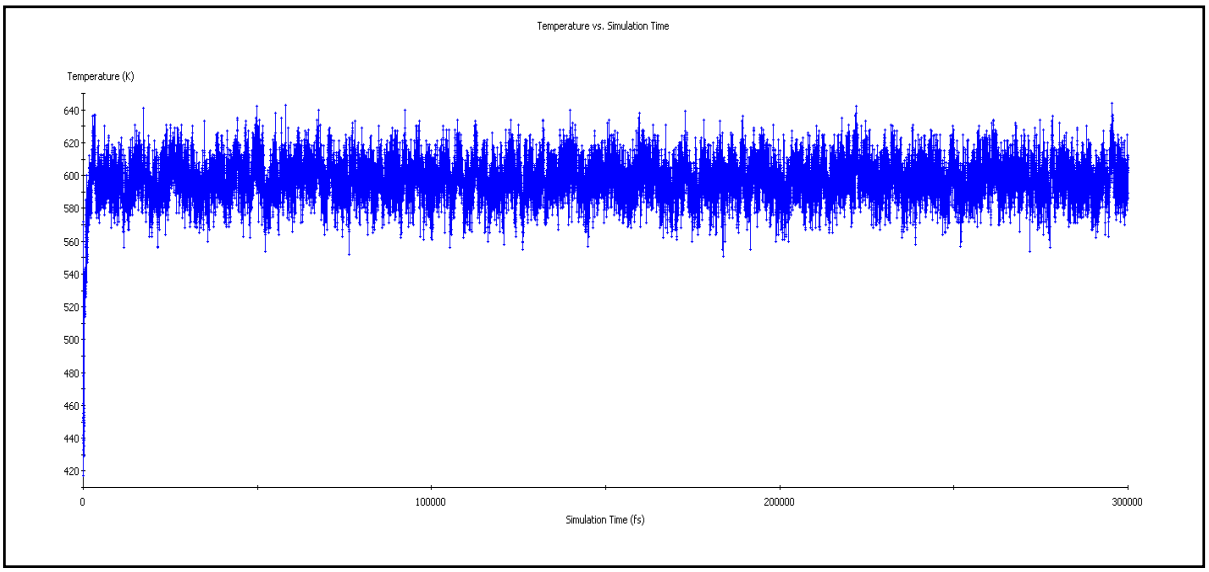


Figure III.12 : Variation de la température au cours du temps de simulation du PMAAM sous un ensemble NPT

III-3.3 Copolymère (PMMA co PMAAM) :

III-3.3 .1 Minimisation du copolymère (PMMA co PMAAM) :

Le processus de minimisation de l'énergie potentielle et de l'énergie des atomes non liés du copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec différentes compositions a été effectué de la même manière et les mêmes étapes décrites précédemment pour les homopolymères PMMA et PMAAM. Le tableau **III.1** présente les valeurs initiales et finales des énergies pour différentes compositions. La conformation d'une chaine de copolymère (PMMA *co* PMAAM) est représentée par la figure **III.13**

Tableau III.1 : *les valeurs initiales et finales des énergies du copolymère* ($PMMA_{1-x}$ *co* $PMAAM_x$ *) avec différentes concentrations (X)*

Concentration (%)		**E_p initiale kcal/mol**	**E_p finale kcal/mol**	**$E_{\text{non liée}}$ initiale Kcal/mol**	**$E_{\text{non liée}}$ finale kcal/mol**
PMMA	PMAAM				
80	20	231.44	-1037.68	-1625.51	-1830.23
60	40	362.65	-922.64	-1486.50	-1689.06
50	50	346.89	-985.27	-1541.32	-1742.51
20	80	108.57	-1170.16	-1607.96	-1808.27
10	90	-30.75	-1305.72	-1728.23	-1951.72

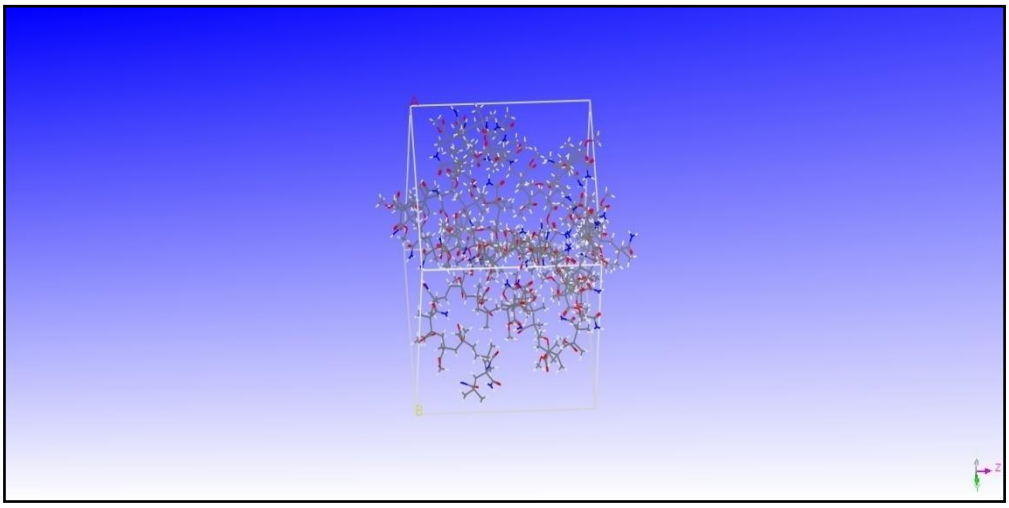


Figure III.13 : Conformation d'une chaine de copolymère (PMMA *co* PMAAM) après un processus de minimisation

III-3.3.2 Relaxation du (PMMA co PMAAM) sous un ensemble NVT à 300K :

Les énergies potentielles et les températures équilibrées du (PMMA *co* PMAAM) après une relaxation sous un ensemble NVT pendant 300ps et avec différentes fractions massiques sont mentionnées dans le tableau **III.2** .La fluctuation de la température en fonction du temps de simulation est presque homogène pour chaque composition tandis que l'énergie potentielle est de plus en plus basse lorsque la concentration du PMAAM augmente dans le copolymère

Tableau III.2 : *les valeurs moyennes de l'énergie potentielle du ($PMMA_{1-x}$ co $PMAAM_x$) avec différentes concentrations (X) à 300K*

Concentration (%)		**$E_{p\ moyenne}$ (Kcal/mol)**	**$T_{moyenne}$ (K)**
PMMA	PMAAM		
80	20	254.601 ± 27.83	299.96 ± 6.47
60	40	366.290 ± 35.04	299.72 ± 8.06
50	50	307.16 ± 35.37	299.70 ± 8.16
20	80	118.01 ± 34.84	299.77 ± 8.02
10	90	-21.34 ± 34.84	299.75 ± 8.09

III-3.3.3 Processus de chauffage du (PMMA co PMAAM) sous ensemble NPT à 600K :

Le tableau **III.3** représente les énergies potentielles moyennes et les températures moyennes au cours du temps de simulation (300ps) du copolymère avec différentes compositions. Le processus de chauffage favorise le déplacement des atomes se qui conduit à augmenter leurs énergies.

Tableau III.3 : *les valeurs moyennes de l'énergie potentielle et de la température du ($PMMA_{1-x}$ co $PMAAM_x$) avec différentes concentrations (%) à 600K*

Concentration (%)		**$E_{p\ moyenne}$ (Kcal/mol)**	**$T_{moyenne}$ (K)**
PMMA	PMAAM		
80	20	1567.32 ± 59.81	598.06 ± 12.70
60	40	1683.69 ± 61.19	597.65 ± 12.86
50	50	1605.28 ± 64.51	597.34 ± 12.71
20	80	1431.22 ± 56.10	596.99 ± 12.63
10	90	1254.33 ± 63.41	597.40 ± 13.05

III-4 Détermination de la température de transition vitreuse T_g :

III.4.1 Simulation de la T_g par la méthode de dilatometrie:

La méthode de dilatometrie est utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse des composés organiques comme les polymères lors du refroidissement du système. Le volume spécifique ou bien l'inverse de la densité est reporté avec différentes températures, l'intersection des lignes qui représentent les des deux états (vitreux et caoutchoutique) détermine la valeur de la T_g **[6,7]** .Après avoir chauffer les structures des homopolymères PMMA , PMAAM et leur copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec différentes compositions à 600K, un processus de refroidissement a été effectué sur ces structures sous un ensemble NPT de 600 K jusqu'à 260 K par un pas de 20 K en utilisant le champ de force AMBER , la configuration finale obtenue à une température donnée est utilisée comme configuration initiale à la température suivante. Le système est affecté par une pression atmosphérique normale de l'ordre 0.0001GPa, les intégrations numériques sont réalisées avec l'algorithme des vitesses de Verlet avec un pas de temps de 1fs, la température est maintenue constante grâce au thermostat d'Andersen **[8]** et la pression par la méthode de Berendsen **[9]** puisque nous simulons un système avec conditions aux limites périodiques. Nous proposons dans la figure **III. 14** un organigramme qui représente les différentes étapes de simulation par dynamique moléculaire.

Pour comparer les valeurs de la température de transition vitreuse obtenues par dilatometrie, une méthode basée sur les contributions de groupe fonctionnel de polymères implantée dans le module *Synthia* a été effectué pour prédire les T_g des deux homopolymères et leur copolymère. Cette méthode est extrêmement rapide et facile à utiliser. Les résultats prédits par cette méthode sont reportés dans le tableau **III.4**

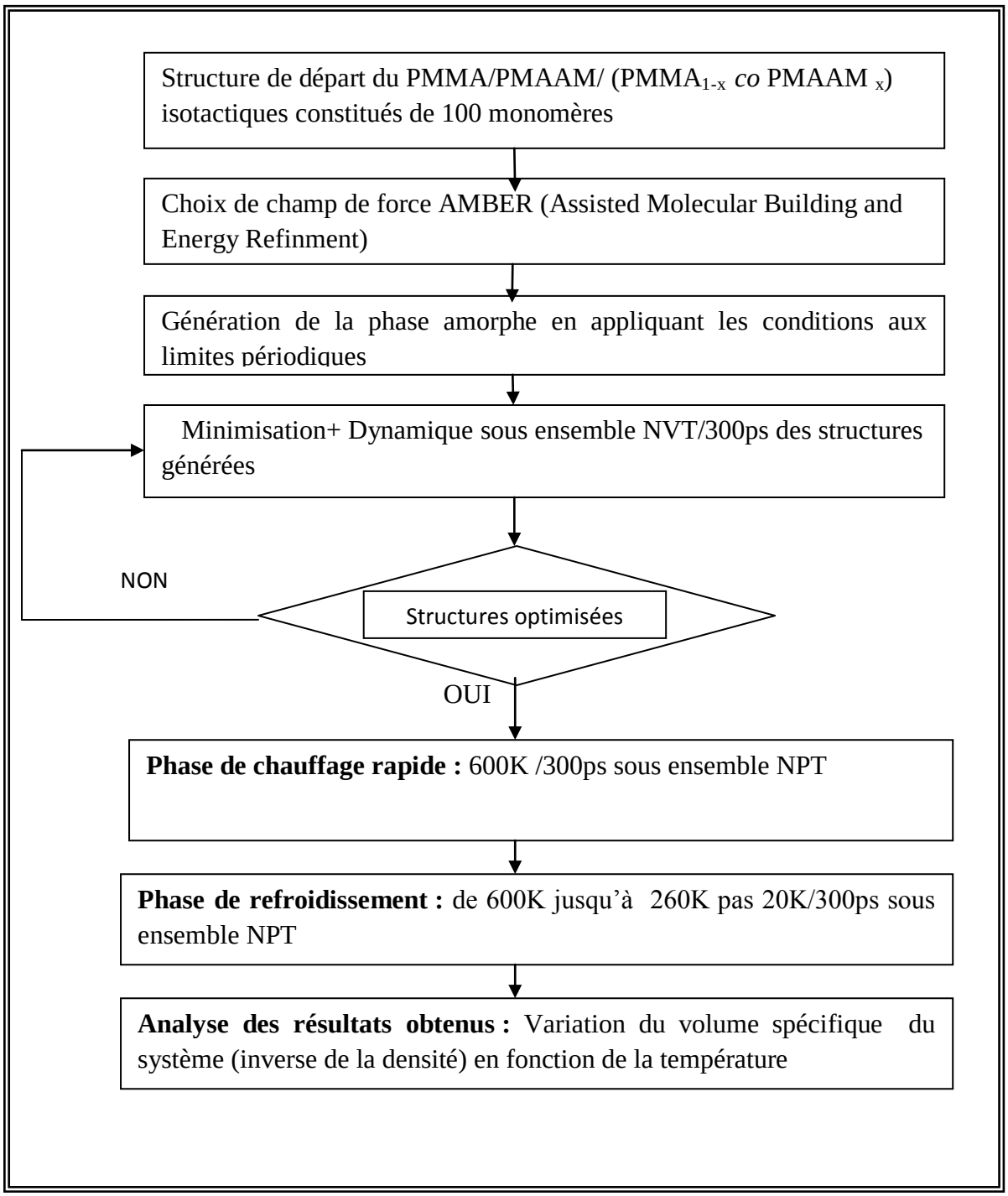


Figure III.14 : Organigramme adopté pour le calcul de la température de transition vitreuse

III-4 .2 Résultats de simulation de la T_g du PMMA et PMAAM :

La température de transition vitreuse est déterminée par l'intersection des deux pentes de la courbe correspondante au processus de refroidissement. Le volume spécifique en fonction de la température pour les deux chaines de polymères PMMA, PMAAM est reporté respectivement sur les figures (**III.15** et **III.16)**. Les résultats sont mentionnés dans le tableau **III.4** avec les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature, de bonnes corrélations ont été trouvées entre les prédictions théoriques et les valeurs expérimentales pour le (PMAAM) et le (PMMA). La valeur calculée de la température de transition vitreuse du PMMA pur T_g=388.9K est très proche des valeurs publiées **[10,11, 12].** La T_g simulée du PMAAM pur donne une valeur de T_g =483.3K, elle est en accord avec les données disponibles dans la littérature, comme par exemple T_g = 486 K **[13]**, T_g = 524K **[14]** et les travaux expérimentaux **[14,15, 16]**.

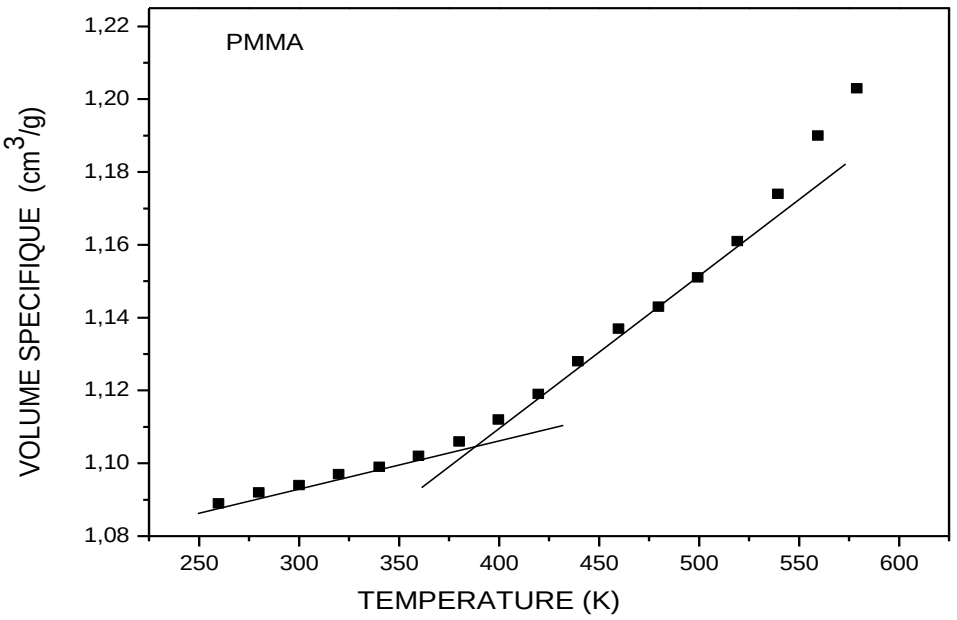


Figure III. 15: Variation du volume spécifique du PMMA en fonction de la température

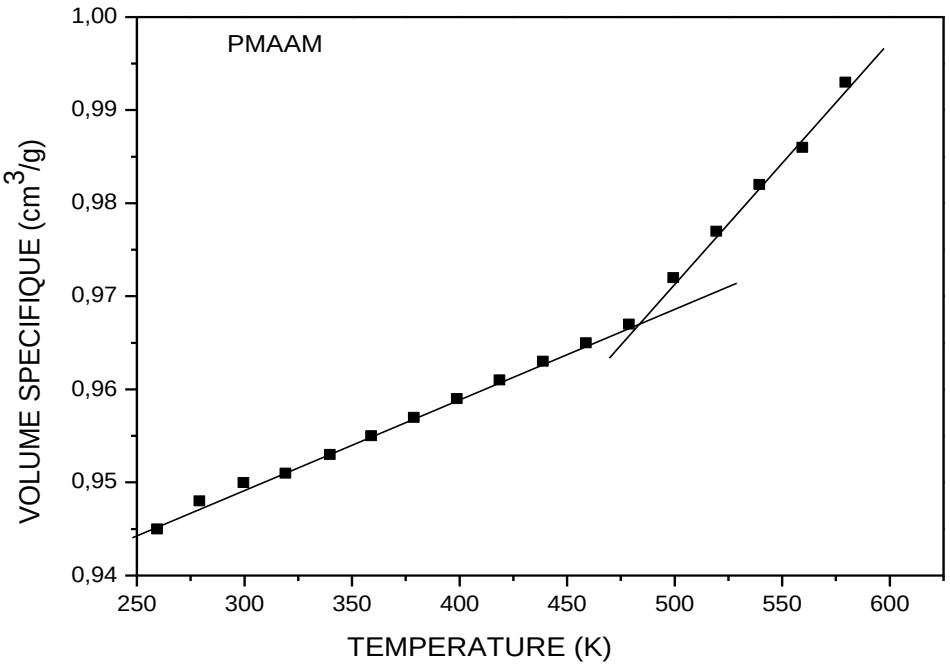


Figure III. 16: Variation du volume spécifique du PMAAM en fonction de la température

III-4 .3 Résultats de simulation de la T_g du (PMMA co PMAAM):

Nous sommes intéressés à étudier le copolymère ($PMMA_{1-x}$ *co* PMAAM $_x$) avec diverses concentrations de MAAM (x = 0,2, 0,4, 0,5, 0,8 et 0,9) pour connaitre l'influence de la concentration sur la valeur de la T_g du copolymère (PMMA *co* PMAAM). La figure **III.17** représente la variation du volume spécifique en fonction de la température du copolymère (PMMA *co* PMAAM) .Les résultats sont rassemblés dans le tableau **III.4** avec d'autres données disponibles. Des températures de transition vitreuse uniques ont été observées pour les chaines de copolymère *($PMMA_{1-x}$ co PMAAM $_x$)*.La valeur de la température de transition vitreuse du copolymère augmente avec l'augmentation de la concentration (x) du monomère (MAAM), elle varie de 115, 9 °C (389.06 K) à 197,4 °C (470.7K) lorsque x varie de 0,2 à 0,9.

