REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

Mr MERABET Aymen

Sur le thème

Study of the glass transition of an entangled polymer chain – Application of the molecular dynamic simulation

---

Soutenu publiquement le 28 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENMANSOUR Kamel	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr HAMRI Salah	M.R.A	Centre CRAPC Tipaza	Encadrant
Mme ARABECHE Khadidja	Professeure	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

Remercîments

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche sur les macromolécules de la faculté des sciences de l'université de Tlemcen Sous la supervision et la direction de Mr. HAMRI Salah (MRA) maitre de recherche classe A au centre CRAPC Tipaza.

.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mr. BENMANSOUR professeur à l'université de Tlemcen pour accepter de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime toute mes remerciements à Mme. ARABECHE Khadidja professeur à l'université de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce travail de mémoire

Dédicace

Je tiens à dédier ce modeste travail à la lumière de ma vie : mes chers parents pour leur plus grand amour, soutien, encouragement de la patience et de l'aide continue pendant mes années d'études.

A mes beaux-parents : je ne pourrais jamais exprimer le respect que j'ai pour vous.

A mes beaux-frères et ma sœur : merci de m'avoir accueilli parmi vous.

Pour toute la famille MERABET et la famille BEN SADOUNE

Ce travail est également dédié : À mon cher amie BOUZI Bouchra.

Pour tous ces gens aimables je suis très reconnaissante.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I – Recherche bibliographique sur les transitions vitreuses

Tableau I.1 Influence de la flexibilité des motifs de répétition sur la valeur de la température de transition vitreuse.....20

Tableau I.2 Influence de la taille des groupements latéraux sur la valeur de la température de transition vitreuse.....21

Tableau I.3 Influence de la microstructure sur la valeur de la température de transition vitreuse.....21

Chapitre II– Matériels et méthodes

Tableau II.1 Les produits utilisée dans notre travail.....28

Chapitre III- Résultats et discussions

Tableau III.1 Le taux de conversion mélange AA/TPGDA/Darocur.....37

Tableau III.2 Le taux de conversion du mélange de HEA/TPGDA/Darocur.....39

Tableau III.3 Le taux de conversion du mélange de HEA/AA/TPGDA/Darocur.....41

LISTE DE FIGURES

Chapitre I – Recherche bibliographique sur les transitions vitreuses

Figure I.1 Variation du volume spécifique en fonction de la température dans le cas d'un polymère amorphe.....14

Figure I.2 Variation du module de cisaillement en fonction de la température dans le cas d'un polymère amorphe.....15

Figure I.3 Variation du module réel et de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température pour un échantillon de Nylon.....17

Figure I.4 Variation de la chaleur molaire C_p et du coefficient d'expansion volumique a dans le cas d'un polymère amorphe.....18

Figure I.5 Variation du flux de chaleur en fonction de la température dans le cas d'un échantillon de PET semi cristallin.....18

Figure I.6 Variation du volume spécifique en fonction de la température pour un échantillon de Poly méthacrylate de méthyle, mesuré après un refroidissement rapide : 1mesurer après 0.02 heures de la trempe, 2- mesurer après 100 heures de la trempe.....22

Chapitre II- Matériels et méthodes

Figure II.1 Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite par le rayonnement UV ; (a) chambre contenant l'échantillon, (b) dispositif complet avec les deux lampes UV.....27

Figure II.2 Les pastilles obtenues : (a) PHEA réticulé, (b) PAA réticulé, (c) PHEA-Co-AA réticulé.....29

Figure II.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier (FTIR) à ATR.....30

Figure II.4 Calorimétrique à balayage différentielle.....31

Chapitre III- Résultats et discussions

Figure III.1 Spectre infrarouge de polymérisation du mélange de (AA/TPGDA) /Darocur.....36

Figure III.2 La bande d'absorption 816 cm^{-1}mélange AA/TPGDA/Darocur.....36

Figure III.3 La bande d'absorption 1635 cm^{-1}mélange AA/TPGDA/Darocur.....37

Figure III.4 Spectre infrarouge de de polymérisation du mélange de HEA/TPGDA/Darocur.....38

LISTE DE FIGURES

Figure III.5 La bande d'absorption 810 cm^{-1}mélange HEA/TPGDA/Darocur.....38

Figure III.6 La bande d'absorption 1635 cm^{-1}mélange HEA/TPGDA/Darocur.....39

Figure III.7 Spectre infrarouge de de polymérisation du mélange de HEA/AA/TPGDA/Darocur.....39

Figure III.8 La bande d'absorption 810 cm^{-1}dumélange HEA/AA/TPGDA/Darocur 40

Figure III.9 La bande d'absorption 1635 cm^{-1}dumélange HEA/AA/TPGDA/Darocur.....40

Figure III.10 Variation du flux de chaleur en fonction de la température dans le cas de la transition vitreuse.....41

Figure III.11 Thermo gramme d'analyse DSC de Polyacide acrylique.....42

Figure III.12 Thermo gramme d'analyse DSC de poly HEA.....43

Figure III.13 Thermo gramme d'analyse DSC de Poly(HEA-Co-AA).....44

Figure III.14 Thermo gramme d'analyse DSC des polymères.....45

Figure III.15 Potentiel de Lenard- Jones 49

Figure III.16 Hydroxyéthyl acrylate(HEA) avec agent réticulant (TPGDA).....51

Figure III.17 Courbe de dilatomètre pour poly HEA.....51

Figure III.18 Acide acrylique (AA) avec agent réticulant (TPGDA).....52

Figure III.19 Courbe de la diamètre pour poly AA 52

Figure III.20 Hydroxyéthyl acrylate(HEA) et acide acrylique (AA) avec agent réticulant (TPGDA).....53

Figure III.21 Courbe de la diamètre pour poly HEA-Co-AA 53

SOMMAIRE

Remercîments

Dédicace

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale

Introduction générale.....10

Référence bibliographique.....12

Chapitre I – Recherche bibliographique sur les transitions vitreuses

Introduction.....14

1. Différents aspects physiques de la transition vitreuse.....14
   - 1.1. Aspect volumique.....15
   - 1.2. Aspect mécanique.....15
   - 1.3. Aspect dynamique.....16
   - 1.4. Aspect thermodynamique.....17
2. Différents facteurs affectant la température de transition vitreuse.....19
   - 2.1. Flexibilité de la chaine.....19
   - 2.2. Les effets stériques.....20
   - 2.3. Les effets de configuration.....21
3. Théories de la transition vitreuse.....22
   - 3.1. Théorie du volume libre.....22

Conclusion.....23

Références bibliographiques.....24

Chapitre II- Matériels et méthodes

Introduction.....26

1. Les produits utilisés 26
   - 1.1.Acide acrylique (AA) 26
   - 1.2.Hydroxy-éthyle-acrylate (HEA).....26
2. Méthodologie de l'élaboration des réseaux de polymères.....27
   - 2.1.Matériel utilisé.....27
     - 2.1.1. Dispositif de Photo-polymérisation.....27

SOMMAIRE

2.1.1.1.Elaboration des réseaux de polymères PHEA et PAA et poly (HEA-Co-Acrylic acide) 28
2.1.2. Suivi de l'élaboration des réseaux de polymère par spectroscopie infrarouge (FTIR).....30
2.1.3. Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle.....30

Conclusion.....31

Références bibliographiques 32

Chapitre III- Résultats et discussions

Introduction.....35

1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....35
1.1. Le cas du mélange AA/TPGDA/Darocur.....36
1.2. Le cas du mélange HEA/TPGDA/Darocur.....38
1.3. Le cas du mélange HEA/AA/TPGDA/Darocur.....39
2. Analyse DSC.....41
3. Dynamique moléculaire …….....45
3.1. Principe.....45
3.2. Contrôle de la température T 46
3.3. Exemple d'application de la dynamique moléculaire 47
3.3.1. Modélisation du dommage de base 47
3.3.2. Exemple de couplage de la méthode de Monte-Carlo cinétique 47
3.3.3 Dynamique moléculaire « gros grains » (ou « CoarseGrained ») 47
4. Historique de John Lennard-Johns.....48
4.1. Expression du potentiel de John Lennard 48
4.2. Explication physique de l'expression du potentiel de John Lennard 49
5. Avogadro.....49
6. Lammps …….....50
7. Proposition des modèles 50
7.1. 1er modèle 50
7.2. 2^{éme} modèle 51
7.3. 3^{éme} modèle 52

Conclusion 54

Références bibliographiques 55

Conclusion générale

Conclusion générale 57

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les macromolécules sont des enchaînements d'unités constitutives (monomères) reliées par des liaisons covalentes, aussi connues sous le nom de polymères [1]. Lorsqu'on dit le polymère on voit que le terme polymère apparaît pour la première fois en 1866 pour évoquer une solution visqueuse issue du styrolène, plus connue sous le nom de styrène, après l'avoir chauffée plusieurs heures. Mais la véritable notion, comme nous l'entendons aujourd'hui, fut évoquée seulement en 1920 par Hermann Staudinger lors de ses recherches sur le caoutchouc.

Ses travaux sont à la base de la théorie macromoléculaire, ouvrant ainsi la voie à la science et à la technologie des polymères, principalement synthétiques. Il se voit décerner le Prix. Nobel de Chimie en 1953, pour ses travaux.

L'année 1933 marque aussi un tournant dans l'industrie des polymères synthétiques puisque, pour la première fois le polyéthylène « basse densité » fut synthétisé. L'essor de ces polymères synthétiques s'accroît après la seconde guerre mondiale pour substituer les matériaux traditionnels, jusqu'à être omniprésents, dans la vie quotidienne [1]. De leurs côtés, les polymères d'origine naturelle (animale ou végétale) sont utilisés par l'homme depuis la nuit des temps sous la forme de textiles ou encore de papiers. Ils s'avèrent même être essentiels à la survie des espèces puisque les génomes reposent sur ces macromolécules (protéines, peptides, glucides).

Lors d'un abaissement de la température, les polymères subissent d'importantes modifications de leurs propriétés mécaniques. Plus principalement, leur viscosité augmente énormément à l'approche de la température de transition vitreuse, dénotée Tg. Cette variation de la viscosité se traduit notamment par le fait que, au-dessus de la Tg, les polymères sont mous et flexibles et, en dessous, durs et rigides. La Tg est donc en grande partie déterminante de l'utilisation qui sera faite d'un polymère. Ceci vient justifier l'importance de comprendre le comportement de la Tg des matériaux polymériques. [2] De manière générale, la transition vitreuse est un phénomène associe aux liquides qui Forment des verres; dans ce mémoire, il ne sera question que du cas des polymères. Les polymères ont généralement deux types d'état: l'état amorphe et l'état cristallin.

Dans l'état cristallin, les chaines sont généralement ordonnées et forment des lamelles. Par contre, dans l'état amorphe, les chaines sont désordonnées et orientées aléatoirement. Dans la réalité, les polymères sont généralement cristallins et amorphes à la fois, à divers degrés. Ils sont donc semi cristallins. La transition vitreuse peut se produire pour tous les polymères ayant une phase amorphe.

Le travail de ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de recherche sur les macromolécules de Tlemcen (Algérie).Le but de ce travail est d'étudier la température de transition vitreuse et l'application de la dynamique moléculaire pour comprendre la dynamique des molécules pendant l'étude thermique des matériaux.

Ce mémoire contient trois (03) chapitres :

INTRODUCTION GENERALE

Le premier chapitre contient une étude bibliographie sur les transitions vitreuses, ses types,ses aspects.

Le deuxième chapitre contient une étude sur les produits qu'on a utilisés dans notre mémoire qui sont : L'Acide acrylique et Hydroxy-éthyle-acrylate (HEA), les méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisation qui sont La spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR),la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la photo polymérisation.

La troisième partie dans notre mémoire, c'est le troisième chapitre, il contient tous les résultats obtenus dans notre travail et la comparaison entre ces résultats expérimentaux avec les résultats théoriques qu'on a obtenue à partir de la simulation par dynamique moléculaire avec l'aide du logiciel d'Avogadro et LAMMPS.

Et enfin, on termine ce mémoire avec une conclusion générale qui résume tous les résultats de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Fontanille, M., Gnanou, Y., 2002, « Chimie et physico-chimie des Polymères », éditeur Dunod, 3e édition, Chap. 1, p. 1-20.

[2] Gibbs,J. H. ,DiMarzio,E .A., J .Chem. Phys. 28,373,1958

[3] Haward ,R.N., The physics of Glassy Polymers, Edition Wiley, 1973

[4] Fox,T .G . ,Flory,P .J.,J .Apply.Phys.21,581, 1950.

[5] Adam, G., Gibbs, j. H., J. Chem. Phys. 43 , 139 ,1965.

[6] Forrest, J. A., Dalnoki-Veress, K., Stevens, J .R. and Dutcher. J. R., phys. Rev. Lett. Voll 77, pp 2002-2005, 1996.

[7] Mckenna, G. B., Comprehensive polymer Science, Vol 2, Polymer properties, Edition Booth, C. and Price, C., Oxford, 1989.

[8] W. GOTZE, Aspects of Structural Glass Transition, Elsevier Science Publishers (1991).

Chapitre I -

Recherche bibliographique sur les transitions vitreuses

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur le thème général des transitions vitreuses, leurs principales caractéristiques, leurs types ainsi que les méthodes de leur synthèse.

Les propriétés des polymères dépendent de la temperature a laquelle ils sont soumis. A base temperature, la plupart des polymères se présentent dans un état vitreux ou ils sont rigides. Lorsque la temperature augmente, ils passent par une phase de transition pour une plage de températures à chaque polymère. Cette plage de températures est appelée temperature de transition vitreuse notée par T_g.

Dans le présent travail, nous avons choisi de traiter un sujet qui se rapporte au phénomène de la transition vitreuse dans les polymères. Notre intérêt pour un tel sujet a été suscité par l'importance de la valeur de la temperature de transition vitreuse lors de la mise en œuvre de ces matériaux.

1. Différents aspects physiques de la transition vitreuse

Le phénomène de la transition vitreuse est un phénomène propre aux polymers amorphes où il marque le passage du polymère de l'état vitreux vers l'état caoutchouteux. Ce passage d'un état désordonné vers un état moins désordonné s'accompagne d'une variation brusque des propriétés mécaniques, thermodynamiques et optiques du polymère [1].

