



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : Matériaux et composites

Par :

***M^{elle}* Benkhelifa Ahlam**

Sur le thème

Caractérisation de nouveaux matériaux à bases de réseaux de polymères acryliques

Soutenue publiquement le 01/06/2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

M^r DALI YUCEF Boumediène	Professeur	UAB-Tlemcen, Algérie	Président
M^r BOUDRAA Kamel Eddine	Professeur	Université de Saida, Algérie	Directeur de thèse
M^{me} HADJOU BELAID Zakia	Maitre de conférences A	UAB-Tlemcen, Algérie.	Examinatrice
M^r LASRI Boumediène	Professeur	Université de Saida, Algérie	Examineur
M^r Hamri Salah	Directeur de recherche	CRAPC Tipaza, Algérie	Examineur
M^r BOUCHAOUR Tewfik	Professeur	UAB-Tlemcen, Algérie	Invité

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), au département de physique, à la Faculté des Sciences, de l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen.

Sur le plan scientifique et personnel, la réalisation de cette thèse a constitué une expérience inestimable. D'un point de vue scientifique, ces années ont été une opportunité précieuse qui m'a permis d'approfondir mes connaissances en science des polymères et de développer une fascination profonde pour la modélisation moléculaire. J'ai pu me plonger dans des recherches approfondies et acquérir de nouvelles compétences qui ont enrichi ma compréhension du domaine.

D'un point de vue humain, cette période a été marquée par d'importantes leçons d'amitié et d'humilité scientifique. J'ai eu la chance de travailler avec des collègues exceptionnels qui ont partagé leur expertise et leur soutien tout au long de ce parcours. Leur contribution et leur engagement ont été essentiels pour la réussite de ce projet.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers plusieurs personnes qui ont joué des rôles essentiels tout au long de ce parcours académique.

Tout d'abord, je souhaite adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Kamel Eddine BOUDRAA, pour sa gentillesse, sa patience et ses précieux conseils tout au long de cette thèse. Ses encouragements et sa confiance envers mes capacités ont été une source d'inspiration inestimable. Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur le Professeur DALI YUCEF Boumediène de l'Université de Tlemcen pour l'intérêt qu'il a manifesté en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Madame Zakia HADJOU BELAID, Maître de Conférences A à l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, ainsi que le Professeur Boumediène LASRI de l'Université de Saida, et Monsieur Salah Hamri, Directeur de Recherche A au CRAPC Tipaza, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à mon travail en acceptant de faire partie du jury.

Enfin, je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance envers Monsieur Tewfik BOUCHAOUR pour ses conseils judicieux et son soutien continu tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers ma famille, qui a joué un rôle essentiel tout au long de cette aventure académique. Mes parents, dont le soutien inconditionnel, les encouragements constants et les sacrifices ont été une source de motivation, méritent une reconnaissance particulière. Leur confiance en moi et leur encouragement à poursuivre mes études ont été des piliers sur lesquels je me suis appuyé tout au long de cette thèse.

Je souhaite également adresser mes remerciements chaleureux à mes sœurs, pour leur soutien, leur présence et leur encouragement moral qui ont constitué un soutien précieux dans les moments les plus exigeants de cette recherche.

En conclusion, je tiens à exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui, chacune à leur manière, ont apporté leur contribution à la réalisation de cette thèse. Leur engagement, leurs encouragements, et leur collaboration ont été des éléments cruciaux de cette réussite académique.

Bonne lecture....

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les polymères	6
I.1.1. Définition	6
I.1.2. Classification des polymères.....	7
I.1.2.1. Polymères naturels et polymères synthétiques.....	7
I.1.2.2. Polymères amorphes et polymères cristallins	7
I.2. Les polymères à mémoire de forme SMPs	8
I.2.1. Définition du polymère à mémoire de forme.....	9
I.2.2. Les classes des SMPs.....	10
I.2.3. Effet de mémoire de forme des polymères thermosensible	11
I.2.3.1. Principe et mécanisme	11
I.2.4. Mélanges des SMPs	12
I.2.5. Applications des SMPs.....	14
I.2.5.1. Application biomédicale	14
I.2.5.2. Applications aérospatiales.....	14
I.2.5.3. Textile et autres applications technologiques.....	15
I.3. Dynamique moléculaire (DM)	15
I.3.1. Principe de fonctionnement	16
I.3.2. Algorithme de Velocity Verlet.....	17
I.3.4. Ensembles statistiques.....	18
I.3.5. Contrôle de la température et de la pression : Barostat et Thermostat	19
I.3.6. Conditions périodiques aux limites.....	20
I.3.7. Champ de forces.....	21
I.3.8. Minimisation d'énergie	26

Chapitre II : Matériaux et méthodes

II.1. Polymérisation radicalaire induite par rayonnement UV	38
II.2. Synthèse des réseaux de copolymère.....	39
II.2.1. Matériaux utilisés.....	39
II.2.2. Formulation des solutions photo réactives	40
II.2.3. Dispositif expérimental.....	41
II.3. Méthodes de caractérisation	42
II.3.1 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier.....	42
II.3.1.1. Principe	42
II.3.1.2. Analyse vibrationnelle des spectres infrarouges	44
II.3.1.3. Suivi de cinétique de polymérisation.....	45
II.3.2. Analyse thermogravimétrique.....	48
II.3.2.1. Principe	48
II.3.2.2. Dispositif expérimental.....	49
II.3.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	50
II.3.3.1. Principe	50
II.3.3.2. Dispositif expérimental.....	50
II.3.4. Analyse mécanique dynamique DMA	51
II.3.4.1. Principe	51
II.3.4.2. Dispositif expérimental.....	53

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique

III.1. Résultats obtenus	57
III.1.1. Etude thermogravimétrique	57
III.1.2. Etude thermique calorimétrique à balayage différentielle.....	62
III.1.3. Etude mécanique dynamique.....	64
III.1.4. Propriétés de mémoire de forme	68

Chapitre IV : Modélisation du comportement de mémoire de forme

IV.1. Procédure de simulation	73
IV.1.1. Modélisation des configurations initiales	74
IV.1.2. Génération de la boîte de simulation	75
IV.1.3. Modélisation des configurations de copolymères	76
IV.1.4. Dynamique moléculaire.....	81
IV.2. Validation du modèle utilisé	82
IV.2.2. Via le rayon de giration et la distance bout à bout.....	83
IV.3. Résultats théoriques	85
IV.3.1. Détermination de la Tg via la méthode de dilatométrie	85
IV.3.2. Calcul théorique des propriétés de mémoire de forme	89
IV.3.3. Le mécanisme de mémoire de forme.....	94
Conclusion générale	103
Publication et communications	105

