

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des Rayonnements

Par

Boumekhiet Radja

Sur le thème

Déterminations des propriétés thermophysiques de réseaux de polymères par dynamique moléculaires

Soutenu le : 04/07/2021 devant le jury composé de :

Mr. El Keurti Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. Boudraa Kamel Eddine	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. Lasri Boumediene	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2020 - 2021

REMERCIEMENTS




*Je remercie tout d'abord « Allah » qui m'a donné
la force et la patience nécessaire pour réaliser
ce modeste travail.*

*Je remercie aussi, mon Encadreur
Mr, BOUDRAA KAMEL*

*Je Remercie également tous les enseignants du
département « PHYSIQUE »*

*En fin je remercie tous ceux qui m'ont aidé De Près
ou de loin à réaliser ce travail*





Dédicaces

Je dédie ce travail :

*A mes très chers Parents que dieu les
Grade et les Protège pour leurs soutien
Moral et financier , pour leurs
Encouragements et les sacrifices qu'ils
Ont endurés.*

A mes frères et mes sœurs

A tous mes amies

Amel –Chahinaz-Fatima- Hanane

Messaouda-Souhila

Khaira

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I « LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE »

I.1.Introduction.....	4
I.2.La mécanique moléculaire.....	4
I.3.La dynamique moléculaire.....	5
I.4.Principe de dynamique moléculaire.....	5
I.5.Dynamique moléculaire Ab Initio.....	6
I.6.Méthodologie d'une simulation par dynamique moléculaire.....	7
I.7.Les intégration de dynamique moléculaire.....	10
I.7.1.Algorithme de Verlet.....	10
I.7.2.L'algorithme Leap-Frog.....	11
I.8.Les ensembles thermodynamique.....	12
I.8.1.Ensemble canonique – système NVT.....	12
I.8.2.Ensemble Isobare-Isotherme NPT.....	13
I.9.Les application de la dynamique moléculaire.....	15
Référence.....	17

CHAPITRE II « LES POLYMERES »

II.1.Introduction.....	20
II.2.Polymères.....	20
II.2.1.Définitions.....	20
II.2.2.Classification des polymères.....	21
II.3.Structures des Polymères.....	22
II.3.1.Structures du squelette macromoléculaires.....	22
II.3.1.1.Polymères Linéaires.....	22
II.3.1.2.Polymères ramifiés.....	23
II.3.1.3.Polymères réticulés.....	23
II.3.2.Selon leurs microstructures.....	24
II.3.2.1.Polymères cristallisés.....	24
II.3.2.2.Les polymères amorphe.....	24

II.3.2.3. Les polymères semi cristallins.....	25
II.3.3. Structure de configurations.....	25
II.4. Synthèse des polymères.....	26
II.4.1. La polymérisations.....	26
II.4.2. La polymérisations en chaine.....	26
II.4.3. Polymérisations par étapes.....	27
II.5. Les réseaux de polymères.....	27
II.5.1. Réticulation.....	27
II.5.2. Taux de réticulation.....	27
II.5.3. Réseaux réticulés.....	28
II.6. Les propriétés des polymères.....	28
II.6.1. Les propriétés thermiques.....	28
II.6.2. Les propriétés mécanique.....	29
II.6.3. Les propriétés électriques.....	29
II.6.4. Les propriétés de protection physique et chimique.....	30
II.7. Etat de l'art.....	30
II.8. L'industrie des polymères.....	31
Référence.....	32

CHAPITRE III « RESULTATS ET DISCUSSIONS »

III.1. Introduction.....	35
III.2. Présentation du logiciel de simulation.....	35
III.3. Identification du polymère.....	36
III.4. Minimisation de l'énergie et optimisation de la structure.....	38
III.5. Résultats de simulation de la Tg du polyEHA.....	38
III.5.1. La transition vitreuse des polymères.....	38
III.5.2. Description de la méthode de dilatométrie.....	38
III.5.3. Résultats de simulation de Tg du polyEHA.....	39
III.6. Résultats de simulation des propriétés mécaniques.....	41
III.6.1. Déformation élastique et courbe contrainte /déformation typique.....	41
III.6.2. Etirement uni-axial du réseau polyEHA par Dynamique Moléculaire.....	42
Référence.....	44
Conclusion générale.....	45

Table des figures :

CHAPITRE I :

Figure I.1 : Simulation de dynamique Moléculaire.

Figure I.2: Un thermostat introduit des forces supplémentaires (en plus des forces Conservatives) modifiant la dynamique des particules, et permettant de réguler la Température)[18].

Figure I.3 : Déformation d'une boîte de simulation dans les ensembles NPT et N σ T[19].

CHAPITRE II :

Figure II.1 : polymères linéaires.

Figure II.2 : Polymères ramifiés.

Figure II.3 : polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

Figure II.4: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.

Figure II.5: Schéma de la structure d'un polymère amorphe.

Figure II.6: Schéma d'un polymère semi-cristallin.

Figure II.7 : configuration de PMMA.

Figure II.8: courbe schématique de traction.

CHAPITRE III :

Figure III.1: la fenêtre principale du logiciel de simulation.

Figure III.2 : Structure chimique du monomère 2-Ethyl Hexyl Acrylate.

Figure III.3 : La conformation obtenue après minimisation de la structure du PolyEHA.

Figure III.4 : Minimisation de l'énergie de la structure du PolyEHA.

Figure III.5 : Evolution du volume spécifique en fonction de la température pour le réseau PolyEHA.

Figure III.6 : Traction linéaire des polymères.

Figure III.7 : Courbe contrainte/déformation du réseau PolyEHA.

Liste des tableaux

CHAPITRE I :

Tableau I.1: Les ensembles thermodynamiques utilisés en dynamique moléculaire.

CHAPITRE III :

Tableau III.1 : Résultats de la minimisation de la structure du PolyEHA avec le champ de force DREIDING.

Tableau III.2 : Valeur de la Température T_g obtenue par la méthode de dilatométrie.

Introduction Générale

Introduction générale :

Dans ce présent travail, on étudiera les propriétés thermophysiques de réseaux de polymères par dynamique moléculaire. Les polymères, souvent appelés « plastiques », sont indissociables de notre environnement et de notre vie réelle. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités : des articles les plus courants aux applications techniques complexes, en passant par leurs applications en hygiène ou alimentaire. Les polymères sont devenus omniprésents au cours du siècle dernier [1]. Aussi les polymères sont des matériaux composés de nombreuses molécules ou parties qui donnent naissance à de longues chaînes [2].

Ces matériaux polymères sont utilisés dans divers domaines de la vie quotidienne, tels que l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou la cosmétique, mais aussi dans des industries plus spécialisées : biomédecine, pharmaceutique, optoélectronique ou aérospatiale. Bien que relativement nouvelle, l'industrie des plastiques continue donc de représenter un domaine en pleine expansion, avec un taux de croissance annuel moyen.

Comme la dynamique moléculaire est une simulation des mouvements physiques des N-atomes et des molécules [3]. Les atomes et les molécules peuvent interagir pendant une période de temps fixe [4], les équations de mouvement pour un système de particules en interaction sont déterminées par les équations de Newton résolues numériquement, où les forces entre les particules et leurs énergies potentielles sont calculées à l'aide des potentiels interatomiques [5]. La méthode de la dynamique moléculaire (DM) a été largement utilisée dans divers domaines académiques, tels que la physique, la biophysique, la chimie et la science des matériaux. Elle peut étudier la structure et la dynamique des macromolécules, telles que la fissure ou la fracture et la méthode des atomes incorporés modifiés (MEAM) [6].

Ce mémoire est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre, a été consacré à une étude bibliographique réservée à une description sur les différentes méthodes de modélisation moléculaire.

Dans le second chapitre, nous traiterons de polymères et leurs structures et propriétés en général.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus par modélisation moléculaire et leurs discussions. Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale qui englobe les résultats obtenus.

Référence :

- [1] CHRISTOPHER S. BRAZEL, STEPHEN L. ROSEN, « FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF POLYMERIC MATERIALS », Third Edition; 2012
- [2] Calhoun, A., and Peacock, A., Polymer Chemistry – Properties and Applications, Hanser Publishers, Munich (2006).
- [3] Xinran Zhang ,” Computational Modeling of Li Diffusion Using Molecular Dynamics”, A paper for graduation with Honors in Physics faculty of the Department of Physics, Wake Forest University, (2015)pp.1-31.
- [4] Satyanarayan Dhal and Yadlapalli Raja, “Effect of Size and Strain Rate on Deformation Behaviour of Cu50Zr50 Metallic Glass: A molecular Dynamics Simulation Study”, A Thesis of Department of Metallurgical & Materials Engineering National Institute of Technology Rourkela-769008, (2012) pp.1-63.
- [5] Ashis Das and Gaurav Singh, “ Plastic Deformation and failure studies near a void for Copper-Aluminium alloy via Molecular Dynamics Simulation”, A thesis of Department of Metallurgical and Materials Engineering National Institute of Technology, Rourkela, (2014) pp.1-50.
- [6] JarosawMeller, “Molecular Dynamics”, Encyclopedia of Life Sciences, Cornell University, Ithaca, New York, USA Nicholas Copernicus University, Torun´, Poland, (2001) pp. 1-8.

Chapitre I : Bibliographie
(Dynamique Moléculaire)

I.1.Introduction :

La dynamique moléculaire classique est une simulation du mouvement des atomes et des molécules d'un système donné. Cette technique est largement utilisée pour simuler les propriétés des solides, des liquides et des gaz. Elle est utilisée dans l'étude de la diffusion d'éléments dopants pour les matériaux dans l'industrie de la microélectronique. En biologie, elle est employée pour étudier les conformations des macromolécules et la compréhension des mécanismes réactionnels des protéines dans les structures biologiques.

Dans les sciences des matériaux, elle est utilisée dans la détermination des propriétés structurales et optiques en particulier dans les verres [1].

Il existe des méthodes numériques permettant d'étudier un système au niveau microscopique voire atomique, et à partir de là la méthode de Monte Carlo, parmi lesquelles on peut distinguer celles qui utilisent des approches quantiques de celles qui utilisent les lois de la mécanique classique. Par contre, les méthodes basées sur la mécanique classique permettent d'étudier des systèmes assez larges (des systèmes contenant jusqu'à 10^6 atomes) et pour un intervalle de temps qui varie de quelques picosecondes à quelques heures selon les capacités de calcul disponibles [2].

I.2.La mécanique moléculaire :

Mécanique moléculaire on considère une molécule comme un ensemble d'atomes reliés par les liaisons (liaisons chimique) et on calcule l'énergie d'interaction entre ces atomes en faisant la somme d'une série de fonctions de potentiel, d'où l'expression de "champ de force" (ou force field en anglais) utilisée pour désigner ces méthodes de calcul.

Cette énergie se décompose donc en une somme de termes correspondant aux contributions d'interactions de types différents.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{Elongation}} + E_{\text{Déformation angulaire}} + E_{\text{Torsion}} + E_{\text{Déformation hors du plan}} + E_{\text{Electrostatique}} + E_{\text{Van der Walls}} + E_{\text{Liaison hydrogène}} \quad (\text{I.1})$$

Les trois premiers termes correspondent à des interactions entre atomes liés, les trois derniers entre atomes non liés directement. Chacun de ces termes a une valeur minimale pour une position particulière des atomes les uns par rapport aux autres qui peut être caractérisée les variables géométriques suivantes.

I.3.La dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation physique d'un système à l'échelle atomique via la description du mouvement des atomes et molécules qui le composent. Cette méthode donne la possibilité d'observer le comportement d'un système en fonction du temps [3]. Dans la dynamique moléculaire, l'évolution temporelle d'un ensemble de particules en interaction est obtenue par la résolution numérique des équations classiques du mouvement en utilisant un modèle de potentiel pour décrire le plus précisément l'interaction entre ces particules. La précision des résultats obtenus ainsi que les performances de cette méthode donc dépend du choix de ce potentiel.

I.4. Principe de dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation moléculaire de type déterministe. Les trajectoires de toutes les molécules dans un système peuvent être prédites avec précision en utilisant les potentiels d'interactions inter et intramoléculaires [4]. Il s'agit de retrouver les paramètres de mouvements des atomes en simulant ceux-ci par une intégration des équations du mouvement de Newton, C'est une méthode qui permet de prédire les trajectoires des atomes, dans des conditions données, selon les forces (d'origine potentielle) qu'ils subissent.