1.1.Aspect volumique

Pendant assez longtemps, la méthode de dilatomètre 2 était la seule méthode utilisée afin de déterminer la valeur de la température de transition vitreuse. Cette méthode consistait à mesurer la variation du volume spécifique du polymère amorphe en fonction de la température (La figure I.1 illustre la variation du volume spécifique du polymère amorphe en fonction de la température) [2].

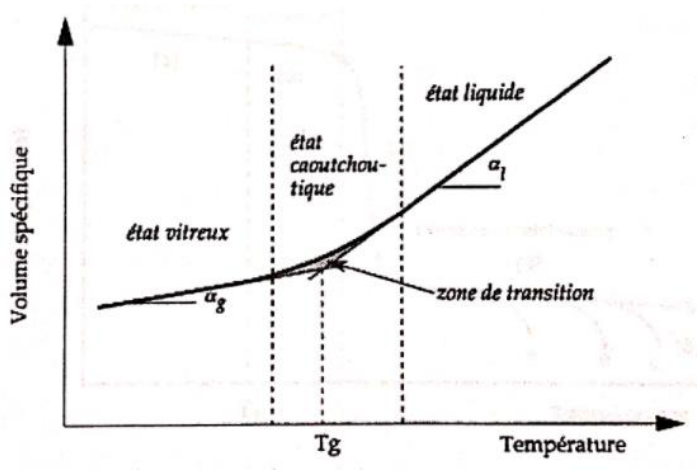


Figure I.1. *Variation du volume spécifique en fonction de la température dans le cas d'un polymère amorphe [2].*

Sur (la figure I.1), on remarque un changement de pente dans la variation du volume spécifique en fonction de la température au passage par une température critique.

Cette température critique correspond à la température de transition vitreuse, De cette courbe on peut déduire les deux coefficients d'expansion volumique : αg pour T< Tg et α1 pour T> Tg.

Le coefficient d'expansion volumique est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (I.1)$$

1.2.Aspect mécanique

Le phénomène de la transition vitreuse peut être rencontré lors des essais mécaniques sur un échantillon de polymère amorphe, lors de la mesure de la variation du module de cisaillement en fonction de la température [1].

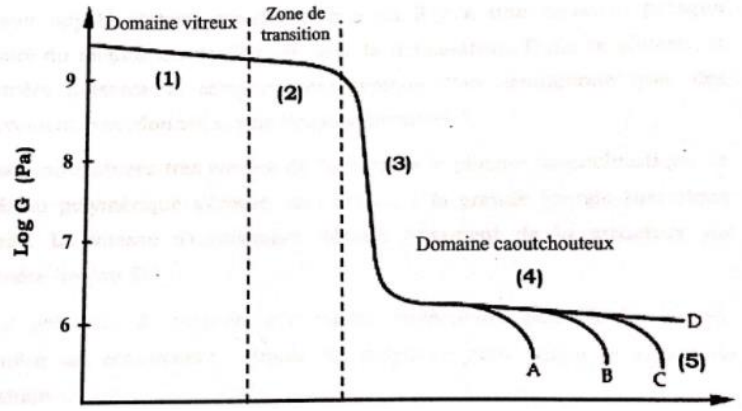


Figure I.2. *Variation du module de cisaillement en fonction de la température dans le cas d'un polymère amorphe [1]*

Sur (la figure I.2), on remarque l'apparition de quatre régions distinctes suivant que, la température T est inférieure à T_1, comprise entre T_i et T_2, supérieure à T_2 ou très supérieure à T_2.

- Aux faibles températures à T < T1 (région 1), le logarithme du module de cisaillement varie très peu avec l'augmentation de la température, il y a l'apparition d'un plateau c'est le domaine vitreux [2]. Dans cet intervalle, le polymère possède une structure rigide car les mouvements portent que sur des distances très courtes et se limitent qu'à la vibration, voire à la rotation d'éléments locaux de la chaîne [3].
- A la température T comprise entre T1 et T2 (région 2), on remarque une diminution du module de cisaillement. Cette diminution s'explique par le fait quand se trouve dans la zone de transition vitreuse. Cette région de la transition vitreuse peut être qualitativement définie comme celle où apparaissent des mouvements de vibrations de segments [3].

- Aux températures élevées à T > T2 (région 4), on remarque l'apparition d'un plateau appelé plateau caoutchoutique où il y a une variation Presque linéaire du module de cisaillement avec la température. Dans ce plateau, le polymère présente le comportement typique d'un caoutchouc avec des mouvements coordonnés sur de longues distances [3].
- Aux températures très élevées de T2 et après le plateau caoutchoutique, le matériau polymérique s'écoule, ceci est dû à la grande énergie thermique fournie. La vitesse d'écoulement dépend fortement de la structure du polymère (région 5).
  - ✓ Le polymère A possède une masse moléculaire peu élevée, ce qui engendre un écoulement rapide du polymère juste après la phase de transition [1].
  - ✓ Le polymère B possède une masse moléculaire moyenne d'environ 30 000, ce qui conduit à l'apparition d'un petit plateau caoutchoutique avant l'écoulement des chaînes [1].
  - ✓ Le polymère C possède une masse moléculaire supérieure à 100 000, dont il y a la naissance d'un plateau caoutchoutique très apparent avant l'écoulement des chaînes [1].
  - ✓ Le polymère D possède une grande masse moléculaire et à cause du taux d'enchevêtrement très important, le polymère ne peut s'écouler et reste stable jusqu'à sa dégradation complète [1].

1.3.Aspect dynamique

Comme on l'a noté précédemment, le phénomène de la transition vitreuse marque le passage du polymère de l'état vitreux vers l'état caoutchouteux.

Ce passage s'accompagne d'une absorption d'énergie qui permet de passer d'une agitation moléculaire locale de faible amplitude vers une agitation moléculaire plus importante s'étendant surl'ensemble des chaînes macromoléculaires.

Cette absorption d'énergie peut être mise en évidence lors des mesures dynamiques en utilisant un pendule de torsion.

Le principe de cette mesure consiste à soumettre sous des conditions isothermes un échantillon de polymère à une torsion, puis on supprime la contrainte afin de mesurer le comportement du polymère au cours du temps. On refait le même procédé pour un intervalle de température variant de -200 à +200°C.

Ce dispositif nous permet de mesurer la variation du module réel G'et de la tangente de l'angle de perte tg 6 en fonction de la température [1].

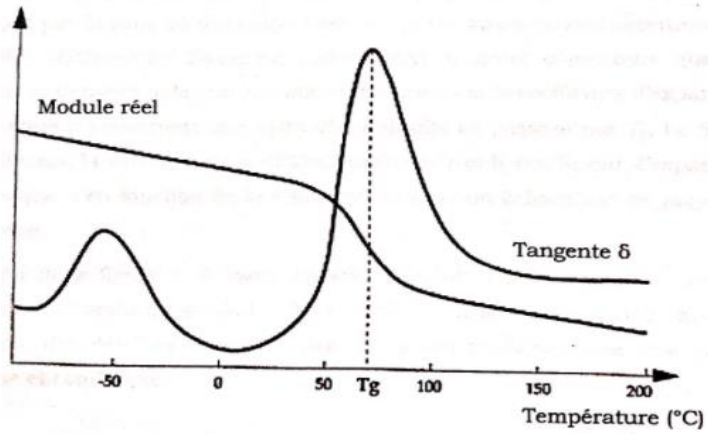


Figure I.3. *Variation du module réel et de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température pour un échantillon de Nylon.*

Sur (la figure I.3), nous remarquons l'apparition de deux pics lors de la variation de l'angle de perte T_g en fonction de la température. Chacun de ces deux pics correspond à une transition ou à une relaxation.

- Le premier pic correspond à une grande transition, c'est-à-dire une forte absorption d'énergie lors de la diminution de la température. Cette transition correspond au passage d'un état ayant une forte agitation thermique vers un état plus faible, donc on peut dire que cette transition définit le passage du polymère de l'état caoutchoutique vers l'état vitreux. Cette première transition dû à l'abaissement de la température est appelée transition- a, qui indique la température de transition vitreuse [1].
- Le 2éme pic correspond à une faible transition, donc à une faible absorption d'énergie lors de la diminution de la température. Ce pic indique la relaxation de petits groupements moléculaires, cette transition est appelle transition-β, -γ, -δ [1].

1.4.Aspect thermodynamique

Contrairement à ce que nous avons remarqué précédemment, le volume spécifique du polymère amorphe subit un simple changement de pente en passant par la zone de transition vitreuse.

Grâce aux mesures effectuées par la DSC (Différentiel Scanning Calorimétrie) [4], nous constatons que les quantités dérivées telle que la chaleur molaire Cp et le coefficient d'expansion volumique c présentent une nette discontinuité en passant par Tg (La figure I.4) illustre la variation de la chaleur molaire Cp et le coefficient d'expansion volumique a en fonction de la température pour un échantillon de polymère amorphe.

A partir de (la figure I.4), nous pouvons conclure que la transition vitreuse est une transition du second ordre car elle se caractérise par une variation brusque des dérivées premières des grandeurs fondamentales telle que le volume et l'enthalpie.

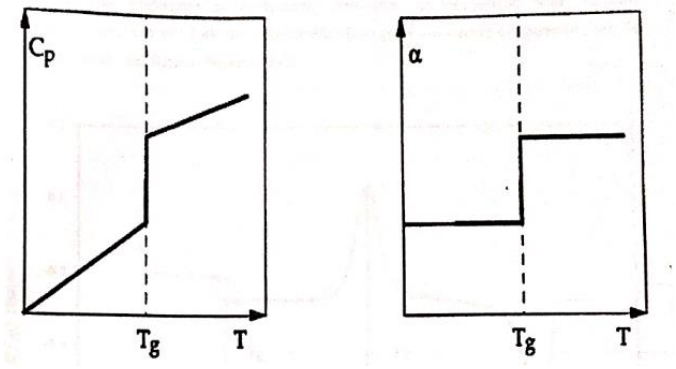


Figure I.4.*Variation de la chaleur molaire C_p et du coefficient d'expansion volumique a dans le cas d'un polymère amorphe.*

Les dérivées premières : la chaleur molaire C_p et le coefficient d'expansion volumique a s'expriment par la relation suivante :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p , \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(I.2)}$$

De manière générale et suivant la nature du polymère amorphe, cristallin ou partiellement cristallin, on peut montrer par des mesures de DSC trois types de la variation du flux de chaleur en fonction de la température

- ✓ Pour un polymère totalement amorphe, on remarque une diminution brusque de la pente lors d'une expérience exothermique (figure I.5) [5]. Cette nette diminution indique le passage par la température de transition vitreuse, qui est déterminée par la méthode géométrique des tangentes.
- ✓ Pour un polymère partiellement cristallin, on remarque tout d'abord apparition d'un pic lors de la cristallisation puis un creux en passant par la température de fusion (figure I.5) [5].

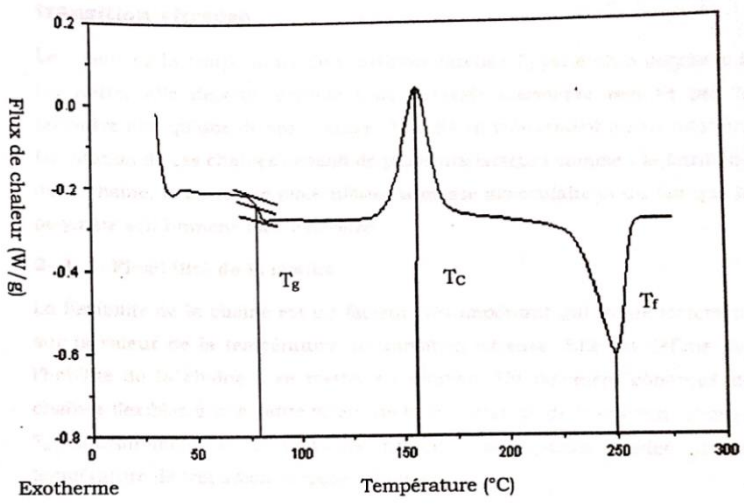


Figure I.5. *Variation du flux de chaleur en fonction de la température dans le cas d'un échantillon de PET semi cristallin.*

Cette différence de variation du flux de chaleur en fonction de la température entre la transition vitreuse et la cristallisation ou la fusion, peut s'expliquer par le fait que :

- La transition vitreuse est considérée comme une transition du second ordre où il n'y a pas d'absorption d'énergie lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Donc on peut dire qu'il n'y a pas de chaleur latente de transition.
- La cristallisation où la fusion est considérée comme une transition du premier ordre, où on peut remarquer soit une absorption soit un dégagement de la température. Cette manifestation s'explique par une chaleur latente de fusion ou de cristallisation.

2. Différents facteurs affectant la température de transition vitreuse

La valeur de la température de transition vitreuse Tg varie d'un polymère à un autre. Elle dépend largement de l'énergie thermique requise par le polymère afin qu'une de ses chaînes se mette en mouvement ou en rotation.

La rotation de ces chaînes dépend de plusieurs facteurs comme : la flexibilité de la chaîne, la structure moléculaire, la masse moléculaire et du fait que le polymère soit branché ou enchevêtré.

2.1.Flexibilité de la chaîne

La flexibilité de la chaîne est un facteur très important qui influe fortement sur la valeur de la température de transition vitreuse. Elle est définie par l'habilité de la chaîne à se mettre en rotation.

Un polymère constitué de chaînes flexibles à une petite valeur de la température de transition vitreuse Tg contrairement à un polymère constitué de chaînes rigides où sa température de transition vitreuse est élevée. Pour des polymères symétriques, la nature chimique de la chaîne est très importante.

La flexibilité de la chaîne est obtenue quand une séquence de celle- ci est capable de se mettre facilement en rotation. Ainsi les polymères contenant les séquences (---CH2---CH2---), (---CH2---O---CH2---) et (---Si---O---Si---) ont tous les trois une petite valeur de Tg.

En considérant des groups de chaînes rigides (rotation difficile) la valeur de Tg augmente remarquablement car l'énergie thermique requise pour effectuer une rotation est très importante.