Table de figures

Figure I.1: Structure chimique du polyacrylonitrile.....	6
Figure I. 2: Représentation des régions cristallines et amorphes dans les polymères semi-cristallins.	7
Figure I. 3: Le processus de la recouvrement d'un SMP sous l'effet de la température.	10
Figure I. 4: Cycle thermomécanique de mémoire de forme.....	12
Figure I.5: Représentation de l'élimination d'un caillot dans un vaisseau sanguin à l'aide du micro actionneur en polymère à mémoire de forme.	14
Figure I. 6: Des antennes construites à base des SMPs.....	15
Figure I. 7: Représentation schématique des étapes d'intégration nécessaires dans les simulations DM.....	18
Figure I.8: Représentation schématique des conditions périodiques aux limites.....	21
Figure I. 9: Représentation schématique des interactions liés et non-liés.....	22
Figure I. 10 : Courbe d'énergie potentielle en fonction de la distance entre deux atomes.	23
Figure I. 11: Représentation d'une surface d'énergie unidimensionnelle montrant la minimisation vers le bas.	27
Figure II.1 : Structure générale d'un monomère acrylique et méthacrylique.	38
Figure II. 2 : Procédé d'élaboration de pastilles d'acrylates sous la lumière UV à partir des solutions précurseurs.	42
Figure II. 3: Spectromètre FTIR a transformé de Fourier (a) Dispositif expérimental (FTIR-Cary 640), (b) Principes de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).	43
Figure II. 4: Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des solutions réactives avant la polymérisation.	44
Figure II. 5 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des réseaux élaborés après la polymérisation.	45
Figure II. 6: Evolution de la bande du SMP 4 à 810cm^{-1} en fonction du temps.	46
Figure II. 7: Evolution de la bande à 810 cm^{-1} des réseaux polymériques élaborés en fonction du temps.	47
Figure II. 8: La conversion en doubles liaisons acryliques en fonction du temps d'expositions des réseaux étudié.	48
Figure II. 9: Analyse thermogravimétrique (LABSYS evo TGA).	49
Figure II. 10: Calorimétrie différentielle à balayage (DSC TA instrument Q2000).	50

Figure II. 11: Comportement mécanique d'un polymère : (A) Le ressort représente un solide élastique linéaire (modèle de Hook). (B) L'amortisseur représente un liquide visqueux (le modèle de Newton). (c) le modèle de Maxwell pour un comportement viscoélastique.	51
Figure II. 12: Principe de base du fonctionnement de la DMA : Contrainte appliquée à l'échantillon et déformation résultante déphasée.	52
Figure II. 13: Analyse mécanique dynamique (DMA Q800 TA instruments).....	53
Figure III. 1: Thermogramme de perte de masse du PHPMA en fonction de la température.	58
Figure III. 2 : Thermogramme de perte de masse du PIBoA en fonction de la température.....	58
Figure III. 3: Thermogrammes de perte de masse de différents réseaux de polymères en fonction de la température.	59
Figure III. 4: Dérivée de perte de masse du PHPMA en fonction de la température.	60
Figure III. 5: Dérivée de perte de masse du PIBoA en fonction de la température.....	60
Figure III. 6: Dérivée de perte de masse des copolymères en fonction de la température.....	61
Figure III. 7: Températures de dégradation correspondantes aux pertes.....	62
Figure III. 8: Évolution de la température de transition vitreuse des différents échantillons.	63
Figure III. 9: Variation de la température de transition vitreuse et températures de déformation en fonction de la composition des copolymères	64
Figure III. 10: Thermogrammes de module de stockage en fonction de la température pour différents réseaux de copolymères.	65
Figure III. 11: Thermogrammes de module de perte en fonction de la température pour différents réseaux de copolymères.....	66
Figure III. 12: Facteur de perte (tan delta) en fonction de la température pour différents SMPs.	68
Figure III. 13: Photographies du processus de récupération de forme du SMP4.....	69
Figure III. 14: Le temps de récupération en fonction de la concentration de n-IBoA.	70
Figure IV. 1: L'unité de répétition utilisée pour créer la chaîne de PHPMA.	74
Figure IV. 2: L'unité de répétition utilisée pour créer la chaîne de PIBOA.	74
Figure IV. 3: Molécule de HDDA.	74
Figure IV. 4: Construction de la chaîne polymère.....	75
Figure IV. 5: Configuration d'une chaîne de SMP 4 générée et construite avec Amorphous Builder du logiciel CULGI.....	75
Figure IV. 6: Evolution de la densité en fonction du temps pour le SMP4.	83
Figure IV. 7: La distribution du rayon de giration R_g en fonction du temps pour le SMP4.	84

Figure IV. 8: La distance End to End en fonction du temps pour le SMP4.	84
Figure IV. 9: Evolution du volume spécifique en fonction de la température du SMP4.....	86
Figure IV. 10: Evolution du volume spécifique en fonction de la température du PIBoA.....	86
Figure IV. 11: : Evolution du volume spécifique en fonction de la température du PHPMA.	87
Figure IV. 12: Evolution du volume spécifique en fonction de la température du SMP1.....	87
Figure IV. 13 : Evolution du volume spécifique en fonction de la température du SMP 2.....	88
Figure IV. 14: l'évolution du volume spécifique en fonction de la température du SMP3.....	88
Figure IV. 15: Changement de forme lors d'un essai de traction uniaxial.	89
Figure IV. 16: Résultats de la simulation des effets de mémoire de forme du SMP4.	91
Figure IV. 17: Changement de déformation durant l'étape de fixation et la récupération de la forme temporaire.....	92
Figure IV. 18 : Evolution des taux de fixité et de recouvrance en fonction de la concentration en n-IBoA.	93
Figure IV. 19 : Variation de l'énergie potentielle pour le SMP4 pendant le cycle thermomécanique en fonction du temps.	94
Figure IV. 20 : Variation de la densité pour le SMP4 pendant le cycle thermomécanique en fonction du temps.	95
Figure IV. 21: Variation de la densité et de l'énergie potentielle pour le PIBoA en fonction du temps.	96
Figure IV. 22: Variation de la densité et de l'énergie potentielle pour le PHPMA en fonction du temps.	97
Figure IV. 23: Variation de la densité et de l'énergie potentielle pour le SMP 1 en fonction du temps.	97
Figure IV. 24: Variation de la densité et de l'énergie potentielle pour le SMP2 en fonction du temps.	98
Figure IV. 25: Variation de la densité et de l'énergie potentielle pour le SMP 3 en fonction du temps.	98
Figure IV. 26: Variation du volume libre et totale du SMP en fonction du temps.	99
Figure IV. 27: Evolution du volume libre et du volume total en fonction de la quantité de n-IBoA des SMPs.	100