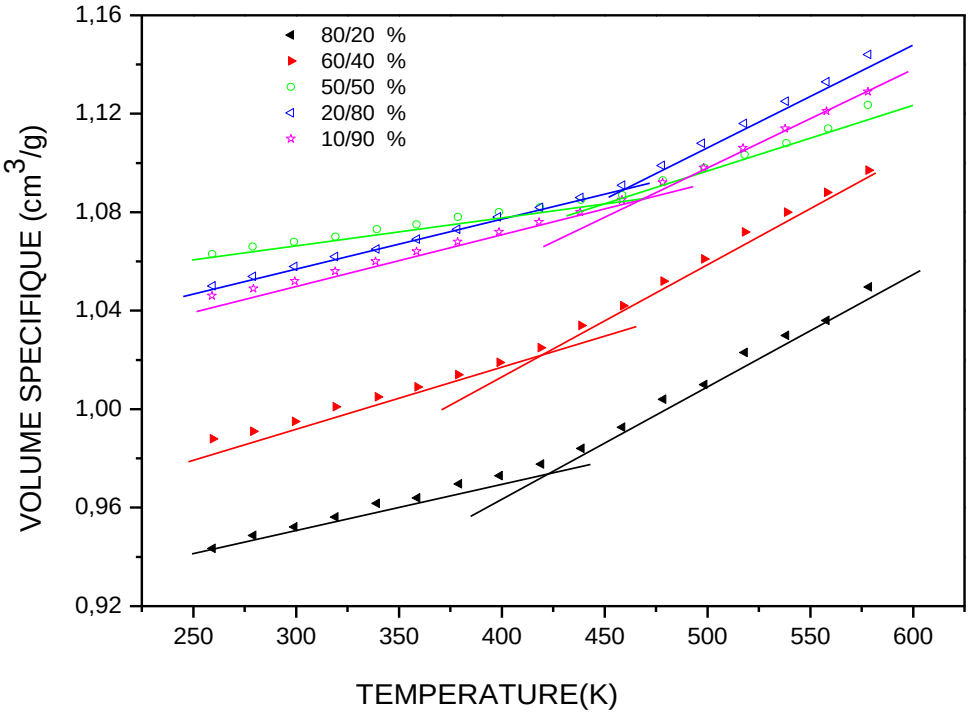


Figure III.17 : Représentation du volume spécifique en fonction de la température du copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec différentes concentrations

Cette augmentation de la température de transition vitreuse T_g est due sans aucun doute à des hétérogénéités dans la composition de copolymère. La différence entre les structures chimiques du (PMAAM) et (PMMA) est que les groupes carbonyle de méthyle dans le (PMMA) sont remplacés par des groupes amide dans (PMAAM), ce changement se traduit par l'augmentation significative de la température de transition vitreuse en raison de la formation de liaisons hydrogène fortes dans PMAAM **[11,17, 18].**

Tableau III.4: *Comparaison des valeurs simulées de la température de transition vitreuse T_g des homopolymères PMMA, PMAAM et leur copolymère ($PMMA_{1-x}$ co $PMAAM_x$) avec les valeurs théoriques et expérimentales.*

Concentration (%)		**Température de transition vitreuse T_g (K)**			
PMMA	**PMAAM**	**Résultats DM**	**Autres résultats**	**Résultats Synthia**	**Résultats expérimentaux**
100	0	388.9	595 [a]	355,47	393 [b] - 373 [c, g] -318 [d] - 378 [f, h]
80	20	422.9	-	368,62	422 [e] - 406 [f] –498.7 [b]
60	40	416.2	-	380,60	443 [e]
50	50	451.7	-	386,24	471 ,4 [b]
20	80	464.4	-	402,07	498.7 [b]
10	90	470.7	-	407,04	-
0	100	483.4	-	411,89	440 [b] – 524 [e, c] - 443 [g] -486 [h]

[a] Ref.**[20]** ; [b] Ref **.[15]** ; [c] Ref. **[11]** ; [d] Ref **.[16]** ; [e] Ref. **[18]** ; [f] Ref **.[10]**; [g] Ref **.[17]**; [h] Ref.**[13]**

III-5 Traitement énergétique :

III-5 .1 Energie cinétique, potentielle et totale :

Les figures ci-dessous représentent les énergies (totale, cinétique et potentielle) des différents homopolymères et leur copolymère en fonction de la température au cours de la phase de refroidissement. Les figures (**III.18** et **III.19)** montrent que les trois énergies du PMMA et PMAAM ont tendance à diminuer linéairement leurs valeurs lorsque la température devient de plus en plus basse. L'énergie potentielle décrit les interactions entre les atomes liés et non liés dans la chaine moléculaire, elle prend des valeurs différentes pour chaque structure des homopolymères et de copolymères avec différentes concentrations. Les chaines sont soumises à une énergie cinétique liée à la température du système ainsi que l'énergie totale du système atomique est la somme des énergies cinétiques et potentielles de tous les atomes se qui est bien constaté sur les courbes des énergies totales des copolymères étudiés représentés respectivement sur les figures (**III.20, III.21, III.22**, **III.23 et III.24**) pour différentes concentrations. Au cours d'une simulation, l'énergie totale du système n'évolue

pas. Il y a conservation de cette énergie avec conversion partielle de l'énergie potentielle en énergie cinétique.

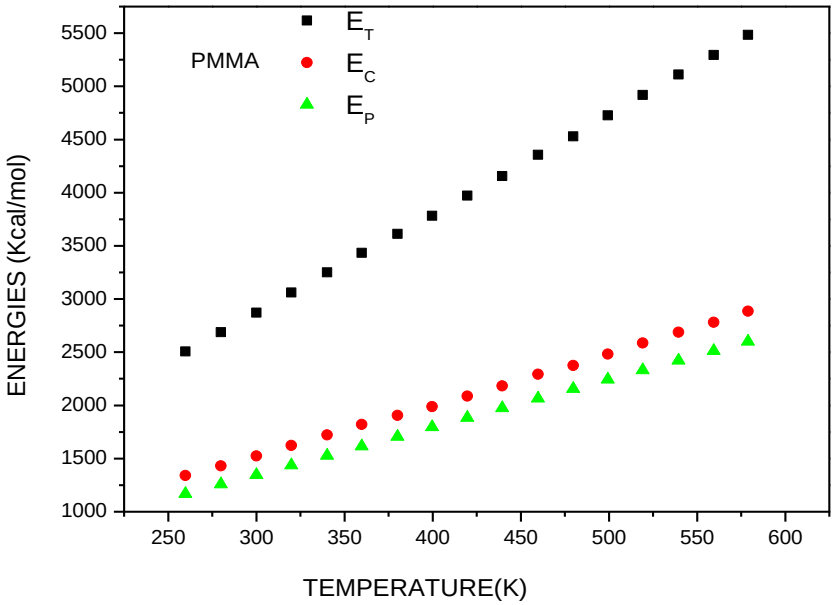


Figure III.18 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du PMMA

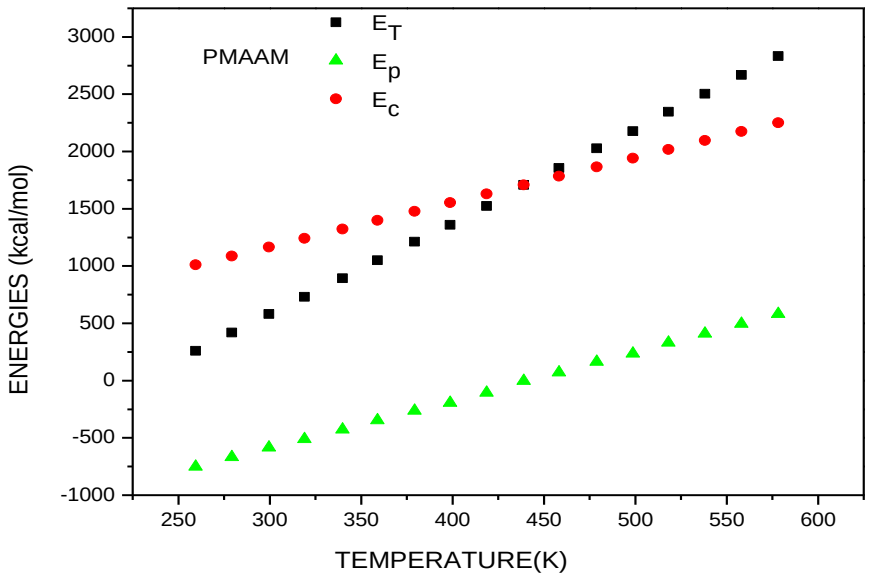


Figure III.19 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du PMAAM

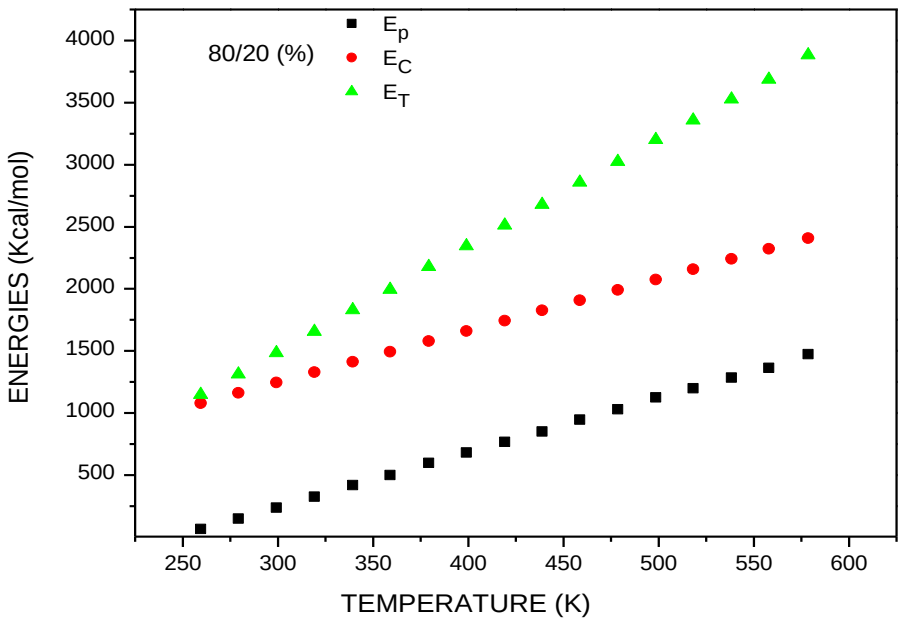


Figure III.20 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 80/20 (%)

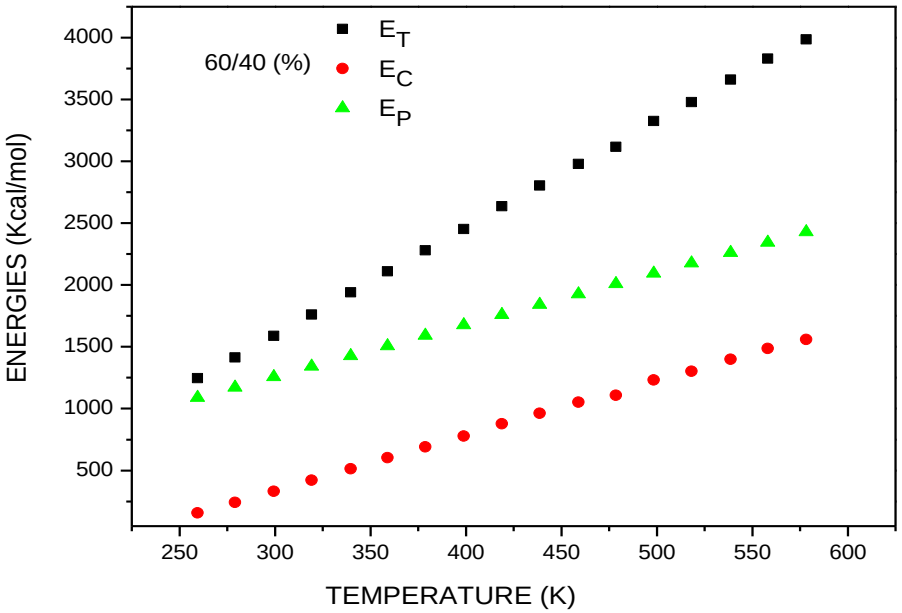


Figure III.21 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 60/40 (%)

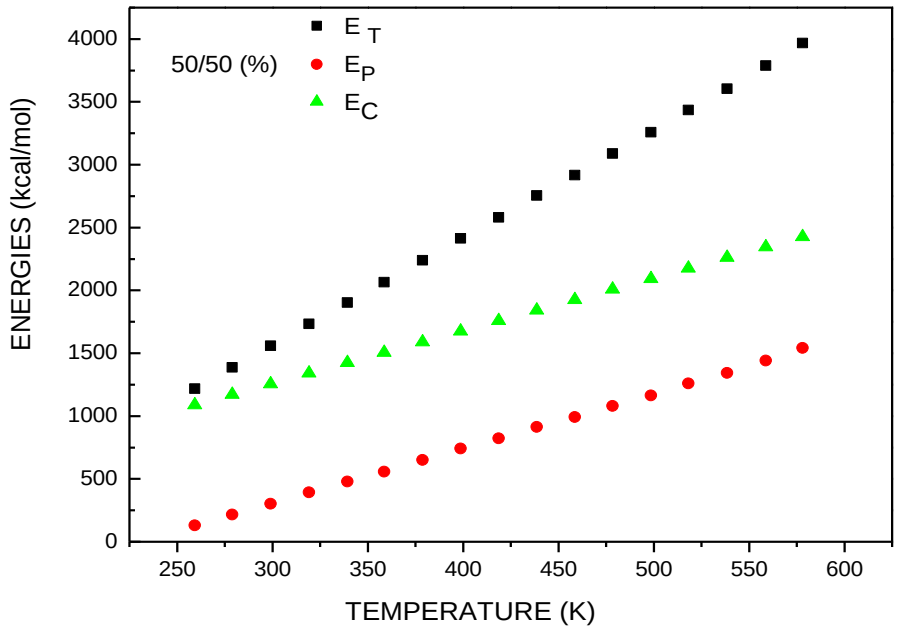


Figure III.22 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 50/50 (%)

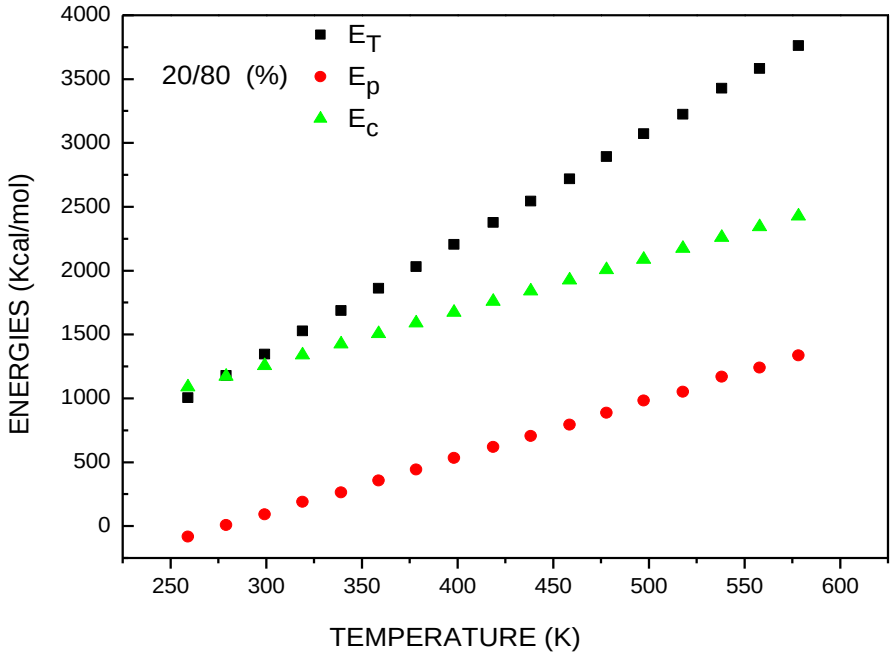


Figure III.23 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 20/80 (%)

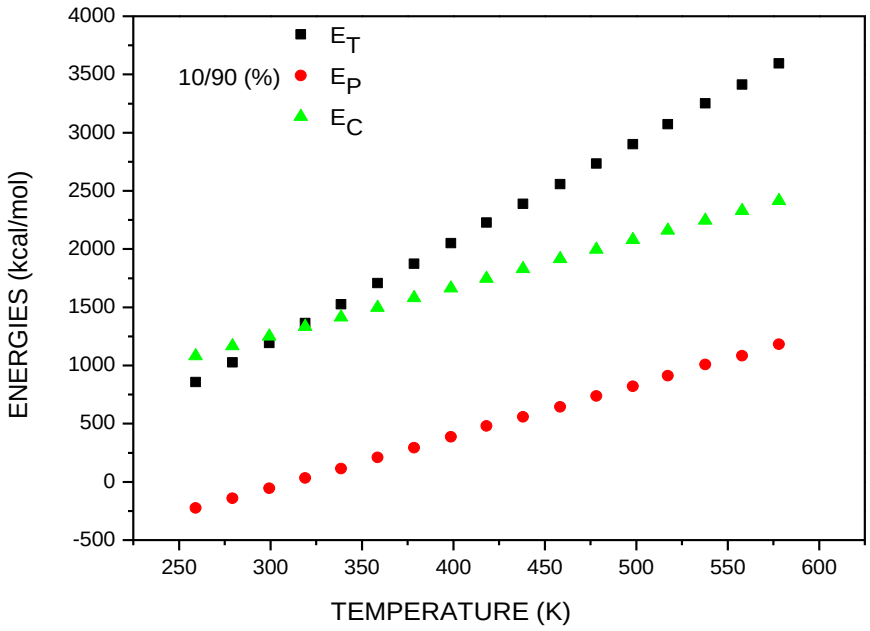


Figure III.24 : Evolution de l'énergie totale E_T, potentielle E_p et cinétique E_c en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 10/90 (%)

III-5 .2 Énergies intramoléculaires et intermoléculaires :

III-5 .2.1 Energies intramoléculaires :

Pour comprendre le rôle de chaque énergie sur le processus de la température de transition vitreuse, nous avons reporté les valeurs des énergies intramoléculaires du PMMA et PMAAM en fonction de la température sur les figures (**III.25** et **III.26)** ainsi que les énergies du copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec différentes concentrations sont représentées sur les figures **(III.27, III.28, III.29** , **III.30** et **III.31)**.Les résultats simulés des énergies des atomes liés ou bien intramoléculaire diminuent de façon linéaire avec la diminution de la température.