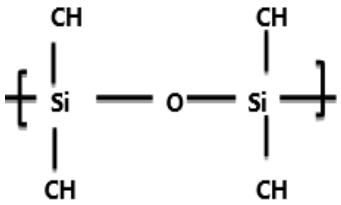
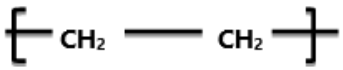
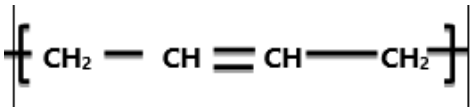
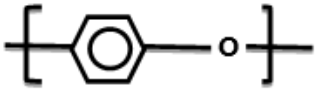
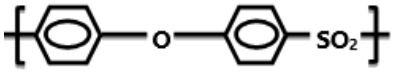
Polymère	L'unité de répétition	La température de Transition vitreuse (T_g/K)
Poly (dimethyl siloxane)		150
Poly(éthylène)		180
Cis-polybutadiene		188
Poly(phénylène oxide)		356
Poly(arylènesulphone)		523

Tableau I.1. *Influence de la flexibilité des motifs de répétition sur la valeur de la température de transition vitreuse*

2.2.Les effets stériques

Dans le cas où le polymère est anti- symétrique, avec une unité de répétition de type (--CH2--CHX--), les effets stériques imposent des restrictions de rotation. Cela résulte qu'à l'état fondu, ces groupements sont en rotation Imitée causant ainsi une augmentation de la valeur de Tg. Ces effets sont très apparents quand la taille des groupements latéraux est très importante. A l'évidence, il existe une forte corrélation entre la valeur de Tg et le volume molaire des groupements latéraux noté par Vx [6].

Dans le tableau I.2, on remarque que la valeur de la température de transition vitreuse Tg augmente avec l'augmentation du volume molaire de ces groupements latéraux Vx[7]. En superposition avec le facteur de la taille de ces groupes, les effets de polarité et de flexibilité intrinsèque de ces groupements latéraux influent considérablement sur la valeur de Tg.

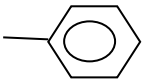
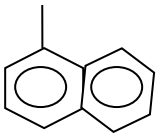
Polymère	**T_g(K)**	**V_x($cm^3.mol^{-1}$**	**Le groupe X**
Poly (éthylène)	188	3.7	—— H
Polypropylene	253	25.9	—— CH_3
Polystyrene	373	92.9	
Poly(α-vinyl naphthalene)	408	143.9	

Tableau I.2. *Influence de la taille des groupements latéraux sur la valeur de la température de transition vitreuse.*

2.3.Les effets de configuration

La configuration des chaines polymériques influe considérablement sur la valeur de T telle que l'isomérie Cis ou Trans pour les poly diènes et la tacticité pour certain polymère de type α- méthyle, car ces isoméries affectent la flexibilité de la chaîne donc la valeur de la Tg. Cette influence est illustrée dans le (tableau I.3) [6].

Polymère	**La stéréochimie**	**T_g (K)**
Poly methacrylate de méthyle	Isotactique	318
	Atactique	378
	Syndiotactique	388
Poly butadiene	Cis	165
	Trans	255
Poly isoprene	Cis	200
	Trans	220

Tableau I.3. *Influence de la microstructure sur la valeur de la température de transitionvitreuse.*

En conclusion, nous pouvons dire que la valeur de la température de transition vitreuse dépend de plusieurs paramètres propres à chaque polymère ; cependant, il existe un paramètre extérieur qui est la vitesse de refroidissement ou de trempe ; ainsi plus la vitesse de refroidissement est grande, plus la valeur de la Tg est élevée.

L'influence de ce paramètre s'explique par le fait que pour une vitesse de trempe très lente, les chaînes macromoléculaires peuvent se réorganiser par relaxation structurale. L'établissement d'un certain ordre engendre ainsi une diminution de la valeur de la température de transition vitreuse. La figure 1- 6 montre la variation du volume spécifique en fonction de la température après un refroidissement rapide mesuré par Kovac [8].

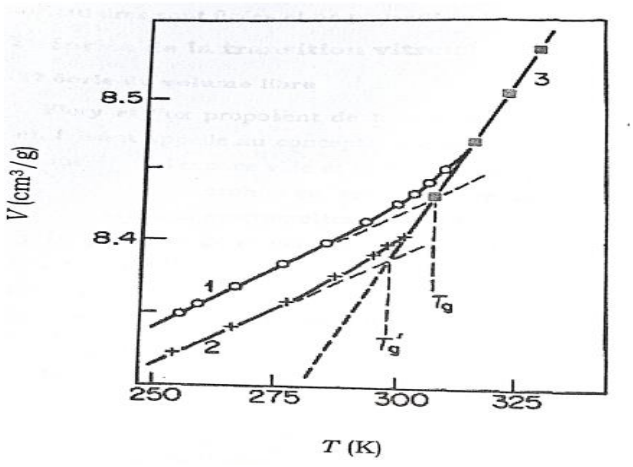


Figure I.6. *Variation du volume spécifique en fonction de la température pour un échantillon de Poly méthacrylate de méthyle, mesuré après un refroidissement rapide : 1mesurer après 0.02 heures de la trempe, 2- mesurer après 100 heures de la trempe.*

On remarque sur la figure 1- 6, que pour un échantillon de poly (méthacrylate de méthyle), on peut avoir deux valeurs de la température de transition vitreuse. En effet, pour une mesure effectuée après 0.02h, la température de transition vitreuse est égale à 310 K tandis qu'elle est égale à 295 K pour une mesure effectuée après 100h.

Cette différence de la température de transition vitreuse est due au fait que pour une vitesse de refroidissement très lente, les chaînes peuvent se réorganiser contrairement au casde la vitesse de refroidissement très rapide, les chaînes macromoléculaires sont figées et ne peuvent se réorganiser.

3. Théories de la transition vitreuse

3.1.Théorie du volume libre

En 1950, Flory et Fox proposent de traiter le phénomène de la transition vitreuse en faisant appelle au concept du volume libre [1]. Ce volume libre est défini comme étant l'espace vide et inoccupé au sein du matériau.

Dans le cas d'un polymère amorphe, ce volume libre résulte de l'arrangement désordonné des chaînes macromoléculaires dû à leur conformation en pelote statistique. La présence de ce

volume libre peut être mis en évidence lors de la contraction du volume total d'un échantillon de polystyrène vitreux dissous dans du benzène. On remarque de cette expérience que le volume total est inférieur à la somme des volumes des deux constituants [9].

Cette théorie suggère qu'au-dessus de la température de transition vitreuse, le volume libre décroît régulièrement avec de la température jusqu'à atteindre une valeur constante et limite qui correspondant à la température de transition vitreuse. Au- dessous de cette température, le volume libre reste constant [10].

Illustre les variations du volume spécifique total, de volume libre et du volume occupé relativement au volume spécifique à la température de transition vitreuse en fonction de la température. Cette théorie exprime l'existence de ce volume libre par le fait que le volume total de l'échantillon est la somme du volume occupé et du volume libre.

$$V_m = V_0 + V_f \qquad (3)$$

Où :

- ✓ V_m volume molaire de l'échantillon de polymère,
- ✓ V_0volume occupé par les chaînes de polymère,
- ✓ V_f volume libre ou le volume inoccupé.

Conclusion

Cette étude bibliographique donne une idée générale sur les principaux concepts et notions utilisés dans cette mémoire notamment la transition vitreuse et leurs principaux aspects ainsi sa théorie

[1] Oudet, C., Polymères, Structure et propriétés, Edition MASSON, 1993.

[2] Chatain, M., traité Plastiques, Technique de l'ingénieur, 1991.

[3] FONTANILLE, M., EncyclopaediaUniversalis France., 1999.

[4] Roe, R. J., Glass transition, Encyclopédia of polymer Science and Engeneering, Vol 7, pp 531-544, 1989.

[5] http://matériau.ecam.fr/savoirplus/dsc/DSC.html/1997.

[6] Cowie, J. M. G., Polymers: chemistry and physics of modern materials. International Textbook Company Limited, Chapter11, 1972.

[7] Macmillan, Textbook of Physical Chemistry, Chapter 8, 1951.

[8] Kovacs, A. J., J. Polym. Sci., 30, 131, 1958.

[9] Cowie, J. M. G., Polymers: chemistry and physics of modern materials. International Textbook Company Limited, Chapter11, 1972.

[10] Kenneth, N., Morman, Jr., A thermomechanical model for amorphous polymers in the glassy, transition and rubber regions, Current research in the thermo-mechanics of polymers in the rubbery-glassy range, 77, 1995.

[11] Doolitlle, A. K., J. Appl. Phys., 28, 901, 1952.

[12] Hicter, J. H., Desré, P., Les amorphes métalliques, Edition Ed. de Phys., Les Ullis, 1983.

[13] Gibbs, J. H., DiMarzio,E. A., J. Chem. Phys. 28, 373,1958.

[14] Adam, G., Gibbs, J. H., J. Chem. Phys. 43, 139,1965.

Chapitre II -

Matériels et méthodes

Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons la méthodologie suivie pour élaborer des échantillons de réseau de polymères réticulés et les moyens techniques pour effectuer la caractérisation des échantillons élaborés.

La méthode de polymérisation utilisée est la technologie de photo polymérisation par rayonnement UV. Il consiste en une polymérisation radicalaire (polymérisation en chaîne). Cette technique nécessite la préparation d'une solution réactionnelle constituée de monomères, photo amorceurs (initiant la réaction en chaîne) et agents de réticulation (formant un polymère).

Suivre et confirmer l'acquisition de nos produits recherchés (réseaux polymères et copolymère) en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR) : afin que nous puissions suivre la cinétique de la réaction et déterminer le taux de conversion et voirstructure finale du produit final.

1. Les produits utilisés

1.1. Acide acrylique (AA)

L'Acide acrylique est un composé organique de formule brute C3H4O2 et de formule semi développée CH2=CHCOOH. C'est un acide carboxylique et un alcène vinylique, et se présente comme un liquide incolore à l'odeur âcre, utilisé pour la production du polymère poly (acide acrylique). La capacité de gonflement élevée du réseau de polyacide acrylique a permis d'utiliser ce polymère comme un matériau super-absorbant et sa fonction carboxylique lui confère de bonnes propriétés d'échange d'ions [1-2].

Ainsi il est utilisé dans la fabrication de ciments de polyalcénoate de verre (glass polyalcénoatecéments : CPG) utilisés en dentisterie en raison d'une sélection d'avantages cliniques comme suit [3-4] :

1.2. Hydroxy-éthyle-acrylate (HEA)

Hydroxy-éthyle-acrylate (HEA) est un composé macromoléculaire acrylique ayant une grande capacité d'absorption d'eau, une biocompatibilité élevée et une faible toxicité qui font de l'homopolymère PHEA un candidat idéal pour les applications biomédicales et pharmaceutiques.

Cependant, HEA possédant un grand nombre d'hydroxyles primaires sur les chaînes latérales, leur grande affinité avec l'eau entraîne une diminution de la résistance mécanique [5,6]. En raison de sa stabilité thermique supérieure, le HEA a inspiré le développement de matériaux biomédicaux, tels que des accessoires de réseaux interpénétrés pour l'implantation de cartilage, des micelles à libération prolongée de médicaments et des hydrogels poreux [7-8].

Les matériaux à base de l'HEA ont été utilisés comme milieux cellulaire pendant 5 jours sans toxicité significative, ce qui indique que ces matériaux sont applicables pour des expériences in-vitro [6].

2. Méthodologie de l'élaboration des réseaux de polymères

2.1. Matériel utilisé

2.1.1. Dispositif de Photo-polymérisation

Le dispositif expérimental, que nous avons utilisé pour la polymérisation des réseaux de polymères, est constitué de deux éléments principaux. Le premier d'entre eux, illustré sur la figure II.1.a, représente la chambre de polymérisation ou chambre réactionnelle. Celle-ci est en fait constituée d'un boîtier en plastique recouvert d'une plaque de verre. La polymérisation radicalaire étant sensible à la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel, il est nécessaire d'inerte cette chambre par un flux d'azote. Deux trous ont donc été percés à cet effet et permettent, par l'intermédiaire de tuyaux en téflon, une circulation régulière d'azote au sein de la chambre

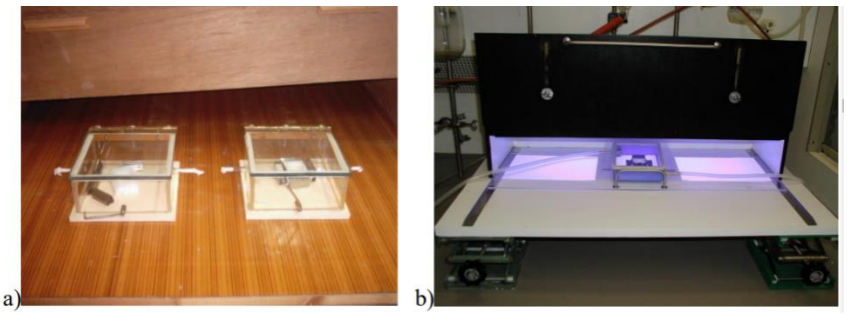


Figure II.1. *Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite par le rayonnement UV ;(a) chambre contenant l'échantillon, (b) dispositif complet avec les deux lampes UV*

Sur la figure II.1.a, il y a lieu de noter la présence d'un porte échantillon en téflon à l'intérieur de la chambre réactionnelle. Celui-ci est en fait un moule démontable composé de deux plaques de téflon, l'une pleine (plaque inférieure) et l'autre percée d'un trou de diamètre 25mm (plaque supérieure), assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire de clips en métal et formant une sorte de moule en téflon.

En premier lieu on a préparé des solutions photo-réactives composées de trois éléments qui sont :

- Le monomère.
- L'agent réticulant.
- Le photo-amorceur.

Dans cette étude, on a choisi deux types de monomères différents l'acide acrylique(AA) et Hydroxy-éthyle-acrylate (HEA)

- L'agent réticulant utilisé est le (TPGDA)
- Le photo-amorceur utilisé est le 2-hydroxy 2-méthylpropiophénone (DAROCUR 1173).