On peut exprimer le mouvement des atomes grâce à l'équation fondamentale de la dynamique

(Seconde loi de Newton) :

$$\sum_j F_{ij} = m_i a_i \quad (\text{I.2})$$

Où F_{ij} sont les forces exercées par les atomes j sur l'atome i de masse m_i et d'accélération a_i

Au temps t , F_{ij} et a_i peuvent être facilement évaluées à partir des coordonnées atomiques :

$$a_i(t) = \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (\text{I.3})$$

$$F_{ij}(t) = -\nabla_r U_p(r_i, t) \quad (\text{I.4})$$

Avec $r_i(t)$ la position instantanée de l'atome i . Connaissant l'accélération, on peut calculer la vitesse d'un atome à l'étape suivante, c'est-à-dire, au temps $(t + \Delta t)$. A partir des positions, vitesses et accélérations atomiques à tout moment au cours du temps, on détermine les nouvelles positions, vitesses et accélérations de l'étape suivante. L'intégration selon des pas infinitésimaux conduit à la détermination de la trajectoire du système accompagnée d'une

Variation de son énergie potentielle. Les forces appliquées F_i aux atomes sont évidemment les dérivées du potentiel moléculaire par rapport aux coordonnées cartésiennes [5] éventuellement avec des contraintes en coordonnées internes [6].

On donne à tous les atomes de la molécule une vitesse initiale calculée par une répartition de Boltzmann (selon la température simulée). Puis à des intervalles de temps réguliers (typiquement 1 à 10 fs (fs=femtosecondes 10⁻¹⁵ seconde)), on calcule l'accélération de chaque atome due aux forces, sa nouvelle vitesse et sa nouvelle position, et on poursuit ces calculs jusqu'à des temps de l'ordre de plusieurs centaines de picosecondes voire de la nanoseconde [7]. On cherche donc à limiter les mouvements rapides et à avantager les mouvements lents. Ainsi, l'analyse des calculs par filtrage permet d'éliminer les mouvements rapides [8,9] et on essaie de trouver le moyen de faire de la dynamique à une échelle de temps supérieure en fixant ces mouvements rapides [10] ou en fixant certaines coordonnées [11,12]. Pour accélérer les calculs, le parallélisme a été appliqué aux algorithmes de dynamique moléculaire en vue de leur implémentation sur des machines multiprocesseurs [13].

I.5. Dynamique moléculaire Ab Initio :

Où les forces sont calculées à partir des premiers principes de la mécanique quantiques comme il s'agit d'une méthode non expérimentale et coûteuse en calcul. La fonction d'onde nucléaire correspondant à l'approche TDSCF peut être exprimée en fonction d'un facteur d'amplitude A et d'un facteur de phase S , selon :

$$X(\{\vec{R}t\}; t) = A(\{\vec{R}t\}; t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\{\vec{R}t\}; t)\right) \quad (\text{I.5})$$

Dans cette représentation polaire, A et S sont réels [5]. Cette transformation de la fonction d'onde nucléaire, conduit, après avoir séparé les parties réelle et imaginaire aux équations TDSCF pour les noyaux :

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} (\nabla_I A)(\nabla_I S) + \frac{A}{2} (\nabla^2 S) = 0 \quad (I.6)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int \psi^* \mathcal{H}_e \psi d\vec{r} = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 A \quad (I.7)$$

En fonction de ces nouvelles variables A et S. La relation (A) pour A peut être vue Comme une équation de conservation [5] en identifiant la densité nucléaire $X^2= A^2$.

Cette équation, indépendante de \hbar assure la conservation de la probabilité particulaire En présence d'un flux. La relation (B) pour S, quant à elle, contient un terme dépendant de \hbar . Cette contribution disparaît dans la limite classique ($\hbar \rightarrow 0$) :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int \psi^* \mathcal{H}_e \psi d\vec{r} = 0 \quad (I.8)$$

L'équation résultante (D) est ainsi isomorphe aux équations classiques du mouvement dans la formulation de Hamilton-Jacobi :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathcal{H}(\{\vec{R}_I\}, \{\nabla_I S\}) = 0 \quad (I.9)$$

Où \mathcal{H} représente la fonction de Hamilton usuelle :

$$\mathcal{H}(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{P}_I\}) = \mathcal{K}(\{\vec{P}_I\}) + \mathcal{V}(\{\vec{R}_I\}) \quad (I.10)$$

Où \mathcal{K} et \mathcal{V} représentent respectivement les contributions cinétiques et potentielles de l'hamiltonien et $\{\vec{P}_I\}$ désignent les impulsions associées aux positions nucléaires $\{\vec{R}_I\}$ En identifiant $\vec{P}_I = \nabla_I S$. Les équations classiques du mouvement sont ainsi obtenues à

Partir de la relation (D), donnant lieu à :

$$\frac{\partial \vec{P}_I}{\partial t} = -\nabla_I \int \psi^* \mathcal{H}_e \psi d\vec{r} \quad (I.11)$$

La dynamique moléculaire ab initio est une méthode de simulation dans laquelle l'évolution de la structure électronique est prise en compte explicitement. Après une brève description de la méthode, son application aux systèmes vitreux est illustrée à travers des études de SiO₂ et de GeSe₂. Dans le contexte des systèmes vitreux, les méthodes ab initio servent tout d'abord à la génération de modèles structuraux. Ensuite, ces méthodes peuvent être étendues à l'étude des propriétés vibrationnelles. Les méthodes ab initio constituent aujourd'hui un outil indispensable permettant

l'analyse d'une variété de propriétés expérimentales dans le contexte d'un seul cadre théorique cohérent.

I.6. Méthodologie d'une simulation par dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire est basée sur l'application des équations de mouvement de Newton sur tous les atomes qui interagissent dans le système moléculaire. La force agissant sur chaque atome est déterminée comme le gradient de l'énergie potentielle des interactions avec les atomes voisins. L'accélération peut éventuellement être calculée à partir des équations du mouvement.

La connaissance des trajectoires atomiques au cours du temps nécessite la résolution de l'équation différentielle du mouvement. L'approche standard consiste à utiliser des méthodes de différences finies. Etant donné que les positions et la dynamique (vitesses, accélérations, etc.) de tous les atomes sont connues à un instant donné, ces propriétés après un court pas de temps peuvent être déduites avec précision. Les équations différentielles du mouvement de tous les atomes sont donc résolues à chaque pas de temps. Le choix du pas de temps a ainsi une influence directe sur l'exactitude de l'intégration [4].

Les méthodes de simulation explorent l'espace des configurations du système modèle à partir d'une configuration de départ dont l'évolution est suivie par échantillonnage. Dans les méthodes de dynamique moléculaire, les particules se déplacent spontanément dans un champ de forces (fonction d'énergie potentielle) et on suit leur trajectoire pas à pas au cours du temps. Il est essentiel que les états explorés soient bien représentatifs du système c'est-à-dire que les états de plus basse énergie soient représentés avec leur probabilité de présence réelle.

Cette condition est remplie en dynamique moléculaire si la configuration de départ est une configuration d'équilibre. C'est pourquoi avant de lancer le calcul de simulation, on réalise une minimisation du système que l'on a construit au préalable [14].

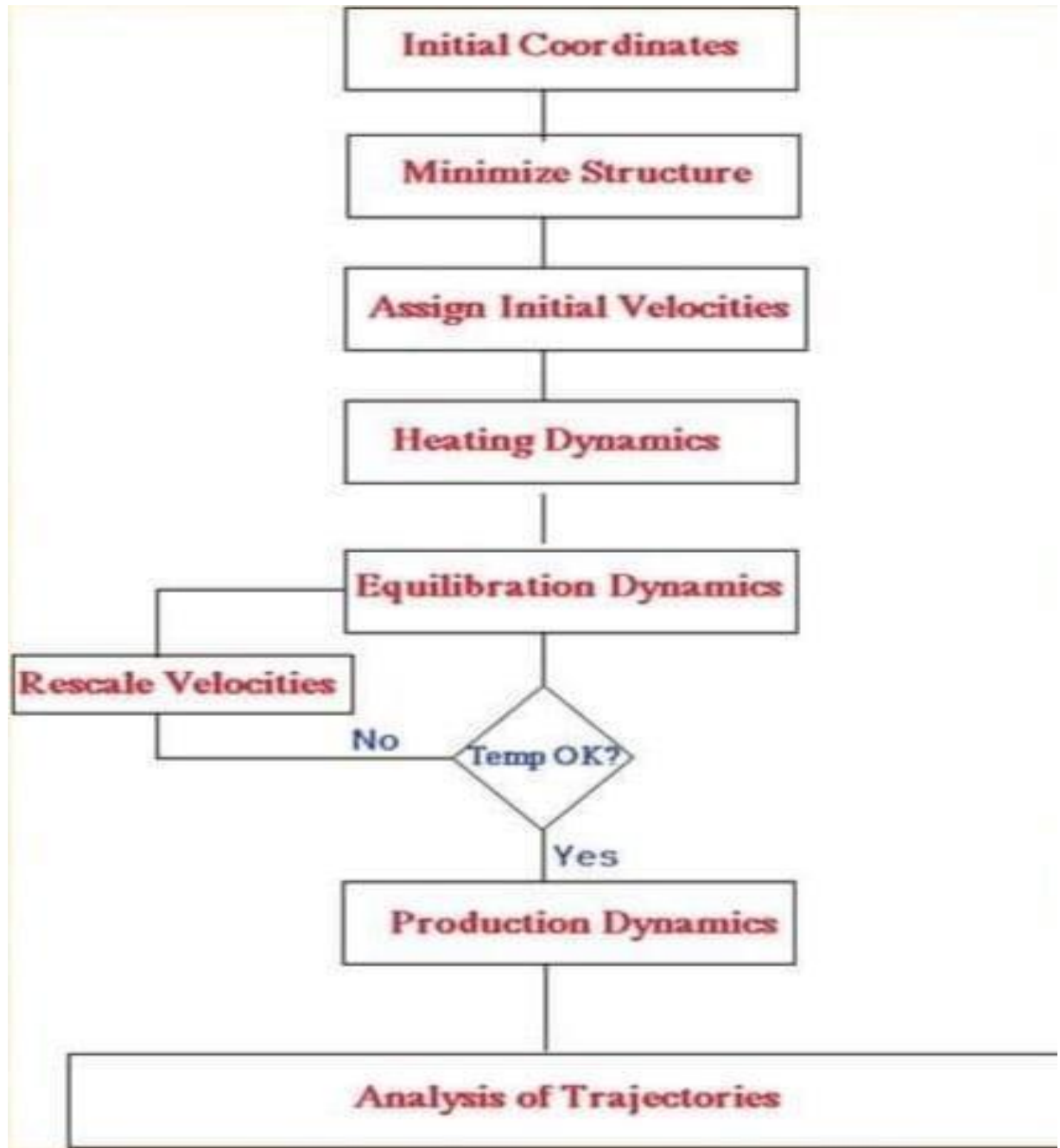


Figure I.1 : Simulation de dynamique Moléculaire

La figure I.1 représente les étapes de simulation de dynamique moléculaire , commençant par insérer les coordinations initiales pour la vérification de l'équilibre par simulation , s'il est valider donc la simulation est fini et on aura les analyses du trajectoire sinon , il redimensionne les valeurs jusqu' à la validation d'équilibre

I.7. Les intégration de dynamique moléculaire :

Il existe plusieurs approches pour intégrer numériquement les équations du mouvement de Newton [15].

I.7.1. Algorithme de verlet [16] :

L'algorithme de verlet est basé sur l'utilisation du triplet

$$\{r_i(t), r(t - \delta), a(t)\} \text{ ou } \{a_i(t)\} = r(t) = \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = f(t)/m_i \quad (\text{I.12})$$

L'équation (I.12) désigne l'accélération de la particule i . la modification des positions des particules est obtenue à partir d'un développement de série de Taylor de la position, en $t - \delta$ et $t + \delta$, conduisant à :

$$r_i(t + \delta) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta) + a_i(t)\delta^2 \quad (\text{I.13})$$

Il est à noter que les vitesses, $v_i(t) = dr_i(t)/dt$, n'interviennent pas directement dans cette formule. Elles ont été éliminées lors du développement en série de Taylor de $r_i(t + \delta)$ et $r_i(t - \delta)$

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \delta) - r_i(t - \delta)}{2\delta t} \quad (\text{I.14})$$

La qualité d'une simulation de Dynamique Moléculaire est évidemment liée à la qualité de l'algorithme utilisé et à ses propriétés. La rapidité de l'exécution du programme peut être aussi déterminante. Notons que l'essentiel du temps de calcul dans une dynamique moléculaire est consommé dans le calcul des forces, ce qui signifie que le coût du calcul des nouvelles positions est marginal.

Les algorithmes d'ordres plus élevés ont tendance à fournir une dynamique aux temps courts de meilleure qualité. Mais l'énergie totale du système tend à ne pas rester constante aux temps longs. L'algorithme de Verlet possède au contraire la vertu de conduire à une dérivée énergétique faible aux temps longs. Une symétrie particulièrement importante contenue dans les équations de Newton du système, est le système par renversement du temps. Il est important de noter que l'algorithme de Verlet satisfait cette symétrie.