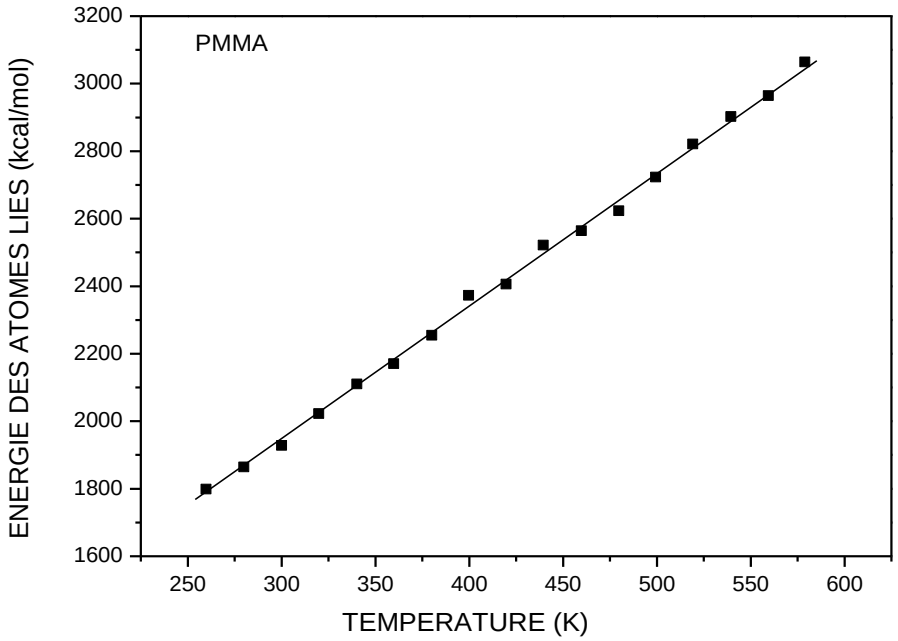


Figure III. 25: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du PMMA

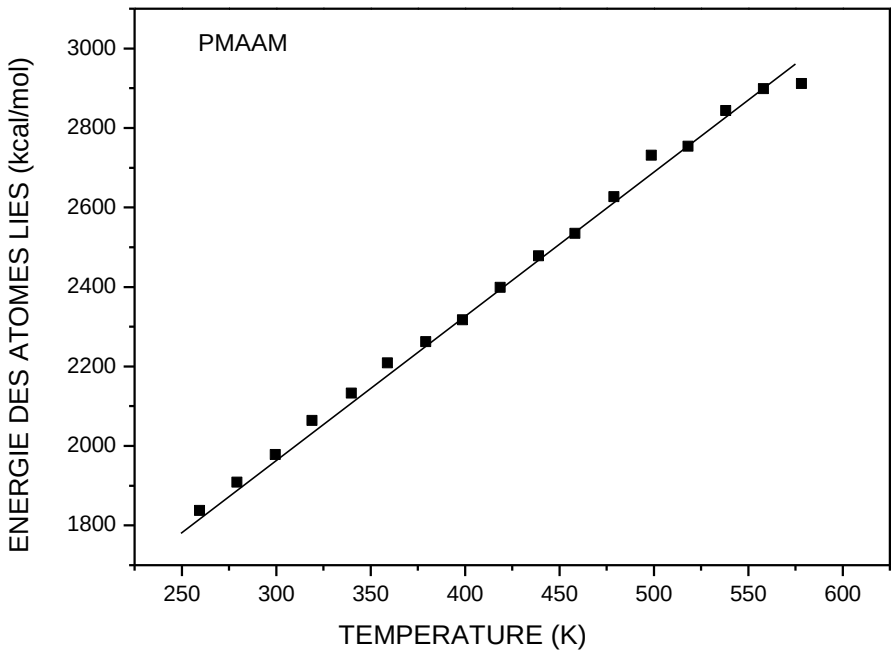


Figure III. 26: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du PMAAM

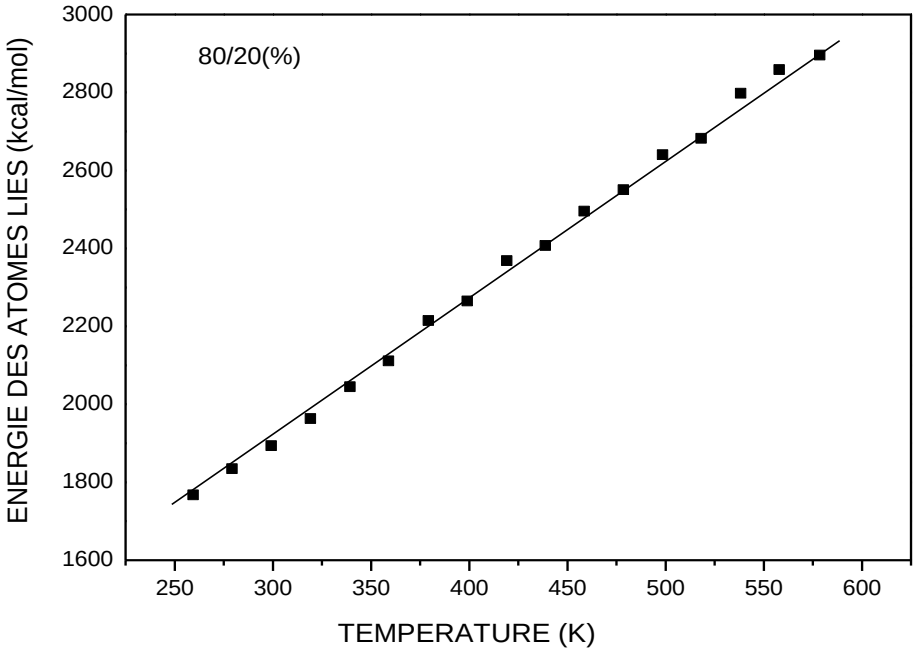


Figure III. 27: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 80/20 (%)

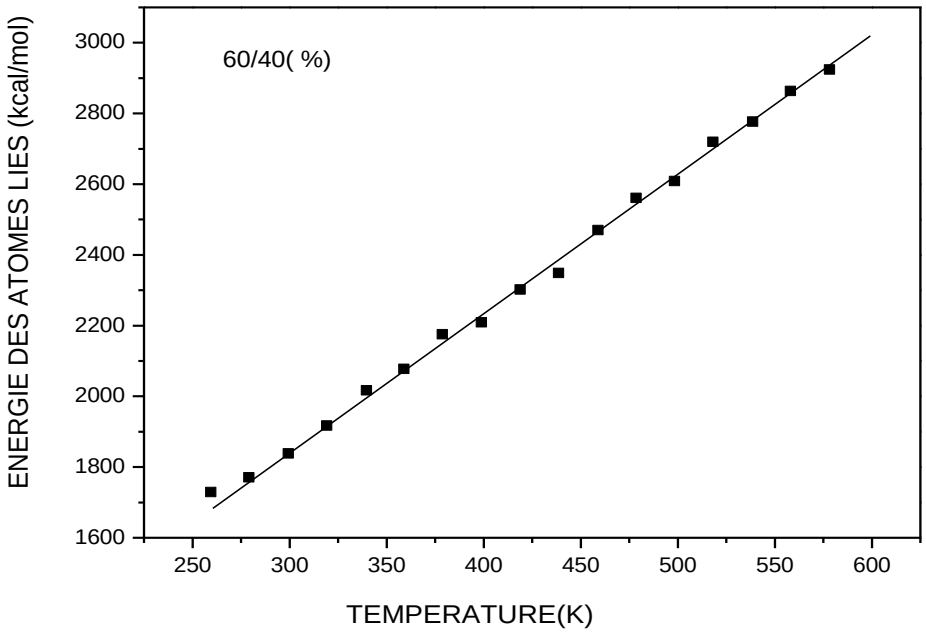


Figure III. 28: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 60/40 (%)

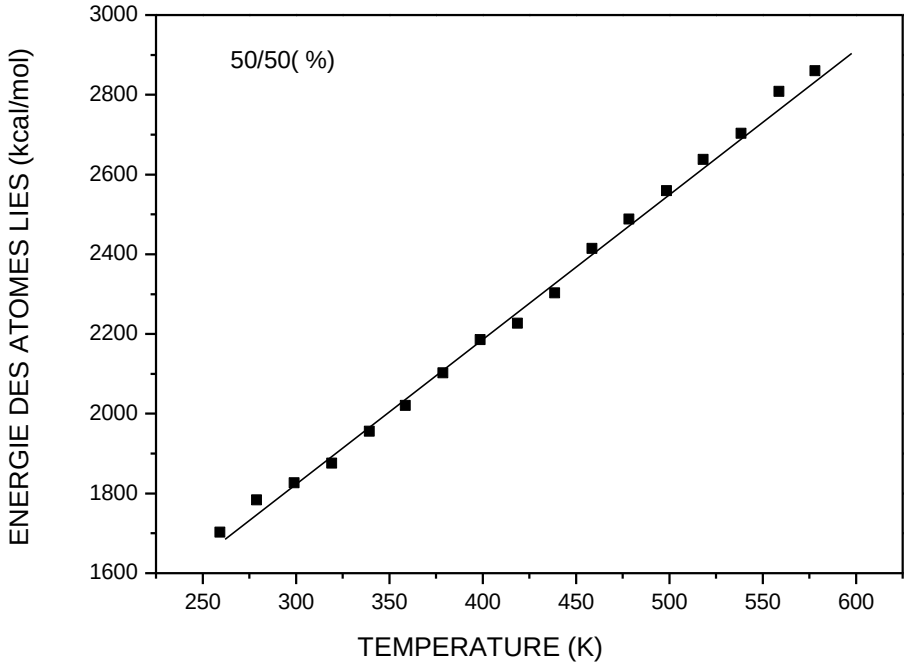


Figure III. 29: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 50/50 (%)

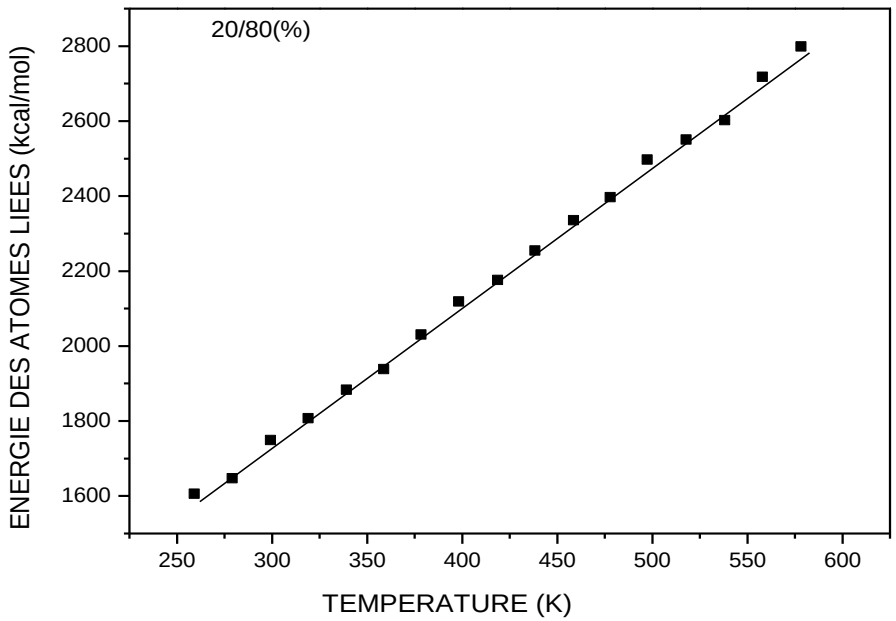


Figure III. 30: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 20/80 (%)

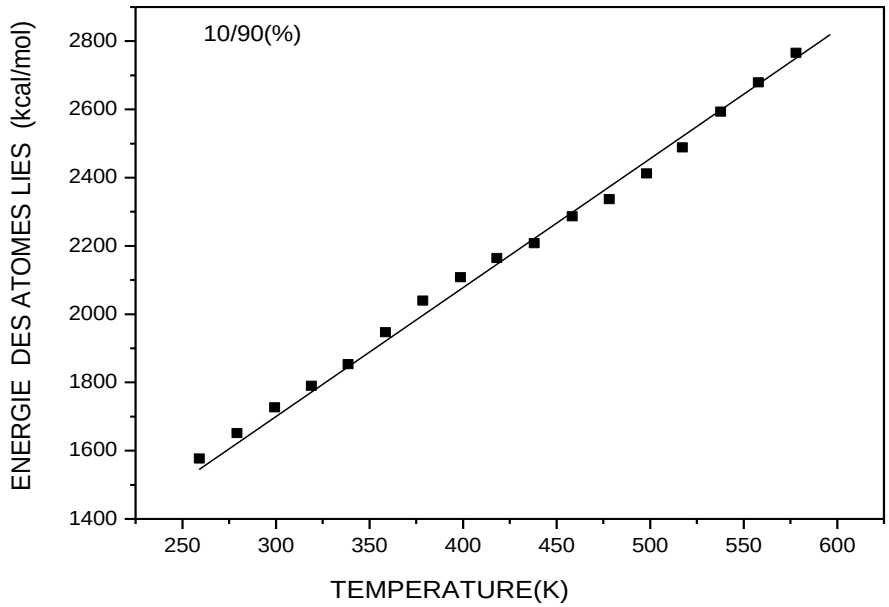


Figure III. 31: Evolution de l'énergie des atomes liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 10/90 (%)

III-5 .2.2 Energies intermoléculaires :

L'énergie des atomes non liés du PMMA, PMAAM et (PMMA *co* PMAAM) décroît presque linéairement avec la décroissance de la température, les figures **(III. 32 , III. 33 , III. 34 , III. 35 , III. 36 , III. 37** et **III. 38)** montrent une rupture remarquable sur la linéarité de l'allure de l'énergie des termes non liés du PMMA , PMAAM et leur copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec différentes compositions , le point d'intersection des deux pentes donne une température proche de la température de transition vitreuse T_g.

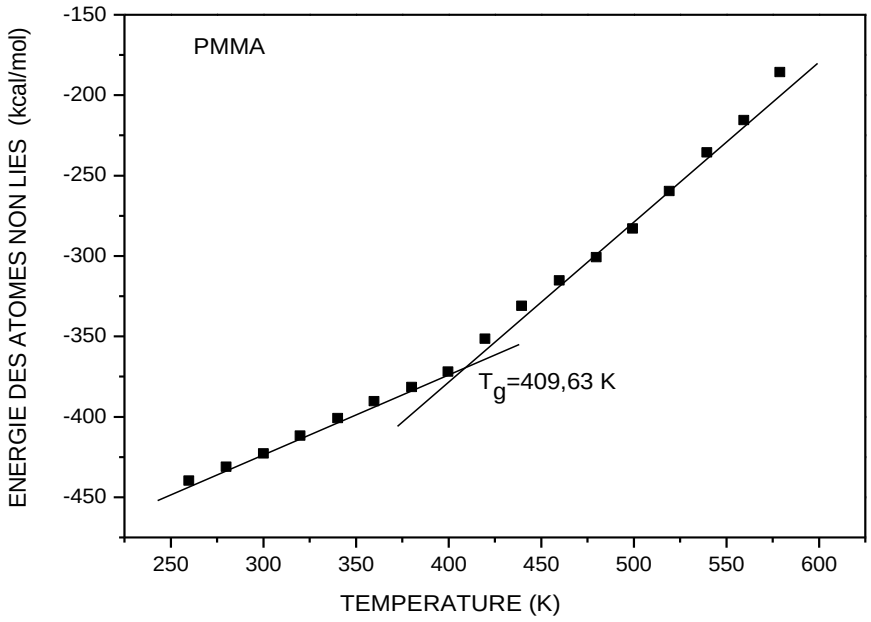


Figure III. 32: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du PMMA

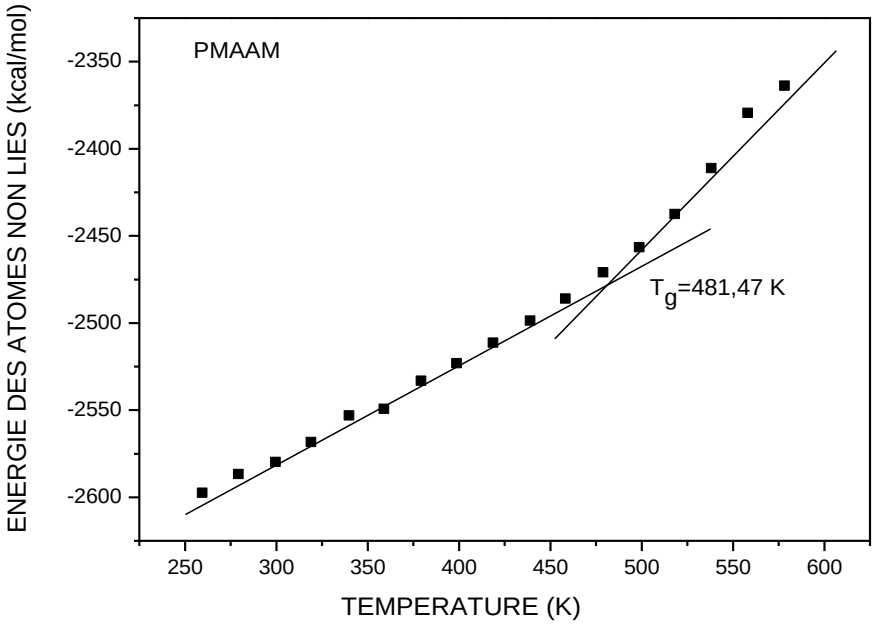


Figure III. 33: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du PMAAM

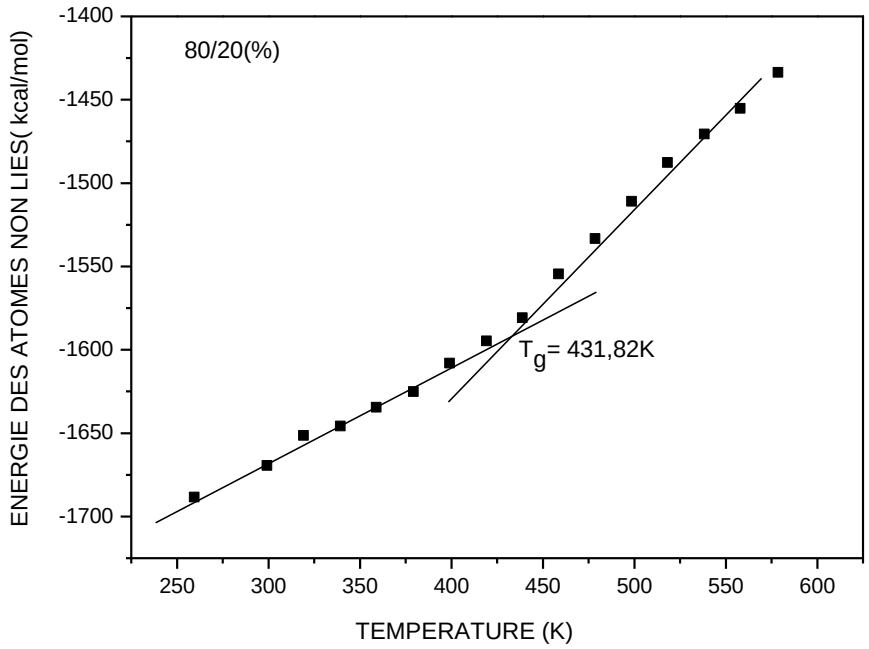


Figure III. 34: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 80/20(%)