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Principaux champs de forces utilisée pour la simulation atomistique des polymères..	26
Tableau II. 1 : Structures chimiques des composants de la solution polymérique pour la formation des copolymères.	40
Tableau II. 2: Formulations des solutions réactives pour la formation du copolymère.	41
Tableau II. 3 : Taux de conversion des systèmes correspondant au nombre d'onde à 810 cm^{-1}	48
Tableau III. 1: Perte de masse des différents réseaux de polymères en fonction de la température.	61
Tableau III. 2: Les valeurs des Tg des différentes formulations.	67
Tableau IV. 1 : Les données obtenues pour les différents systèmes.	77
Tableau IV. 2: Les charges partielles pour chaque atome dans le HDDA.....	78
Tableau IV. 3 : Les charges partielles pour chaque atome dans le n-IBoA.	79
Tableau IV. 4 : Les charges partielles pour chaque atome dans le 2-HPMA	80
Tableau IV. 5: Résultats de minimisation de l'énergie pour différents systèmes.	81
Tableau IV. 6 : Valeurs de la densité des différents systèmes étudiés	83
Tableau IV. 7: Résultats théoriques des différentes propriétés de mémoire de forme.....	94

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères à mémoire de forme (Shape Memory Polymers, SMPs) sont au cœur du développement d'une nouvelle génération de dispositifs intelligents. Ces matériaux peuvent présenter des caractéristiques relativement similaires aux alliages à mémoire de forme avec un poids plus léger, un faible coût et une bonne stabilité environnementale. Au cours de ces dernières décennies, plusieurs travaux de recherche de conception de matériaux thermosensibles à base de polymères ont été réalisés pour bénéficier des avantages qu'offrent ces matériaux par rapport à ceux classiques [1]. Les polymères à mémoire de forme sont de nouveaux types de matériaux intelligents qui ont la capacité de changer et de retrouver leur forme initiale en réponse à un stimulus externe, tels que le changement de la température, la lumière, l'humidité, le magnétisme et l'électricité [2–4]. Récemment, l'utilisation des SMPs devient très répandue dans diverses applications en raison de leurs excellentes propriétés thermomécaniques, tels que les domaines biomédical, aérospatial, des textiles intelligents et des actionneurs [5]. Contrairement à leurs homologues inorganiques (alliages à mémoire de forme, SMA), les polymères à mémoire de forme ont trouvés un usage particulièrement répandu dans les domaines biomédicaux en raison de leurs faibles densités, forte déformation de récupération (plus de 200 %), biocompatibilité et non toxicité [6, 7].

Les SMPs peuvent être caractérisés par un cycle thermomécanique, qui consiste en trois étapes, la programmation de la forme temporaire, la fixation de la forme temporaire et finalement l'étape de récupération, où l'échantillon retrouve sa forme permanente. En général, lorsque le polymère atteint une certaine température dans la gamme du processus de transition vitreuse, une quantité suffisante d'énergie thermique peut être obtenue pour assurer la mobilité moléculaire qui permet au SMPs de fixer et de récupérer sa forme pendant le cycle thermomécanique [8].

La motivation principale de notre travail découle d'une conjonction de facteurs cruciaux dans le contexte actuel de la recherche scientifique et technologique. Tout d'abord, la demande croissante en matériaux innovants et intelligents représente une réalité incontournable de notre époque. Les défis contemporains, qu'ils soient liés à la durabilité environnementale, à l'efficacité énergétique, à la santé, ou encore à l'industrie, requièrent des solutions novatrices. Les SMPs à base d'acrylates offrent une réponse prometteuse à ces besoins, grâce à leur capacité à réagir de manière réversible aux variations de température, ce qui les rend idéaux pour une variété d'applications. En outre, ces matériaux présentent des caractéristiques intrinsèques exceptionnelles. Leur flexibilité et leur facilité de mise en forme permettent de les adapter à des configurations complexes, ce qui ouvre des perspectives passionnantes dans plusieurs domaines.

La littérature scientifique existante sur les SMPs à base d'acrylates a également renforcé notre motivation pour cette recherche. Les travaux expérimentaux ont déjà été réalisés pour décrire et exploiter les

propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Cela nous incite à pousser encore plus loin les limites de la connaissance dans ce domaine, en explorant de nouvelles voies et en contribuant à l'évolution continue de cette classe de matériaux intelligents.

Pour mener à bien ces recherches, une série de SMPs à base de 2-hydroxypropyle de méthacrylate (2-HPMA) et d'Isobornyle acrylate (n-IBoA) ont été préparés. Le 2-HPMA confère une phase rigide au matériau, tandis que le n-IBoA apporte une phase souple. Le PIBoA est connu essentiellement par son excellente stabilité thermique et ses bonnes propriétés mécaniques. Par conséquent, il a été rapporté que le monomère 2-HPMA peut être un bon candidat pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux polymériques [9–12]. La coexistence de ces deux phases aux propriétés distinctes est cruciale pour obtenir l'effet de mémoire de forme souhaité.

Dans ce contexte, l'objectif principal de cette contribution consiste à :

- Elaborer des nouveaux réseaux de polymères thermosensibles à mémoire de forme.
- Caractériser expérimentale des SMPs élaborés par différentes techniques.
- Modéliser le comportement thermique des SMPs en utilisant un modèle adéquat basé sur la dynamique moléculaire.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres suivants :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique des concepts généraux du thème étudié. En premier lieu, nous présentons les réseaux de polymères et leurs classifications, puis nous discuterons sur l'effet de mémoire de forme (EMF) des polymères et le mécanisme du cycle à mémoire de forme et nous détaillons ensuite le concept des mélanges des SMPs et leurs diverses applications. En second lieu, nous décrirons les conditions d'une dynamique moléculaire (DM) et les étapes nécessaires, lors de la réalisation de cette technique, tels que le champ de force et les conditions périodiques aux limites. Nous discuterons par la suite sur le principe général de fonctionnement de la DM.

Le second chapitre décrit la technique utilisée pendant l'étude pour la synthèse et la préparation de réseaux de polymère. Pour mieux comprendre la relation entre les changements de composition et le comportement de mémoire de forme, les propriétés thermiques et mécaniques dynamiques ont été respectivement examinées. Pour cela, quatre techniques ont été utilisées : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse calorimétrique différentiel à balayage (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse mécanique dynamique (DMA). Le principe de fonctionnement de toutes les techniques utilisées pour caractériser les réseaux élaborés ont été discutées dans ce chapitre.