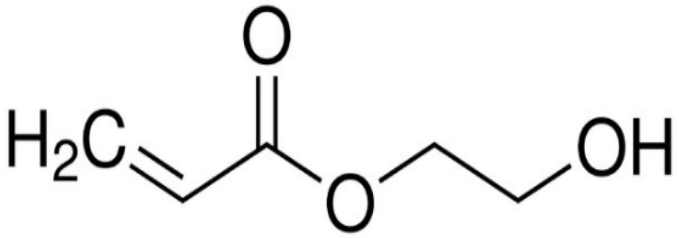
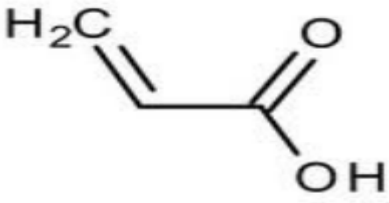
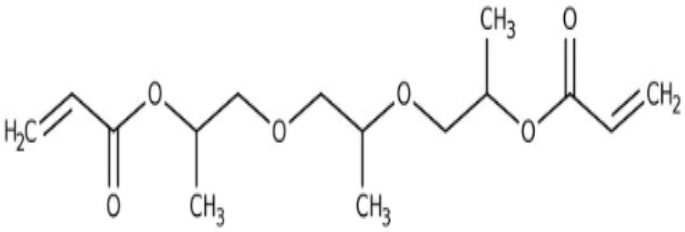
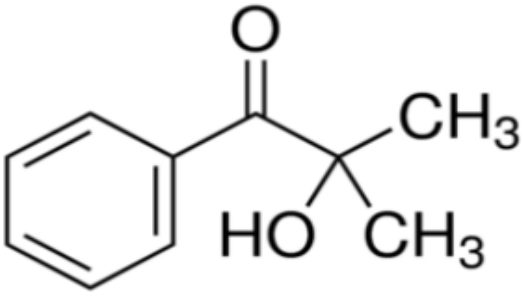
Nom	Formule chimique
Hydroxy-éthyl-acrylate (HEA)	
L'acide acrylique (AA)	
Tripropylene Glycol Diacrylate (TPGDA)	
2-hydroxy 2-méthylpropiophénone (DAROCUR 1173)	

Tableau II.1. *Les produits utilisés dans notre travail*

2.1.1.1. Elaboration des réseaux de polymères PHEA et PAA et poly (HEA-Co-Acrylic acide)

Les produits initiaux utilisés sont tous liquides : on a réalisé cette synthèse en masse puisque tous les composés sont miscibles.

Les solutions initiales contiennent respectivement

polyAA{ −98,5% de monomère d'AA ; − 1% d'agent réticulant TPGDA ; − 0.5% de photo − amorceur (DAROCUR 1173)

polyHEA{ −98,5% de monomère d'HEA ; − 1% d'agent réticulant TPGDA ; − 0.5% de photo − amorceur (DAROCUR 1173)

polyHEA-co-AA{ −49,25% de monomère d'HEA ; −49,25% de monomère d'AA ; − 1% d'agent réticulant TPGDA ; − 0.5% de photo − amorceur (DAROCUR 1173)

Sur le plan expérimental, la pesée des trois constituants est faite dans une salle de très faible luminosité afin d'éviter tout risque de dégradation du photo-amorceur et des fonctions acryliques. En outre, à l'issue de la pesée, les différents composants ont été mis dans un pilulier enrobé de papier aluminium pour le protéger de la lumière.

Ce pilulier est ensuite placé sur un agitateur mécanique permettant ainsi d'obtenir une solution parfaitement homogène avant la polymérisation.

Préalablement à l'étape de polymérisation, cette agitation a été maintenue pendant une période de 24heures. Après, on verse une quantité de 1 grammes du mélange dans le moule, ce dernier est ensuite placé dans la chambre réactionnelle où circule un flux d'azote afin d'éviter l'inhibition du processus radicalaire provoqué par l'oxygène et par la suite on la met à l'intérieur du dispositif de photo-polymérisation pendant un temps nécessaire de polymérisation (30 minutes pour chaque réseau).

L'échantillon obtenu est sous forme d'une pastille cylindrique transparente de dimensions : diamètre 9mm et d'épaisseur 4mm (Figure II.2).

(a) **(b)** **(c)**

***Figure II.2**. Les pastilles obtenues : (a) PHEA réticulé, (b) PAA réticulé, (c) PHEA-Co-AA réticulé*

2.1.2. Suivi de l'élaboration des réseaux de polymère par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR) est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des polymères, elle permet de :

- Suivre la cinétique pour déterminer le temps nécessaire de polymérisation.
- Mesurer le taux de conversion de polymérisation.
- Identifier les modifications chimiques de polymère.

Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule : cette dernière va absorber le rayonnement dû à la variation du moment dipolaire lors de la vibration et on enregistre alors une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau[14].

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Agiles Cary 640 FTIR à ATR, cf. Figure II.5) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'ondes que le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm-1 (2.5 – 25µm) correspond au domaine d'énergie de vibration moléculaire [15].

Figure II.3.*Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier (FTIR) à ATR*

2.1.3. Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais différentiel Scanning Calorimétrie ; DSC), est une technique d'analyse thermique, dont le but est de mesurer la variation de flux de chaleur entre l'échantillon à étudier et la référence en fonction de la température et dans une atmosphère contrôlée [7].

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est un outil analytique puissant pour l'identification de diverses propriétés physiques et transitions thermiques des matériaux polymères ainsi que leur entropie et enthalpie. En effet, la DSC peut être utilisés pour

identifier la température de transition vitreuse (Tg) et d'autres propriétés qui montrent des changements de la capacité thermique (Cp) ou de la chaleur latente des matériaux polymères.

Depuis son invention dans les années 1960, la DSC est devenue un outil d'analyse thermique très utilisable dans une large gamme de cinétique liée au chauffage et au refroidissement à différentes vitesses et dans des conditions isothermes contrôlée [8,9].

Dans notre étude l'analyse a été effectuée par la DSC TA instrument Q2000. Tout d'abord, en introduisant environ 8 mg du matériau dans des creusets en aluminium, qui a été fermé pour éviter les effets d'évaporation pendant le traitement thermique.

L'analyse de l'échantillon a été effectuée sous atmosphère d'azote en appliquant une vitesse de 10 °C min^{-1} (chauffage et refroidissement) dans une gamme de température de -100 à 150°C. Le programme consiste d'abord à refroidir l'échantillon, puis à effectuer deux cycles de chauffage et de refroidissement pour prendre en compte les événements thermiques liés à l'historique de préparation de l'échantillon.

Les résultats présentés dans ce travail ont été obtenus à partir des deuxièmes rampes de chauffage et la température de transition vitreuse a été déterminer a partir du point d'inflexions des thermo grammes obtenus par la DSC [10].

Figure II.4.*Calorimétrique à balayage différentielle*

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse de trois réseaux de polymères composés d'acide acrylique (AA) et d'hydroxy-éthyle-acrylate (HEA). Ces réseaux ont été élaborés par la photo-polymérisation radicalaire sous la lumière ultraviolette UV. En outre, deux techniques différentes ont été utilisés ; l'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) nous a permis d'identifier et suivre la conversion des fonctions acryliques en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous UV, et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permettant de déterminer le comportement thermique de matériaux sur une large gamme de température.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Buchholz F. In: Buchholz F, Peppas NA, editors. Superabsorbent polymers. Washington, DC: ACS, 1994:27.

[2] Nemec J, Bauer W. In: Mark HF. Bikales NM, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz JI, editors. Encyclopedia of polymer science and engineering, vol. 1. New York Wiley, 1985:21 l-234

[3] Wilson A, Nicholson J. Acid-Base Cements: Their Biomedical and Industrial Applications, Cambridge University Press: Cambridge, 1993.

[4] Nicholson J, Braybrook J, Wasson E. J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 1991, 2, 277–285.

[5] Chabanel , liaison chimique et spectroscopie, éditions Ellipses,1991.

[6] K .Benhadji,Masterphysique,Université Abou BakrBelkaid Tlemcen (2017)

[7] Nuvoli, D., Alzari, V., Nuvoli, L., Rassu, M., Sanna, D., & Mariani, A. (2016). Synthesis and characterization of poly(2-hydroxyethylacrylate)/β-cyclodextrin hydrogels obtained by frontal polymerization. Carbohydrate Polymers, 150, 166–171. doi:10.1016/j.carbpol.2016.05.017

[8] Chan Y, Wong T, Byrne F, Kavallaris M, Bulmus V. 2008. Acid-labile core cross-linked micelles for pH-triggered release of antitumor drugs. Biomacromolecules **9**, 1826-1836.

[9] Liu, B., Wang, J., Ji, L., Bai, T., Zhang, Y., & Liu, D. (2021). Structure validation of oxidized poly (2-hydroxyethyl acrylate) with multiple aldehyde groups and its application for collagen modification. Royal Society open science, 8(2), 201892. https://doi.org/10.1098/rsos.201892

[10] Liu YY, Lü J, Shao YH. 2010. Preparation and characterization of poly (N-isopropylacrylamide)-modified poly (2-hydroxyethyl acrylate) hydrogels by interpenetrating polymer networks for sustained drug release. Macromol.Biosci. **6**, 452-458. (10.1002/mabi.200600007)

[11] MonleónPradas M, Gómez Ribelles JL, Serrano Aroca A, GallegoFerrer G, SuayAntón J, Pissis P. 2001. Porous poly(2-hydroxyethyl acrylate) hydrogels. Polymer **42**, 4667-4674.(10.1016/S0032-3861(00)00742-4)

[12] Hoogenboom, R., Popescu, D., Steinhauer, W., Keul, H., &MÃ¶ller, M. (2009). Nitroxide-Mediated Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate and 2-Hydroxypropyl Acrylate: Copolymerization Kinetics and Thermoresponsive Properties. Macromolecular Rapid Communications, 30(23), 2042–2048. doi:10.1002/marc.200900507 .

[13] Usmani, M. A., Khan, I., Haque, A., Bhat, A. H., Mondal, D., &Gazal, U. (2017). Biomass-based composites from different sources.LignocellulosicFibre and Biomass-Based Composite Materials, 45–76. doi:10.1016/b978-0-08-100959-8.00004-4

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[14] Madhav, H., Singh, N., &Jaiswar, G. (2019). Thermoset, bioactive, metal–polymer composites for medical applications. Materials for Biomedical Engineering, 105–143. doi:10.1016/b978-0-12-816874-5.00004-9

[15] Mukesh Kumar Singh, Annika Singh Thermal characterization of materials using differential scanning calorimeter." Characterization of Polymers and Fibres , Elsevier (2022):https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823986-5.00006-3

[16] Boudraa, K., Bouchaour, T., &Maschke, U. (2019). Thermal analysis of interpenetrating polymer networks through molecular dynamics simulations: a comparison with experiments. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. doi:10.1007/s10973-019-08898-y

Chapitre III -

Résultats et discussions

Introduction

La transition vitreuse est phénoménologiquement considérée comme le passage d'un état doux et flexible (phase caoutchouteuse) à un état dur et rigide (phase vitreuse). Allée La transition d'un état à un autre se produit à la température de transition vitreuse, notée Tg (ou g signifie "verre"). De part et d'autre de la Tg, il y a une modification importante propriétés des matériaux, ce qui rend ce phénomène facile à observer. Originellement la Tg est liée au stade où la viscosité atteint 10^{13}dans un solde réduit Température.

Expérimentalement, il existe une multitude de méthodes permettant de mesurer la Tg des polymères. Les plus utilisées sont le dilatomètre, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la résonance magnétique nucléaire, la variation du module élastique et la diffraction des rayons X. Bien qu'il soit relativement facile de mesurer la Tg au niveau expérimental, il en va autrement pour déterminer l'origine microscopique du phénomène. La théorie se révèle très utile à ce niveau puisqu'elle permet de lier la mesure expérimentale à une interprétation à l'échelle moléculaire. Certaines théories de la Tg sont ainsi abordées à la section suivante pour faciliter la compréhension des résultats présents dans ce mémoire. Nous avons utilisé la technique de la DSC pour déterminer la T_g du mélange dans une température bien précis. (1)

Dans ce chapitre nous présentons les résultats trouvés par les techniques de caractérisation qu'on a travaillés avec telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la DSC.Nous avons analysé les spectres infrarouges des monomères, nous avons obtenu les différents groupements chimiques des molécules des polymères.

Dans La partie théorique on a présenté les modèles proposés avec10 monomères de l'acide acrylique et 10 monomères de l'Hydroxyéthyl acrylate et 5 monomères de l'acide acrylique avec 5 monomères de l'Hydroxyéthyl acrylate , dans les trois modèles on a reliéchimiquement par le TPGDA, les modèles sont analysés par le programme LAMMPS et on a traité les données trouvées par ce programme de la dynamique moléculaire, on a trouvé des température de transition vitreuses proche des résultats expérimentaux.

1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'étude par la spectroscopie infrarouge de l'état initial et final donne les spectres infrarouges suivants :

1.1.Le cas du mélange AA/TPGDA/Darocur

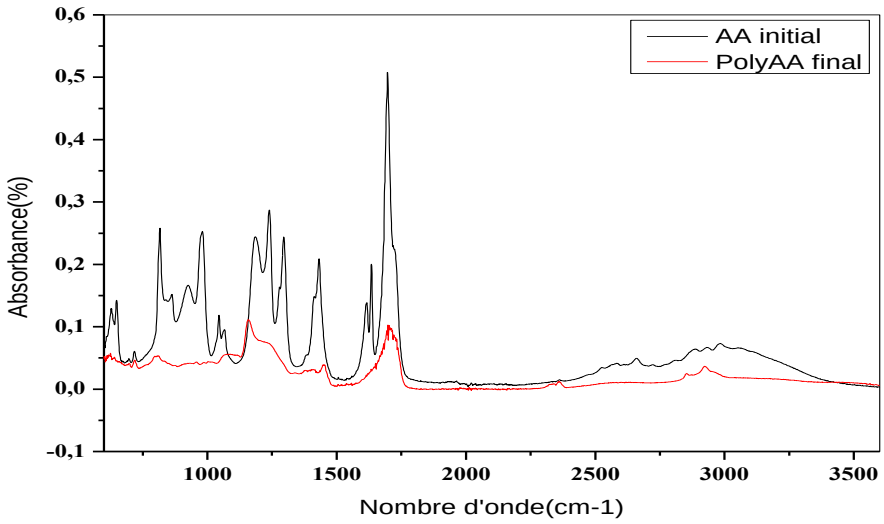


Figure III.1*.Spectre infrarouge de polymérisation du mélange de (AA/TPGDA) /Darocur*

La figure III.1 représente le spectre FTIR de polymérisation du mélange de AA/TPGDA/Darocur

Ce spectre nous donne la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (cm^{-1}). On remarque qu'après polymérisation du monomère AA, la bande correspondante à la double liaison C=C 816 cm^{-1} (déformation) et 1635 cm^{-1} (élongation) a disparue après la polymérisation.