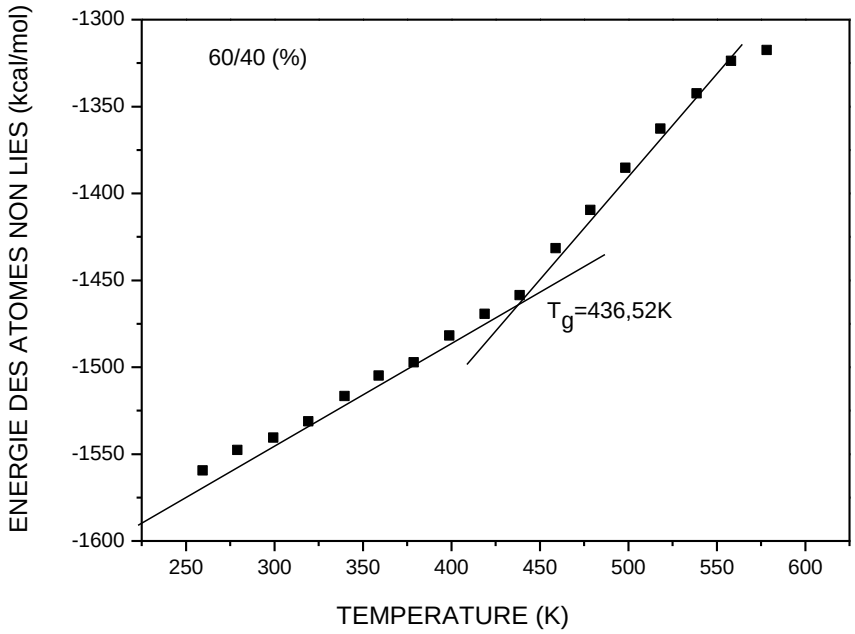


Figure III. 35: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 60/40%

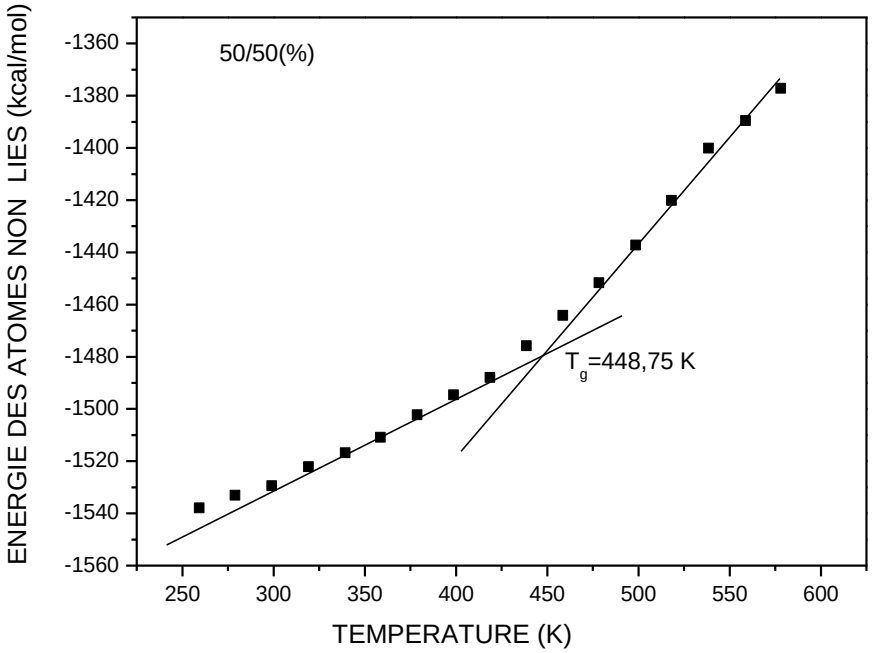


Figure III. 36: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 50/50%

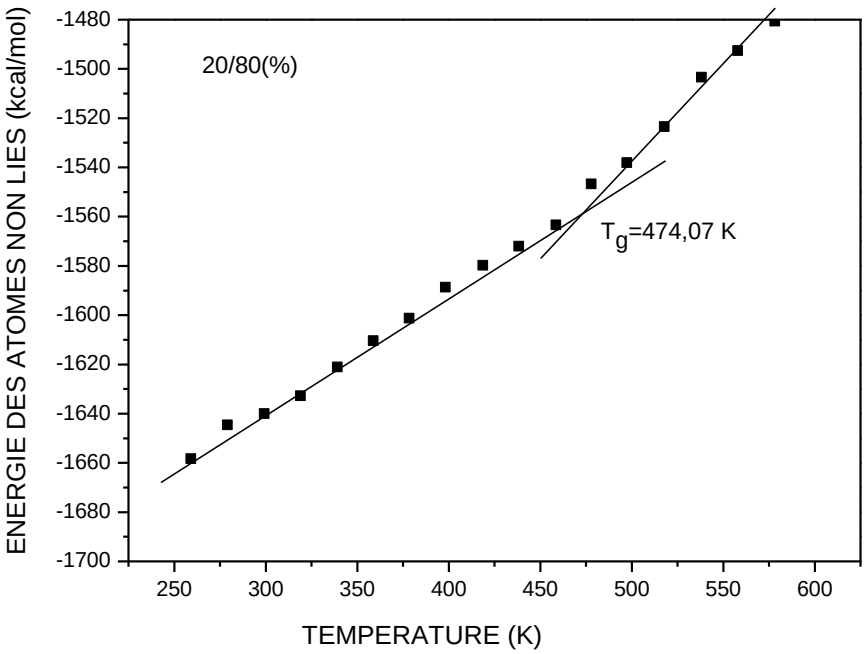


Figure III. 37: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 20/80 (%)

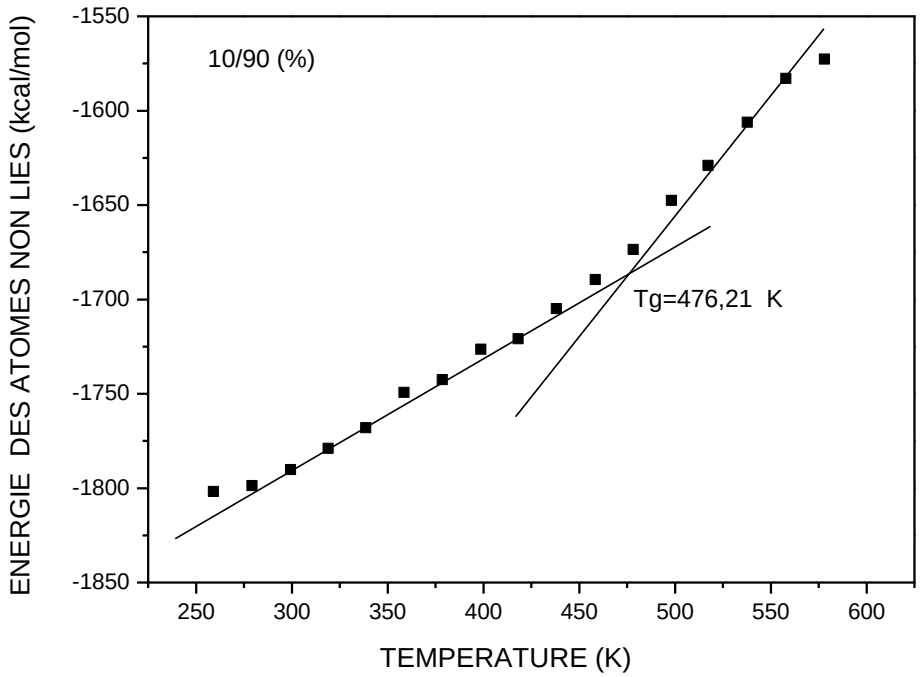


Figure III. 38: Evolution de l'énergie des atomes non liés en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 10/90 (%)

III-5 .2.3 Energie de liaison hydrogène :

La figure **III. 39** montre un changement caractéristique de la pente lors de la transition de l'état caoutchoutique à l'état vitreux du PMAAM ainsi qu'une rupture est remarquée sur la linéarité des allures de l'énergie du copolymère avec différentes compositions (voir figures **III. 40, III. 41, III. 42, III. 43** et **III. 44)** .Ces résultats montrent que l'énergie des termes non liés et de liaison hydrogène jouent un rôle important dans le processus de transition vitreuse de nos systèmes étudiés.

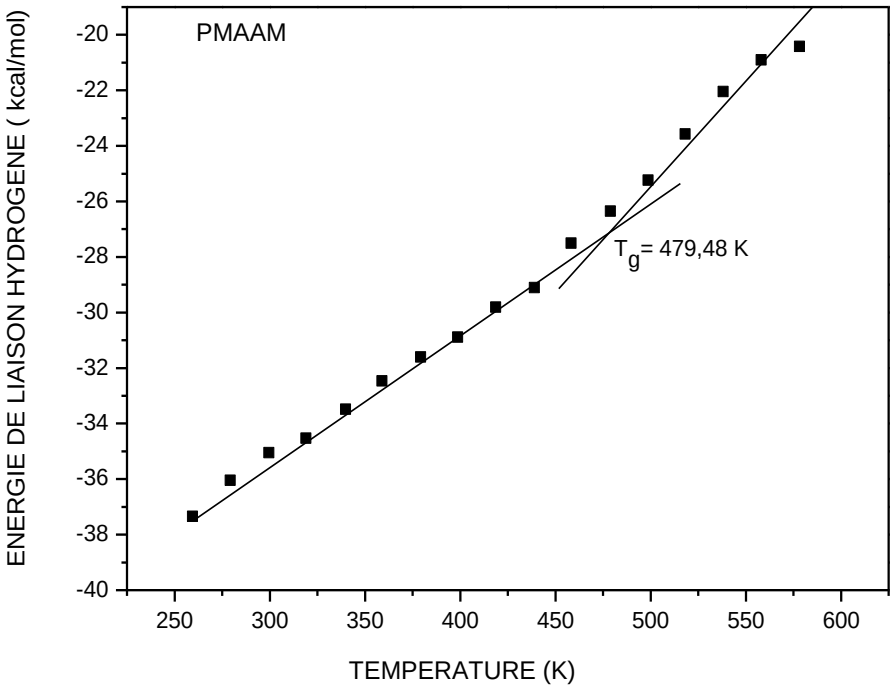


Figure III. 39: Evolution de l'énergie de liaison hydrogène en fonction de la température du PMAAM

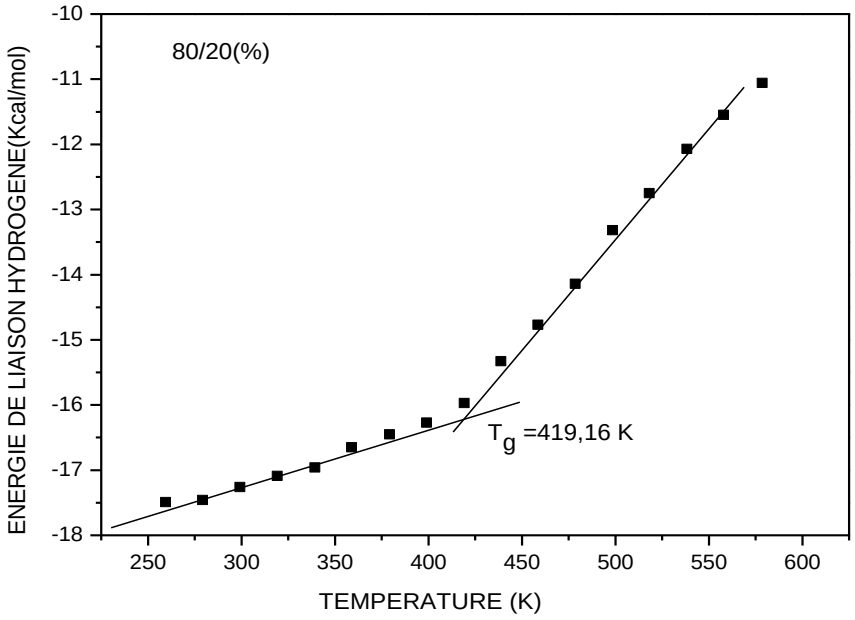


Figure III. 40: Evolution de l'énergie de liaison hydrogène en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 80/20 (%)

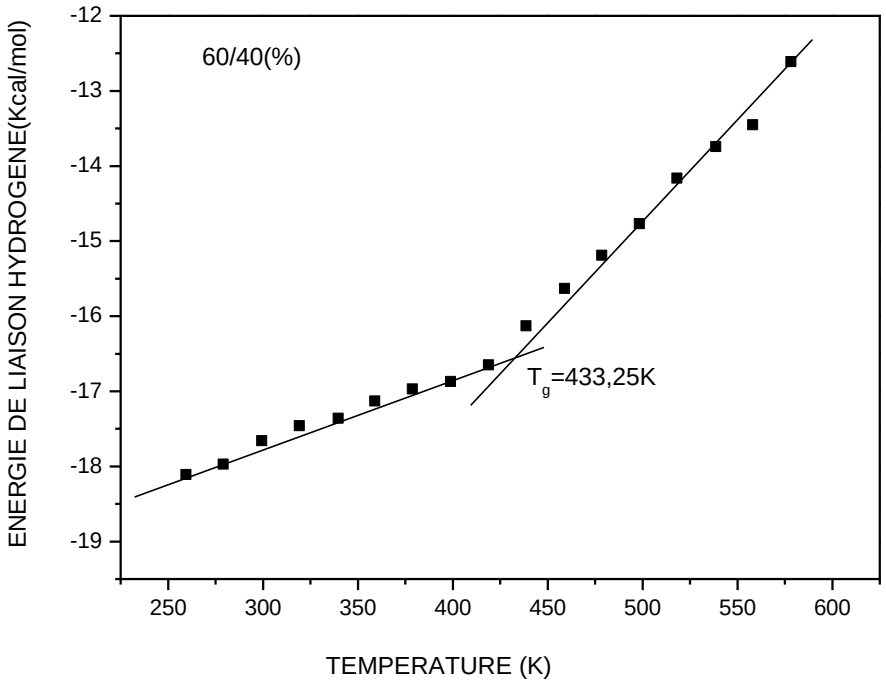


Figure III. 41: Evolution de l'énergie de liaison hydrogène en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 60/40 (%)

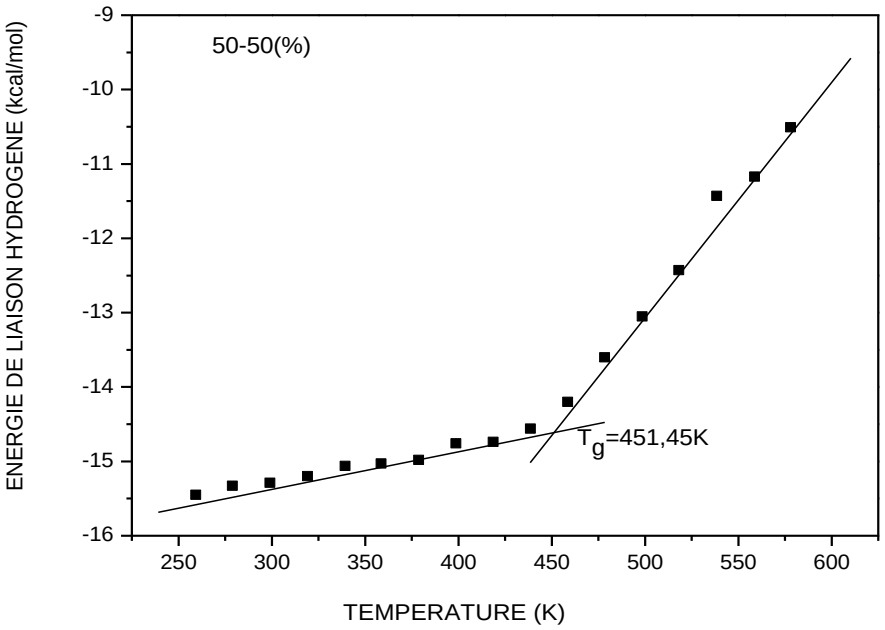


Figure III. 42: Evolution de l'énergie de liaison hydrogène en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 50/50 (%)

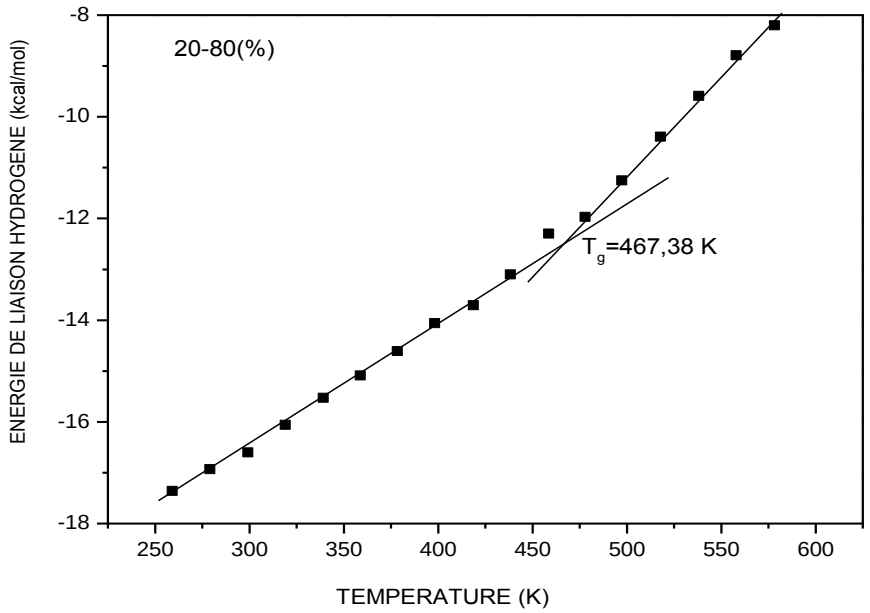


Figure III. 43: Evolution de l'énergie de liaison hydrogène en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 20/80 (%)

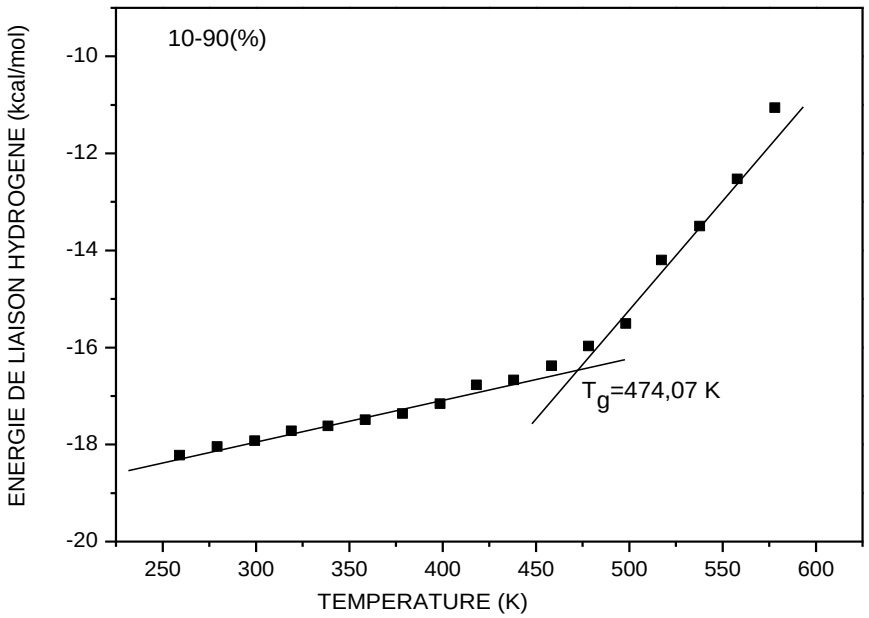


Figure III. 44: Evolution de l'énergie de liaison hydrogène en fonction de la température du (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 10/90 (%)

III.6 Propriétés mécaniques :

III .6.1 Méthode de calcul des propriétés élastiques :

Une méthode d'approche statique **[21]** est utilisée pour estimer les propriétés élastiques des homopolymères PMMA, PMAAM et leur copolymère. Les Configurations obtenues à la température ambiante sont sélectionnées et équilibrées à nouveau pour assurer que les calculs sont basés sur les configurations les plus stables, chaque configuration est soumise à l'analyse statique des constantes élastiques en utilisant le module discover.