Le troisième chapitre présente un ensemble des résultats de l'étude expérimentale des propriétés thermiques et dynamiques mécaniques des réseaux de polymères acryliques et leurs composites. Les températures de dégradation, de transition vitreuse et de mise en forme temporaire (température de déformation), le module élastique et l'intensité de facteur de perte des matériaux élaborés ont été caractérisés, cela permet de définir les paramètres d'essai les plus influents lors d'un cycle thermomécanique de mémoire de forme.

Le quatrième chapitre est dédié à la présentation d'une étude théorique basée sur la simulation de la dynamique moléculaire (DM) afin de fournir une compréhension approfondie du mécanisme de mémoire de forme et d'expliquer la relation entre la morphologie et l'effet de mémoire de forme. Les SMP présentent une bonne fixité de la déformation temporaire appliquée et un très bon retour de forme.

Finalement, nous présenterons une conclusion générale de cette thèse.

Références

- [1] C. Veith, F. Diot-Néant, S. A. Miller, et F. Allais, « Synthesis and polymerization of bio-based acrylates: a review », *Polym. Chem.*, vol. 11, n° 47, p. 7452-7470, 2020, doi: 10.1039/D0PY01222J.
- [2] M. Mehrpouya, H. Vahabi, S. Janbaz, A. Darafsheh, T. R. Mazur, et S. Ramakrishna, « 4D printing of shape memory polylactic acid (PLA) », *Polymer*, vol. 230, p. 124080, sept. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124080.
- [3] M. Bil, « The effect of chitosan form on the shape memory properties of polyurethane based composites », *Mater. Lett.*, vol. 284, p. 129007, févr. 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2020.129007.
- [4] M. Herath, J. Epaarachchi, M. Islam, L. Fang, et J. Leng, « Light activated shape memory polymers and composites : A review », *Eur. Polym. J.*, vol. 136, p. 109912, août 2020, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109912.
- [5] K. Wang, Y.-G. Jia, C. Zhao, et X. X. Zhu, « Multiple and two-way reversible shape memory polymers : Design strategies and applications », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 105, p. 100572, août 2019, doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100572.
- [6] N. Sabahi, W. Chen, C.-H. Wang, J. J. Kruzic, et X. Li, « A Review on Additive Manufacturing of Shape-Memory Materials for Biomedical Applications », *JOM*, vol. 72, n° 3, p. 1229-1253, mars 2020, doi: 10.1007/s11837-020-04013-x.
- [7] M. Amini, K. Hasheminejad, et A. Montazeri, « Experimentally guided MD simulation to enhance the shape memory behavior of polymer-based nanocomposites : Towards elaborating the underlying mechanism », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 138, p. 106055, nov. 2020, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.106055.
- [8] L. Luo, F. Zhang, et J. Leng, « Multi-performance shape memory epoxy resins and their composites with narrow transition temperature range », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 213, p. 108899, sept. 2021, doi: 10.1016/j.compscitech.2021.108899.
- [9] S. Abasi, D. A. Podstawczyk, A. F. Sherback, et A. Guiseppi-Elie, « Biotechnical Properties of Poly (HEMA- co -HPMA) Hydrogels Are Governed by Distribution among Water States », *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 5, n° 10, p. 4994-5004, oct. 2019, doi: 10.1021/acsbiomaterials.9b00705.
- [10] V. C. da Costa, G. L. de Souza Pinto, M. V. F. Nascimento, V. E. B. de Campos, et F. G. de Souza Junior, « Poly (Butylene Succinate)-g-Poly (Hydroxypropyl Methacrylate) as a New Meloxicam Delivery System », *Macromol. Symp.*, vol. 380, n° 1, p. 1800109, août 2018, doi: 10.1002/masy.201800109.
- [11] H. Yu, J. V. Rowley, D. C. Green, et P. D. Thornton, « Fucose-modified thermoresponsive poly (2-hydroxypropyl methacrylate) nanoparticles for controlled doxorubicin release from an injectable depot », *Mater. Adv.*, vol. 1, n° 5, p. 1293-1300, 2020, doi: 10.1039/D0MA00280A.

[12] T. Sentoukas et S. Pispas, « Poly(dimethylaminoethyl methacrylate)- b -poly(hydroxypropyl methacrylate) copolymers: Synthesis and pH/thermo-responsive behavior in aqueous solutions », J. Polym. Sci. Part Polym. Chem., vol. 56, n° 17, p. 1962-1977, sept. 2018, doi: 10.1002/pola.29082.

Chapitre I
Etude Bibliographique

Introduction

Un polymère à mémoire de forme est un matériau intelligent capable de changer spontanément sa forme en réponse à des excitations naturelles ou stimulus extérieur provenant de l'environnement : par exemple des variations de température, des contraintes mécaniques, de champs électriques ou magnétiques. De nombreuses études utilisent la dynamique moléculaire (DM) pour tenter de comprendre et de prédire le processus de mémoire de forme des systèmes polymériques. Le premier objectif de ce chapitre est de présenter succinctement un certain nombre de concepts et des généralités sur les polymères et leurs classifications. Nous discuterons par la suite sur l'effet de mémoire de forme des polymères et le mécanisme du cycle à mémoire de forme. Nous aborderons la notion des mélanges des SMPs et leurs diverses applications. Dans un deuxième temps, nous introduisons le principe général de fonctionnement de la dynamique moléculaire (DM). Nous discuterons aussi sur les conditions d'une dynamique moléculaire (DM) et les étapes nécessaires lors de la réalisation de cette technique. Toutes ces notions aideront le lecteur à bien comprendre le but de notre contribution.

I.1. Généralités sur les polymères

I.1.1. Définition

Par définition, les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Ils sont constitués par la succession de nombreuses unités chimiques ou unités de répétitions relativement de petites masse moléculaires appelées monomères [1]. Chaque monomère possède un groupe fonctionnel réactif spécifique ou une double liaison qui permet de relier les unités monomères spécifiques par des liaisons covalentes, ce qui forme le squelette de la structure de polymère. Par exemple, dans le cas du polyacrylonitrile (le constituant de base des fibres acryliques) l'unité constitutive de ce polymère est l'acrylonitrile, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (voir la figure I.1) [2, 3].

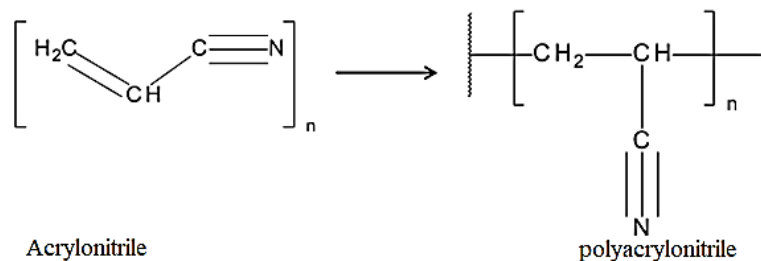


Figure I.1: Structure chimique du polyacrylonitrile [2].