Pour mieux voir cette bande à 816 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} on a fait un zoom du spectre (voir figure III.2 et figure III.3).

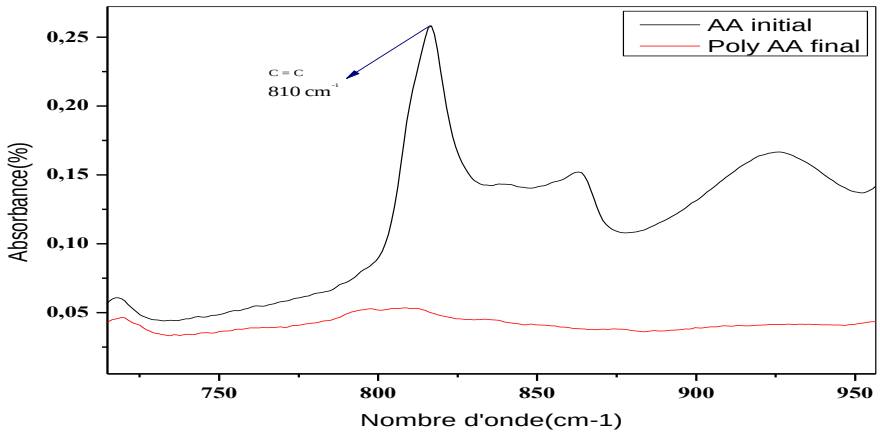


Figure III.2. *La bande d'absorption 816 cm^{-1}mélange AA/TPGDA/Darocur*

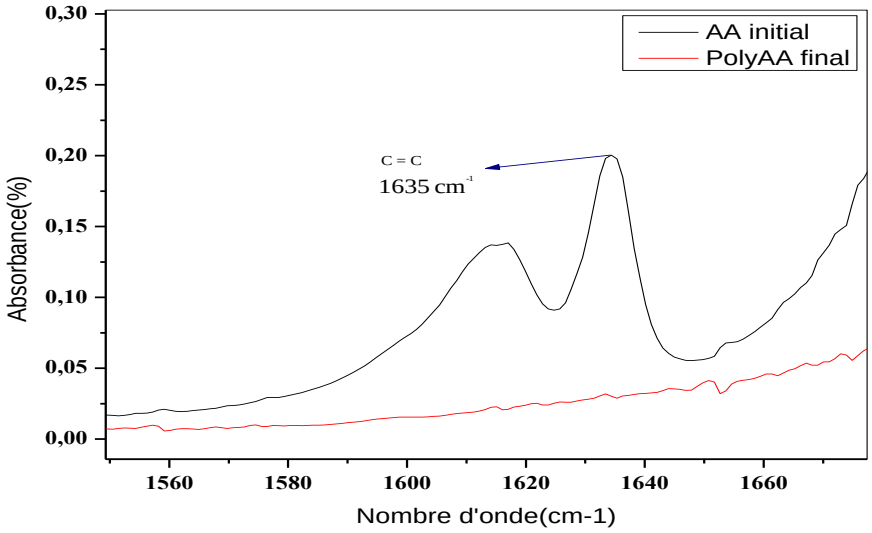


Figure III.3. *La bande d'absorption 1635 cm^{-1} mélange AA/TPGDA/Darocur*

En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on utilise souvent deux bandes d'absorption des doubles liaisons acryliques C=C à 810cm^{-1} et à 1635 cm^{-1}.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Lorsqu'on applique une dose D, sa disparition peut être évaluée par le taux de conversion ainsi défini :

$$\tau(\%) = 100 \times \left[1 - \frac{(A_\lambda)_{(D)}}{(A_\lambda)_{(D=0)}}\right] \qquad \text{(III.1)}$$

Taux de conversion (%)	**810cm^{-1}**	**1635 cm^{-1}**
AA/TPGDA/Darocur	100%	94.6%

Tableau III.1*. Le taux de conversion du mélange AA/TPGDA/Darocur*

1.2.Le cas du mélange HEA/TPGDA/Darocur

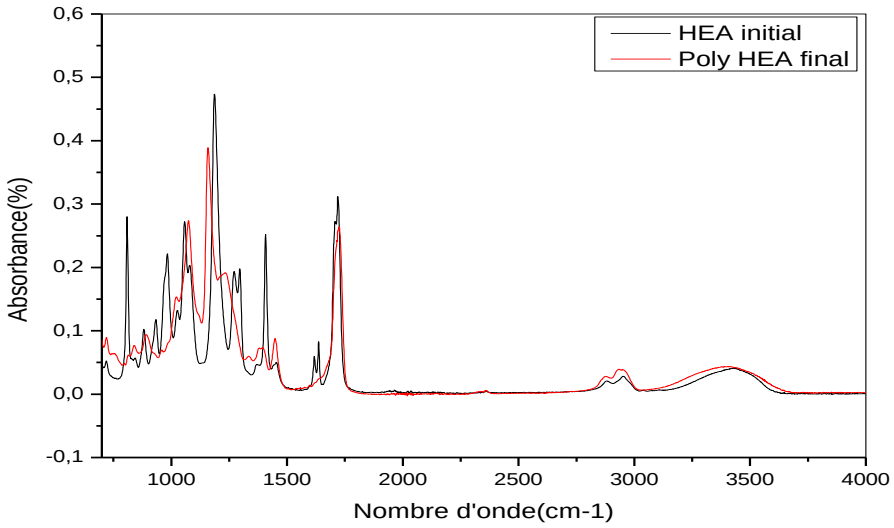


***Figure III.4**. Spectre infrarouge de polymérisation du mélange de HEA/TPGDA/Darocur*

La figure III.4 représente le spectre infrarouge correspondant au mélange HEA/TPGDA/Darocur avant et après polymérisation pour le nombre d'onde 810 cm^{-1}

Un agrandissement montre le pic à 810 cm^{-1} qui a été utilisé pour le calcul de la conversion en doubles liaisons acryliques. Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement UV, ce qui explique la progression de la conversion du système analysé en réseau au bout de 30 minutes. La faible amplitude du pic observé à 1635 cm^{-1}correspond, indiquant qu'il reste une quantité infime de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide.

Pour mieux voir cette bande à 810 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} on a fait un zoom du spectre (voir figure III.5 et figure III.6).

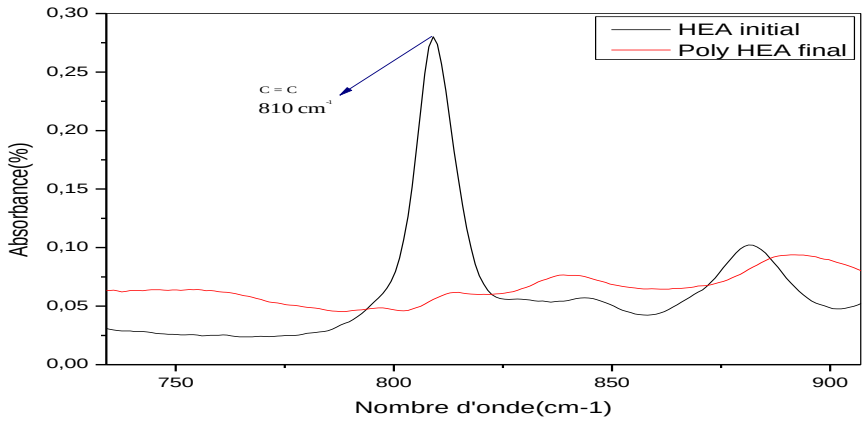


***Figure III.5**. La bande d'absorption 810 cm^{-1}du mélange de HEA/TPGDA/Darocur*

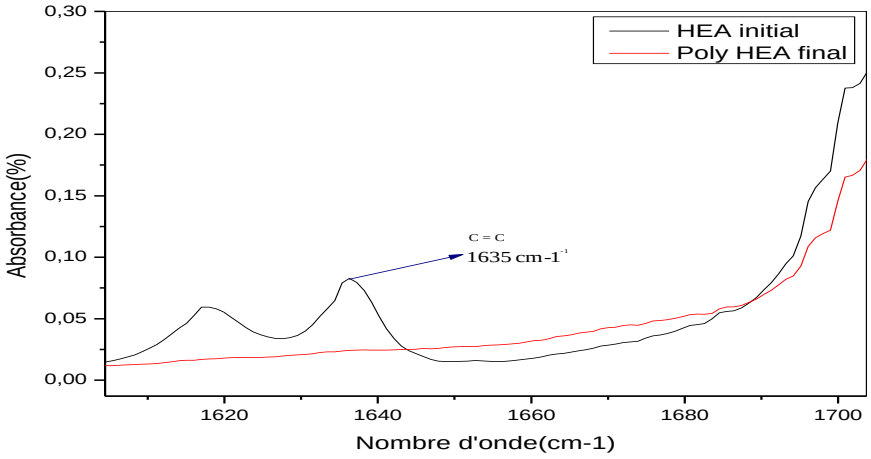


***Figure III.6**. La bande d'absorption 1635 cm^{-1}du mélange de HEA/TPGDA/Darocur*

Taux de conversion (%)	**810cm^{-1}**	**1635 cm^{-1}**
HEA/TPGDA/Darocur	98.29%	99.4%

***Tableau III.2**. Le taux de conversion du mélange de HEA/TPGDA/Darocur*

1.3.Cas du mélange de HEA/AA/TPGDA/Darocur

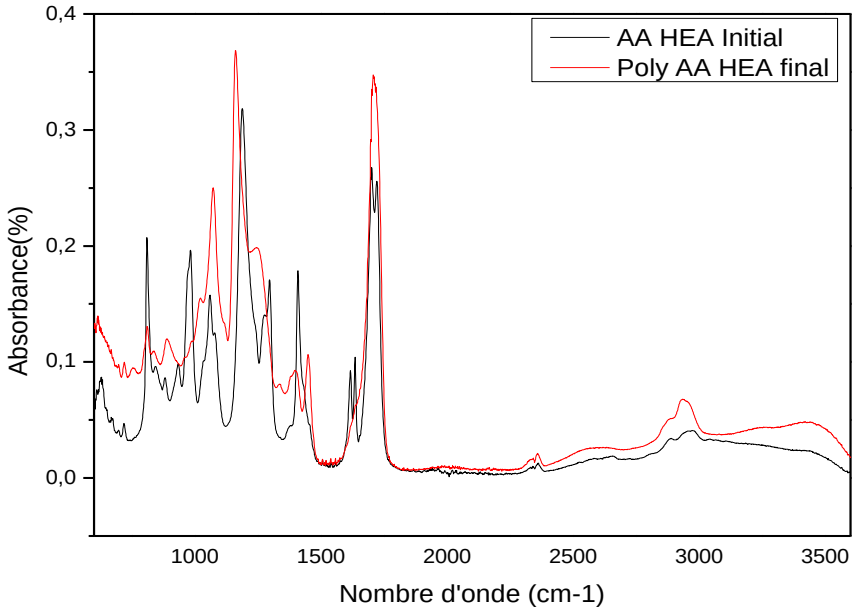


***Figure III.7**. Spectre infrarouge de polymérisation du mélangede HEA/AA/TPGDA/Darocur*

Figure III.7 représente le spectre infrarouge correspondant au mélange HEA/ AA/TPGDA/Darocur avant et après polymérisation pour le nombre d'onde 810 cm^{-1}.

Un agrandissement montre le pic à 810 cm^{-1} qui a été utilisé pour le calcul de la conversion en doubles liaisons acryliques.

Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement UV, ce qui explique la progression de la conversion du système analysé en réseau au bout de 30 minutes.

La faible amplitude du pic observé à 1635 cm^{-1}correspond, indiquant qu'il reste une quantité infime de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide.

Pour mieux voir cette bande à 816 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} on a fait un zoom du spectre (voir figure III.8 et figure III.9).

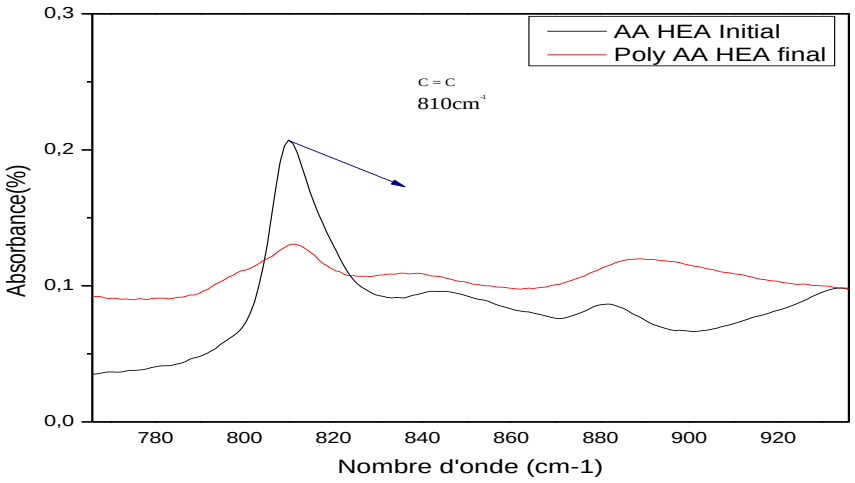


***Figure III.8**. La bande d'absorption 810 cm^{-1}du mélange de HEA/AA/TPGDA/Darocur*

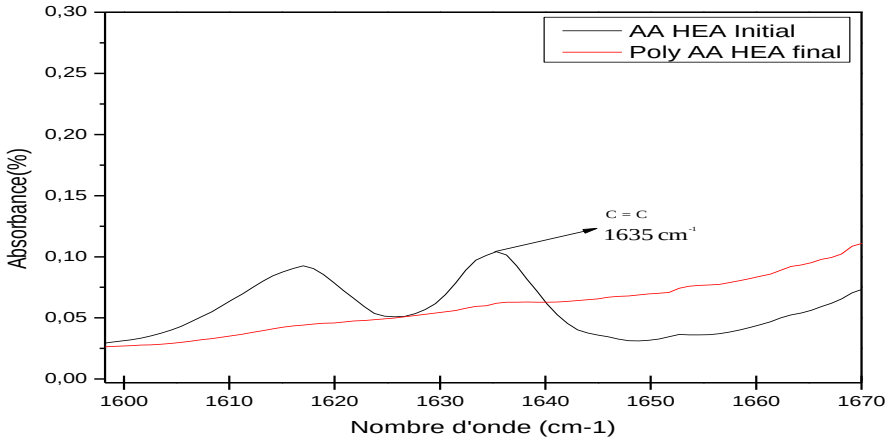


***Figure III.9**. La bande d'absorption 1635 cm^{-1}du mélange de HEA/AA/TPGDA/Darocur*

Taux de conversion (%)	810cm^{-1}	1635 cm^{-1}
mélange de HEA/AA/TPGDA/Darocur	78.31%	100%

***Tableau III.3**. Le taux de conversion du mélange de HEA/AA/TPGDA/Darocur*

2. Analyse par la DSC

La DSC peut nous en apprendre beaucoup plus sur un polymère que sa capacité de chaleur regarde ce qui se produit lorsque nous chauffons le polymère un petitpeu plus…. Après une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, comme ceci.