III .6.2 Résultats des propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques prédites par la simulation de dynamique moléculaire des deux homopolymères PMMA, PMAAM et leur copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec diverses concentrations à une température de 300 K sont reportées dans le tableau **III.5**. Pour le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), les valeurs simulées sont en accord avec les données expérimentales disponibles à la température ambiante. Les valeurs simulées du module de Young *E*, le module de cisaillement *G* et le module de rigidité *B* du PMAAM sont plus grandes que celles du PMMA ce qui est du à la différence dans leurs structures chimiques. Dans le cas du copolymère (PMMA *co* PMAAM), les valeurs obtenues sont légèrement au voisinage des valeurs du PMMA et PMAAM. Cela signifie que les propriétés élastiques des copolymères sont pratiquement similaires à celles du méthyle PMMA et PMAAM.

Tableau III.5 : *Module de Young E, module de cisaillement G, module de rigidité B et le coefficient de Poisson υ du PMMA, PMAAM et (PMMA co PMAAM) à 300K*

Concentration x (%)		Propriétés élastiques (GPa) à 300K							
		Résultats				Autres travaux			
PMMA	PMAAM	E	υ	B	G	E	υ	B	G
100	0	3.19	0.33	3.21	1.19	4.83[c] 3.33[b] 3.3[d], 3.4[e]	0.33[a] 0.36[d] 0.39[e]	5.93[a] 5.77[b]	1.80[c] 1.7[b], 1.2[d]
80	20	3.02	0.25	2.00	1.21	-	-	-	-
60	40	3.54	0.21	2.03	1.46	-	-	-	-
50	50	4.12	0.23	2.55	1.67	-	-	-	-
20	80	3.20	0.27	2.38	1.25	-	-	-	-
10	90	3.15	0.22	1.87	1.29	-	-	-	-
0	100	4.84	0.28	3.64	1.89	-	-	-	-

[a] Ref**. [23]** ; [b] Ref**. [24]** ; [c] Ref. **[25]** ; [d] Ref. **[26]** ; [e] Ref**. [22]**

III .6.3 Comportement viscoélastique et transition vitreuse:

Le comportement viscoélastique des polymères donne une image plus large sur la dépendance des propriétés élastiques et mécaniques de la température. L'étude du module de Young *E* et le module de cisaillement *G* en fonction de la température des deux homopolymères PMMA, PMAAM et leur copolymère (PMMA *co* PMMA) avec différentes concentrations est représentée respectivement sur les figures (**III. 45, III. 46** et **III. 47),** trois régions sont distinctes : la région vitreuse avec des modules élevés tandis que la zone caoutchoutique correspond à des modules relativement faibles et entre les deux zones, se trouve la zone de transition ou les modules décroissent rapidement et le comportement est très évolutif.

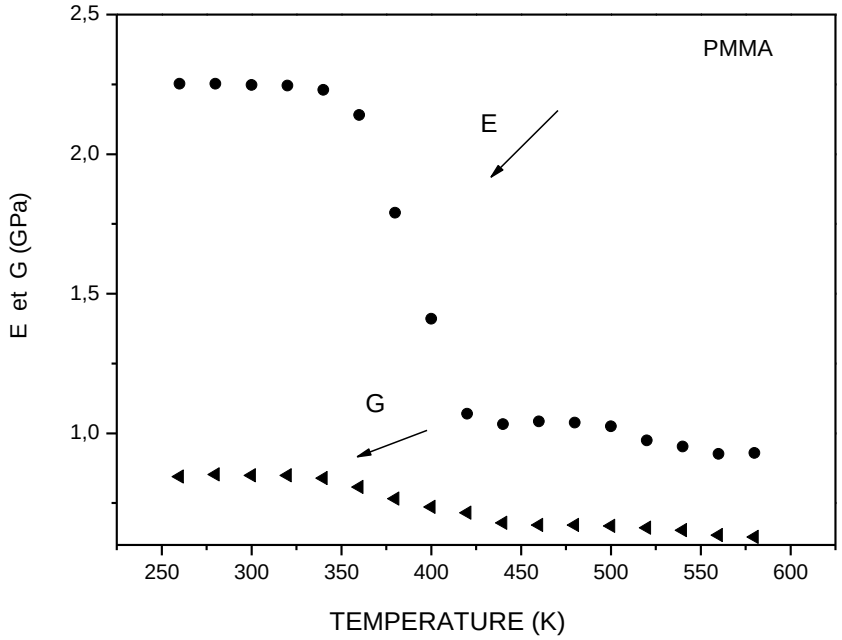


Figure III. 45 : Variation du module de Young *E*, module de cisaillement *G* en fonction de la température du PMMA

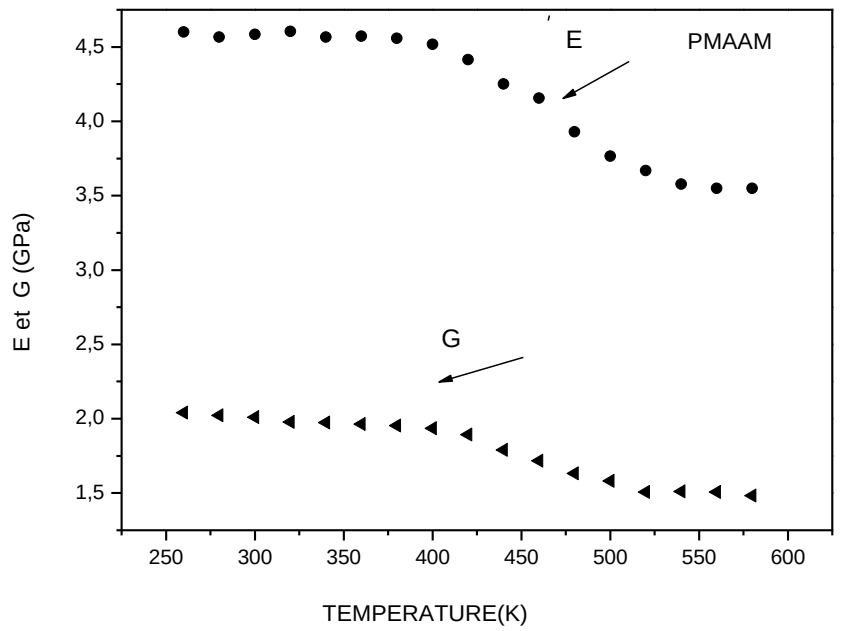


Figure III. 46: Variation du module de Young *E*, module de cisaillement *G* en fonction de la température du PMAAM

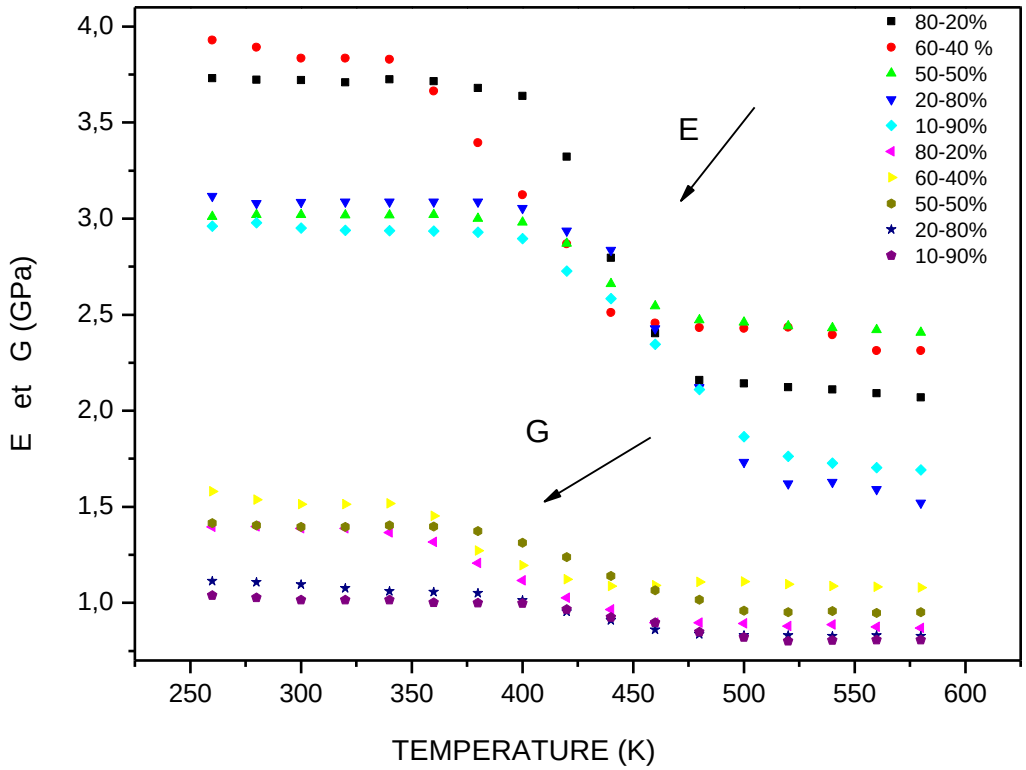


Figure III. 47 : Variation du module de Young *E*, module de cisaillement *G* en fonction de la température du copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec différentes compositions

❖ **Région vitreuse :**

A basse température, les structures amorphes des homopolymères et leur copolymère sont dur et cassantes, c'est la région vitreuse. Le module vitreux est un paramètre utile à utiliser pour caractériser le comportement des polymères. Dans cette région vitreuse, le module de Young *E* et le module de cisaillement *G* sont à peu près constants parce que l'énergie thermique est insuffisante pour surmonter les barrières de potentiels pour les mouvements de rotation et de translation des segments de polymères et copolymères **[27].** Les valeurs de *E* et *G* sont respectivement de **2,25** GPa et **0,96** GPa pour (PMMA), **4,3** GPa et **2,3** GPa pour (PMAAM), et des valeurs typiques de *E* et *G* pour le copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec différentes concentrations (x) sont comprises entre **3** GPa et **4** GPa pour le module de Young *E* et **1,0** GPa et **1,5** GPa pour le module de cisaillement *G*

❖ **Région de transition vitreuse:**

Les zones de transition sont distinctes dans une gamme de températures de 330 K à 430 K pour le (PMMA), 400 K à 530 K pour le (PMAAM) et 400 K à 500 K pour le copolymère (PMMA *co* PMAA). Les deux modules *E* et *G* diminuent dés que la température augmente dans cette région. Le taux de variation de *E* et *G* en fonction de la température est presque linéaire, cette diminution des deux modules peut être expliquée par le fait que les matériaux passent dans le voisinage du point de ramollissement. Qualitativement, la région de transition vitreuse peut être interprétée par la relaxation structurale au moment où la chaîne de polymère amorphe acquiert assez de mobilité pour être le siège de changements de conformation globale. Cette transition délimite le passage de l'état vitreux (à basse température) à l'état caoutchoutique (à température intermédiaire) en passant par l'état que l'on appelle quelquefois viscoélastique. Dans le **tableau III.6,** nous avons mentionné les valeurs de la T_g obtenues à partir de la courbe viscoélastique du module de Young *E* par rapport à la température T, les valeurs de T_g déduites sont du même ordre de grandeur à celles indiquées dans le **tableau III.4**. Une caractéristique principale de la transition vitreuse est une augmentation très significative de la viscosité du système, le comportement élastique des polymères au voisinage de leurs T_g est étroitement lié à leurs comportements rhéologiques **[13].**

Tableau III.6 : *Températures de transition vitreuse du PMMA, PMAAM et (PMMA co PMAAM) avec différentes compostions obtenues à partir de la courbe viscoélastique E en fonction de T*

Compositions (%)		**Région de transition vitreuse**	
PMMA	PMAAM	Gamme de temperature (K)	T_g (K)
100	0	340-420	380
80	20	382-483	432.5
60	40	343-462	402.5
50	50	403-482	442.5
20	80	401-518	459.5
10	90	401-523	462
0	100	403-536	469.5

❖ **Region caoutchoutique**

A haute température, les homopolymères et leur copolymère passent à l'état caoutchoutique, la température de fusion T_m peut être estimée. Nos résultats indiquent que la température de fusion T_m du (PMMA) est d'environ 223 ° C (500K), cette valeur est comparable à celle trouvée dans la littérature T_m = 225 ° C (498k) **[22]**. Nous avons pris le (PMMA) comme exemple juste pour dire que dans le point de fusion les modules diminuent fortement sur le plateau caoutchoutique , ils prennent fin lors de l'écoulement du polymère, c'est-à-dire lorsqu'il entre dans son état fluide, les zones d'écoulement sont observées à des températures supérieures à la température de fusion T_m **[22,23]**.En fait, un polymère à faible déformation est toujours viscoélastique à des degrés divers et passe progressivement d'un solide viscoélastique vitreux à un fluide viscoélastique.

Dans cette dernière partie nous allons présenter un travail supplémentaire en suivant un autre protocole de simulation (voir figure **III.48**), un recuit simulé suivi d'une compression hydrostatique sur les chaines de deux homopolymères PMMA, PMAAM et leur copolymère (PMMA *co* PMAAM) mais seulement avec deux concentrations x=0.15, 0.4 (60/40% et 85/15%) pour obtenir des structures avec des énergies minimales.

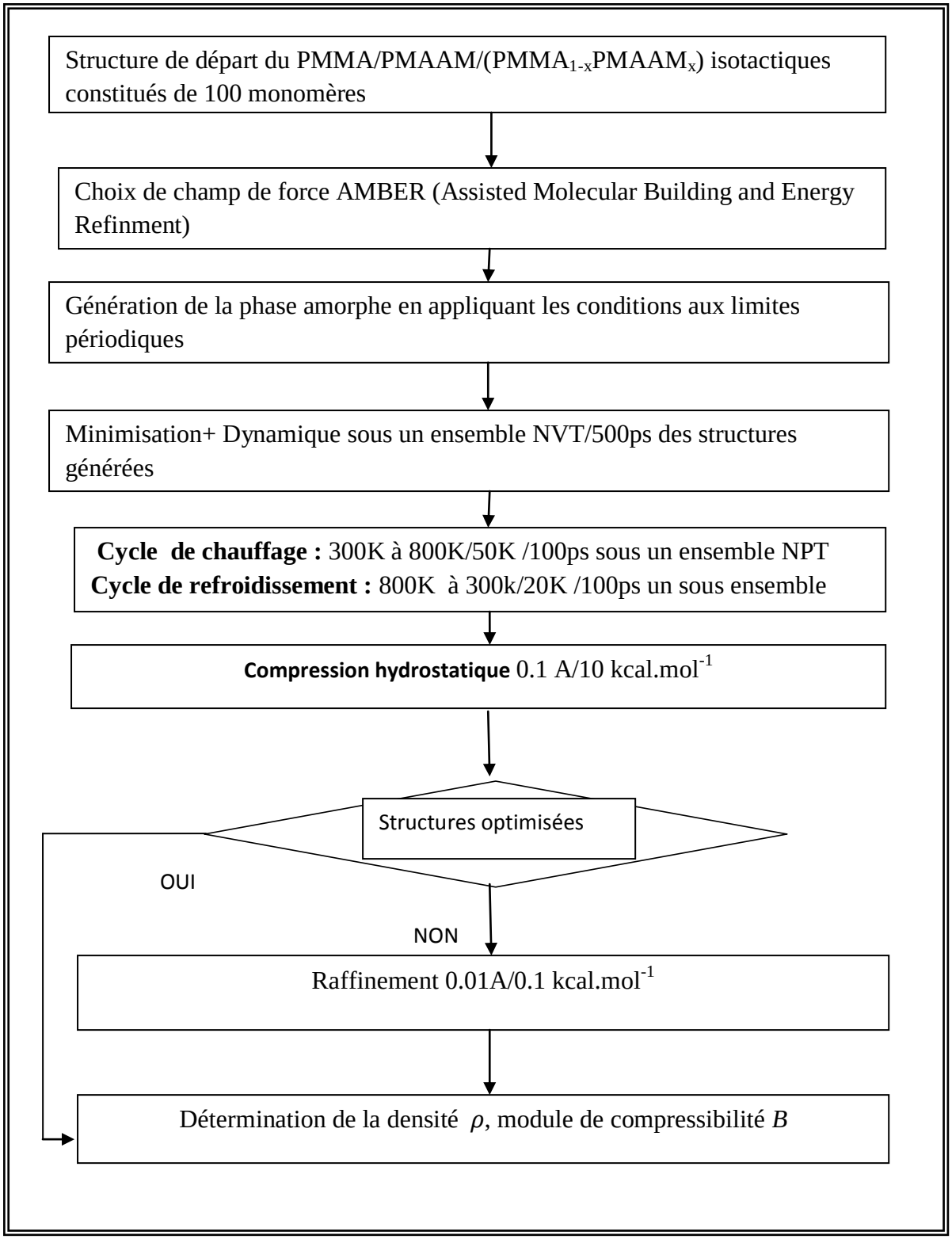


Figure III. 48 : Organigramme adopté pour le calcul de la densité et du module de compressibilité

III-7 Compression hydrostatique uniforme :

Après relaxations des structures générées des deux homopolymères PMMA, PMAAM et leur copolymère (PMMA *co* PMAAM) suivant les mêmes étapes citées précédemment, des processus de chauffage et de refroidissement ont été appliqués sur les configurations sélectionnées. Ces processus permettent la restructuration et le réarrangement spatial des atomes. La température des cellules de simulation a été augmentée progressivement de 300 à 800 K en incréments de 50K. Par la suite, les systèmes ont été refroidis de 800 à 300 K par un pas de 20K pendant 100ps. Ces simulations de dynamique moléculaire ont été exécutées avec le champ de force AMBER .La température finale correspond à l'état vitreux les homopolymères et copolymères étudiés. Le volume de la cellule dépend de la température à laquelle le refroidissement s'est arrêté. Après cette étape, les systèmes présentent un certain degré de tension irréaliste indiquant que les systèmes simulés doivent être équilibrés. Ceci a été réalisé par l'ensemble NVT à 300K pendant 100 ps pour obtenir des énergies équilibrées.

La compression hydrostatique a été appliquée aux configurations issues du processus de chauffage et refroidissement afin d'obtenir leur état le plus stable. Ce processus s'applique en deux étapes. Dans un premier temps, une compression uniforme de la cellule de simulation est effectuée en variant uniformément les arêtes des cellules de 0,1 Å°, avec une convergence en énergie de 10 kcal/mol. Quand un minimum d'énergie est atteint .Le raffinement est ensuite réalisée avec une étape de 0.01A° et une convergence énergétique de 0,1 kcal / mol. Le champ de force qui a été utilisé au cours de ce processus est AMBER. Une fois la structure stable est obtenue, le processus d'ajustement est fait à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (EOS) **[28]**.

$$E(V) = BV_0 \left[\frac{1}{\acute{B}(\acute{B}-1)} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\acute{B}-1} + \frac{1}{\acute{B}} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{\acute{B}-1} \right] + E_0 \qquad (1)$$

Tel que V_0 est le volume au minimum d'énergie potentielle, B et B' sont respectivement le module de compressibilité ou bien de rigidité et sa dérivée par rapport à la pression. L'indice M réfère à l'équation d'état de Murnaghan. Le module de compressibilité ou d'élasticité B est l'inverse du coefficient de compressibilité qui mesure la variation relative du volume sous l'effet d'une pression isotrope.