I.1.2. Classification des polymères

I.1.2.1. Polymères naturels et polymères synthétiques

Selon leur origine, les polymères peuvent être naturels (animaux ou végétaux) ou polymères synthétiques (synthétisés par des procédés chimiques industriels). Les polymères d'origine naturelle ont généralement des structures plus complexes que les polymères synthétiques [4]. Cette classe de polymères est représentée par exemple par les polysaccharides, les protéines, le caoutchouc naturel, l'amidon, ainsi que le miel qui est un polymère naturel utilisé de manière significative dans la vie quotidienne. Le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS), le poly (chlorure de vinyle) (PVC), le téflon et l'époxy sont des macromolécules synthétiques. Ces polymères peuvent être obtenus par polymérisation de molécules monomères, synthétisés à partir des monomères, principalement des dérivés de pétrole [5].

I.1.2.2. Polymères amorphes et polymères cristallins

La structure d'un polymère est classiquement composée de régions amorphes et cristallines. De ce fait, les proportions relatives de ces deux régions vont déterminer les caractéristiques du polymère. On distingue alors trois catégories de polymères ; les polymère cristallins, semi-cristallins et amorphes.

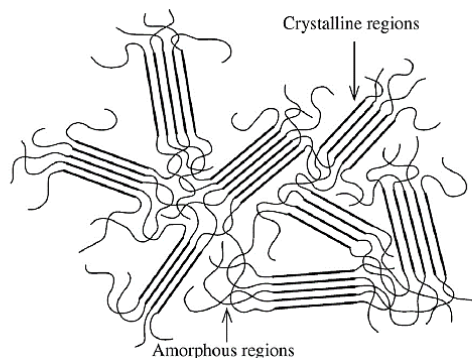


Figure I. 2: Représentation des régions cristallines et amorphes dans les polymères semi-cristallins [5].

Les polymères cristallins ont une structure hautement ordonnée et les chaînes moléculaires sont parfaitement alignées. Le degré de cristallinité est de 1. Le plus souvent, les polymères sont semi-cristallins qui sont caractérisés par la coexistence de deux phases ; la phase cristalline et la phase amorphe. Ils ont également un taux de cristallinité variant de 0 à 1. Ces polymères sont généralement plus résistants et plus fragiles, ils se différencient des autres polymères par leurs opacités. Les polymères amorphes sont des polymères qui ne contiennent que la phase amorphe. Cette phase est composée de chaînes qui peuvent être disposées de manière aléatoire. Par conséquent, ce type de polymère se ramollissent lentement lorsqu'il est chauffé au-

dessus de sa température de transition vitreuse (T_g). Citons par exemple le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le polycarbonate (PC), le chlorure de polyvinyle (PVC), l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), etc. [6].

Les propriétés des polymères dépendent de la variation de température. Quand la température est inférieure à la T_g , la flexibilité est limitée et le polymère se comporte comme un solide vitreux. À des températures supérieures de la valeur T_g , les chaînes polymères présentent une plus grande capacité de déformation, ce qui confère au polymère une bonne flexibilité. La température de transition vitreuse d'un polymère est fortement liée à sa structure chimique, son degré de réticulation chimique ou physique et son poids moléculaire. En effet, la valeur de la T_g est un paramètre essentiel pour la classification des polymères [7].

En fonction de leurs propriétés thermiques, les polymères se répartissent en trois types :

- **Les élastomères ou les caoutchoucs** : ces matériaux doivent être faiblement réticulés une fois qu'ils sont élaborés dans la forme souhaitée, afin de leur conférer une stabilité dimensionnelle. Les élastomères sont des matériaux flexibles qui sont principalement utilisés dans les pneus, les tuyaux et les joints. Ils présentent une grande résistance aux chocs, même aux basses températures auxquelles les matériaux augmentent leur rigidité [8].
- **Les thermoplastiques** : sont des matériaux recyclables, constitués principalement de chaînes linéaires ou ramifiées. En général, les thermoplastiques peuvent être fondus ou dissous. Cependant, les chaînes ne forment pas de liaisons covalentes avec les chaînes adjacentes. Sous une élévation de la température, les chaînes peuvent couler les unes sur les autres, et le polymère peut se comporter comme un fluide visqueux. Dans ce cas-là, c'est la réversibilité des thermoplastiques qui permet de chauffer et refroidir à plusieurs reprises lors du moulage des pièces [6].
- **Les thermodurcissables** : sont des polymères fortement réticulés. C'est la réticulation des thermodurcissables qui les distingue des thermoplastiques. Les réticulations confèrent généralement aux thermodurcissables une structure moléculaire tridimensionnelle rigide, un module d'élasticité et une résistance à la traction supérieurs à ceux des thermoplastiques. En effet, les thermodurcissables n'ont pas de point de fusion, car les réticulations ne permettent pas aux chaînes de s'écouler comme un liquide à haute température (le chauffage de ce type de polymères ne ferait que provoquer la dégradation de la structure) et par conséquent, ces polymères ne peuvent pas être recyclés [9] .

I.2. Les polymères à mémoire de forme SMPs

L'utilisation des termes intelligents "smart" pour décrire des matériaux et des systèmes est apparue aux États-Unis au début des années 1980, bien que certains de ces matériaux dits intelligents existent depuis

des décennies. Les premières applications de ces matériaux intelligents ont commencé avec la technologie magnétostrictive [10]. Un matériau est considéré comme intelligent, lorsqu'il est capable de détecter des signaux spécifiques de son environnement et de réagir de manière utile, fiable, reproductible et souvent réversible. Les polymères intelligents peuvent répondre aux variations de température, de lumière, d'humidité, de pression ou à la présence de produits chimiques [11–13]. La réponse de ces matériaux peut être un changement de la forme, de couleur, de viscosité, d'amortissement ou des propriétés optiques comme la transparence ou l'opacité [14–16]

Parmi les polymères intelligents, on retrouve les polymères à mémoire de forme, les gels électro-rhéostatiques, les polymères photomécaniques et les élastomères diélectriques [17]. Les polymères à mémoire de forme (SMPs) font l'objet de nombreuses recherches dans le domaine scientifique, notamment en médecine et l'ingénierie. Ces matériaux occupent une place industrielle et académique importante du fait qu'elles présentent une excellente biocompatibilité et leur grande capacité de déformation [18].