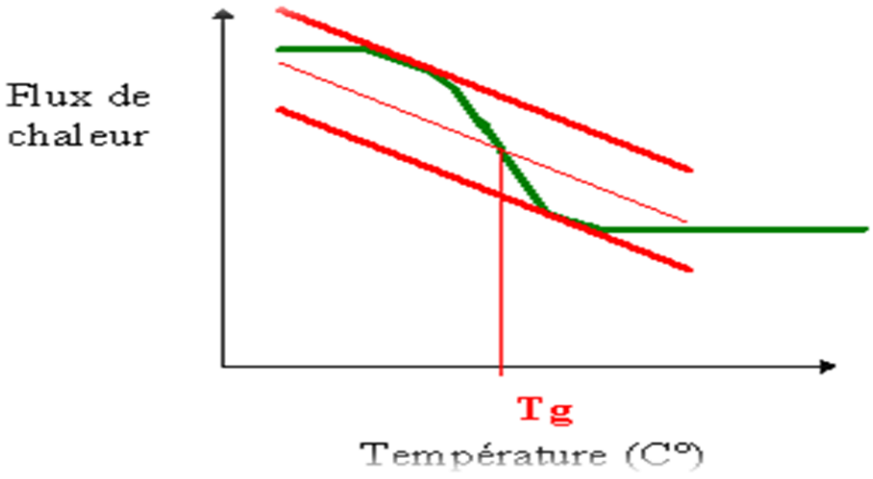


***Figure III.10.** Variation du flux de chaleur en fonction de la température dans le cas de la transition vitreuse.*

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente.

Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse. Et comme vous le savez, les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse.

Grâce à ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère. Vous aurez remarqué que le changement ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de

températures. Cela rend la détermination exacte de Tg plutôt difficile, mais nous utilisons la méthode bien connue des tangentes pour déterminer Tg,

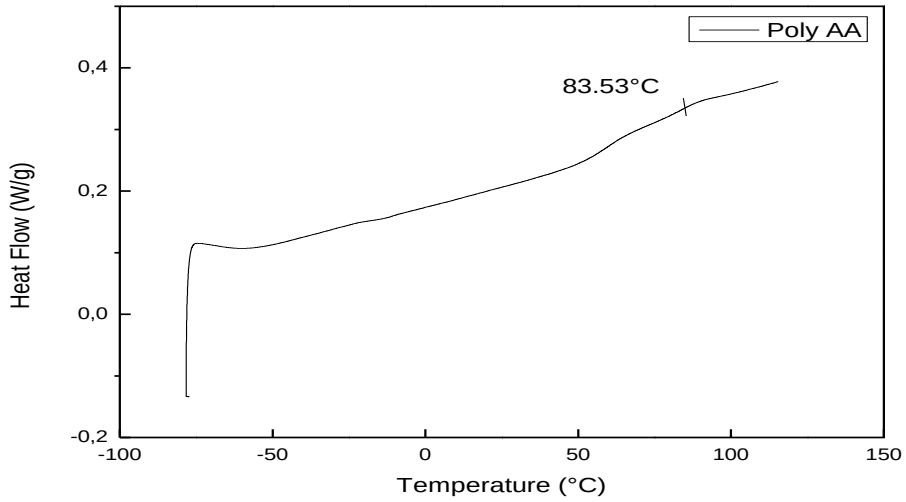


Figure III.11. *Thermo gramme d'analyse DSC de Polyacide acrylique*

On a déterminé la température de transition vitreuse de ce système polyacide acrylique égale à 83.53°C, cette température est au-dessus de la température ambiante égale à 26°C au laboratoire**,** ce polymère est très rigide par rapport à ça température.

En dessous de T_g sur le plateau vitreux, les matériaux sont régis, peu ductiles et fréquemment cassants. Ils peuvent se fissurer ou se briser en éclats.

La rigidité est la capacité d'un corps solide à résister à la déformation lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique. Elle dépend principalement de la géométrie de la pièce et des modules d'élasticité du matériau.

Dans le cas des matériaux composites, et plus particulièrement d'un pli, les rigidités dépendent du pourcentage des divers constituants, de leurs orientations, ainsi que de leurs caractéristiques mécaniques.

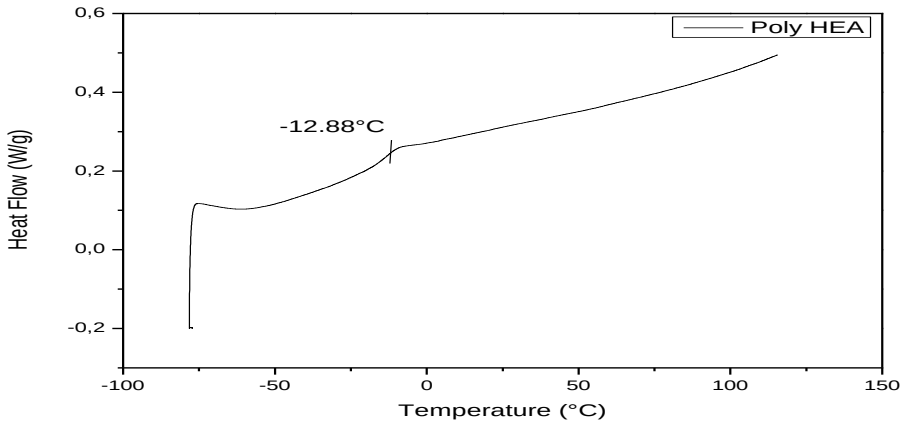


Figure III.12. *Thermo gramme d'analyse DSC de Poly HEA.*

On a déterminé la température de transition vitreuse de ce systèmePolyHEA égale à -12.88°C, cette température est au-dessous de la température ambiante égale à 26°C au laboratoire**,** ce polymère est très souple par rapport à ça température. Au-dessus de Tg les liaisons faibles entre les chaines des polymères deviennent vraiment fragiles sous l'effet de l'agitation thermique.

Le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement ou plastiquement sans rupture.

Cette propriété justifie en partie l'utilité de la majorité des plastiques.

La flexibilité fait référence à la propriété qu'un matériau flexible peut se plier ou se plier facilement sans se casser

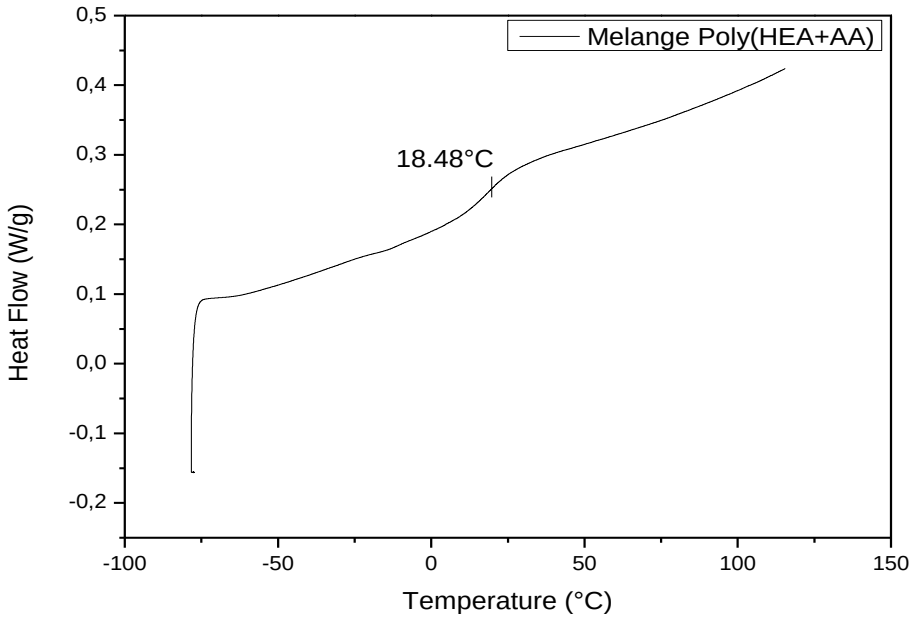


Figure III.13. *Thermo gramme d'analyse DSC de Poly(HEA-Co-AA)*

On a déterminé la température de transition vitreuse de ce copolymère (AA+HEA) égale à 18.48°C, cette température est proche de la température ambiante égale à 26°C au laboratoire**,** ce copolymère est presque rigide par rapport à ça température.

Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.

Il est par conséquent constitué d'au moins deux motifs de répétition.

Le terme copolymère s'oppose à homopolymère. L'intérêt des copolymères se trouve dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui sont intermédiaires avec celles obtenues sur les homopolymères correspondants.

Les copolymères à enchaînement aléatoire, alterné et statistique sont des matériaux homogènes.

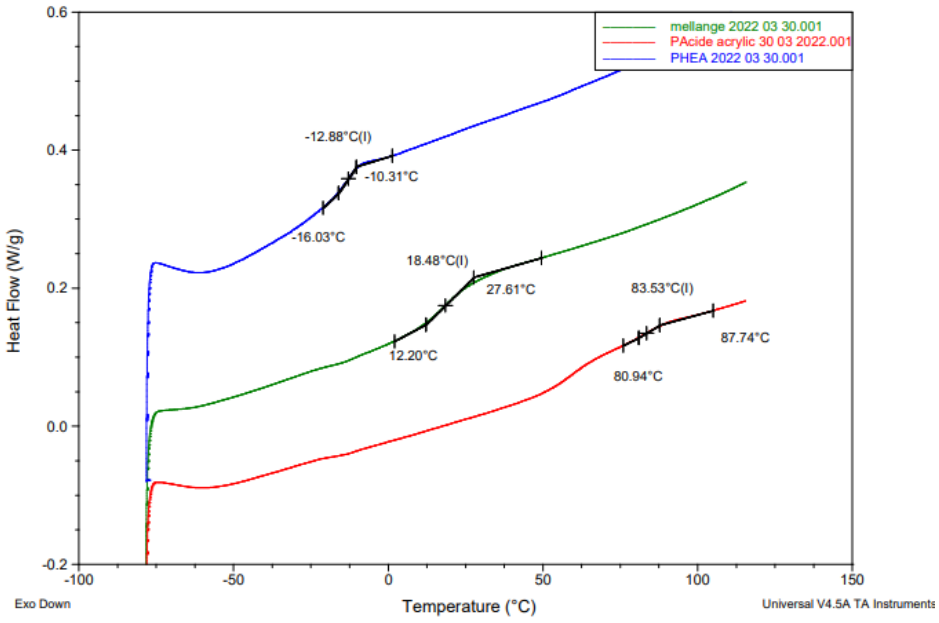


Figure III.14. *Thermo gramme d'analyse DSC des polymères*

On a effectué une superposition des trois cas, dans le premier cas on a le polyacide acrylique, le deuxième cas on a le poly HEA et le troisième cas le mélange entre les deux HEA-co-AA.

Pour le Poly HEA on a une température de transition vitreuse égale à -12.88°C, ce polymère est très souple, car la température T_g est inférieure à la température ambiante.

Pour le poly AA on a une température de transition vitreuse égale à83.53°Cce polymère est très rigide, car la température T_g est supérieure à la température ambiante.

Pour le poly (HEA-Co-AA)on a une température de transition vitreuse égale à 18.48°Cce polymère est presque rigide, car la température T_g est trèsproche a la température ambiante.

3. Dynamique Moléculaire

3.1. Principe

En Dynamique Moléculaire(DM), on fait l'hypothèse que les différentes configurations du système peuvent être générées par intégration des équations de mécanique classique de NEWTON. Le résultat de cette intégration donne les trajectoires (positions) et les vitesses des atomes au cours du temps [6].

L'algorithme permet de calculer l'accélération ai s'appliquant sur chaque atome i de masse mi

$$F_i = m_i \times a_i \quad \text{(III.2)}$$

La force dérivant d'une fonction empirique de l'énergie potentielle, on obtient :

$$F_i = \frac{\partial U}{\partial r_i} \quad \text{(III.3)}$$

La température instantanée du système est calculée à partir de l'équation de CLAUSIUS basée sur la théorie de l'équipartition de l'énergie :

$$E_c = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i v_i^2(t) = \frac{1}{2} N_{dl} k_B T(t) \qquad \text{(III.4)}$$

Où N_{dl} est le nombre de degré de liberté du système, K_B la constante de BOLTZMAN, v_i la vitesse de l'atome i de masse mi.

3.2.Contrôle de la température T

Nous avons utilisé la méthode dite de Faible Couplage à un bain thermique ("weak coupling method") développée par BERENDSEN et coll. pour des solutions. Cette méthode est basée sur la modification de l'équation des mouvements des atomes afin d'obtenir une relaxation du premier ordre de la température T vers la température de référence T_0[7].

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_T}[T_0 - T(t)] \qquad \text{(III.5)}$$

Où :

τ_t est le temps de relaxation de la température.

Or la température d'un ensemble à Ndl degrés de liberté peut être déterminée, d'après la théorie de l'équipartition de l'énergie cinétique, par l'équation de CLAUSIUS (Eq III .4).

Le contrôle de la température du système peut donc s'effectuer en modifiant les vitesses des atomes à l'aide d'un facteur de correction λ(t) :

$$\lambda(t) = \sqrt{\left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T}\left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right)\right]} \qquad \text{(III.6)}$$

Le paramètre de relaxation τ_T peut être ajusté en fonction du système. Il doit être choisi suffisamment petit de manière à maintenir la température moyenne proche de T_0, mais suffisamment grand pour permettre des fluctuations.