I.7.2. L'algorithme Leap-Forg [17] :

L'algorithme leap-frog est dérivé du précédent, utilise le triplet

On écrit donc : $\{r_i(t), v_i(t - \delta t / 2), a_i(t)\}$

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \delta t \quad (I.15)$$

$$v_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = v_i\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + a_i(t) \delta t^2 \quad (I.16)$$

On déduit la vitesse v_i ;

$$v_i(t) = \frac{v_i(t+\delta t/2) - v_i(t-\delta t/2)}{2} \quad (I.17)$$

L'incorporation explicite des vitesses dans l'algorithme de Verlet peut s'écrire :

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t) \delta t + \frac{1}{2} a_i(t) \delta t^2 \quad (I.18)$$

$$v_i(t + \delta t) = v_i(t) + \frac{a_i(t) + a_i(t-\delta t)}{2} \delta t \quad (I.19)$$

Ces équations impliquent les deux étapes suivantes :

$$v_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = v_i(t) + \frac{1}{2} a_i(t) \delta t \quad (I.20)$$

$$v_i(t + \delta t) = v_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{1}{2} a_i(t + \delta t) \delta t \quad (I.21)$$

Cet algorithme peut être toutefois différent pour le calcul des grandeurs thermodynamiques car la moyenne de l'énergie potentielle peut être calculée aux temps entiers (elle fait intervenir la position), tandis que la moyenne de l'énergie cinétique fait intervenir des temps demi-entiers (elle fait intervenir les vitesses). Les efforts pour dériver de meilleurs algorithmes ont été nombreux, et pour aller au-delà de l'algorithme, une approche plus rigoureuse s'impose à partir du formalisme de Liouville, que permet aussi de dériver des algorithmes dont la précision est plus grande en pas de temps δt et donc potentiellement de pouvoir avoir une meilleure précision sur la dynamique.

I.8. Les ensembles thermodynamique :

Lors de l'intégration de l'équation de Newton, l'énergie totale du système est réservée. Si le volume reste constant, la simulation générera un ensemble Micro-canonique, également appelée ensemble NVE. Cependant, ce n'est pas le cas. C'est toujours suffisant. Par exemple, vous devrez peut-être La température ou la pression sont des quantités indépendantes, pas Attributs dérivés. L'ensemble thermodynamique est défini par un nombre fini de grandeurs La thermodynamique s'appelle des variables, comme le nombre de particules N, température T et pression P, volume V ou énergie totale E. Par conséquent, le groupe de thermodynamique de base est le groupe de micro-normes NVE, Jeu NVT normalisé et jeu isotherme isobare NPT. Considérons un système isolé, c'est-à-dire, en l'absence de force externe, l'énergie totale E Puis pour la conservation du système d'un nombre fixe de N particules dans ce système Volume constant V. Cet ensemble est alors appelé ensemble de micro-canonique NVE.

I.8.1. Ensemble canonique : système NVT

Le nombre d'atomes (N), le volume (V) et la température (T) du système sont conservés. Le système est en équilibre thermodynamique et échange de l'énergie avec un réservoir externe appelé thermostat. Le thermostat sert de bain thermique, assurant la stabilisation de la température moyenne interne du système autour de la température requise (externe).

La modification de l'équation initiale de mouvement de Newton est donc nécessaire pour prendre en compte la friction du système due au thermostat (voir Figure 3).

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 micro canonique (NVE) et de l'énergie apportée par le thermostat [18].

$$U_{NVT} = E_{pot} + E_{cin} - T.S. \quad (I.22)$$

Où S est l'entropie du système :

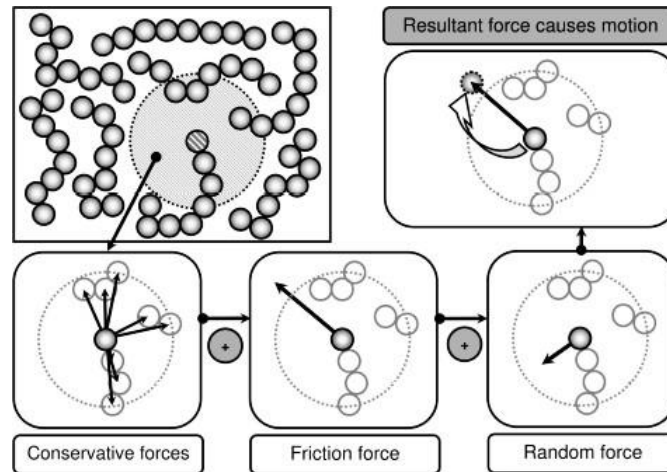


Figure I.2: Un thermostat introduit des forces supplémentaires (en plus des forces Conservatives) modifiant la dynamique des particules, et permettant de réguler la Température) [18].

1.8.2. Ensemble isobare –isotherme NPT :

Le nombre d'atomes N , la pression P et la température T sont conservés. C'est un ensemble thermodynamique qui représente les conditions expérimentales réelles du laboratoire. L'ensemble canonique est couplé avec un deuxième réservoir appelé barbotât qui maintient une pression externe requise P_{ext} . Le volume V du système varie de façon isotropes fonction de la pression imposée [19]. Il existe une autre variante de cette ensemble, c'est l'ensemble $N\sigma T$ [20], qui modifie les dimensions de la boîte de simulation d'une manière anisotropique (les dimensions et la forme de la boîte changent) sous une contrainte σ_{ext} imposée (figure). Les barostats tels que celui d'Anderson, Berendsen et de Nosé Hoover sont souvent utilisés.

La quantité conservée de l'énergie totale du système est l'énergie libre de Gibbs[19].

$$U_{NPT} = E_{pot} + E_{cin} - T.S + P.V \quad (I.23)$$

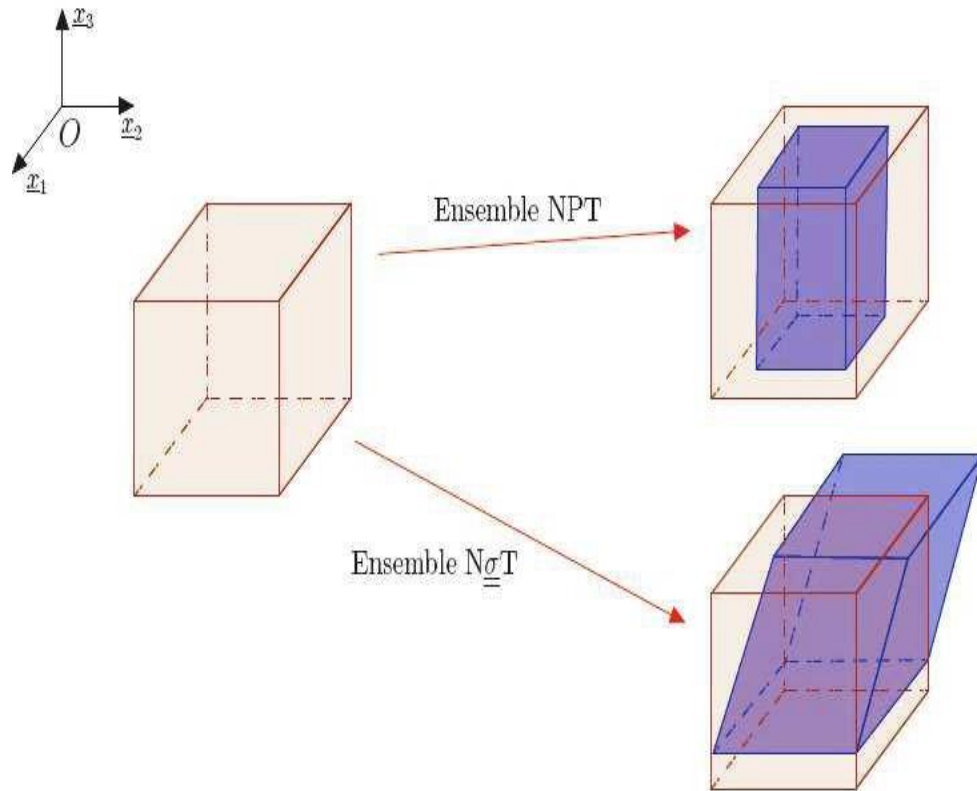


Figure I.3 :Déformation d'une boîte de simulation dans les ensembles NPT et $N\sigma T$ [19].

Quelques exemples d'ensembles utilisés en dynamique moléculaire sont résumés dans Le tableau (1), [21].

Tableau I.1: Les ensembles thermodynamiques utilisés en dynamique moléculaire

Ensemble	Abréviation	Définition
Microcanonique	NVE	N : Nombre d'atomes constant V : Volume constant E : énergie constante
canonique	NVT	N : Nombre d'atomes constant V : Volume constant T : Température constante
Grand canonique	μVT	μ : Potentiel chimique constant V : Volume constant T : Température constante
Isobare-Isotherme	NPT	N : Nombre d'atomes constant P : Pression constante T : Température constante

I.9.Les applications de la dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire est utilisée dans de nombreux domaines : mécanique des fluides, chimie moléculaire, polymères, métallurgie et autres [22, 23, 24,25]. Elle a d'abord été utilisée pour faire de la physique statistique pour l'étude du comportement du gaz parfait[26]. De nombreux exemples pratiques viendront étayer et illustrer les différents aspects de cette technique [24, 27,28]. Parmi ceux-ci, citons :

- L'ingénierie moléculaire (synthétiser sur ordinateur une molécule complexe).
- Les effets inter faciaux pour les liquides.
- La propagation de la chaleur dans les solides.
- Les transitions de phase.
- Le phénomène d'adsorption et les isothermes d'adsorption.
- Dans les métaux, la dynamique moléculaire est utile là où l'élasticité n'est plus applicable, à titre d'illustration prenons comme exemples :
- Cœur de dislocation,
- Fond de fissure,
- Joint de grains,

- Processus atomique.

Aujourd'hui, la dynamique moléculaire permet de répondre à un grand nombre de questions clés problèmes d'intérêt plus industriel en croissance grâce à des simulations dans la matière condensée.

Référence:

- [1] D. Frenkel, B. Smit, Understanding Molecular Simulations (Academic Press, New York, 1996)
- [2] D. C. Rapaport, the Art of Molecular Dynamics Simulation (Cambridge University Press, 1998)
- [3] I. Soury-Lavergne Navizet, Modélisation et analyse des propriétés mécaniques des protéines, thèse de doctorat, Université Paris 6 Pierre & Marie Curie, (2004).
- [4] Hassan Berro, A., Molecular Dynamics Approach To Nano-Scale Lubrication
- [5] Ryckaert, J.P.; Ciccotti, G. et Berendsen, H. J. C., 1977, Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes, J. Comp. Phys., 23, 327-341.
- [6] Tobias, D. J. et Brooks III, C. L., 1988, Molecular dynamics with internal coordinate constraints, J. Chem. Phys., 89 (8), 5115-5127.
- [7] van Gunsteren, W. F. et Berendsen, H. J. C., 1990, Computer simulation of molecular dynamics: Methodology, applications, and perspectives in chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29, 992-1023.
- [8] Levitt, M., 1991, Real-time interactive frequency filtering of molecular dynamic trajectories, J. Mol. Biol., 209, 617-633.
- [9] Sessions, R. B.; Dauber-Osguthorpe, P. et Dauber-Osguthorpe, D., 1988, Filtering molecular dynamics trajectories to reveal low-frequency collective motions: Phospholipase A2, J. Mol. Biol., 209, 617-633.
- [10] Durup, J., 1991, Protein molecular dynamics constrained to slow modes. Theoretical approach based on a hierarchy of local modes with a set of holonomic constraints: The method and its tests on citrate synthase., J. Phys. Chem., 95, 1817-1829.
- [11] Noguti, T. et Go, N., 1983a, Dynamics of native globular proteins in terms of dihedral angles, J. Phys. Soc. Japan, 52 (9), 3283-3288.
- [12] Noguti, T. et Go, N., 1983b. A method of rapid calculation of a second derivative matrix of conformational energy for large molecules., J. Phys. Soc. Japan, 52 (10), 3685-3990.