III-7 .1 Détermination de la densité et du module d'élasticité (compressibilité) :

Les figures **(III. 49, III.50 , III. 51 et III. 52)** représentent respectivement la variation de l'énergie d'une configuration de PMMA, PMAAM et leur copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec des concentrations de (60/40 %) et (85/15 %) en fonction du volume de la cellule de simulation durant l'application de la compression hydrostatique uniforme. Pour déterminer la densité ρ correspondante au minimum d'énergie et le module de compressibilité *B*, les données obtenues ont été ajusté par l'équation d'état de Murnaghan .Les valeurs moyennes des densités et des modules de compressibilité de différentes chaines moléculaires étudiées sont mentionnées dans le tableau **III.7**

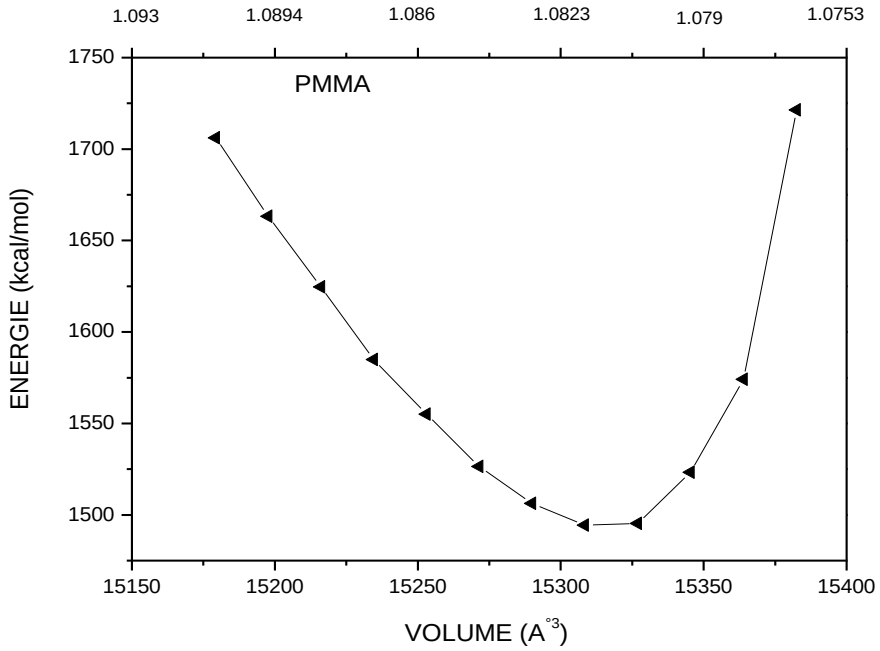


Figure III. 49: Variation de l'énergie en fonction du volume de la cellule de simulation d'une configuration de PMMA.

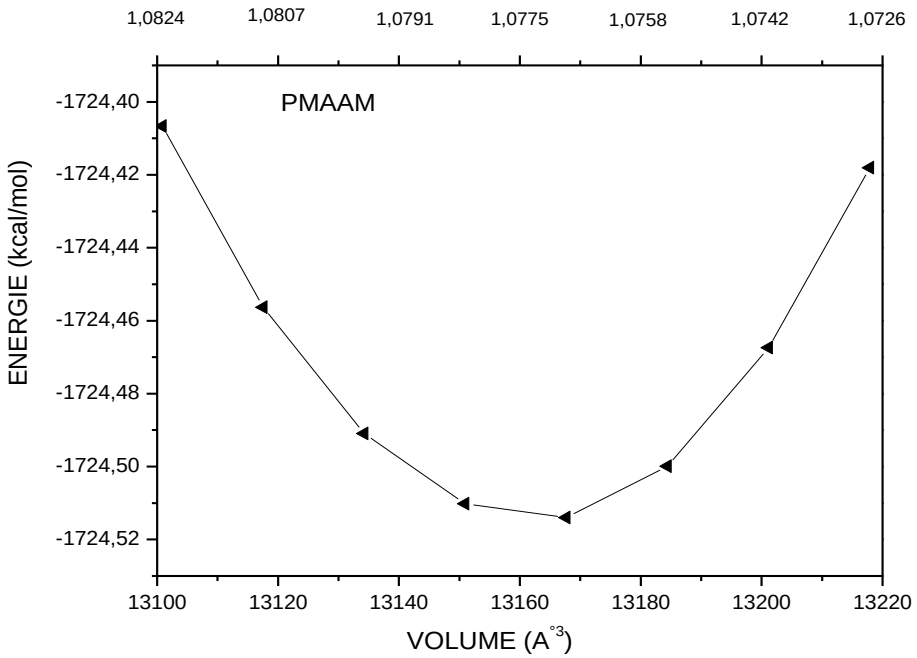


Figure III. 50: Variation de l'énergie en fonction du volume de la cellule de simulation d'une configuration de PMAAM

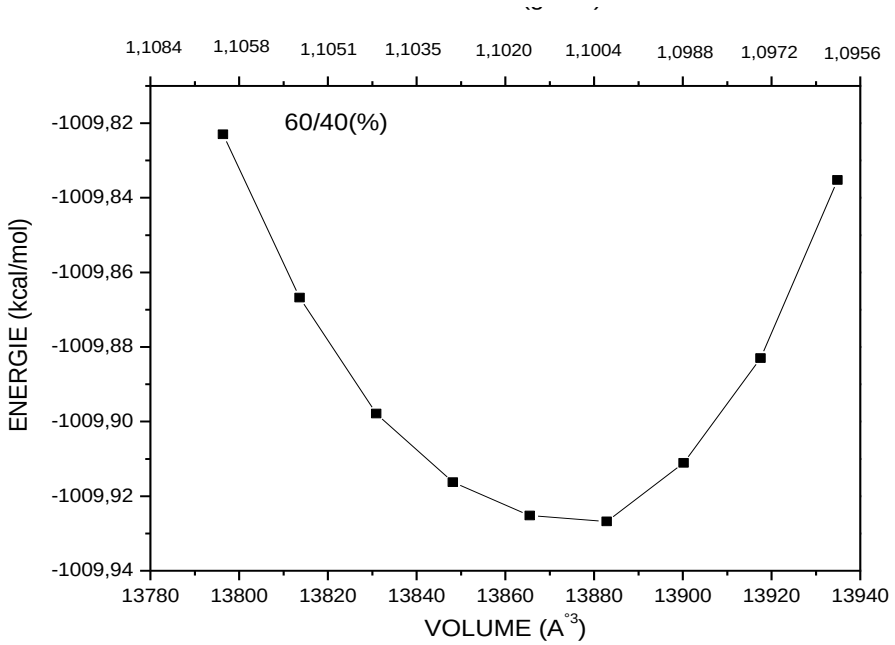


Figure III. 51: Variation de l'énergie en fonction du volume de la cellule de simulation d'une configuration de (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 60/40 (%)

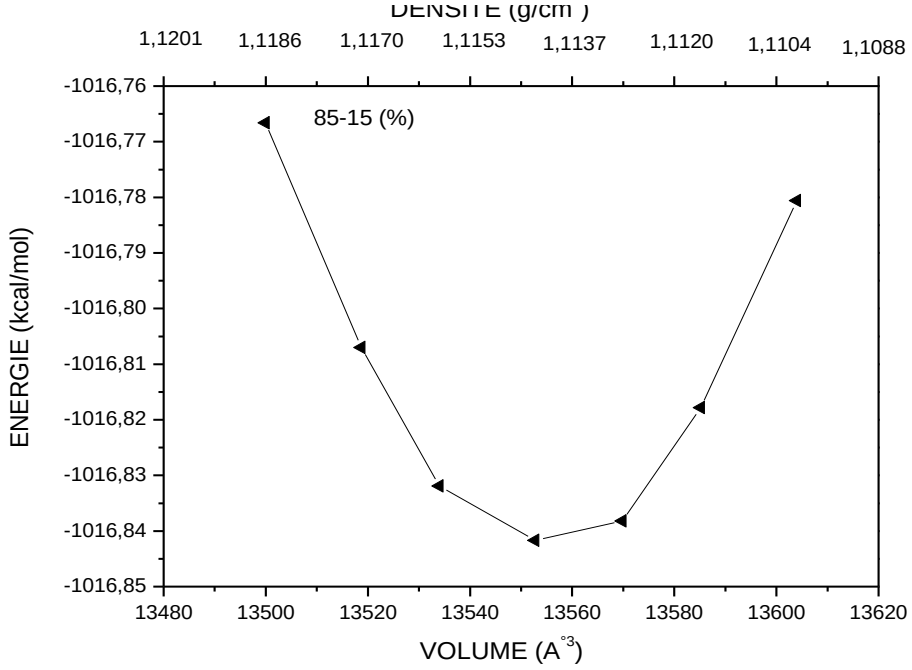


Figure III. 52: Variation de l'énergie en fonction du volume de la cellule de simulation d'une configuration de (PMMA *co* PMAAM) avec une composition de 85/15 (%)

Tableau III.7 : *les valeurs moyennes des densités, modules d'élasticité simulés du PMMA, PMAAM et (PMMA co PMAAM)*

Composition (%)		**Densité ρ (g.cm^{-3})**		**module d'élasticité *B* (GPa)**	
PMMA	PMAAM	Simulée	expérimentale	simulé	expérimental
100	0	1.082	1.22 [a], 1.19 [b]	5.63	5.93 [d], 6.6 [e], 5.77 [f]
60	40	1.099	-	5.41	-
85	15	1.119	-	4.74	-
0	100	1.0773	0.34-1.86 [g], 1.115 [c]	5.08	-

[a] ref **[30]** , [b] ref **[29]** , [c] ref **[31]** , [d] ref **[23]** , [e] ref **[29]** , [f] ref **[24]** , [g] ref **[32]**

Dans le cas du PMMA et PMAAM, les valeurs des densités calculées à l'aide du champ de forces AMBER sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales avec un petit écart tandis que les valeurs obtenues pour les deux chaines de copolymère (PMMA *co* PMAAM) avec les deux concentrations montrent de faibles variations. Dans ce cas, aucune donnée expérimentale n'a été trouvée dans la littérature pour confirmer cette constatation et même si nous n'avons pas trouvé les résultats expérimentaux pour l'homopolymère PMAAM et le copolymère (PMMA *co* PMAAM) , on distingue que les valeurs du module de compressibilité *B* obtenues en utilisant le champ de forces AMBER se trouvent dans la même gamme, la valeur résultante de *B* pour le (PMMA *co* PMAAM) avec une concentration de (60/40%) est inférieure par rapport à la valeur obtenue avec l'autre distribution (85/15%),

III-7 .2 Détermination des propriétés élastiques calculées en deux étapes :

Les configurations des chaines moléculaires obtenues après les processus de (chauffage /refroidissement) et (compression hydrostatique) sont soumises à une analyse statique pour estimer leurs propriétés mécaniques par la même méthode utilisée précédemment (méthode d'approche statique). Les propriétés élastiques calculées à chaque étape du PMMA, PMAAM et leur copolymère avec des compositions de (60/40%) et (85/15%) sont présentées dans le tableau **III.8**. Le PMMA est pris comme référence puisque nous possédons quelques valeurs expérimentales pour vérifier l'efficacité de cette approche. Une disparité est remarquée sur les valeurs des propriétés mécaniques calculées à l'étape 1 et 2. Le volume des configurations obtenu à l'étape 1 (processus de chauffage /refroidissement) dépend de la température à qui le refroidissement s'est arrêté ainsi que durant la compression hydrostatique, une variation faible de l'arête a été utilisée ce qui conduit à résulter que les propriétés élastiques dépendent du volume de la cellule de simulation et de la configuration la plus stable atteinte après l'application de ces processus **.**En effet ,expérimentalement, Les valeurs des propriétés mécaniques calculées dépendent de manière linéaire du volume **[32]**

Tableau III.8 : *Propriétés élastiques du PMMA , PMAAM et (PMMA co PMAAM) , module d'élasticité B, module de Young E, module de cisaillement G, constantes de Lamé (λ , μ), et le coefficient de Poisson υ.*

PMMA						
Etape	B [GPa]	E [GPa]	G [GPa]	λ [GPa]	μ [GPa]	υ
1	2.75	2.806	1.029	2.12	1.029	0.3366
2	6.004	7.074	2.713	4.19	2.713	0.3037
Experimental	5.93 [a]	3.3[b], 4.83[c]	1.80[c], 1.7[b]	-	-	0.33[a], 0.35[d]
PMAAM						
Etape	B [GPa]	E [GPa]	G [GPa]	λ [GPa]	μ [GPa]	υ
1	3.52	4.46	1.73	2.365	1.73	0.288
2	4.858	6.873	2.718	3.045	2.718	0.2641
PMMA *co* PMAAM 60/40 (%)						
Etape	B [GPa]	E [GPa]	G [GPa]	λ [GPa]	μ [GPa]	υ
1	3.642	3.546	1.325	2.76	1.325	0.337
2	4.504	3.648	1.336	3.613	1.336	0.365
PMMA *co* PMAAM 85% /15 (%)						
Etape	B [GPa]	E [GPa]	G [GPa]	λ [GPa]	μ [GPa]	υ
1	5.838	5.386	2.00	4.504	2.00	0.346
2	4.568	5.231	1.997	3.236	1.997	0.309

[a] ref **[23]** , [b] ref **[24]** ,[c] ref **[25],** [d] ref**[16]**

III-8 Conclusion:

Nous avons présenté dans ce chapitre les différents résultats obtenus par modélisation moléculaire des propriétés thermiques et mécaniques de deux homopolymères PMMA, PMAAM et leur copolymère ($PMMA_{1-x}$ *co* $PMAAM_{x}$) avec différentes concentrations (x). La méthode de dilatometrie a été employée pour déterminer la température de transition vitreuse des chaines moléculaires. Les résultats de la T_g ont montré un bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Les propriétés élastiques des homopolymères et leur copolymère ($PMMA_{1-x}$ *co* $PMAAM_x$) ont été calculées en appliquant une analyse basée sur la méthode d'approche statique. Pour obtenir une configuration stable sur laquelle les propriétés mécaniques ont été calculées un recuit simulé (chauffage et refroidissement) et une compression hydrostatique ont été appliqués. Les densités et les modules de compressibilité ont été estimés et ajustés par une équation d'état de Murnaghan après l'application de la compression hydrostatique ainsi que les propriétés mécaniques ont été calculées dans chaque étape .Des résultats raisonnables ont été obtenus puisque les copolymères possèdent des propriétés intermédiaires entre leurs homopolymères .Cet accord confirme l'efficacité de notre approche de simulations.

Bibliographie du Chapitre III

[1] DN Theodorou , UW Suter , *Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass*. Macromol (18), p1467-1478(1985)

[2] DN Theodorou , UW Suter,*Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses*. Macromol (19),p 139-154(1986)

[3] Q H Zhou , Li M et al ,*Effect of Hydrogen Bonds on Structures and Glass Transition Temperatures of Maleimide–Isobutene Alternating Copolymers* .Molecular Dynamics Simulation Study.Macromol Theory and Simul (2),p 107-114 (2013)

[4] TL Lemke , DA Williams **,** *Foye's Principles of Medicinal Chemistry Lippincott Williams & Wilkins*, 6th ed , Philadelphia,USA(2008)

[5] U Burkert , NL Allinger ,Molecular Mechanics, ACS, Washington,USA (1982)

[6] SV Lyulin , SV Larin ,*Thermal properties of bulk polyimides: insights from computer modeling versus experiment*. Soft Matter (10) ,p 1224–1232(2014).

[7] H. E. de la Mare and W. E. Vaughan, J. Chem. Ed., 34, 10 (1951).

[8] Berendsen HJC, Postma JPM et al, *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. J Chem Phys (81), p 3684-3690 (1984).

[9] HC Andersen, *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*. J Chem Phys (72) p2384-2393 (1980)

[10] CT Lin , SW Kuo et al , *Glass transition temperature enhancement of PMMA through copolymerization with PMAAM and PTCM mediated by hydrogen bonding* .Polymer (51), p883–889(2010) .

[11] SW Kuo, HC Kao et al, *Thermal behavior and specific interaction in high glass transition temperature PMMA copolymer*. Polymer (44),p 6873-6882 (2003)

[12] A Soldera A, N Metatla et al ,*Heat capacities of both PMMA stereomers: Comparison between atomistic simulation and experimental data* .Polym (51), p 2106-2111 (2010)

Bibliographie du Chapitre III

[13] EO Kazyuka , AP Polikarpov et al,*Thermal properties of copolymerization products of methyl methacrylate with methacrylamide*. Russian J of Appl Chem(80),p 1898-1901(2007).

[14] Jem-Kun Chen, Shoao Wei Kuo et al, *Thermal Property, Specific Interactions and Surface Energy of PMMA Terpolymers Having High Glass Transition Temperatures and Low Moisture Absorptions*. Polymer (46), p 2354-2364 (2005)

[15] Zheng Chengfu ,Cheng Fang et al , *Effect of hydrogen bond on T_g of P(MMA-co-MAAM) copolymers* .J Huazhong (38),p 60-62(2010)

[16] E M James ,Polymer Data Handbook,Oxford University Press (1998)

[17] CF Huang , FC Chang (2003) ,*Comparison of hydrogen bonding interaction between PMMA/PMAA blends and PMMA- co-PMAA copolymers*. Polymer, (44),p2965-2974(2003)

[18] S W Kuo , H Tung Tsai , *Complementary Multiple Hydrogen-Bonding Interactions Increase the Glass Transition Temperatures to PMMA Copolymer Mixtures*. Macromol *(*42), p 4701-4711 (2009).

[19] NA Dzulkurnain , S Abu Hanifah , *Characterization of Random Methacrylate Copolymers Synthesized Using Free-Radical Bulk Polymerization Method* .Int J Electrochem Sci (10) , p 84-92(2015)

[20] A Soldera , N Metatla , *Study of the Glass Transition Temperatures of Stereoregular PMMAs Using Different Force Field* .Inter Elect J of Mol Design (4), p 721-736(2005)

[21] NB Shenogina, M Tsig , *Molecular modeling of elastic properties of thermosetting polymers using a dynamic deformation approach* .Polymer (54), p 3370-3376(2013)

[22] M Dupeux , *Aide mémoire Science Des Matériaux*, Dunod, Paris(2005)

[23] K Weishaupt , H Krbecek et al , *Pressure dependence of the elastic constants of poly(methyl methacrylate)*. Polym (36), p 3267-3271 (1995).

[24] B Hartmann , *Physical Properties of Polymers Handbook*, in Mark E J (ed), 2rd edn , AIP Press, New York ,Ch 49(1996)

Bibliographie du Chapitre III

[25] H Afifi, E Hasan, *Annealing effect on microhardness and elastic constants of PMMA*. J Polym Plast Tech Eng (42), p543-554 (2003)

[26] K Yoshimoto, G J Papakonstantopoulos et al, *Statistical calculation of elastic moduli for atomistic models*. J Phys Rev B (71), p184108 (2005).