I.2.1. Définition du polymère à mémoire de forme

Les polymères à mémoire de forme (SMPs) (en anglais, Shape memory polymers) sont une classe de matériaux stimulables ou réactifs. Ils ont la capacité de mémoriser une forme permanente, de se déformer et se manipuler en une forme temporaire, puis de retrouver leurs formes originales [19–22]. Le changement de la forme peut être induit principalement par une stimulation thermique, y compris le chauffage direct (température) ou indirect (la lumière, l'électricité ou le magnétisme). Cependant, il existe d'autres méthodes où la reprise de la forme est déclenchée de façon indépendante à toute élévation de température, tels que le pH et les solvants [23].

Les SMPs thermosensibles (thermo-stimulés) qui retrouvent leurs formes originales sous l'effet de la température sont les plus utilisés et ceux présentés dans notre thèse. Ces derniers sont caractérisés à partir d'un cycle thermomécanique, qui se compose principalement de trois étapes. La Figure I. 3 illustre le processus du recouvrement d'un SMP sous l'effet de la température.

Les principales étapes d'un cycle thermomécanique de mémoire de forme sont les suivantes :

- La première étape est la programmation de la forme : durant laquelle l'échantillon est déformé mécaniquement à haute température dans le but d'obtenir une forme temporaire.
- La deuxième étape est celle de la fixation de la forme : au cours de cette étape le matériau est refroidi sous contrainte. Ensuite, toutes les contraintes sont relâchées et la forme temporaire conservée.
- La troisième étape est celle de recouvrement : l'échantillon est réchauffé à nouveau en l'absence de toute sollicitation mécanique afin de retrouver sa forme originale [24].

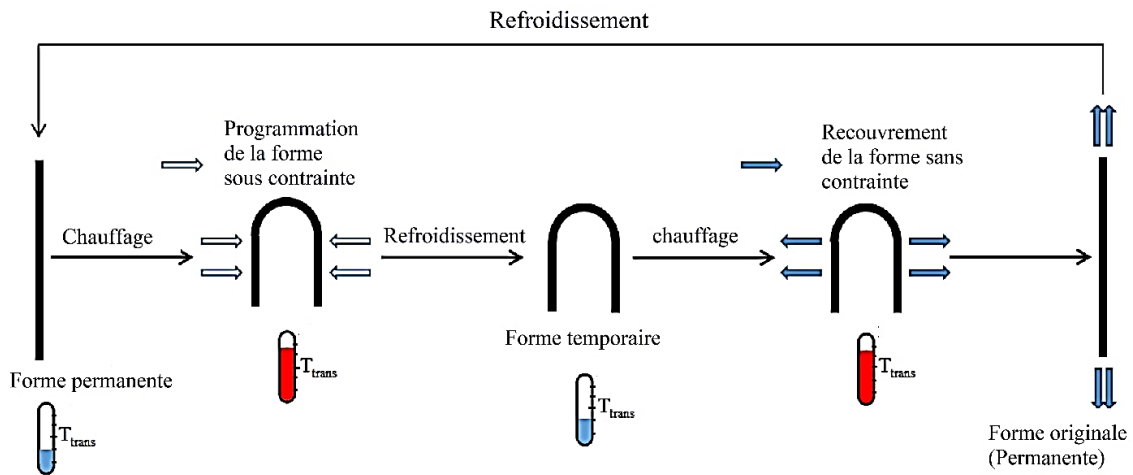


Figure I. 3: Le processus de recouvrement d'un SMP sous l'effet de la température [24].

I.2.2. Les classes des SMPs

Les SMPs peuvent être classés selon différents critères. Le principe de classification le plus couramment utilisé reste celui basé sur la structure chimique et le type de réticulation. Selon le type de réticulations, les SMPs se répartissent en quatre grandes familles : les SMPs amorphes à réticulations chimiques, les SMPs amorphes à réticulations physiques, les SMPs semi-cristallins à réticulations physiques et les SMPs semi-cristallins à réticulations chimiques [25].

I.2.2.1. Les SMPs amorphes à réticulations chimiques : La température de déformation utilisée pour l'effet mémoire des SMPs amorphes à réticulations chimiques est généralement la température de transition vitreuse (T_g). La forme permanente est fixée par réticulation chimique tandis que la forme temporaire est fixée par vitrification. Ce type de SMP présente une excellente capacité de récupération de forme.

I.2.2.2. Les SMPs semi-cristallins à réticulations chimiques : pour ce type de polymère, c'est la température de fusion (T_f) qui permet le passage de la forme permanente à la forme temporaire. En revanche, la forme permanente est assurée par la réticulation chimique, tandis que la forme secondaire est fixée par cristallisation. Cette classe de matériaux est caractérisé par une récupération rapide de la forme permanente.

I.2.2.3. Les SMPs amorphes à réticulations physiques (thermoplastiques) : lorsqu'ils sont soumis à une température supérieure à la transition vitreuse (T_g) ou à la température de fusion (T_f), le polymère coule et peut être traité pour obtenir une nouvelle forme. Cette capacité de traitement est possible, car ils ne sont que physiquement réticulés. Les domaines amorphes rigides fixent la forme permanente, tandis que les segments mous fixent la forme secondaire lors du refroidissement.

I.2.2.4. Les SMPs semi-cristallins à réticulations physiques : en plus de la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) peut également être utilisée pour déclencher la récupération de la forme. Les liaisons transversales physiques fixent la forme permanente, tandis que la cristallisation des segments mous contrôle la forme secondaire. Ces polymères présentent une récupération de forme relativement faible [26, 27].

I.2.3. Effet de mémoire de forme des polymères thermosensible

I.2.3.1. Principe et mécanisme

Le processus de recouvrement de forme des polymères sous l'effet d'un stimulus externe et en particulier la chaleur n'est pas propre à la microstructure d'un polymère spécifique, Bien l'effet de mémoire de forme soit associé dans la plupart des cas à une variation de la mobilité moléculaire ou un changement d'entropie conformationnelle. Pour qu'un polymère soit capable de changer de forme, deux éléments structurels sont nécessaires ; les points de réticulations et les segments de commutation. Les réticulations qui servent à la récupération de la forme permanente peuvent être de nature physique (les enchevêtrements), ou de nature chimique (les liaisons covalentes). Tandis que le changement de forme réversible des SMPs est lié aux chaînes de commutation qui assurent la fixation de la forme temporaire. Il faut noter que la flexibilité des chaînes polymères dans les domaines de commutation est liée à la température de transition (T_{trans}), qui peut être égale à la température de transition vitreuse (T_g) pour les polymères amorphes, ou égale à la température de fusion (T_f) pour les polymères semi-cristallins [28, 29]. A l'échelle microscopique, l'effet de mémoire de forme pourrait être expliqué par le changement de la mobilité des chaînes au sein des polymères. Lors du chauffage de l'échantillon au-dessus de la T_{trans} , la mobilité moléculaire augmente et en appliquant une contrainte, le matériau peut être déformé en une forme temporaire souhaitée, suivi par un changement d'entropie moléculaires. En refroidissant le SMP au-dessous de T_{trans} , en relâchant les forces externes, la forme temporaire est conservée par le figeage des chaînes moléculaires. Lors du réchauffement, les chaînes polymères acquièrent une plus grande mobilité, permettant la libération de l'énergie entropique, qui est la force motrice du processus, et le polymère reprend son état entropique originale qui correspond à la forme initiale [30, 31].