- [13] Mertz, J. E. ; Tobias, D. J. ; Brooks, C. L. et Singh, U. C., 1991, Vector and parallel algorithms for the molecular dynamics simulation of macromolecules on shared-memory computers., *J. Comp. Chem.*, 12 (10), 1270-1277.
- [14] Julie, S., 2003, Réalisation De Systèmes Membranaires Modèles Et Etude De Leur Organisation Par Microscopie A L'angle De Brewster, Spectroscopie Pm-Irras Et Dichroïsme Circulaire Vibrationnel.
- [15] J.A. McCammon, S.C. Harvey. Dynamics of proteins and Nucleic Acids. 1987
- [16] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967)
- [17] D. Brawn and J.H. R. Clarke, *Mol. Phys.* 51, 1243 (1984).
- [18] 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).
- [19] K. Anoukou, Modélisation multi-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).
- [20] J. R. Ray, Molecular dynamics equations of motion for systems varying in shape and size, *Journal of Chemical Physics*, 79(10), (1983).
- [21] NICOLAS.S, les peptides d'ancrages à l'interface membranaire : analyses structurales par RMN et dynamique moléculaire et développement d'une méthode de prédiction bioinformatique.
- [22] Stephen, B., 2006, préface de Thierry Alleau, La Révolution de l'hydrogène Vers une énergie propre et performante, Paris, Ed. Felin, p160.
- [23] J. Levene., B. Kroposki. and G. Sverdrup., 2006, Wind energy and production of hydrogen and electricity – opportunities for renewable hydrogen, Renewable Energy and Fuels Technical Conference, Las Vegas, Nevada.
- [24] McCarthy, R.D.; Hord, J. and Roder, H.M., 1981, Selected Properties of Hydrogen (Engineering Design Data), NBS Monograph 168, National Bureau of Standards, Boulder, CO.
- [25] Leung, W.B.; March, N. H.; and Motz, H., 1976, *Physics Letters* 56A (6) pp. 425-426.
- [26] Hansen, J.P.; I.R. McDonald., 1986, Theory of Simple Liquids, Academic press, London, New York, 2nd ed.

[27] Leach ,A.R.,1996, Molecular Modelling: Principles and Applications, Longman.

[28] Werlen,M.and Perret-Gallix.,D,1996,, New Computing Techniques in PhysicsResearch, Lausanne ,Switzerland.

Chapitre II : Les polymères

II.1.Introduction :

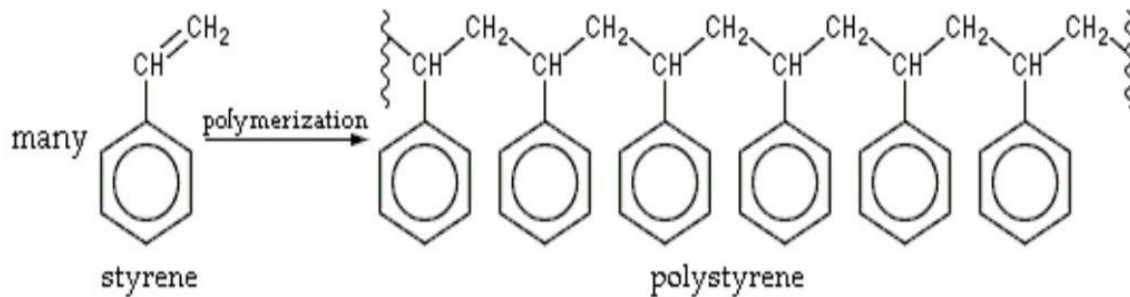
Les polymères sont une classe de matériaux comprenant de nombreuses petites molécules (appelé monomères) qui peuvent être liées ensemble pour former de longues chaînes. Un polymère typique peut comprendre des dizaines de milliers de monomères. En raison de leur grande taille, les polymères sont classés comme des macromolécules. Les êtres humains ont profité de la versatilité de polymères pendant des siècles sous la forme d'huiles, les goudrons, de résines et gommes. Cependant, ce n'est qu'à partir de la révolution industrielle que l'industrie moderne de polymère a commencé à se développer. Dans la fin des années 1830, Charles Goodyear a réussi à produire une forme utile de caoutchouc naturel à travers un Processus connu sous le nom «vulcanisation» [1]. Quelque 40 ans plus tard, Celluloïd [2] (un plastique dur formé à partir de nitrocellulose) a été commercialisé avec succès. Malgré ces avancées, les progrès dans la science des polymères a été lente jusqu'aux années 1930, lorsque des matériaux tels que le vinyle, le néoprène, le polystyrène, le nylon ont été développés. L'introduction de ces matériaux révolutionnaires a commencé une explosion dans la recherche de polymère qui est toujours en cours aujourd'hui. Inégalée dans la diversité de leurs propriétés, les polymères tels que le coton, la laine, le caoutchouc, le téflon, et tous les plastiques sont utilisés dans presque toutes les industries. Les polymères naturels et synthétiques peuvent être produits avec un large éventail de rigidité, résistance à la chaleur, la densité, et même les prix. Avec la poursuite des recherches dans la science et les applications des polymères, ils jouent un rôle croissant dans la société.

II.2. Polymères :

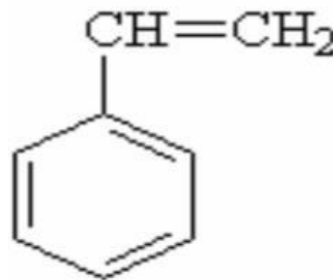
II.2.1.Définition :

Un polymère est une molécule constituée d'une chaîne de molécules semblables et répétitives, appelées monomères. Les matériaux ont des propriétés uniques, en fonction du type de molécules liées et de la manière dont elles sont liées. Certains polymères se plient et s'étirent, comme le caoutchouc et le polyester. D'autres sont durs et résistants, comme les époxydes et le verre, et Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC,

Le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides [3]. Et matériau constitué par un ensemble de macromolécules:



L'unité constitutive de ce polymère est constituée par le groupe d'atomes suivant :



Styrène

II.2.2. Classification des polymères :

On peut classer les matériaux polymères suivant différents critères. Le point de vue thermique conduit au classement des matériaux polymères organiques en matériaux thermoplastiques et matériaux thermodurcissables. Le point de vue mécanique introduit les notions de solides viscoélastiques et d'élastomères. On peut aussi examiner le matériau en s'intéressant à sa structure physique ou à sa structure chimique : dans le premier cas, les notions de matériau semi cristallin et de matériau amorphe sont introduites ; dans le second, c'est la structure moléculaire en chaîne d'atome qui est à prendre en considération [4].

Selon leur origine: on peut les classer en trois catégories [5]

Les polymères naturels : Sont issus des règnes végétal ou animal ; les exemples les plus connus, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...) celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc.

Les polymères artificiels : Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés, les esters cellulosiques ont toujours connus une certaine importance économique.

Les polymères synthétiques : Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères.

II.3. Structure des polymères :

II.3.1. Structures du squelette macromoléculaire :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Les structures de ses macromolécules, du point de vue nature chimique et de point de vue conformation spatiale, a un rapport essentiel avec les propriétés finales attendues. L'arrangement moléculaire joue un rôle fondamental dans la structure des macromolécules. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [6].

II.3.1.1. Polymères linéaires :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide [7].

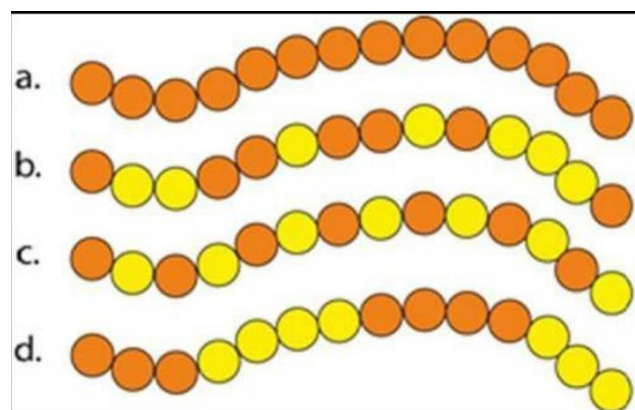


Figure II.1 : polymères linéaires

(a: homopolymère, b: copolymère statistique, c: copolymère alterné, d: copolymère séquencé)

II.3.1.2. Polymères ramifiés :

Des chaînes homo-polymériques ou Co-polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes Au cours de la polymérisation (voir figure II.2). Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les Polymères linéaires [8].

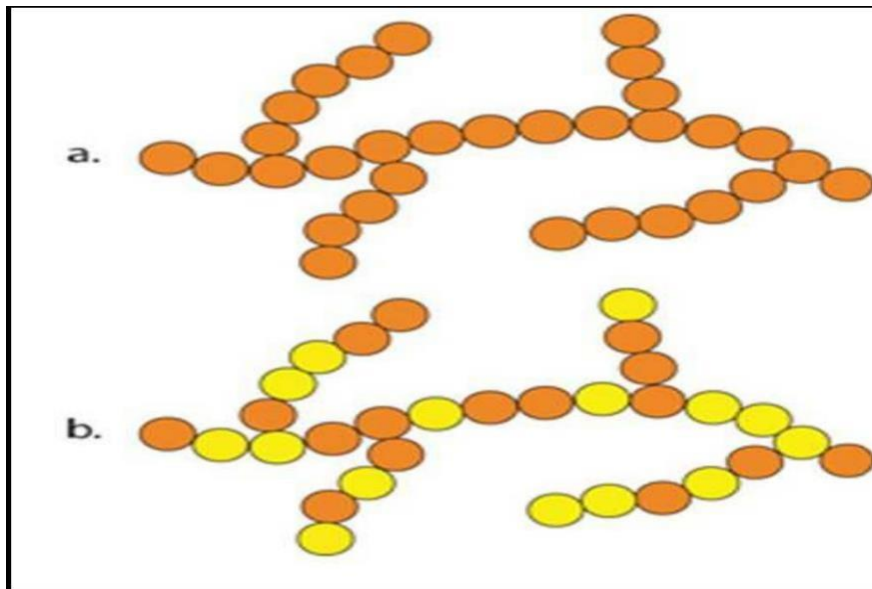


Figure II.2 : Polymères ramifiés

(a : Homopolymère ramifié, b : copolymère ramifié)

II.3.1.3. Polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une Polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau (voir figure II.3) [8].

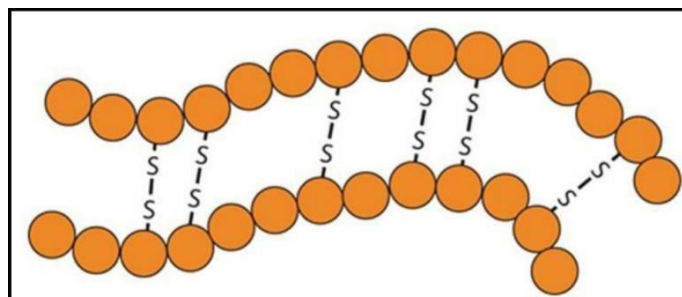


Figure II.3 : polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

II.3.2 .Selon leurs microstructures :

Il existe trois grandes catégories de polymères : les polymères cristallins, semi cristallins et amorphes.

II.3.2.1.polymères cristallisés :

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une Propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être observées en lumière polarisée.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même Matériau qui est alors de nature semi-cristalline [8].

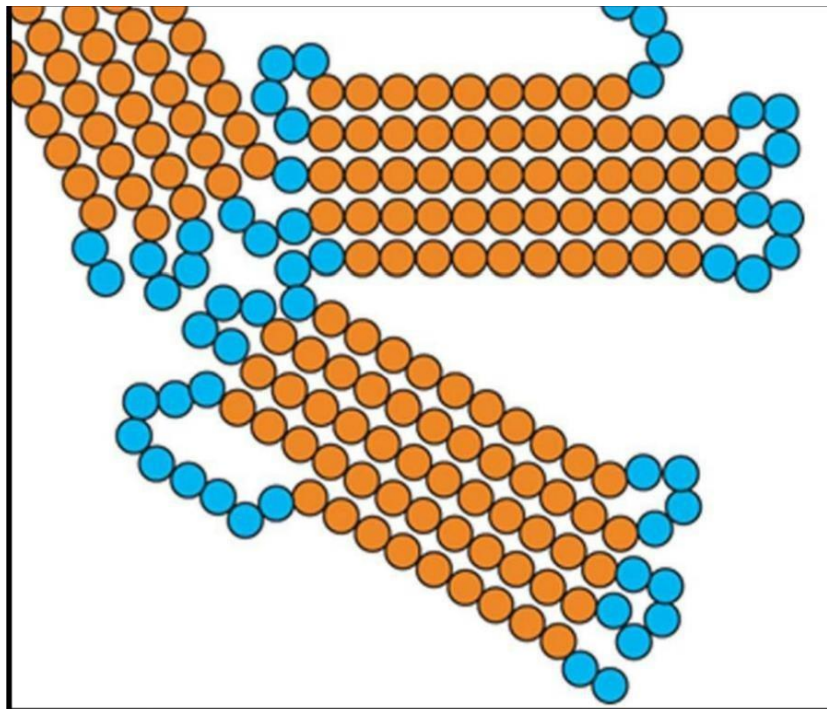


Figure II.4: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.