[27] MT Shaw, WJ MacKnight ,*Introduction to Polymer Viscoelasticity* , 3rd edn, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey(2005)

[28] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures" Proc. Natl. Acad. Sci. USA (30), p 244(1944)

[29] N. Metatla, A. Soldera, Molecular. Simulation. (32), p 1187-1193 (2006)

[30] Ellis,B.Polymers, a property database. Sheffield: Chapman & Hall (2000).

[31] ChemicalBook All rights reserved. Copyright (2008)

[32] B. Ellis,R. Smith, *Polymers:A Properties DataBase*, second edition,CRC ,New York(2009).

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Le but de notre travail est l'étude des propriétés physiques et mécaniques des deux homopolymères thermoplastiques amorphes, le polymethacrylate de methyle (PMMA) et le polymethacrylamide (PMAAM) et leur copolymère ($PMMA_{1-x}$ *co* $PMAAM_x$) avec différentes concentrations(x).Le choix de ces systèmes moléculaires est justifié par ses multiples applications dans différents domaines : automobile, industrie de papier, panneaux solaires, texture et dans l'optoélectronique.... etc

En effet, en utilisant la modélisation moléculaire nous avons déterminer la température de transitions vitreuse T_g des homopolymères thermoplastiques, le polymethacrylate de methyle (PMMA), le polymethacrylamide (PMAAM) et leur copolymère (PMMA *co* PMAAM) .La simulation par dynamique moléculaire a été réalisée en utilisant le champ de force AMBER **(Assisted Molecular Building and Energy Refinment)**.Il permet de décrire le terme énergétique de la liaison hydrogène explicitement contrairement aux autres champs de forces qu'ils l'introduise dans le terme de Wan der Waals et électrostatique. La présence de la liaison hydrogène dans le copolymère lui permet d'augmenter sa température de transition vitreuse.Les résultats obtenus de la T_g du PMMA et PMAAM sont en bonne concordance avec les résultats disponibles dans la littérature et les résultats expérimentaux. Les résultats obtenus de la température de transition vitreuse du (PMMA *co* PMAAM) avec différentes concentrations sont raisonnables du fait que les copolymères possèdent des propriétés intermédiaires entre les homopolymères correspondants. L'application de la méthode d'approche statique sur les systèmes moléculaires nous a permis d'analyser et de prédire leurs propriétés élastiques tel que le module de Young *E*, module de cisaillement *G*, le module d'élasticité *B* , le coefficient de Poisson *v* pour des petites déformations .Les valeurs obtenues de ces modules élastiques présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques trouvés dans la littérature . L'influence de la température sur les modules élastiques *E* et *G* permet de décrire le comportement viscoélastique de nos chaines moléculaires. Différentes régions sont distinctes (vitreuse, transition, caoutchoutique et fluide).

Les densités et les modules d'élasticité (rigidité) *B* ont été calculés après l'application d'une compression hydrostatique sur la chaine de polymère PMAAM et les deux chaines de copolymères (PMMA *co* PMAAM) avec des concentrations de (85/15%) et (60/40%). Une variation faible de l'arête a été utilisée durant le processus de la compression hydrostatique uniforme ce qui conduit à résulter que les propriétés élastiques dépendent du volume de la cellule de simulation et de la configuration la plus stable atteinte après ce processus. Dans le processus de chauffage et refroidissement, le volume de la configuration dépend de la température à qui le refroidissement s'est arrêté se qui justifie la disparité sur les valeurs des modules élastiques calculées dans les deux étapes .Enfin nous pouvons conclure que les résultats issus de l'utilisation du champ de forces AMBER pour déterminer la température de transition vitreuse T_g ainsi que les propriétés élastiques du PMMA ,PMAAM et leur copolymère (PMMA *co* PMAAM) ont montré une bonne concordance avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature ce qui atteste de la validité de notre protocole de calcul numérique.

Publication

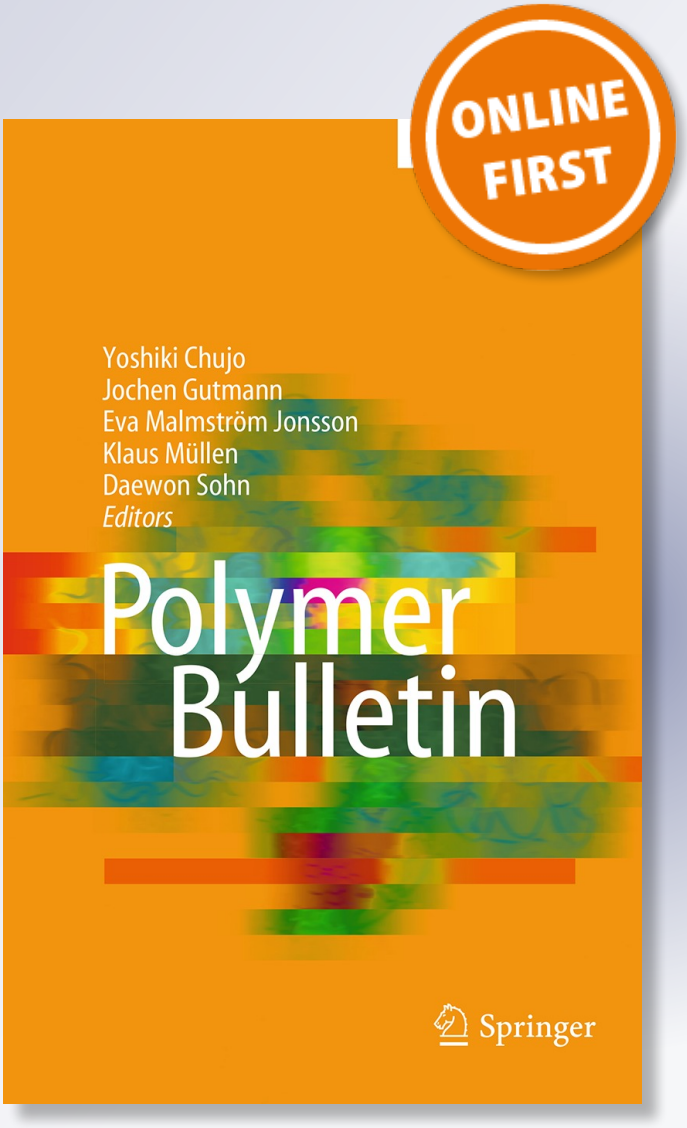
Investigation by molecular dynamics simulation of the glass transition temperature and elastic properties of amorphous polymers PMMA, PMAAM and PMMA co PMAAM copolymers

N. Berrahou, A. Mokaddem, B. Doumi, S. Hiadsi, N. Beldjoudi & A. Boutaous

Polymer Bulletin

ISSN 0170-0839

Polym. Bull.
DOI 10.1007/s00289-016-1637-z



Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer-Verlag Berlin Heidelberg. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

Author's personal copy

Polym. Bull.
DOI 10.1007/s00289-016-1637-z

ORIGINAL PAPER

Investigation by molecular dynamics simulation of the glass transition temperature and elastic properties of amorphous polymers PMMA, PMAAM and PMMA *co* PMAAM copolymers

N. Berrahou[1] · A. Mokaddem[2] · B. Doumi[3] · S. Hiadsi[1] · N. Beldjoudi[4] · A. Boutaous[5]

Received: 11 September 2015 / Revised: 17 February 2016 / Accepted: 8 March 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract In this study, the glass transition temperatures T_g of both polymethacrylamide (PMAAM) and polymethylmethacrylate (PMMA) polymers, and their related copolymers P(MMA$_{(1-x)}$ MAAM$_{(x)}$) at various composition (x) were calculated, using molecular dynamics simulation. Calculations are performed using AMBER force field to describe the potential energies of homopolymers and copolymers structures. We have employed the static method to determine the bulk modulus, Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio at temperature 300 K. Our results stay in good agreement with the experimental ones. The T_g of PMAAM (213.3 °C) is greater than T_g of PMMA (115.9 °C) which is explained by the difference in their chemical structures, while the T_g increases linearly with increasing composition (x) in copolymer P(MMA$_{(1-x)}$MAAM$_{(x)}$). From our findings, we have investigated the viscoelastic behavior at different regions to predict the effect of temperature on the mechanical properties of these polymers and copolymers.

Keywords Glass transition temperature · Polymer · PMMA · PMAAM · Copolymer · P(MMA$_{(1-x)}$ MAAM$_{(x)}$)

✉ A. Mokaddem
mokaddem.allel@gmail.com

[1] Laboratoire de Microscopie Electronique et Science des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, BP 1505 El M'naouar, 31000 Oran, Algeria

[2] Department of Materials and Components, Faculty of Physics, U.S.T.H.B, Algiers, Algeria

[3] Department of Physics, Faculty of Sciences, Dr. Tahar Moulay University of Saïda, 20000 Saida, Algeria

[4] Theoretical Physics Laboratory, Faculty of physics, U.S.T.H.B, Algiers, Algeria

[5] Department of Materials Technology, Faculty of Physics, U.S.T.O, BP 1505, Oran, Algeria

Published online: 18 March 2016

Author's personal copy

Introduction

Glass transition temperature T_g is one of the important indexes to evaluate the thermal properties of polymers, it is related to dramatic changes in the viscosity and the relaxation time. The T_g has been investigated experimentally and theoretically in the field of materials for a long time [1–3], it is still the subject of debate in the area of polymers. Otherwise polymers possessing high glass transition temperatures are attractive for industry because of benefits that may arise from their potential applications [4]. Several approaches have been the subject of numerous theoretical studies to evaluate the glass transition temperature. The molecular dynamics (MD) simulation is one of those methods which have been proven its efficacy in this area and it is well knows that describes correctly the calculation of bulk polymer at molecular scale [5]. This method remains a powerful tool to determine the glass transition temperature of polymers, such as polyethylene [6], polystyrene [7], and polyimide [8]. Polymethylmethacrylate (PMMA) is a polymeric material possessing many excellent properties, such as light weight, high light transmittance, chemical resistance, colorlessness, and good insulation [9–13]. Polymethacrylamide (PMAAM) is characterized by the largest synthesized water-soluble polymer in the world, which provides in many applications of construction, biological and texture industries [14]. The copolymers of methylmethacrylate (MMA) with methacrylamide (MAAM), P(MMA$_{(1-x)}$MAAM$_{(x)}$) whose repeat unit is displayed in Fig. 1 can be considered as having high glass transition than polymethylmethacrylate. Their improved thermal properties are due to strong hydrogen bonding interactions between these two types of monomer segments [15, 16]. These copolymers also pose high degree of homogeneity [17, 18]. This is caused by a good miscibility high transparency or improved adhesion for substrates like silicate glass [19]. Besides, these copolymers are important practical materials such as (like) optical-electronic applications for industry [19].

The aim of the present paper is to calculate the glass transition temperature T_g of amorphous polymers polymethylmethacrylate (PMMA), polymethacrylamide (PMAAM) and their copolymers P(MMA$_{(1\ -\ x)}$ MAAM$_{(x)}$) or (PMMA *co* PMAAM) copolymer, respectively, for $x = 0.2$, 0.4, 0.5, 0.8 and 0.9. This is intended to increase the T_g of these copolymer-based PMMA, which have many advantages in higher temperature applications. Typically, polymers with highest T_g have the best heat capacity of resistance, and hence they show the best tensile properties at high temperature. To give a better understanding of such a behavior, we have studied the influence of temperature on the Young's and shear modulus of

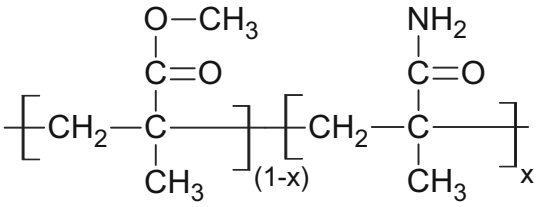


Fig. 1 Chemical structure of PMMA *co* PMAAM copolymer

Author's personal copy

these polymers. The different regions of viscoelastic behavior are briefly discussed to provide a broader picture of the effect of temperature on the properties of polymer and copolymer.

Method and details of calculations

Each chain of amorphous isotactic polymers (PMMA), (PMAAM) and (PMMA *co* PMAAM) copolymers contains 100 repeat units (RUs) imbedded in a cell (cube) with periodic boundary conditions that take advantage of the procedure of Theodorou and Suter [20–22]. This method has been proposed to adequately represent the relaxed polymer which is a major problem in the simulation. Theodorou and Suter proposed a procedure for generating the dense polymer chains, e.g., (polypropylene) based on a modified RIS model (rotational isomeric state) [23] that included long-range interactions and followed by the series of energy optimizations (relaxation and minimization). The selection of atomistic potential or force fields are an important factors in the accurate prediction of glass transition temperature T_g and mechanical properties of polymers. Various force fields have been developed to describe the potential energy of polymers chains such as the polymer consistent force field (PCFF) [24, 25, 38], which is known as second-generation or class II force fields. For example, the studies of Soldera et al. [26] and Fan et al. [27] have used this force field to predict T_g of polymeric materials and other properties. In our work, the first-generation Assisted Molecular Building and Energy Refinement (AMBER) force field [28, 29] was chosen to describe the interactions between bonded and non-bonded atoms in polymers and copolymers chains. The advantage of this force field is to calculate clearly the hydrogen bonding potential [30] existing in copolymer between carboxyl and amino groups, which is not the case in PCFF force field, where the hydrogen bonding can be described in the terms of electrostatic Van der Waals forces. The cell was first optimized at initial density of 1 g/cm^3 by Smart Minimizer method that involves the following methods: Steepest descent to the conjugate gradient and Newton–Raphson as derivatives lowered to accelerate the energy calculation [31, 32], and the number of iterations were chosen as 10,000 for performing minimization calculations. Then equilibration and relaxation for each system were performed by MD simulation on all configurations of (PMAAM), (PMMA) homopolymers and (PMMA *co* PMAAM) copolymer (Fig. 1). We applied constant-volume constant-temperature (NVT ensemble), using an integration step of 1 fs at 300 K for 300 ps. The isothermal-isobaric molecular dynamic simulations (NPT MD) method is employed. The conformation was selected and heated in NPT ensemble at 600 K for 300 ps.

In addition to the glass transition temperatures, the static approach method [33] was used in current study to estimate elastic properties of polymers and copolymers. The configurations obtained at each temperature are selected and equilibrated again to ensure that the calculations are based on the most stable configuration, where each configuration is used for static elastic constants analysis. The internal stress tensor is obtained from the analytically calculated virial and used to obtain the estimates of the six columns of the elastic stiffness coefficients matrix as following:

Author's personal copy

$$\sigma = -\frac{1}{V_0}\left[\left(\sum_{i=1}^{N} m_i(v_i v_i^T)\right) + \left(\sum_{i<j} r_{ij} f_{ij}^T\right)\right] \quad (1)$$

where i is the number of particle; m_i, v_i and f_i are the mass, velocity of the particle and force acting on the particle, respectively; V_0 is the volume of the system. Finally, the compliance matrix was obtained by reversing the elastic stiffness matrix and the elastic modules were calculated by referred to the three perpendicular directions of the systems. For small deformations, the relationship between the stresses and strains may be expressed in terms of a generalized Hooke's law, and can be written following Einstein's notation [34, 35]:

$$\sigma_i = c_{ij}\varepsilon_j \quad (2)$$

where $i, j = 1, 2, 3$. (σ_i) and (ε_j) are the six-dimensional stress and strain vectors, respectively, and C_{ij} is the 6×6 stiffness matrix. For the isotropic case, the familiar elastic moduli, the bulk modulus K, the Young's modulus E, the Shear modulus G and Poisson's ratio υ may be written in terms of the Lamé coefficients as follows:

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (3)$$

$$E = \mu\left(\frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu}\right) \quad (4)$$

$$G = \mu \quad (5)$$

$$\upsilon = \frac{\lambda}{2(\mu + \lambda)} \quad (6)$$

Results and discussion

Determination of the simulated T_g

Firstly, we will describe the dilatometry technique [36] performed in this work, using molecular dynamics simulation. Glass transition temperature T_g measurements are done very slowly (slow heating) for molecules to pass along their equilibrium configuration, for this reason, we adopt this protocol, which can be described in the following way. The system was cooled from 600 K stepwise to 260 K by increments of 20 K. At each temperature, the constant NPT MD simulation was conducted for 300 ps. The pressure of system was set to 0.0001 GPa, the Andersen thermostat and Berendsen barostat are applied [37–40]. During this cooling process, the specific volume, i.e., the inverse density, was calculated at each temperature. The glass transition temperature is determined by the intersection of the two slopes of the two curves corresponding to the process of heating and cooling as mentioned in Fig. 2. The results with the theoretical and experimental values available in the literature are reported in Table 1. Good

Author's personal copy

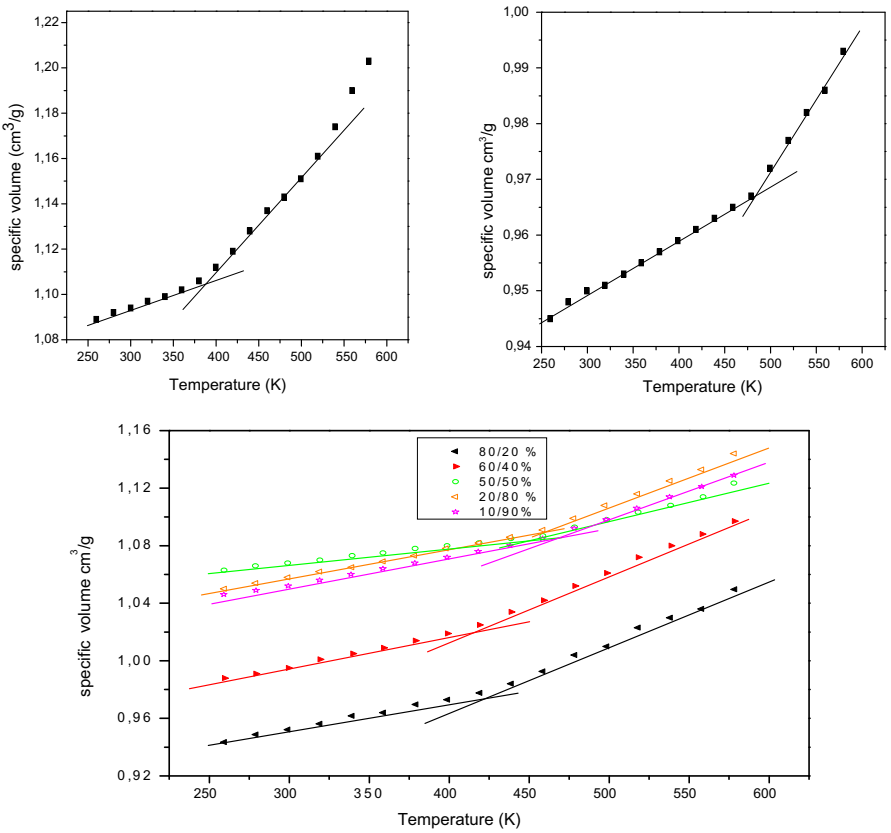


Fig. 2 Representation of specific volume as a function of temperature of PMMA, PMAAM homopolymers and their copolymers PMMA *co* PMAAM

Table 1 Values of glass transition temperatures T_g of homopolymers PMMA, PMAAM and their copolymers PMMA *co* PMAAM compared with other theoretical and experimental values

Mass fraction %			Glass transition temperature T_g (K)	
PMMA	PMAAM	Our results	Other works	Experiments
100	0	388.9	595[a]	393[b], 373[c,g], 318[d], 378[f,h]
80	20	422.9	–	422[e], 406[f], 498.7[b]
60	40	416.2	–	443[e]
50	50	451.7	–	471.4[b]
20	80	464.4	–	498.7[b]
10	90	470.7	–	–
0	100	483.4	–	440[b], 524[e,c], 443[g], 486[h]

[a] Ref. [52]; [b] Ref. [43]; [c] Ref. [5]; [d] Ref. [44]; [e] Ref. [45]; [f] Ref. [4]; [g] Ref. [15]; [h] Ref. [19]

Author's personal copy

correlations were found between experimental and theoretical predictions of pure (PMAAM) and pure (PMMA). The calculated glass transition temperature of $T_g = 388.9$ K for pure homopolymer (PMMA) is very close to the published values [4, 5, 41], similarly the calculated $T_g = 483.3$ K for the pure homopolymer PMAAM is in agreement with the available literature data, such as for example $T_g = 486$ K [19], $T_g = 524$ K [42] and the experimental works [42–44]. Therefore, the pure (PMMA) and (PMAAM) show glass transition temperatures at about 115.9 °C (389.06 K) and 213.3 °C (486.46 K), respectively. To raise the value of T_g of polymethylmethylacrylate (PMMA) through copolymerization with methacrylamide (MAAM), we are interested to study the copolymers P($MMA_{(1-x)}MAAM_{(x)}$) at various concentrations $x = 0.2$, 0.4, 0.5, 0.8 and 0.9 of MAAM. The results with other available data are summarized in Table 1. Single glass transition temperatures were observed for the P($MMA_{(1-x)}$-$MAAM_{(x)}$) copolymers. The value of the glass transition temperature of the copolymer increased with increasing the fraction of the monomer (x) of (MAAM), it varies from 115.9 to 197.4 °C, when the concentration x varies from 0.2 to 0.9 (Fig. 2). This increase of T_g is certainly due to the heterogeneities in the composition of hydrogen-bonded copolymers, i.e., the difference between the chemical structures of (PMAAM) and (PMMA) where the carbonyl groups of (PMMA) are replaced by amino groups in (PMAAM), and this change results in the significant increase in glass transition temperature because of the formation of strong hydrogen bonds in PMAAM [5–15, 45].