Nous avons utilisé différents protocoles de couplage : dans le cas des simulations avec un seul liquide (eau, chloroforme ou acétonurie) ou à une interface eau / chloroforme, nous avons couplé le système à un seul bain thermique avec une température de référence T_0 égale à 300 K et un temps de relaxation τ_T de 0,4 ps.

Par contre, dans le cas des simulations contenant du CO2 supercritique, nous avons utilisé deux, voire trois bains thermiques, afin de séparer les solutés des solvants (eau et CO2) et ainsi de permettre un meilleur ajustement de la température pour tous les constituants. Dans ce cas, nous avons fixé la température de référence à 350 K (température expérimentale) et les temps de relaxation à 0,1 ps pour les solutés et 0,4 ps pour les solvants.

3.2.Exemples d'application de la dynamique moléculaire

Dans ce qui suit, trois exemples récents et originaux de DM appliquée sont présentés. Le premier est une application typique de l'utilisation de la DM dans la modélisation multi-échelle pour prédire les effets du rayonnement des matériaux des centrales nucléaires.

Les deux exemples suivants présentent des solutions au problème principal de cette méthode, qui est le temps de simulation très court (de l'ordre de la nanoseconde).

La première solution réside dans le couplage de la dynamique moléculaire avec une autre méthode appelée Monte Carlo cinétique, qui ne repose pas sur les mêmes contraintes de temps. Une autre solution, proposée ici à titre de troisième exemple, revient à réaliser des DM "gros grains", où chaque particule ou particule ne représente plus un atome, mais un ensemble d'atomes. (8)

3.3.Modélisation des dommages de base

Les éléments proches d'un réacteur nucléaire sont bombardés de neutrons intenses. Ce bombardement a entraîné de nombreux changements microstructuraux et des propriétés altérées la mécanique des matériaux utilisés (notamment leur résistance aux fissures). Premier événement Cet endommagement est l'arrivée des particules sources il interagit avec les atomes qui composent la cible leur transférer une certaine quantité d'énergie cinétique (entre autres)

3.4.Exemple de couplage avec la méthode de Monte-Carlo cinétique

Pour augmenter l'échelle de temps accessible avec la DM, il peut s'avérer très intéressant de la coupler avec une autre technique à l'échelle atomique comme, par exemple, la méthode de Monte-Carlo Cinétique (MCC)

- Le couplage des méthodes de DM et de MCC peut s'effectuer de la manière suivante :Les barrières d'énergie ΔE_{ij} pour passer de l'état i à l'état j sont évaluées par la méthode du « chemin d'énergie minimum »,
- À partir de ces barrières, on effectue n pas de MCC,
- Le système est enfin relaxé par dynamique moléculaire et on retourne en 1.

3.5.Dynamique moléculaire « gros grains » (ou « CoarseGrained »)

Une autre façon d'augmenter l'échelle de temps accessible avec la DM est d'abandonner volontairement l'échelle atomique, lorsque le problème ou le matériau s'y prête, et de modéliser les interactions entre unités structurales d'un matériau : chaque« atome », ou nœud de simulation, ne représente alors plus un atome au sens strict, mais un ensemble d'atomes (par exemple, quelques monomères dans une chaîne macromoléculaire).

Les matériaux polymères sont d'excellents candidats pour la dynamique moléculaire « gros grains ».

En effets, leurs propriétés mécaniques dépendent du mouvement relatif des macromolécules les unes par rapport aux autres (reptation, dés enchevêtrement...) et ces mouvements peuvent être décrits en considérant une chaîne macromoléculaire comme un collier de « grains » ou billes.(9)

4. Historique de John Lennard-Jones

John Edward Lennard-Jones (27 octobre 1894 - 1er novembre 1954) était un mathématicien britannique, mais également un professeur de physique théorique à l'Université de Bristol, avant de devenir professeur de science théorique à l'Université de Cambridge. Il peut être considéré comme l'initiateur de la chimie computationnelle moderne.

En 1924, John Lennard-Jones propose une loi de force interatomique semi-empirique, c'est la première forme du potentiel de Lennard-Jones. C'est en 1931 qu'il propose la forme finale de son potentiel.

Il est aujourd'hui reconnu parmi les scientifiques pour son travail sur la structure moléculaire, la valence et les forces intermoléculaires. Beaucoup de recherches ont été effectuées sur ces sujets, et ce pendant plusieurs décennies, notamment suite à la publication de son article datant de 1929 "The electronic structure of some diatomic molecules" dans lequel il présente l'approximation de la combinaison linéaire des orbitales atomiques pour les orbitales moléculaires.

4.1.Expression du potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones (également appelé potentiel L-J, potentiel ou potentiel) est un modèle mathématiquement simple qui se rapproche de l'interaction existante entre une paire d'atomes ou de molécules neutres. Une forme de ce potentiel interatomique a été proposée pour la première fois en 1924 par John Lennard-Jones.

L'expression la plus courante du potentiel de Lennard-Jones est la suivante (2):

$$V_{L-J}(r) = 4\varepsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right) = \varepsilon\left(\left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_m}{r}\right)^{6}\right) \quad \text{(III.7)}$$

où ε représente la profondeur du potentiel d'interaction, σ le diamètre atomique (c'est également la distance finie à laquelle le potentiel inter-particulaire est nul : forces attractive et répulsive égales),r représente la distance entre les particules, et rm la distance à laquelle le potentiel atteint son minimum. À r_m, le potentiel a la valeur $-\varepsilon$.

Les distances précédemment présentées sont liées comme suit :

$$r_m = 2^{\frac{1}{6}}\sigma \approx 1.122\sigma \quad \text{(III.8)}$$

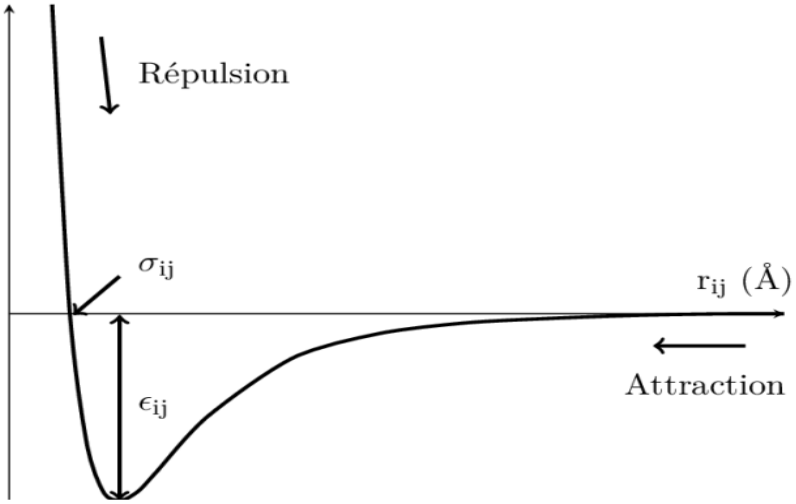


Figure III.15. *Potentiel de Lennard-Jones*

4.2. Explication physique de l'expression du potentiel de Lennard-Jones

Le termer^{-6}, qui est le terme attractif à longue portée, décrit l'attraction à longue distance entre les particules appelée forces de Van der Waals. Un modèle simple a été développé par le physicien théoricien germano-américain Fritz Wolfgang London afin de formuler la théorie complète de ces forces. Pour établir sa théorie, London a étudié les forces existantes entre deux oscillateurs linéaires constitués d'une charge négative et vibrante autour d'une charge positive très lourde au repos. Celui-ci a remarqué que pour des distances entre les centres des oscillateurs, notées r, très grandes par rapport aux dimensions des oscillateurs, l'énergie du système était entre autre composée d'un terme négatif et inversement proportionnel a r^6 (3). Alors que le terme attractif en r^{-6}à une justification physique claire, le terme répulsif en r^{-12} est empirique et n'a aucune justification théorique. (4)

5. Avogadro

Avogadro est un éditeur et un visualiser avancé de molécules. Il est multiplateforme et conçu pour le calcul scientifique en chimie, la modélisation moléculaire, la bio-informatique, la science des matériaux et autres champs de recherche connexes. Ses principales qualités sont un rendu flexible et un robuste système de plugins.

Avogadro supporte la plupart des types de fichier de représentation moléculaire.

Il peut ainsi servir à visualiser une structure en 3D comme J/Mol, mais il permet également de concevoir des molécules, atome par atome, sans se soucier de la structure, le logiciel ordonnant lui-même la molécule ainsi formée par calcul des champs de force.

La fonction de visualisation comprend beaucoup d'options : sphères, bâtonnets, fil de fer, …

On peut également faire apparaître des informations comme le nom des atomes, leur taille, les distances inter-atomes, les angles, …

La création de molécules est vraiment simplifiée par l'ergonomie du logiciel et est accessible à des élèves de collège.

Autant il existe pléthore de logiciels de visualisation moléculaire, qu'ils soient libres ou non libres ; autant Avogadro est l'un des seuls logiciels permettant de construire des molécules.

Ce logiciel peut remplacer avantageusement les modèles moléculaires utilisés au collège et au lycée en chimie. La construction n'est pas limitée par le nombre d'éléments dans une boite, ni le nombre de liaisons, et l'étape de calcul des champs de forces permet de mieux comprendre les géométries des molécules.

6.Program LAMMPS

Le simulateur atomique/moléculaire massivement parallèle à grande échelle (LAMMPS) est un programme dynamique de laboratoires Sandie National.

LAMMPS utilise Message Passing Interface (MPI) pour la communication parallèle et est un logiciel libre et open-source, distribué sous les termes de la licence publique générale GNU.

LAMMPS est un code classique de dynamique moléculaire (MD) qui modélise des ensembles de particules dans un état liquide, solide ou gazeux.

Il peut modéliser les atomes, polymères, biologiques, à l'état solide (métaux, céramiques, oxydes), systèmes granulaires, à gros grains ou macroscopiques utilisant une variété de potentiels interatomiques (champs de force) et conditions aux limites.

Il peut modéliser des systèmes 2D ou 3D avec seulement quelques particules jusqu'à des millions ou des milliards.

LAMMPS peut être construit et exécuté sur un ordinateur portable ou de bureau, mais est conçu pour une utilisation en parallèle des ordinateurs.(10)

Il fonctionnera sur n'importe quelle machine parallèle prenant en charge la bibliothèque de transmission de messages MPI.

8. Proposition des modèles

8.1. Le1^{ère}modèle

On a utilisé le logiciel d'Avogadro pour dessiner le modèle statistique de 10 monomère HEA avec agent réticulant TPGDA comme il est montré dans la figure III.13 Et on a appliqué l'énergie de minimisation et on a trouvé E=1470.28 KJ/mol et dE=0.

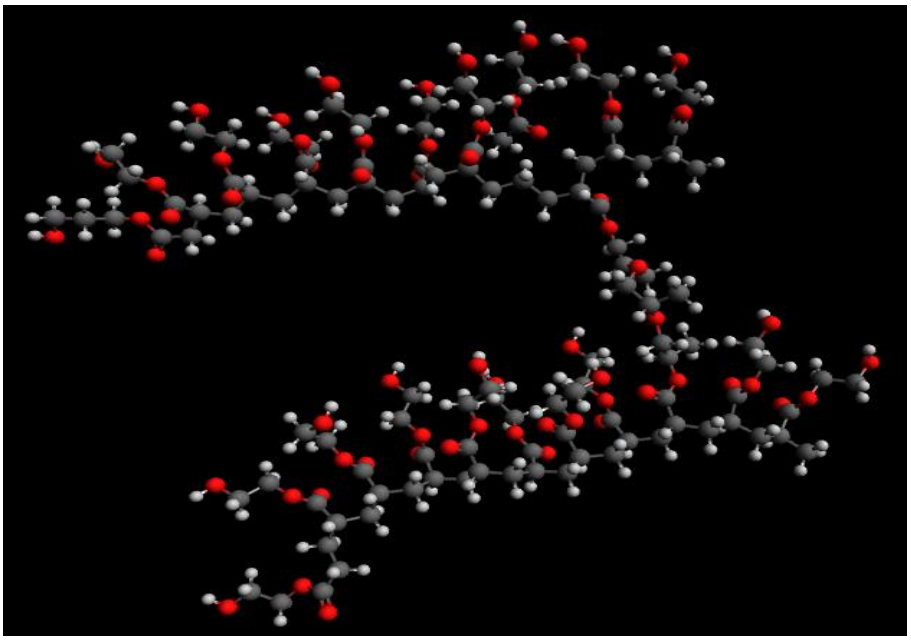


***Figure III.16**. Hydroxyéthyl acrylate(HEA) avec agent réticulant (TPGDA)*

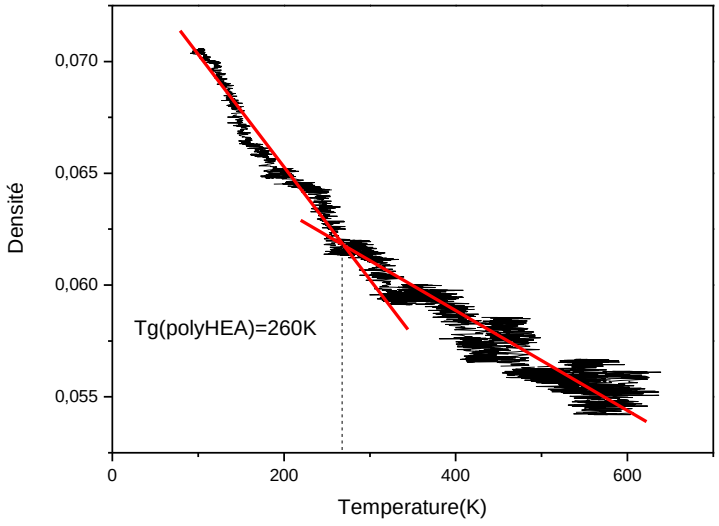


***Figure III.17.** Courbes de dilatomètre pour polyHEA*

8.2. Le 2ème modèle

On a utilisé le logiciel d'Avogadro pour dessiner le modèle statistique de 10 monomère AA avec agent réticulant TPGDA comme il est montré dans la figure III.13 Et on a appliqué l'énergie de minimisation et on a trouvé E=2595.41 KJ/mol et dE=0