II.3.2.2.les polymères amorphes :

L'état amorphe des matériaux polymères est caractérisé par l'absence d'ordre à grande distance. Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation, et ceci en raison de la structure et de la disposition aléatoire des chaînes individuelles [9].

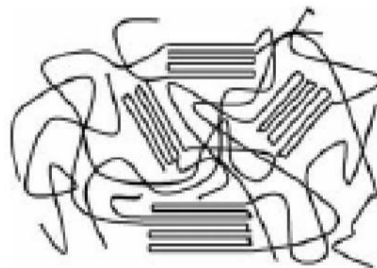
Les spécialistes des polymères ont souvent comparé les chaînes des polymères amorphes à un plat de spaghettis cuits, avec cependant une longueur de chaîne très supérieure à la longueur du spaghetti par rapport à son diamètre [10].



*Figure II.5:*Schéma de la structure d'un polymère amorphe.

II.3.2.3.les polymères semi cristallins :

Dans un polymère semi-cristallin on rencontre des variables de domaine cristallisés et de domaine amorphes. La fraction cristalline est contenue dans les lamelles alors que la fraction amorphe elle est en dehors des lamelles [10].



*Figure II.6:*Schéma d'un polymère semi-cristallin.

II.3.3.Structure de configurations :

C'est la façon dont les atomes s'enchainent a l'intérieure d'un monomère ou entre quelques monomères. Pour les groupes ou atomes latéraux d'un polymère linéaire ou ramifié, on distingue plusieurs situations pour une même composition [11].

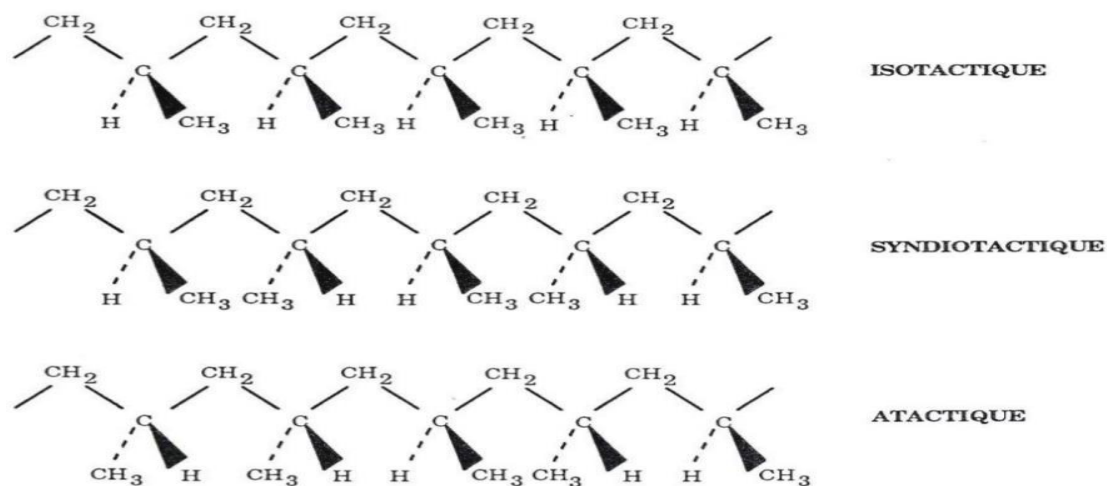


Figure II.7 : configuration de PMMA

II.4.Synthèse des polymères :

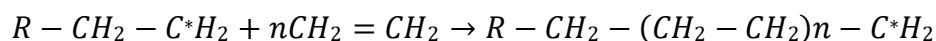
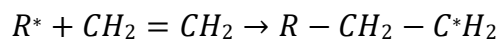
II.4.1.La polymérisation :

La polymérisation est une réaction ou un processus chimique qui peut être synthétisé Polymères à partir de monomères. Les différentes réactions chimique pouvant être utilisées pour synthétiser des polymères sont divisé en deux familles :

- Polymérisation ou polycondensation par étapes.
- Polymérisation en chaîne ou radicalaire.

II.4.2.La polymérisation en chaîne :

Elle fait intervenir des centres actifs présents en très petites concentrations (10^{-7} à $10^{-8} \text{ mol. l}^{-1}$ en polymérisation radicalaire). Ces centres actifs R^* , qui peuvent être des radicaux ou des ions, additionnent en un temps très court (généralement inférieur à la seconde) un grandnombre de molécules de monomères 10^3 à 10^5 molécules/seconde). La formation dupolyéthylène est une polymérisation en chaîne obtenue comme suit :



Contrairement à la polymérisation en chaîne, lors d'une réaction de polycondensation tous les groupes fonctionnels restent actifs et la croissance d'une macromolécule s'étend sur toute la durée de la réaction, c'est-à-dire en général sur une période de plusieurs heures [12]. Bien que la taille des polycondensats soit nettement plus petite (environ 200 à 300 unités structurales par macromolécule).

II.4.3. Polymérisation par étapes :

La formation de molécules précède la réaction entre oligomères avec au moins deux groupes fonctionnels appartenant à deux molécules différentes (monomères ou oligomères), ce qui est le cas de la polymérisation par condensation et par addition. Cette réaction conduit au développement de macromolécules appelées polycondensats. Il s'agit d'une réaction graduelle, dans laquelle la croissance de la chaîne est causée par des réactions de condensation entre des molécules de tous les degrés de polymérisation et une petite quantité de la molécule est à chaque étape.

Dans un système de polymérisation en émulsion, le tensioactif est dispersé dans l'eau (phase continue) à une concentration inférieure à sa concentration micellaire critique (CMC). Il forme donc des micelles, qui sont de petits agrégats de molécules de tensioactifs, capables d'absorber les molécules hydrophobes présentes dans le milieu réactionnel. Lorsque le monomère (phase discontinue) est ajouté, la majeure partie se présente sous forme de gouttelettes stabilisées par des molécules de tensioactif, une plus petite partie est stable dans les micelles et une très petite partie a une solubilité dans l'eau non nulle en raison de sa solubilité non nulle. Ce monomère dans la solution peut réagir avec les radicaux libres générés par la décomposition thermique de l'initiateur hydrosoluble pour former des substances actives (radicaux libres oligomères), qui diffusent dans les micelles et provoquent la polymérisation des monomères qu'il contient.

II.5. Les réseaux de polymères :

II.5.1. Réticulation :

C'est la connexion de chaînes polymères entre elles par des ponts ou des liaisons chimiques, sous l'action des radiations, par exemple, pour former plus de réseaux de masse moléculaire possède des propriétés physiques et chimiques très élevées, différentes du polymère initial, exemples de canaux pour résines insolubles et thermodurcissables dans les solvants c'est une pâte solide . La réticulation est le produit final de la polymérisation. Représente un processus irréversible.

Dans les polymères thermodurcissables, la réticulation correspond à la formation d'un réseau Macromoléculaire tridimensionnel [13].

II.5.2. Taux de réticulation [13] :

On appelle densité de pontage ou taux de réticulation le nombre de nœuds de réticulation du réseau tridimensionnel, par unité de volume de polymère.

Suivant la valeur du taux de réticulation, on obtient des polymères très différents : ainsi dans un élastomère, le taux de réticulation correspond à environ un nœud pour quelques centaines d'atomes de carbone de la chaîne principale; tandis que pour un polymère thermodurcissable très réticulé, ce taux est 10 à 100 fois plus élevé que dans un élastomère.

II.5.3. Réseaux réticulés :

Le réseau polymère tridimensionnel est essentiellement formé par Photopolymérisation Monomères multifonctionnels dans le cas des monomères difonctionnels Il est nécessaire d'ajouter un agent de réticulation. Ces réseaux sont totalement insolubles Si le degré de réticulation du solvant organique est élevé. Ils ont une bonne résistance à la chaleur et ne commencent à se décomposer que lorsqu'ils sont décomposés La température est supérieure à 400 ° C. Comportement viscoélastique des polymères photoréticulés Dépend principalement de la structure chimique, de la fonction, de la masse moléculaire et de la concentration de divers composants et conditions Taux de rayonnement et de polymérisation.

II.6. Les propriétés des polymères :

Les polymères ont des propriétés intéressantes, de sorte que leurs applications sont très larges et variées. Lorsque nous parlons des propriétés d'un matériau, nous nous référons à la façon dont il réagit au matériau. Chercher. Nous pouvons également le nommer pour ce stimulus ou pour Au contraire, c'est comme la stabilité et la résistance. Par conséquent, les propriétés thermiques décrivent Le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur.

II.6.1. Les propriétés thermiques :

On peut classer les polymères, en fonction de leur réaction à la chaleur, et les thermoplastiques durcissent quand on les chauffe. Les thermoplastiques fondent lorsqu'on les chauffe, tout comme la glace ou le beurre. C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides, de certains polyesters .L'avantage est que dans l'état fondu, on peut les mouler dans la forme que l'on veut. C'est un procédé industriel employé pour fabriquer des objets à la pièce, en discontinu. Ce procédé est bien connu également pour les métaux, mais les températures de fusion des polymères sont bien plus basses, de l'ordre de 80°C à 300°C. Un autre procédé répandu de mise en forme est l'extrusion qui consiste à faire passer la matière chaude dans une vis qui l'entraîne dans une filière dont le profil permet de produire des fils,

des films, des plaques, des tubes, des enrobages de câbles.

Les thermodurcissables durcissent quand on les chauffe. Un exemple connu est celui des colles ou des peintures. Ils sont également très employés comme pièces de structures thermostables, par exemple les résines poly-époxydes, certains polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques, sachant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation [14].

II.6.2. Propriétés mécaniques :

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leur résistances mécaniques et leur durée de vie en service. Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation [15].

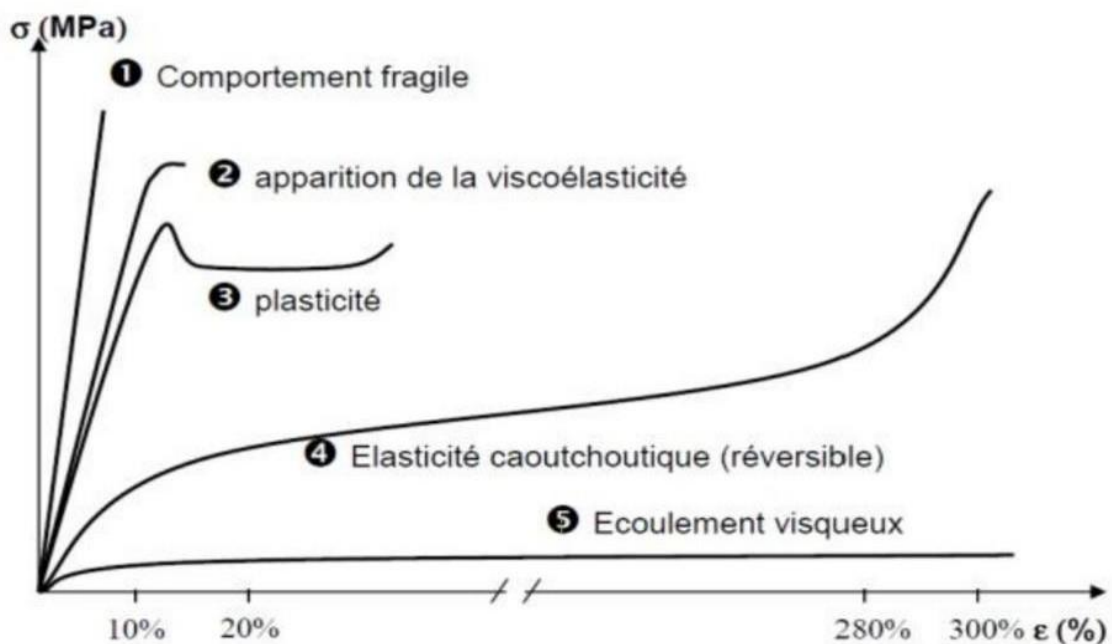


Figure II.8: courbe schématique de traction

II-6-3 -Propriétés électriques :

De part la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions). Les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituent par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants [16].

II-6-4 -Les propriétés de protection physique et chimique :

Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses telles que l'imperméabilité aux liquide set gaz, la résistance chimique aux solvants et la résistance aux rayons ultraviolets. Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, pour l'enduction de tissus, etc. [14].