Afin de déterminer la capacité de mémoire de forme d'un SMP, la courbe contrainte-déformation a été illustrée sur la figure I. 4. Pendant la première étape "**Step a**", le polymère est déformé à haute température jusqu'à atteindre une déformation maximale ϵ_m . Ensuite, durant l'étape de fixation, le SMP est refroidi tout en maintenant la déformation ϵ_m "**Step b**", et ensuite la déformation est relâchée donnant lieu à un faible

récupération de forme et une déformation résiduelle ε_u est obtenue. Pendant la récupération de forme "Step c", le SMP est réchauffé à nouveau et recouvre sa forme initiale ε_h [32, 33].

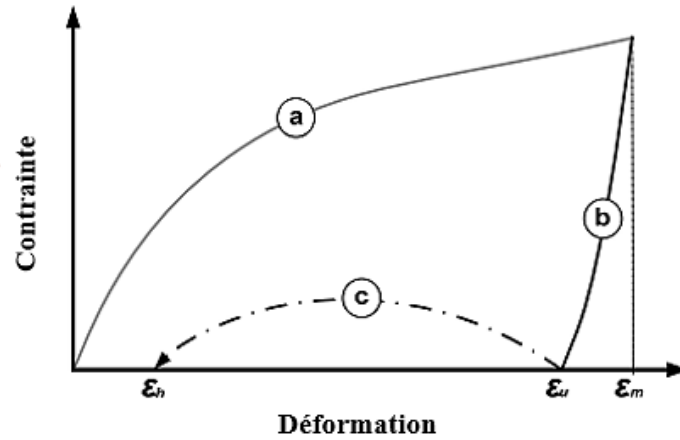


Figure I. 4: Cycle thermomécanique de mémoire de forme.

Le taux de récupération de forme (R_r) représente la capacité du SMP à récupérer sa forme permanent. Ainsi, le taux de fixité R_f qui représente la capacité du SMP à conserver sa déformation durant le processus de fixation de la forme temporaire, est déterminé par les équations suivantes [20, 34, 35] :

$$R_f = \frac{\varepsilon_u}{\varepsilon_m} \quad (I.1)$$

$$R_r = \frac{\varepsilon_u - \varepsilon_h}{\varepsilon_u} \quad (I.2)$$

La recherche sur la mémoire de forme a connu une expansion considérable, ce qui est important pour le développement de nouveaux SMPs pour certaines applications. Cependant, il est difficile en pratique de développer de nouveaux monomères ou agents réticulants avec des propriétés convenues [36]. Dans ce contexte, les mélanges des polymères est devenue la méthode de choix pour la préparation des SMP. Il a été prouvé que les performances thermomécaniques des SMPs, telle que la contrainte et la température de transition peuvent être contrôlées, en jouant sur leur composition chimique et leur morphologie [37]. Dans ce cas-là, il est important de faire quelques rappels sur les différents mélanges des polymères à mémoire de forme, afin de mieux comprendre leurs diverses applications.

I.2.4. Mélanges des SMPs

Le mélange physique de deux polymères constitue une approche plus facile pour préparer des SMPs qui permet d'améliorer leurs caractéristique thermiques et mécaniques. Rappelons que le mécanisme de mémoire de forme repose sur la coexistence de deux phases ; un polymère jouant le rôle de phase

permanente et l'autre polymère flexible assurant la fixation de la forme temporaire (ou bien de deux phases avec les deux températures de transitions vitreuses différentes) [38]. Le mélange de deux polymères peut donner soit une structure miscible, soit une structure immiscible, et les deux sont intéressantes pour les applications industrielles. En outre, la combinaison des deux polymères à mémoire de forme peut être réalisée à partir de mélanges des semi-cristallins ou de polymères semi-cristallins avec d'autres amorphes [25]. Les polymères principalement utilisés sont le polyuréthane (PU) [39], le poly caprolactone (PCL) [40] et le poly lactide (PLLA) [41, 42].

Joo et al, ont préparé un nouveau SMP biocompatible et biodégradable en variant les concentrations de PU et PCL. Le PU synthétisé à partir d'isosorbide a été utilisé comme segment souple et le PCL à haute cristallinité a été utilisé comme segment dur. Les propriétés thermiques et mécaniques, le comportement à mémoire de forme, la biodégradabilité et la biocompatibilité des mélanges PU/PCL ont été étudiés. Les résultats confirment la haute cristallinité et la bonne miscibilité des mélanges PU/PCL. En effet, le mélange PU/PCL a présenté de bonnes caractéristiques de mémoire de forme avec un taux de fixation de forme de 95% et un rapport de récupération de forme de 71%. Ces mélanges de polymères peuvent être utilisés dans les sutures chirurgicales ou d'autres dispositifs médicaux[43].

A cause de ses nombreuses propriétés physicochimiques, le PLA fait partie des polymères les plus étudiés. Le PLA est un polymère thermoplastique biodégradable et biocompatible avec un module d'élasticité élevé, une excellente résistance à la traction et un faible allongement à la rupture. En effet, l'effet de mémoire de forme du PLA est principalement limité par sa faible déformation, ce qui limite son utilisation directe dans le domaine biomédical[41]. Une série de SMP à base de PLA induits thermiquement ont été rapportés dans la littérature [44]. Zhang et ses collègues ont mis au point un SMP immiscible à base de PLA en mélangeant du poly(styrène-butadiène-styrène) (SBS) et du poly (acide D, L-lactique) (dl-PLA). Ils ont également préparé un mélange à base de PLA/élastomère de polyamide biodégradable (PAE) partiellement miscible avec une bonne capacité de mémoire de forme à des déformations élevées [45, 46]. Par la suite, le SBS est mélangé avec le PCL, l'élastomère SBS assure la récupération de la forme tandis que le PCL assure les performances de fixation de la forme temporaire. Ils ont montré que le rétablissement de la forme se produit à une température de transition supérieure au point de fusion du PCL (d'environ 60 °C). Ils ont également rapporté que les mélanges PLA/ SBS présentent des propriétés thermique et mécanique contrôlables et une meilleure capacité de mémoire de forme [47].