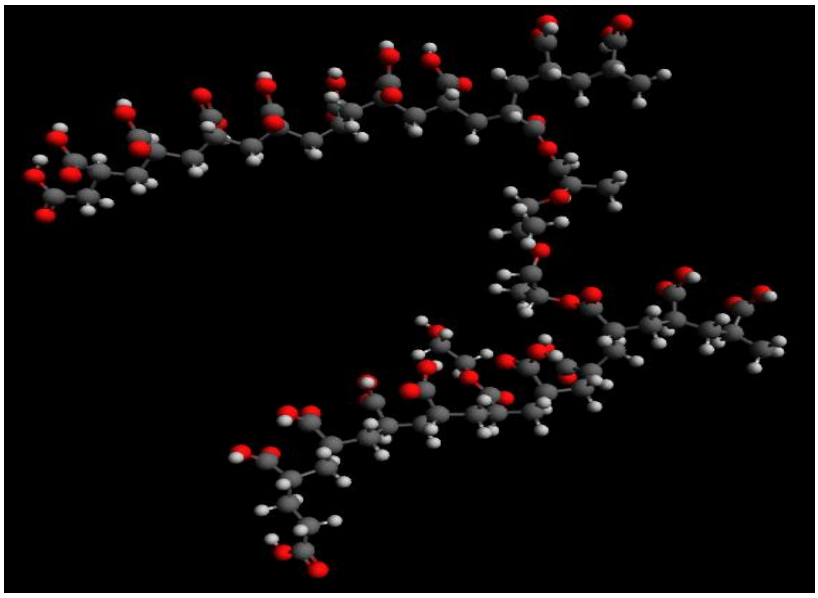


Figure III.18. *Acide acrylique (AA) avec agent réticulant (TPGDA)*

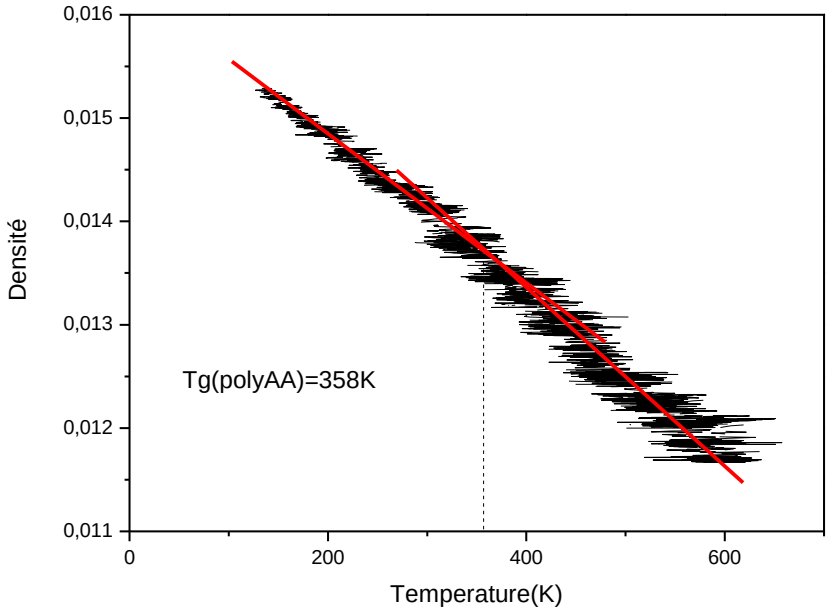


Figure III.19. *Courbes de dilatomètre pour polyAA*

8.3. Le 3ème modèle

On a utilisé le logiciel d'Avogadro pour dessiner le modèle statistique de 5 monomère HEA et 5 monomère AA avec agent réticulant TPGDA comme il est montré dans la figure III.15 Et on a appliqué l'énergie de minimisation et on a trouvé E=2527.68 KJ/mol et dE=0

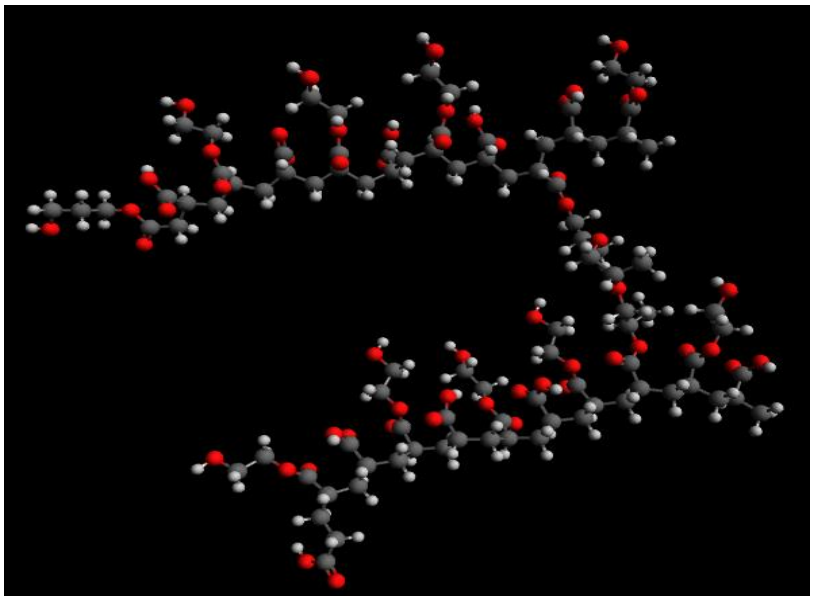


***Figure III.20**. Hydroxyéthyl l acrylate(HEA) et Acide acrylique (AA) avec agent réticulant (TPGDA)*

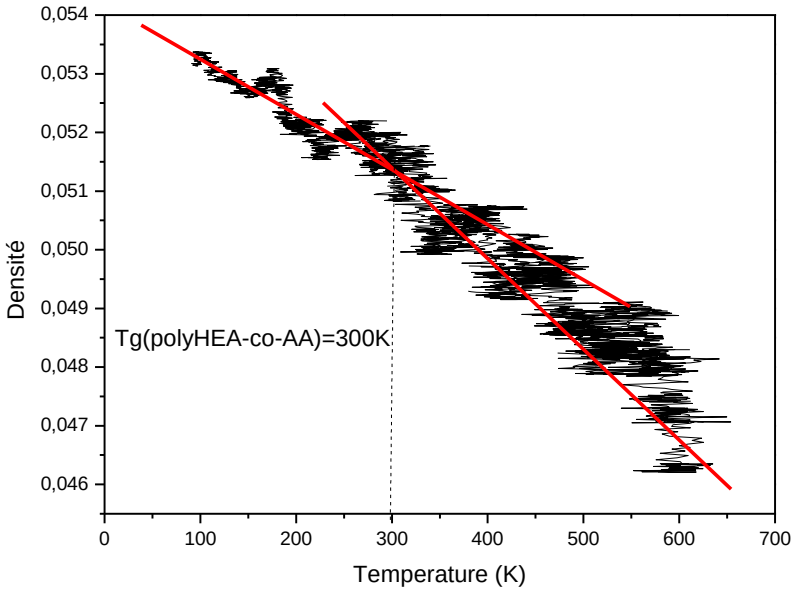


***Figure III.21.** Courbes de dilatomètre pour polyHEA-Co-AA*

Une foi nous avons proposé les modèles on a passé à l'étude d'une propriété thermique de ces matériaux cette propriété thermique est la température de transition vitreuse, d'après les résultats obtenus par le programme LAMMPS, on remarque que les résultats théoriques sont proches de celles de l'expérience.

En effet nous avons trouvé une Tg égalea260k pour polyHEA qui est très souple et 358K pour polyAA qui est très rigide et 300k pour le polyHEA-Co-AA qui est presque rigide.

Si on fait la comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques, nous avons trouvé des résultats très proche ce qui nous permet de dire qu'on a des modèles proches de la réalité.

Conclusion

Dans ce chapitre on a effectué une élaboration des réseaux de polymère à la base de l'Hydroxyethyl acrylate et l'acide acrylique, les réseaux de polymère et copolymère obtenus sont : polyacide acrylique (poly AA) et polyHydroxyéthyl acrylate (poly HEA) et le copolymère (acide acrylique + Hydroxyéthyl acrylate).

On a utilisé la technique de la spectroscopie infrarouge (ATR) pour analyser les mélanges, on a trouvé que dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on utilise souvent deux bandes d'absorption des doubles liaisons acryliques C=C à 810 cm^{-1} et à 1635 cm^{-1}.

Et puis on a utilisé la technique Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) sur les systèmes (Polyacide acrylique, PolyHEA, copolymère (AA-Co-HEA)) et on a trouvé que la température de transition vitreuse varié, pour le système Polyacide acrylique égale à 83.53°C système PolyHEA égale à -12.88°C et pour le copolymère (AA-Co-HEA) égale à 18.48°C.

Et finalement on a étudié la simulation de la dynamique moléculaire avec le logiciel Avogadro et LAMMPS, on a modélisé les modèles statistiques de 10 monomère de l'acide acrylique et 10 monomère de l'Hydroxyéthyl acrylate et 5 monomère de l'acide acrylique avec 5 monomère de l'Hydroxyéthyl acrylate et d'après les résultats de la minimisation de l'énergie qu'on a obtenu on peut dire que le modèle de Hydroxyéthyl acrylate(HEA) avec agent réticulant (TPGDA) est le plus stable, cela se confirme par les résultats expérimentaux. Dans les cas des matériaux que n a étudié théoriquement en a trouvé les mêmes choses dans l'expérience donc on a un bon accord.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Glass transition, departement of polymer science, University of southern Mississippi., 1997.

[2] Collision moléculaire - Potentiel de Lennard-Jones STPI/P6/2018-38 http ://www.cax.free.fr/lennard/lennard.html

[3] London Frit /potentiel de Lennard-Jones58 /1954 https://www.universalis.fr/encyclopedie/fritz-london/

[4] https://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones_potential

[5] http://maths-sciences-lp.ac-amiens.fr/spip.php?article273

[6] GIBSON (J.B.), GOLAND (A.N.), MILGRAM (M.) et VINEYARD (G.H.). – Dynamics of radiation damage. Phys. Rev., 120, p. 1229 (1960)

[7] GARRUCHET (S.) et PEREZ (M.). – Modeling the snoek peak by coupling molecular dynamics and kinetic Monte-Carlo methods. Comp. Mat. Sc., 43, p. 286 (2008)

[8] J.A. McCammon, S.C. Harvey. Dynamics of Proteins and Nucleic Acids., 1987

[9] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J. Chem. Phys., 1984, 81, 3684-3690.

[10] LAMMPS Documentation, 05 juin 2022. (En ligne). Available https://docs.lammps.org/Manual.pdf

Conclusions générale

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Nous avons présenté des concepts généraux sur la transition vitreuse et on a expliqué la transition vitreuse et la dynamique moléculaire pour comprendre la dynamique des molécules pendant l'étude thermique après les préparations qu' on a effectué, nous commençons par le polymère Hydroxy-éthyle-acrylate (HEA) et l'acide acrylique(AA) et le copolymère entre les deux (HEA-Co-AA) .

Nous avons préparé et développé un montage expérimental en utilisant la polymérisation induite par rayonnement UV pour développer le réseau polymère après cette étape puis caractérisé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour déterminer la température de la transition vitreuse, en effet nous obtenons les résultats suivants :

- Pour le Poly HEA on a une température de transition vitreuse égale à -12.88°C ce polymère est très souple, car la temperature T_g est inferieure a la temperature ambiante. Pour le Poly AA on a une température de transition vitreuse égale à 83.53°C ce polymère est très rigide, car la temperature T_g est supérieure à la temperature ambiante.
- Pour le Poly HEA-Co-AA on a une température de transition vitreuse égale à 18.48°C ce polymère est presque rigide, car la temperature T_g est très proche de la temperature ambiante.
- Pour comprendre mieux l'aspect moléculaire nous avons appliqué la modélisation du dynamique moléculaire et on a obtenu des résultats très proche de l'expérience donc on a un bon accord.

Résumé :

Nous avons présenté des concepts généraux sur la transition vitreuse et on a expliqué la transition vitreuse et la dynamique moléculaire pour comprendre la dynamique des molécules pendant l'étude thermique après les préparations qu' on a effectué, nous commençons par le polymère Hydroxy-éthyle-acrylate (HEA) et l'acide acrylique(AA) et le copolymère entre les deux (HEA-Co-AA), Nous avons préparé et élaboré en utilisant un dispositif expérimental pour la polymérisation induite par le rayonnement UV pour élaborer des réseaux des polymères après cette étapes on passe à la caractérisation par La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour déterminer les temperature de transition vitreuse .Pour comprendre mieux l'aspect moléculaire nous avons appliqué la modélisation dudynamique moléculaire et on a obtenu des résultats très proche de l'expérience.

تلخيص

قدمنا مفاهيم عامة عن التزجج وشرحنا التزجج والديناميكيات الجزيئية لفهم ديناميكيات الجزيئات أثناء الدراسة الحرارية بعد الاستعدادات التي قمنا بها ، نبدأ بالبوليمر Hydroxy-ethyl- acrylate (HEA) وحمض الأكريليك (AA) ، قمنا بإعداد وتطوير باستخدام جهاز تجريبي للبلمرة التي يسببها (HEA-Co-AA) والبوليمر المشترك بين الاثنين الأشعة فوق البنفسجية لتطوير شبكات البوليمرات بعد هذه الخطوة ، ننتقل إلى التوصيف عن طريق المسح التفاضلي قياس المسعرات (DSC) لتحديد درجة حرارة التزجج. لفهم الجانب الجزيئي بشكل أفضل ، طبقنا نمذجة الديناميكيات الجزيئية وحصلنا على نتائج قريبة جدًا من التجربة.

Abstract:

We presented general concepts on the glass transition and explained the glass transition and molecular dynamics to understand the dynamics of molecules during the thermal study after the preparations that we made, we start with the polymer Hydroxy-ethyl-acrylate (HEA) and acrylic acid (AA) and the copolymer between the two (HEA-Co-AA), We have prepared and elaborated using an experimental device for the polymerization induced by UV radiation to elaborate networks of the polymers after this step we move on to the characterization by Differential Scanning Calorimetry (DSC) to determine the glass transition temperature. To better understand the molecular aspect, we applied molecular dynamics modeling and obtained results very close to the experiment.