II-7-Etat de l'art :

Le concept de macromolécule à été formulé au début du vingtième siècle par le chimiste pionnier allemand, Staudinger. Il étudia, dès 1920, la structure et les propriétés de ces molécules géantes et inhabituelles pour cette époque. Ses travaux constituant la base de la science des polymères, lui permirent de recevoir le prix Nobel de chimie beaucoup plus tardent 1953. Les hypothèses de Staudinger furent très controversées par les scientifiques d'alors, en effet ceux-ci pensaient que les polymères étaient formés de petites molécules soudées entre elles, ou de particules colloïdales [17,18].Ce pendant, le concept de macromolécule fut vérifié par les études (cristallographie par rayons (X) de la structure des polymères naturels de Mark et Meyer, ainsi que par la préparation de polyamides et de polyesters par Carothers, dans les années 1930. La synthèse totale de macromolécules par réaction chimique de polycondensation fut d'une fécondité importante,car elle a ouvert la voie à la synthèse d'autres types de macromolécules [19,20].

Par la suite, les principes fondamentaux sur les polymères furent énoncés. Un énorme travail couronné en 1974, par le prix Nobel de chimie attribué à Flory, a permis d'asseoir les connaissances expérimentales et théoriques de la science de polymères qui est arrivée à maturité, a cette époque (découverte de la morphologie des lamelles cristallines) [21,22].

Le quart de la fin du dernier siècle a été marqué par l'explosion des connaissances de la science des polymères, grâce à l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs, et des nouvelles méthodes de caractérisation (diffusion des neutrons et des rayons X, microscopie électronique, spectroscopie, simulation et modélisation numérique ...), ce qui permit d'attribuer à de Gennes un prix Nobel en 1991 [23,24]. Tous ces progrès contribuèrent à de nombreuses publications, traités, livres et ouvrages de références, parmi lesquels on peut citer ceux de Perez, G'ssell et Naudin, Kauscls, Neymans, Plummer, Decroly, de Gennes, Doi, Edwards, Champetier, Ferry, Stuart, Flory et bien d'autres [25,26].

II-8-L'industrie des polymères :

Elle a démarré au XIXe siècle, vers 1839, par la découverte de l'Américain Charles Goodyear et de l'Anglais Thomas Hancock, à propos du changement des propriétés élastiques du caoutchouc naturel, en le chauffant dans du soufre. Le procédé industriel de vulcanisation par le soufre était né. Ce traitement actuellement utilisé, permet de produire un caoutchouc dur et résistant [27,28]. La production industrielle de caoutchouc naturel vulcanisé bénéficia dès le début d'une croissance importante, pour atteindre une production notable de 10.000 tonnes par an, à la fin du XIXe siècle.

En 1846, la mise au point de la fabrication du nitrate de cellulose, produit inflammable, trouve son application dans le domaine militaire, sous le nom de coton-poudre (fulmicoton), pour les canons [29,30].

En 1870, La fabrication du celluloïd, à partir du fulmicoton, permet la commercialisation de la première matière plastique qui dura près de quarante ans. Ce produit fut un substitut de l'ivoire naturel (boules de billard), de la corne et de l'écaille [31,32].

En 1910, la production de la bakélite devient possible grâce à l'invention du chimiste Baekeland. C'est le premier polymère thermodurcissable complètement synthétique à être commercialisé. En effet, avant cette date, les matières plastiques étaient obtenues à partir de polymères naturels ; elles étaient donc semi-synthétiques ; le succès de ce nouveau produit encouragea le développement d'autres résines à base de phénols notamment.

Entre 1920 et 1940, alors que la science des polymères fait d'énormes progrès, les matières thermoplastiques commencent à être produites en grande quantité ; les résines thermodurcissables prennent alors un essor important, notamment dans le domaine des articles ménagers [33,34]. Actuellement, en volume physique, la production annuelle mondiale des polymères a dépassé celle des métaux. Elle était d'environ 130 millions de tonnes à la fin du XXe siècle [35].

Références :

- [1] T.G. Bretton, « Charles Goodyear et la révolution du caoutchouc », Les Échos, 15 juillet (2008), p. 11.
- [2] B. Oudet, « Polymères, structure et propriétés », Ed Masson (1994).
- [3] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères- structure, fabrication, emploi ».CNRS Edition, (2001).
- [4]. M.Garrega, “Les polymères de la molécule à l’objet ”, EDP.Grenoble (1999).
- [5]. M. Fontanille, Y.Gnanou, “ Chimie et physico-chimie des polymères ”, Dunod, Paris, (2002).
- [6] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Fabrication, Emploi », Hermann Editeurs, (2005).
- [7] I.H. Hall. Structure of Crystalline Polymers, Elsevier Applied Science Publishers, Barking (1984).
- [8] P. Wiess, « la chimie des polymères », Université Médicale Virtuelle Francophone,(2010).
- [9]. Peter William Atkins, Monique Monnet, Julio de Paula "Chimie Physique".2eme édition. De boack.2004.P794.
- [10]. J. Mesplede, “Thermodynamique Matériau PC ”, Bréal, (2004).
- [11] S, degallaix et B, Ilschner. Caractérisation expérimentale des matériaux, presspoly technique et universitaire remande.
- [12] J.P. Mercier, E. Maréchal, « Traité des matériaux », vol.13 : Chimie des polymères, Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993).
- [13] http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere-1/d/reticulation_842/, (motclef : réticulation).
- [14] A. Boudet, « Voyage au coeur de la matière plastique-Les microstructures des polymères », CNRS Edition, 4 décembre (2003).
- [15] A.E. Woodward. Atlas of Polymer Morphology, Hanser Publishers, Munich (1989).
- [16] Michel Fontanille. chimie et physico-chimie des polymeres (dunod)
- [17] P.J. Flory, « Principles of polymer chemistry », Cornell University Press, Ithaca,(1953).
- [18] H.A. Stuart, « Die physic der hochpolymeren », Ed. Springer Verlag, Berlin-Gottingem-Heidelberg, (1955).
- [19] L.R.G. Treloar, « The physics of rubber elasticity », Oxford, Clarendon Press, (1958).

- [20] J.D. Ferry, « Viscoelastic properties of polymers », John Wiley , New York, (1960).
- [21] G. Champetier, L. Monnerie, «Introduction à la chimie macromoléculaire», Ed.Masson, (1969).
- [22] G. Champetier, « La chimie macromoléculaire », Editions Hermann, Paris, (1970).
- [23] P.G. de Gennes, « Scaling concepts in polymer physics », Cornell university Press,Ithaca, (1979).
- [24] L.M. Ward « Mechanical properties of solid polymers », 2e edition J. Willey, New-York, NY (1985).
- [25] M. Doi, S.F. Edwards, « The theory of polymer dynamics », Clarendon Press, Oxford,(1986).
- [26] H. Mark et al., « Encyclopedia of polymer science and engineering », Ed. John Wileyand sons, New York, (1987).
- [27] J. Perez, « Physique et mécanique des polymères amorphes», Lavoisier, Techniques etDoc. Paris, (1992).
- [28] C. G'Sell, J.M. Naudin, « Introduction à la mécanique des polymères », InstitutNational polytechnique de Lorraine, (1995).
- [29] J.E. Mark, « Physical properties of polymers handbook », Ed. American Institute ofphysics, New-York, (1996).
- [30] J.P. Trotingnon, J. Verdu et al., « Précis des matières plastiques », Afnor, Paris,(1996).
- [31] C. G'Sell, A. Coupard, « Génie mécanique des caoutchoucs », Edition Apollor etINPL, (1997).
- [32] P.C. Painter et M.M. Coleman, « Fundamentals of polymer science », CRC Press,(1997).
- [33] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, « Matériaux polymères », Ed. Hermès Sciencepublication, (2000).
- [34] J. Perez, « Matériaux non cristallins et science du désordre », Presses polytechniqueset universitaires romandes, (2001).
- [35] H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, « Traité des matériaux »,Presses polytechniques et universitaires romandes, vol-14, Lausanne, (2001).

CHAPITRE III :
Résultats et discussions

III.1. Introduction:

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter tous les résultats simulés par la méthode de dynamique moléculaire (DM) du réseau de polymère nommé le PolyEtylHexyl Acrylate (PolyEHA) avec un taux de réticulation 05 % en HDDA. Les calculs de dynamique moléculaire sont effectués au moyen de deux logiciels (CULGI® et LAMMPS) en utilisant le champ de forces DREIDING intégré dans ce programme. Dans la première partie, nous allons tout d'abord présenter la génération de la phase amorphe des chaînes macromoléculaires et les calculs d'optimisation (minimisation suivie d'une relaxation) effectués sur le réseau de polymère puis dans une seconde partie, nous allons présenter le protocole de simulation par la méthode de dilatométrie et les résultats obtenus de la température de transition vitreuse T_g de la structure moléculaire suivie d'une estimation des propriétés mécaniques de ce polymère.

III.2. Présentation du logiciel de simulation CULGI® :

Les calculs préliminaires (minimisation d'énergie et relaxation de structure) sont effectués au moyen du logiciel Culgi®. C'est un progiciel de modélisation professionnel qui est connu pour sa qualité, sa flexibilité et sa facilité d'utilisation. Le logiciel couvre tous les aspects de la modélisation multi-échelles en physique et en chimie visant à accélérer la découverte de nouveaux produits. Le logiciel Culgi® présente trois avantages principaux:

- Il est hautement personnalisable.
- Les services peuvent être inclus en plus des logiciels.
- Les logiciels peuvent être intégrés à d'autres progiciels.

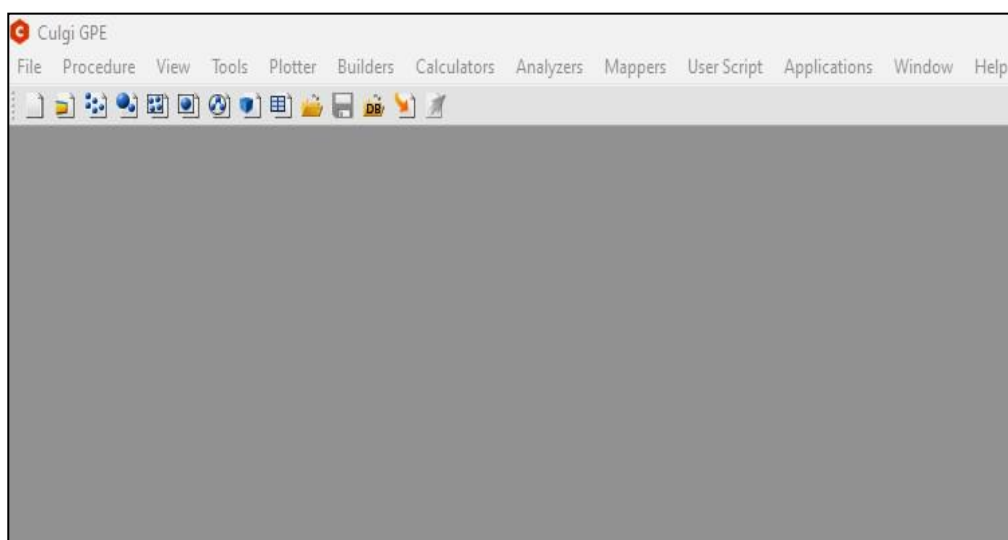


Figure III.1: la fenêtre principale du logiciel de simulation

III.3. Identification du polymère:

Le défi majeur dans la modélisation des polymères est la complexité des structures chimiques de départ. Le PolyEHA a été choisi dans cette étude pour sa structure simple et illustrative. Ethylhexyl Acrylate est un ester d'acide acrylique et est utilisé comme composant de matière première dans la synthèse de polymères. L'éthylhexyleacrylate est un monomère difonctionnel avec une réactivité élevée caractéristique des méthacrylates et une fraction hydrophobe ramifiée.

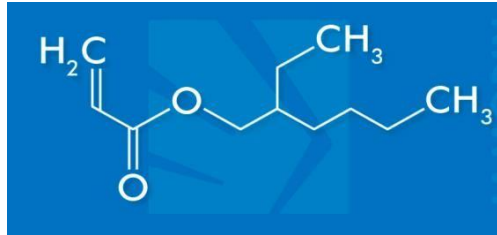


Figure III.2 : Structure chimique du monomère 2-Ethyl Hexyl Acrylate

Pour chaque système de polymère, la génération de la configuration initiale nécessite globalement quatre étapes : La première est la définition de l'unité répétitive (UR) à créer et à minimiser. Cette dernière (UR) est ensuite utilisée pour la génération de chaînes polymères avec une quantité préalablement définie. Des atomes d'Hydrogènes sont ajoutés aux atomes de carbone des groupes terminaux pour atteindre la saturation, puis le système généré est détendu afin d'atteindre une configuration stable.