Mechanical properties

The predicted elastic properties by the MD simulations of (PMMA), (PMAAM) and (PMMA co PMAAM) copolymer at 300 K are reported in Table 2. For (PMMA), the values are consistent with available experimental data at room temperature, to

Table 2 Young's modulus E, shear modulus G, bulk modulus K and Poisson's ratio (υ) at 300 K of homopolymers (PMMA), (PMAAM) and their copolymers(PMMA *co* PMAAM)

Mass fraction (%)		Elastic properties (GPa) at 300 K							
		Our results				Other calculations			
PMMA	PMAAM	(E)	(υ)	(K)	(G)	(E)	(υ)	(K)	(G)
100	0	3.19	0.33	3.21	1.19	4.83[c], 3.33[b], 3.3[d], 3.4[e]	0.33[a], 0.36[d], 0.39[e]	5.93[a], 5.77[b]	1.80[c], 1.7[b], 1.2[d]
80	20	3.02	0.25	2.00	1.21	–	–	–	–
60	40	3.54	0.21	2.03	1.46	–	–	–	–
50	50	4.12	0.23	2.55	1.67	–	–	–	–
20	80	3.20	0.27	2.38	1.25	–	–	–	–
10	90	3.15	0.22	1.87	1.29	–	–	–	–
0	100	4.84	0.28	3.64	1.89	–	–	–	–

[a] Ref. [48]; [b] Ref. [49]; [c] Ref. [50]; [d] Ref. [51]; [e] Ref. [47]

Author's personal copy

the best of our knowledge there are no other results for (PMAAM). Young's modulus E, shear modulus G, and bulk modulus K of (PMAAM) are larger than those of (PMMA), this is due to the difference in their chemical structures. In the case of the copolymer (PMMA *co* PMAAM), the obtained values are slightly in the vicinity of the values of (PMMA) and (PMAAM). This means that the elastic properties of copolymers are practically similar to those of (PMMA) and (PMAAM).

The regions of viscoelastic behavior

The investigation of the temperature dependence of Young's modulus and shear modulus versus temperatures of (PMMA), (PMAAM) homopolymers and (PMMA *co* PMAAM) copolymers are shown in Fig. 3. We depicted three distinct regions, glassy region with high modulus while the rubber has a relatively low modulus between the two regions; the transition zone is distinct which indicates that the

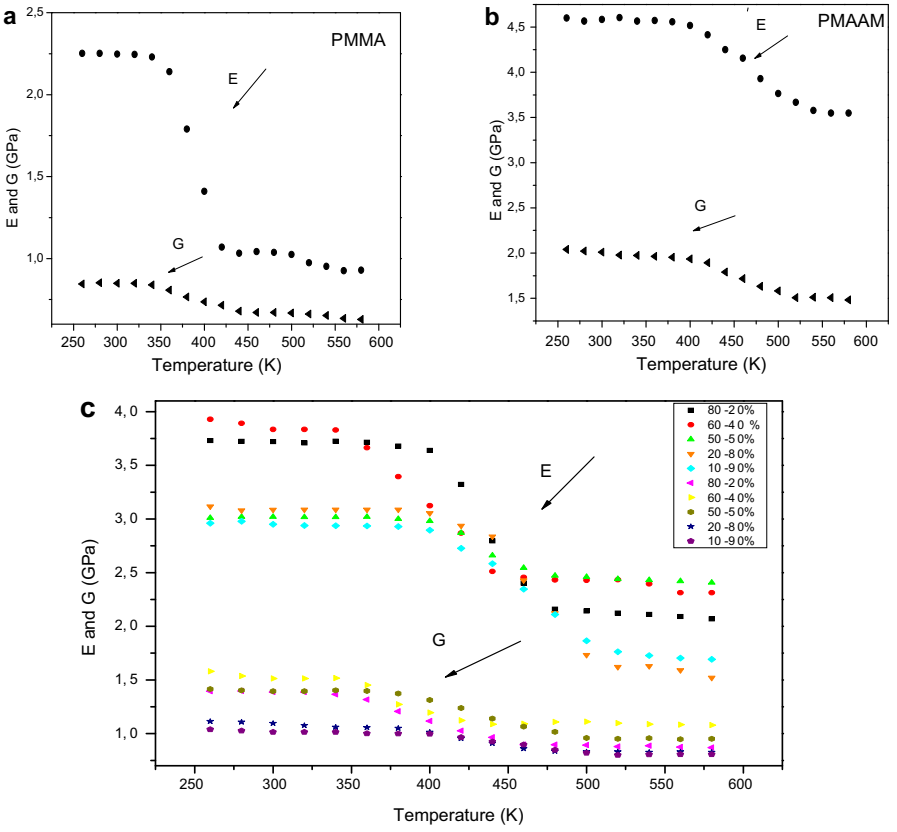


Fig. 3 Variation of Young's and shear modulus versus temperature of homopolymers: **a** PMMA, **b** PMAAM and **c** PMMA *co* PMAAM random copolymer with different mass fraction

Author's personal copy

modulus of a polymeric material is not constant, but it varies as a function of temperature. The viscoelastic behavior gives a broader picture of the temperature dependence on elastic and mechanical properties of polymers and copolymers. Thus, we understand that the viscoelastic behavior is fundamental for the proper utilization of polymers.

Glassy region

At low temperatures the structures of amorphous polymers and copolymers are hard and brittle is the glassy region. The glassy modulus is a useful parameter to use for characterizing the polymeric behavior. In this glassy region, E and G are nearly constants, it can be explained by that the thermal energy, which is insufficient to surmount the potential barriers for rotational and translational motions of segments of the polymer molecules [46]. The values of E and G are, respectively, 2.25, 0.96 GPa for (PMMA), 4.3, 2.3 GPa for (PMAAM) and typical values of E and G for (PMMA *co* PMAAM) with different distribution molecular weights (x) are between 3 and 4 GPa for E, and 1.0 and 1.5 GPa for G.

Glass transition region

Transition distinct zones are in the range 330–430 K for (PMMA), 400–530 K for (PMAAM) and 400–500 K for copolymers (PMMA *co* PMAAM). Both E and G modules decrease as the temperature increases in this region. The rate of change of E and G as a function of the temperature is almost linear, this decrease of the two modules can be explained by the fact that our materials move in the vicinity of the softening point. Qualitatively, the glass transition region can be interpreted by structural relaxation. In Table 3, we have reported the values of T_g obtained from the viscoelastic curve of Young's modulus E versus temperatures T, the deduced T_g values are in the same order of magnitude to those shown in Table 1. A main feature of the glass transition is a very significant increase in the viscosity of the system and the elastic behavior of polymers near their T_g is closely related to their rheological behavior [19].

Table 3 Glass transition temperature T_g obtained from the viscoelastic curve E versus T

Mass fraction (%)		Glass transition region	
PMMA	PMAAM	Range (K)	T_g (K)
100	0	340–420	380
80	20	382–483	432.5
60	40	343–462	402.5
50	50	403–482	442.5
20	80	401–518	459.5
10	90	401–523	462
0	100	403–536	469.5

Author's personal copy

Rubbery region

At high temperature, the polymers moved to the rubbery state, melting temperature (T_m) can be estimated. Our results show that the melting temperature T_m of (PMMA) is about 223 °C (500 K), this value is comparable to $T_m = 225$ °C (498 K) for literature [47]. We took the (PMMA) as example just to say that in the melting point, the modulus drops sharply to the rubbery plateau characteristic and the flow region are observed at temperatures above T_m when the temperature is high enough [46, 47].

Conclusion

The MD simulations with the amber force field were used to calculate the glass transition temperature T_g and the elastic properties of pure (PMMA) and (PMAAM), and their copolymers P($MMA_{(1-x)}MAAM_{(x)}$) at various mass fraction (x). Our findings of transition temperatures (T_g) stay in agreement with the experimental data. The T_g increases for the copolymer (PMMA *co* PMAAM) compared to the PMMA homopolymer, this is due to the presence of hydrogen bonding interactions between (MMA) and (MAAM). The mechanical properties of pure (PMMA), pure (PMAAM) and P($MMA_{(1-x)}MAAM_{(x)}$) copolymers are predicted using a static deformation approach. The results of elastic properties such as Young's modulus E, shear modulus G, bulk modulus K and Poisson's ratio (υ) at 300 K, show that the copolymer has better elastic properties than the (PMMA). In addition, we understand that the viscoelastic behavior is fundamental to the proper use of polymers. Finally, the effect of temperature on both E and G elastic constants shows that the viscoelastic behavior of these polymers varies as a function of temperature.

References

1. Angell CA (1995) Formation of glasses from liquids and biopolymers. Sci New Ser 267:1924–1935
2. Strillinger FH (1995) A topographic view of supercooled liquids and glass formation. Science 267:1935–1939. doi:10.1126/s267-5206-1935
3. Li DX, Liu BL, Liu Y et al (2008) Predict the glass transition temperature of glycerol–water binary cryoprotectant by molecular dynamic simulation. Cryobiology 56:114–119
4. Lin CT, Kuo SW et al (2010) Glass transition temperature enhancement of PMMA through copolymerization with PMAAM and PTCM mediated by hydrogen bonding. Polymer 51:883–889. doi:10.1016/j.polymer.2009-12-039
5. Kuo SW, Kao HC et al (2003) Thermal behavior and specific interaction in high glass transition temperature PMMA copolymer. Polymer 44:6873–6882
6. Yu K, Li Z, Sun J (2001) Polymer structures and glass transition: a Molecular dynamics simulation study. Macromol Theory Simul 10:624–633
7. Han J, Gee RH, Boyd RH (1994) Glass transition temperatures of polymers from molecular dynamics simulations. Macromolecules 27:7781–7784. doi:10.1021/ma00104a036
8. Li M, Liu Y et al (2009) Molecular dynamics simulation on glass transition temperature of isomeric polyimide. Express Polym Lett 3:665–675. doi:10.3144/expresspolymlett.2009-83
9. La Mantia F (2002) Handbook of plastics recycling. Rapra Technology Ltd, Shropshie

Author's personal copy

10. Brydson JA (1995) Plastics materials, vol 19, 6th edn. Butterworth-Heinemann, Oxford, p 411
11. Saha S, Pal S (1984) Improvement of mechanical properties of acrylic bone cement by fiber reinforcement. J Biomech 17:467–478
12. Kaczmarczy KB et al (2001) Investigation of infrared calibration methods for application to the studyof methyl methacrylate polymerization. Fresenius J Anal Chem 370:899–903
13. Yuichi K, Kazuo K et al (1997) Synthesis of *N*-cyclohexylmaleimide for heat resistant transparent of methacrylic resin. J Appl Polym Sci 63:363–368
14. Kao HC, Kuo SW, Chang FC (2003) Effects of Inert diluent segment and hydrogen bonding in Poly(styrene-co-methacrylamide) copolymers. J Polym Res 10:111–117
15. Huang CF, Chang FC (2003) Comparison of hydrogen bonding interaction between PMMA/PMAA blends and PMMA-*co*-PMAA copolymers. Polymer 44:2965–2974
16. Slobodian P, Svoboda P et al (2012) Synthesis of PMMA-*co*-PMAA copolymer brush on multi-wall carbon nanotubes. J Surf Eng Mater Adv Tech 2:221–226. doi:10.4236/jsemat-223034
17. Pal S, Roy SG, De P (2014) Synthesis via RAFT polymerization of thermo- and pH-responsive random copolymers containing cholic acid moieties and their self-assembly in water. Polym Chem 5:1275–1284. doi:10.1039/C3PY01317K
18. Dzulkurnain NA, Hanifah SA (2015) Characterization of random methacrylate copolymers synthesized using free-radical bulk polymerization method. Int J Electrochem Sci 10:84–92
19. Kazyuka EO, Polikarpov AP et al (2007) Thermal properties of copolymerization products of methyl methacrylate with methacrylamide. Rus J Appl Chem 80:1898–1901. doi:10.1134/S1070427207110237
20. Theodorou DN, Suter UW (1985) Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass. Macromolecules 18:1467–1478. doi:10.1021/ma00149a018
21. Theodorou DN, Suter UW (1986) Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses. Macromolecules 19:139–154. doi:10.1021/ma00155a022
22. Zhou QH, Li M et al (2013) Effect of hydrogen bonds on structures and glass transition temperatures of maleimide-isobutene alternating copolymers: molecular dynamics simulation study. Macromol Theory Simul 2:107–114. doi:10.1002/mats.201200057
23. Rehahn M, Mattice WL, Suter UW (1997) Rotational isomeric state models in macromolecular systems. Springer, Berlin
24. Maple JR, Schleyer SPVR (1998) Encyclopedia of computational chemistry, vol 2. Wiley, Chichester, p 1015
25. Ennari J, Hamara J, Sundholm F (1997) Vibrational spectra as experimental probes for models of ion conducting polyether systems. Polymer 38:3733–3744
26. Soldera A, Metatla N (2005) Glass transition phenomena observed in stereoregular PMMAs using molecular modeling. Composites 36:521–530
27. Fan HB, Matthew MF (2007) Material properties of the cross-linked epoxy resin compound predicted by molecular dynamics simulation. Polymer 48:2174–2178. doi:10.1016/j.polymer.2007.02.007
28. Weiner SJ, Kollman PA et al (1984) A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. J Am Chem Soc 106:765–784. doi:10.1021/ja00315a051
29. Weiner SJ, Kollman PA et al (1986) An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids. J Comput Chem 7:230–252. doi:10.1002/jcc.540070216
30. Rappé AK, Casewit CA (1977) Molecular mechanics across chemistry. University Science Books, California
31. Lemke TL, Williams DA (2008) Foye's principles of medicinal chemistry, 6th edn. Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia
32. Burkert U, Allinger NL (1982) Molecular mechanics. ACS, Washington, USA
33. Shenogina NB, Tsige M (2013) Molecular modeling of elastic properties of thermosetting polymers using a dynamic deformation approach. Polymer 54:3370–3376
34. Nye JF (1985) Physical properties of crystals. Oxford University Press, Oxford
35. Giunta G et al (2013) Static, free vibration and stability analysis of three-dimensional nano-beams by atomistic refined models accounting for surface free energy effect. Intern J Sol Struct 50:1460–1472
36. Lyulin SV, Larin SV (2014) Thermal properties of bulk polyimides: insights from computer modeling versus experiment. Soft Matter 10:1224–1232. doi:10.1039/c3sm52521j
37. Berendsen HJC, Postma JPM et al (1984) Molecular dynamics with coupling to an external bath. J Chem Phys 81:3684–3690. doi:10.1063/1.448118

Author's personal copy

38. Arab B, Shokuhfar A (2013) Molecular dynamics simulation of cross-linked epoxy polymers: the effect of force field on the estimation of properties. J Nano Electron Phys 5:1013–1018. doi:2077-6772/2013/5(1)01013(5)
39. Andersen HC (1980) Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. J Chem Phys 72:2384–2393. doi:10.1063/1439486
40. Wang XJ, Zhao XY (2015) The influence of structure on thermomechanical and processing property of amorphous optical material. Mat Resear Innov 19:355–359. doi:10.1179/1432891715Z.0000000002013
41. Soldera A, Metatla A et al (2010) Heat capacities of both PMMA stereomers: comparison between atomistic simulation and experimental data. Polymer 51:2106–2111. doi:10.1016/jpolymer201003003
42. Chen Jem-Kun, Kuo Shoao Wei et al (2005) Thermal property, specific interactions and surface energy of PMMA terpolymers having high glass transition temperatures and low moisture absorptions. Polymer 46:2354–2364
43. Chengfu Z, Fang C et al (2010) Effect of hydrogen bond on T_g of P(MMA-co-MAAM) copolymers. J Huazhong 38:60–62
44. James EM (1998) Polymer data handbook. Oxford University Press, Oxford
45. Kuo SW, Tsai HT (2009) Complementary multiple hydrogen-bonding interactions increase the glass transition temperatures to pmma copolymer mixtures. Macromolecules 42:4701–4711. doi:10.1021/ma900640a
46. Shaw MT, MacKnight WJ (2005) Introduction to polymer viscoelasticity, 3rd edn. Wiley, Hoboken
47. Dupeux M (2005) Aide mémoire Science Des Matériaux. Dunod, Paris
48. Weishaupt K, Krbecek H et al (1995) Pressure dependence of the elastic constants of poly(methyl methacrylate). Polymer 36:3267–3271. doi:10.1016/00323861(95)99424S
49. Fetters LJ, Lohse DJ et al (2006) Chain dimensions and entanglement spacings. In: Mark JE (ed) Physical properties of polymers handbook, vol 25, pp 445–451
50. Afifi H, Hasan E (2003) Annealing effect on microhardness and elastic constants of PMMA. J Polym Plast Technol Eng 42:543–554
51. Yoshimoto K, Papakonstantopoulos GJ et al (2005) Statistical calculation of elastic moduli for atomistic models. J Phys Rev B 71:184108. doi:10.1103/PhysRevB71184108
52. Soldera A, Metatla N (2005) Study of the glass transition temperatures of stereoregular PMMAs using different force field. Inter Electron J Mol Design 4:721–736