Pour cette étude, nous générons deux chaînes de polymères contenant 10 unités de répétition (UR) chacune. Cette dernière est relaxée, afin d'obtenir la configuration la plus stable. La troisième phase consiste à insérer les chaînes polymères relaxées ainsi qu'une molécule de l'agent de réticulation HDDA dans une boîte homogène périodique de dimensions 30×30×30 Å. Enfin, la dernière étape consiste à créer des liaisons entre les deux chaînes de polymère et l'agent réticulant à l'intérieur de la boîte. Nous avons optimisé les structures par la mécanique moléculaire pour obtenir des structures de départ avec une géométrie et une conformation probablement les plus stables afin de les étudier par la dynamique moléculaire.

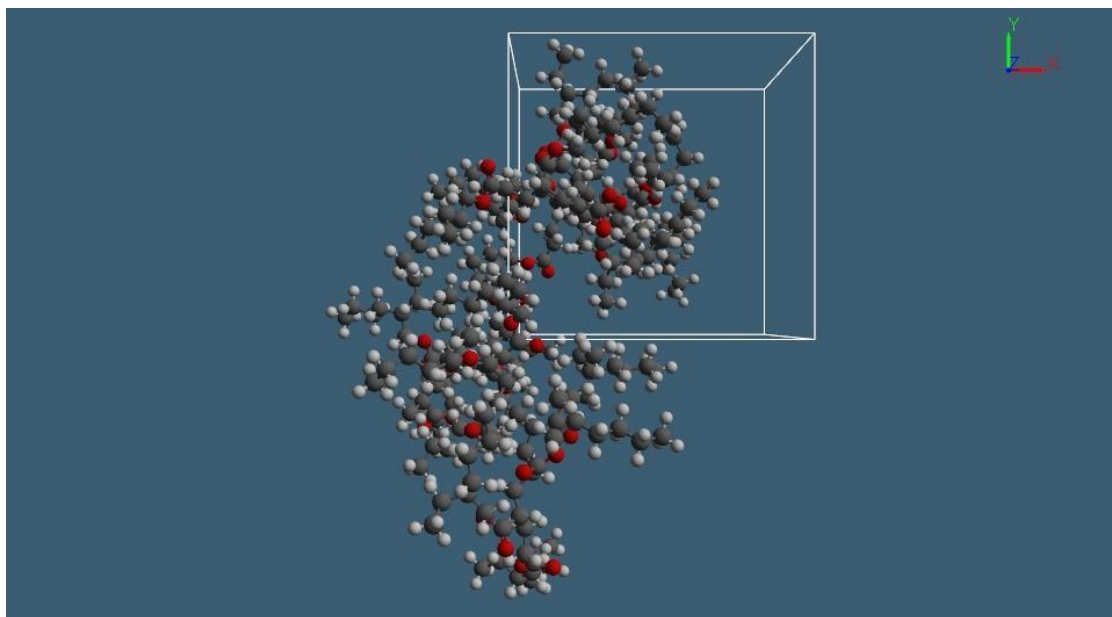


Figure III.3 : La conformation obtenue après minimisation de la structure du PolyEHA.

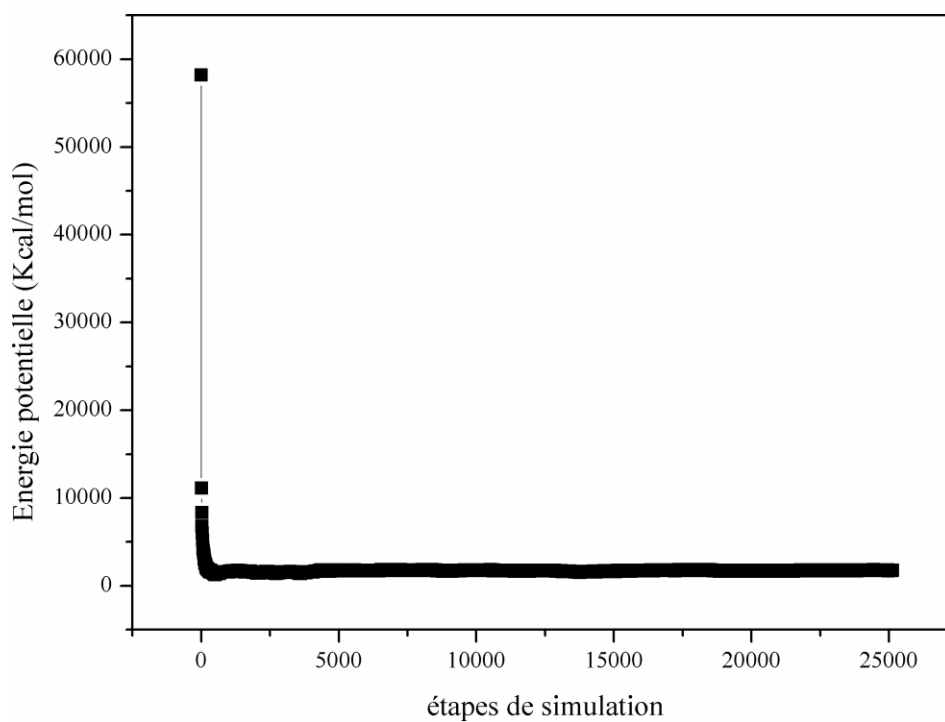


Figure III.4 : Minimisation de l'énergie de la structure du PolyEHA

III-4-Minimisation de l'énergie et optimisation de la structure :

L'optimisation du PolyEHA(Figure III.4) se fait par la mécanique moléculaire (MM).Les résultats de la minimisation de la structure du réseau de polymère PolyEHA sont représentés dans le tableau III.1.

La valeur d'énergie initiale de la structure brute pour le PolyEHA était d'environ 58192.95 Kcal/mol, après 25136 étapes (steps) de simulation cette énergie est convertie pour atteindre un minimum égal à 1695.11 Kcal/mol.

Tableau III.1 : Résultats de la minimisation de la structure du PolyEHA avec le champ de force DREIDING

Polymère		Bond Stretching	Angle Bending	Torsion	Inversion	VdW	Total Potential
PolyEHA	Initial	281.835	339.022	112.393	7.75162	56184.8	58193
	Final	59.0606	191.406	100.565	3.57787	118.009	1695.11

III-5 Résultats de simulation de la T_g du PolyEHA:

III.5.1. la transition vitreuse des polymères :

La transition vitreuse n'est pas une transition thermodynamique. La température de transition vitreuse dénommée T_g est définie comme étant la température à laquelle un liquide devient "trop" visqueux pour couler en un temps raisonnable. Elle dépend également de la vitesse de refroidissement : plus un liquide est refroidi rapidement plus sa T_g est élevée. Cela explique l'importance primordiale des échelles de temps et des traitements thermiques appliqués aux échantillons polymères.

III.5.2. Description de la méthode de dilatométrie :

La méthode de dilatométrie 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[1-2].Après avoir chauffé la structure du polymère PolyEHA à 500K, un processus de refroidissement a été effectué sur cette structure sous un ensemble NPT de 500 K jusqu'à 100 K par un pas de 20 K en utilisant le champ de force DREIDING, 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 1 atm et 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 [3] et la pression par la méthode de Berendsen [4] puisque nous simulons un système avec conditions aux limites périodiques.

III.5.3. Résultats de simulation de la T_g du PolyEHA :

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 le réseau de polymères PolyEHA est reporté sur la figure III.4. Les résultats sont mentionnés dans le tableau III.2 comportant 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 réseau de polymère PolyEHA. La valeur calculée de la température de transition vitreuse du PolyEHA est $T_g = 231^\circ\text{K}$ est très proche des valeurs publiées [5-6].

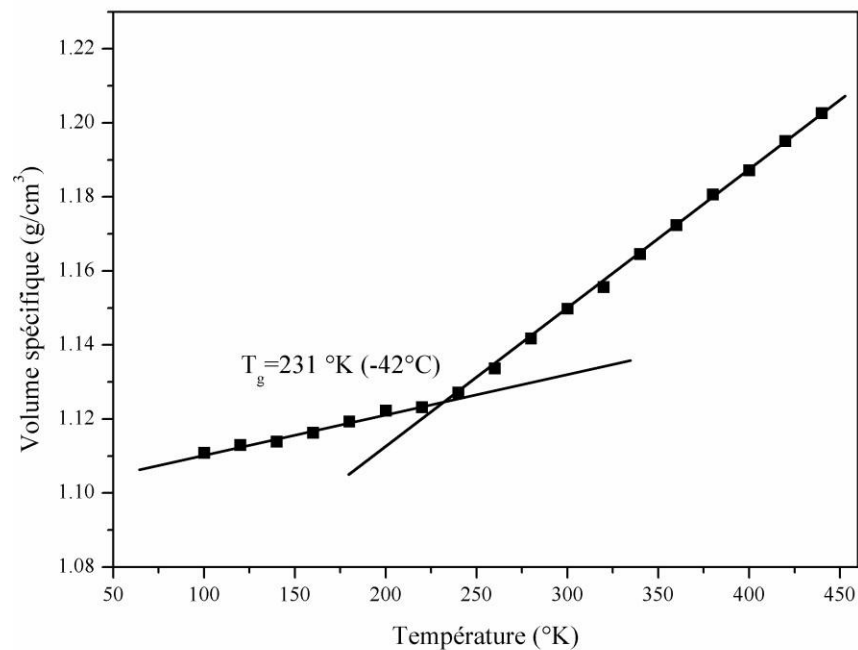


Figure III.5 : Evolution du volume spécifique en fonction de la température pour le réseau PolyEHA

Tableau III.2 : Valeur de la Température T_g obtenue par la méthode de dilatométrie

Polymère		PolyEHA
T_g	Expérimentale	208 °K (-65°C)
	Théorique	231 °K (-42°C)

III.6.Résultats de simulation des propriétés mécaniques:

En physique, l'élasticité est la propriété d'un matériau solide à retrouver sa forme d'origine après avoir été déformé. La déformation élastique est une déformation réversible. Un matériau solide se déforme lorsque des forces lui sont appliquées. Un matériau élastique retrouve sa forme et sa taille initiales quand ces forces ne s'exercent plus, jusqu'à une certaine limite de la valeur de ces forces. Les tissus biologiques sont également plus ou moins élastiques. Les raisons physiques du comportement élastique diffèrent d'un matériau à un autre. Pour les métaux, le treillis atomique change de taille et de forme quand des forces leur sont appliquées (ajout d'énergie au système). Quand les forces sont supprimées, le système retourne à son état original où l'énergie est la plus faible. Pour le caoutchouc et autres polymères, l'élasticité est due à l'extension des chaînes de polymère lorsque les forces sont appliquées. Dans les tissus biologiques élastiques (muscle par exemple), plusieurs de ces causes peuvent être mobilisées.

III.6.1.Déformation élastique et courbe contrainte/déformation typique :

L'interprétation des propriétés élastiques des réseaux a donné lieu à un nombre considérable de développements théoriques dont le but essentiel est de relier l'état de déformations des chaînes au niveau moléculaire à la déformation macroscopique externe appliquée au réseau. L'essai de traction est un moyen simple de donner des informations sur les propriétés mécaniques d'un polymère. Cette méthode consiste à mesurer la contrainte exercée par un échantillon en fonction de sa déformation. Cet essai donne accès aux caractéristiques de base du matériau (module de Young, contrainte de traction et allongement à la rupture).

De manière générale, les courbes représentant la relation entre la contrainte et la déformation dans toute forme de déformation peuvent être considérées comme des courbes de contrainte-déformation. La contrainte et la déformation peuvent être normales, de cisaillement ou de mélange, et peuvent également être uniaxiales, biaxiales ou multiaxiales, voire changer avec le temps. La forme de la déformation peut être la compression, l'étirement, la torsion, la rotation, etc. Sauf mention contraire, la courbe contrainte-déformation fait référence à la relation entre la contrainte normale axiale et la déformation normale axiale des matériaux mesurés dans un essai de traction.

III.6. Résultats de simulation des propriétés mécaniques:

En physique, l'élasticité est la propriété d'un matériau solide à retrouver sa forme d'origine après avoir été déformé. La déformation élastique est une déformation réversible. Un matériau solide se déforme lorsque des forces lui sont appliquées. Un matériau élastique retrouve sa forme et sa taille initiales quand ces forces ne s'exercent plus, jusqu'à une certaine limite de la valeur de ces forces. Les tissus biologiques sont également plus ou moins élastiques. Les raisons physiques du comportement élastique diffèrent d'un matériau à un autre. Pour les métaux, le treillis atomique change de taille et de forme quand des forces leur sont appliquées (ajout d'énergie au système). Quand les forces sont supprimées, le système retourne à son état original où l'énergie est la plus faible. Pour le caoutchouc et autres polymères, l'élasticité est due à l'extension des chaînes de polymère lorsque les forces sont appliquées. Dans les tissus biologiques élastiques (muscle par exemple), plusieurs de ces causes peuvent être mobilisées.

III.6.1. Déformation élastique et courbe contrainte/déformation typique :

L'interprétation des propriétés élastiques des réseaux a donné lieu à un nombre considérable de développements théoriques dont le but essentiel est de relier l'état de déformations des chaînes au niveau moléculaire à la déformation macroscopique externe appliquée au réseau. L'essai de traction est un moyen simple de donner des informations sur les propriétés mécaniques d'un polymère. Cette méthode consiste à mesurer la contrainte exercée par un échantillon en fonction de sa déformation. Cet essai donne accès aux caractéristiques de base du matériau (module de Young, contrainte de traction et allongement à la rupture).

De manière générale, les courbes représentant la relation entre la contrainte et la déformation dans toute forme de déformation peuvent être considérées comme des courbes de contrainte-déformation. La contrainte et la déformation peuvent être normales, de cisaillement ou de mélange, et peuvent également être uniaxiales, biaxiales ou multiaxiales, voire changer avec le temps. La forme de la déformation peut être la compression, l'étirement, la torsion, la rotation, etc. Sauf mention contraire, la courbe contrainte-déformation fait référence à la relation entre la contrainte normale axiale et la déformation normale axiale des matériaux mesurés dans un essai de traction.

Considérons une barre de section initiale A_0 soumise à des forces égales et opposées F

tirant sur les extrémités, de sorte que la barre est sous tension (Figure III.6). Le matériau subit une contrainte définie comme étant le rapport entre la force et l'aire de la section transversale de la barre, ainsi qu'un allongement axial :

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (\text{III.1})$$

$$\epsilon = \frac{L-L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{III.2})$$

L'indice 0 indique les dimensions originales de l'échantillon. L'unité SI pour la contrainte est le newton par mètre carré, ou pascal (1 pascal = 1 Pa = 1 N/m²), et la déformation est sans unité. La courbe contrainte-déformation de ce matériau est tracée en allongeant l'échantillon et en enregistrant la variation de la contrainte en fonction de la déformation jusqu'à la rupture de l'échantillon. Par convention, la déformation est placée sur l'axe horizontal et la contrainte sur l'axe vertical. Notant que pour des raisons techniques, nous supposons souvent que la section transversale du matériau ne change pas pendant tout le processus de déformation. Ce n'est pas vraie, car la surface réelle diminue pendant la déformation en raison de la déformation élastique et plastique. La courbe basée sur la section transversale et la longueur d'écartement d'origine est appelée courbe de contrainte-déformation technique, tandis que la courbe basée sur l'aire et la longueur instantanées de la section transversale est appelée courbe de contrainte-déformation réelle. Sauf indication contraire, la contrainte-déformation technique est généralement utilisée.

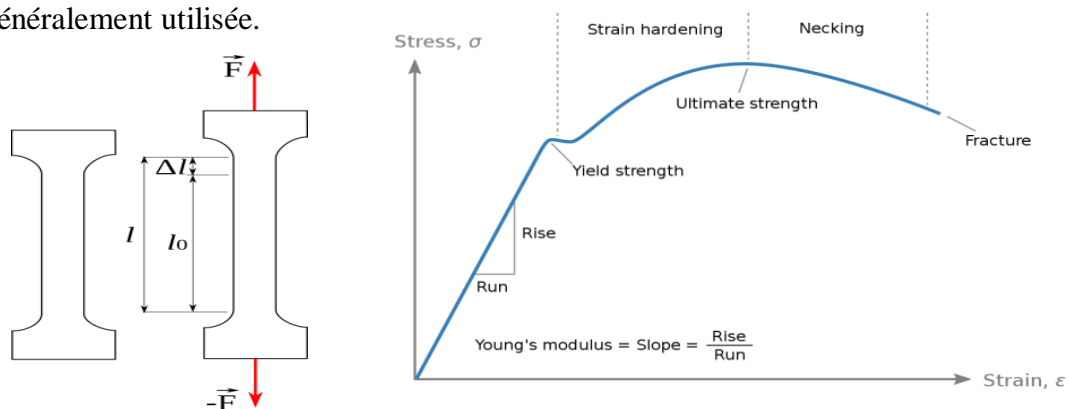


Figure III.6 : Traction linéaire des polymères

III.6.2. Étirement uni-axial du réseau PolyEHA par Dynamique Moléculaire :

Les calculs de déformation en traction sur le réseau de polymère le PolyEHA ont été basés sur la procédure donnée par T. Schopp [7-8]. Comme les détails de

La simulation donnés précédemment dans le paragraphe **III-5-2** concernent les calculs effectués pour le calcul de la T_g , d'autres étapes d'équilibrages ont été réalisées avant de commencer à déformer les différents systèmes. Principalement, la simulation commence par une dynamique NVT à 500 K suivie d'une relaxation en utilisant l'ensemble thermodynamique NPT à la même température décrite. Cette étape est suivie d'un refroidissement des systèmes à la température souhaitée puis d'une relaxation supplémentaire à la même température souhaitée. Les échantillons ont été soumis à une déformation uniaxiale dans une direction principale (direction Z dans cette étude) avec une vitesse de déformation constante égale à 10^7 s^{-1} et une condition de pression de 1 atm pour les deux directions latérales correspondant aux autres faces latérales de la cellule de simulation. Pendant la déformation, tous les atomes de la cellule étaient capables de se déplacer dans toutes les directions.

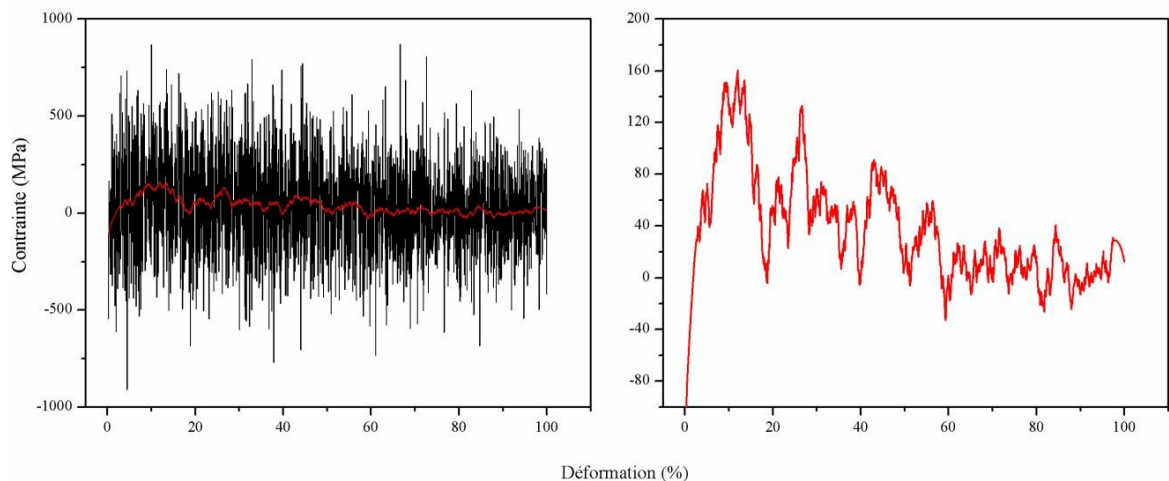


Figure III.7 : Courbe contrainte/déformation du réseau PolyEHA

La figure III.7 représente le tracé de la contrainte prédite en fonction de la déformation pour le réseau de polymère PolyEHA. La remarque majeure de cette figure est que le réseau PolyEHA présente un régime élastique très court. En effet, il atteint rapidement un pic après seulement 8% (0,08 de la déformation) du début de la traction, ce qui nous renseigne sur la ductilité de ce système ; Suivi d'une limite d'élasticité à la déformation $\sim 8-18\%$. Après ce pic, la contrainte diminue rapidement avant d'augmenter à nouveau et d'atteindre une autre limite d'élasticité à $\sim 20-25\%$, ceci est probablement dû à l'effondrement du squelette du réseau PolyEHA survenu lors de la déformation du cube de simulation. Après cela, la courbe montre un régime de ramollissement de la déformation, et un durcissement de la déformation pour les déformations plus élevées.

Référence :

- [1].SV Lyulin , SV Larin ,*Thermal properties of bulk polyimides: insights from computer modeling versus experiment*. *Soft Matter* (10) ,p 1224–1232(2014).
- [2].H. E. de la Mare and W. E. Vaughan, *J. Chem. Ed.*, 34, 10 (1951).
- [3].Berendsen HJC, Postma JPM et al, *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. *J ChemPhys* (81), p 3684-3690 (1984).
- [4].HC Andersen, *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*. *J ChemPhys* (72) p2384-2393 (1980)
- [5].Boudraa, K., Bouchaour, T. &Maschke, U. (2019). *Thermal analysis of interpenetrating polymer networks through molecular dynamics simulations: a comparison with experiments*. *J. Therm. Anal. Calorim.* 140, 1845–1857.
- [6].Boudraa, K.E., Bouchaour, T., Beyens, C. &Maschke, U. (2020). *Novel interpenetrating polymer network composed of poly(butyl acrylates) and poly(ethyl-hexyl acrylate)*. *Int. J. Polym. Anal. Char.* 25(1), 18–33.
- [7].Hossain, D. et al. *Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene*. *Polymer (Guildf)*. 51, 6071-6083 (2010)
- [8].Tschopp, M. A., Bouvard, J. L., Ward, D. K., Bammann, D. J. &Horstemeyer, M. F. *Influence of ensemble boundary conditions (thermostat and barostat) on the deformation of amorphous polyethylene by molecular dynamics*. 1-28 (2013).

Conclusion générale

Conclusion générale :

La prédiction des propriétés physiques et thermiques des réseaux de polymères par Dynamique Moléculaire constitue un enjeu majeur de la science des matériaux polymères. Ce travail a été consacré à la détermination des propriétés thermophysiques de réseaux de polymères par dynamique moléculaire. Il comprend quatre chapitres :

Les aspects de la modélisation moléculaire sont abordés dans le premier chapitre afin de situer la mécanique moléculaire parmi les méthodes de modélisation utilisées pour la description des comportements atomiques au sein de la structure moléculaire. La notion de champ de force, l'ensemble des termes de l'énergie stérique est défini précisément dans l'expression mathématique en mécanique moléculaire. L'importance de la paramétrisation justifie le choix du champ de force.

Le second est dédié à une étude bibliographique sur les polymères en citant quelques définitions de bases pour pouvoir initier le lecteur à ce sujet.

Le chapitre 3 est consacré aux résultats obtenus ainsi à la discussion et à l'interprétation de ces derniers.

Les polymères sont des composés organiques extrêmement importants par leur abondance naturelle et leurs fonctions structurales et de réserve énergétique. A l'état organisé ou désordonné, la connaissance des propriétés physiques des polymères est essentielle pour de nombreux domaines scientifiques et technologiques. Les calculs effectués avec les logiciels CULGI® et LAMMPS nous ont conduits à des valeurs stables des énergies (minimisation et dynamique –stabilisation).

Résumé :

Dans ce travail, nous avons présentés une étude fondamentale des propriétés thermo-physiques des réseaux de polymères par simulation atomistique en faisant recours à la dynamique moléculaire. Les aspects primordiaux de lamodélisation moléculaires ont été abordés afin de décrire les comportements atomiques au sein de la structure moléculaire. La combinaison des logiciels de simulation LAMMPS et CULGI® nous a permis d'obtenir des bilans énergétiques très stables ainsi qu'une prédiction du comportement thermo-physique raisonnable.

Mots clés : Réseau de polymère, Transition vitreuse, Gonflement, Dynamique moléculaire

Abstract:

In this work, we presented a fundamental study of the thermo-physical properties of polymer networks by atomistic simulation using molecular dynamics. The most important aspects of molecular modeling have been addressed in order to describe the atomic behaviors within the molecular structure. The combination of LAMMPS and CULGI® simulation software allowed us to obtain very stable energy balances and a reasonable prediction of the thermo-physical behavior.

Keywords : Polymer network, Glass transition, swelling, Molecular Dynamics

ملخص:

في هذا العمل ، قدمنا دراسة أساسية للخصائص الحرارية الفيزيائية لشبكات البوليمر عن طريق المحاكاة الذرية باستخدام الديناميات الجزيئية. تم تناول أهم جوانب النمذجة الجزيئية من أجل وصف السلوكيات الذرية داخل التركيب الجزيئي. أتاح لنا الجمع بين برنامج محاكاة CULGI® و LAMMPS، الحصول على موازين طاقة مستقرة للغاية وتوقع معقول للسلوك الحراري الفيزيائي. الكلمات المفتاحية: شبكة البوليمر ، حرارة التزجج ، الانتفاخ ، الديناميكا الجزيئية.