L'élaboration de nouveaux SMPs à base d'acrylates ayant des propriétés spécifiques présente l'un des enjeux actuels. Leurs propriétés macroscopiques peuvent être ajustées en faisant varier la composition, la structure chimique et le poids moléculaire des monomères[48, 49]. On cite par exemple, le *tert*-Butyl

acrylate (tBA), di(ethylene glycol) diacrylate [50], Epoxy acrylate (EA), Isobornyl acrylate (IBoA)[51] poly methacrylate de methyle (PMMA) [52, 53] poly(éthylène glycol) diméthacrylate (PEGDMA)[54] et le poly(acrylamide (PAA) [55]. Dans ce qui suit, nous allons mettre en détails l'accent sur les différentes méthodes de caractérisation d'un nouveau SMP à base des monomères acrylates.

I.2.5. Applications des SMPs

Les domaines d'applications des SMPs sont vastes et nombreux. Les applications principales de ces matériaux peuvent être classées selon leurs propriétés thermomécaniques, comme suit :

I.2.5.1. Application biomédicale

Une part importante de la recherche sur les SMPs a été axée sur les applications biomédicales [56]. Les premiers exemples incluent un dispositif pour l'élimination mécanique des caillots sanguins (Figure I.5). Le dispositif est inséré par chirurgie mini-invasive dans le vaisseau sanguin et lors de l'activation, le SMP s'enroule dans sa forme permanente, permettant l'élimination mécanique du thrombus (caillot sanguin). Un autre exemple de défi médical à relever est l'obésité, qui est l'un des principaux problèmes de santé dans les pays développés. Dans la plupart des cas, la suralimentation est le principal problème, qui peut être contourné par des méthodes permettant de réduire l'appétit. Une solution pourrait être des implants intragastriques biodégradables qui se gonflent après un temps approximatif prédéterminé et procurent au patient un sentiment de satiété après que seule une petite quantité de nourriture ait été consommée [57].

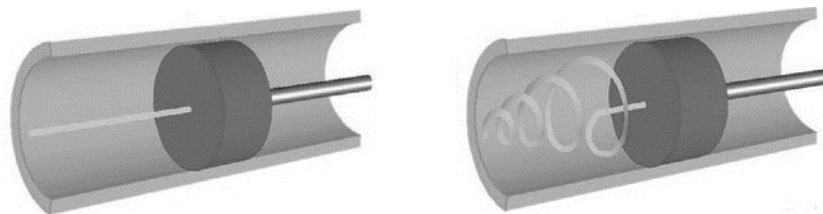


Figure I.5: Représentation de l'élimination d'un caillot dans un vaisseau sanguin à l'aide du micro actionneur en polymère à mémoire de forme [57].

Les SMPs sont également utilisés pour fabriquer les stents, les dispositifs cardiovasculaires, les pansements, les fractures osseuses, les médicaments et les greffes vasculaires [58], etc.

I.2.5.2. Applications aérospatiales

L'antenne est un outil de communication très importante. Pour mesurer les propriétés de fonctionnement d'une antenne déployable, l'ouverture et la précision du réflecteur sont deux paramètres importants. Une antenne gonflable est conçue à l'aide de matériaux flexibles et constitue un type important de réflecteur

déployable. En 1996, la NASA a réalisé avec succès l'expérience en orbite. De nos jours, afin d'éliminer le problème de fuite de pression d'air, les SMPs sont utilisés pour la fabrication des principales parties de l'antenne gonflable. Ces matériaux peuvent être également utilisés dans les structures déployables dans l'espace, qui permet de réduire les pièces mobiles et l'effet de choc [59].

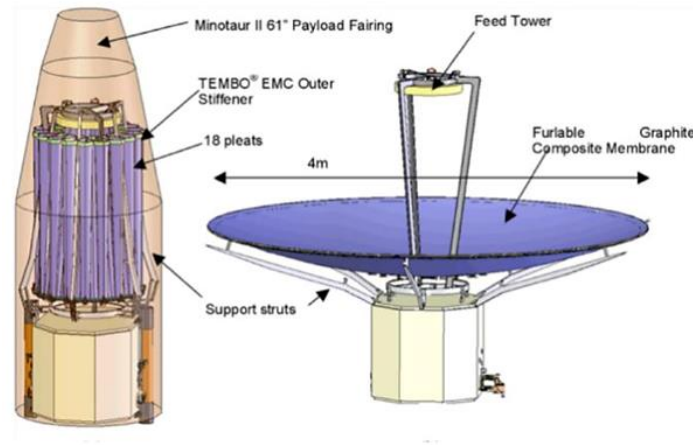


Figure I. 6: Des antennes construites à base des SMPs [59].

I.2.5.3. Textile et autres applications technologiques

Les SMPs thermosensibles traités avec le polyuréthane sont aussi appliqués dans le domaine du textile. Sous l'effet de la vapeur, le tissu en coton possède une bonne capacité de rétention des plis et des motifs. Par conséquent, ces tissus traités présentent un bon aspect esthétique. Les produits de soins de la peau préparés à l'aide de textiles traités avec un hydrogel stimuable ont des effets hydratants, blanchissants, éclaircissants et même anti-âge sur la peau humaine. De leur part, Allied Signal Inc a fabriqué un tissu pour ceinture de sécurité automobile utilisant des fibres SMP (Securus fibers) qui peuvent absorber l'énergie cinétique et ainsi augmenter efficacement la sécurité du passager en utilisant l'effet d'amortissement des SMPs [60].

I.3. Dynamique moléculaire (DM)

La modélisation moléculaire est une méthode très intéressante pour obtenir des informations préliminaires sur les mélanges, le comportement de phase et la compatibilité qui existent entre les polymères. De plus, cette nouvelle technique offre le moyen de calculer et d'expliquer facilement les propriétés structurales, thermodynamiques, dynamiques et macroscopiques des matériaux avec une très grande précision. Le choix de la méthode de modélisation dépend du système, étudié ainsi que les objectifs de la simulation à étudier. On peut classer ces derniers en trois catégories : la méthode stochastique (simulations de Monte Carlo), la méthode quantique (ab initio) et la méthode de dynamique moléculaire (DM) [61–63]. La dynamique moléculaire est principalement utilisée pour étudier des systèmes qui contiennent des chaînes moléculaires

possédant un grand nombre d'atomes (plus de 1300 monomères dans une chaîne de polymère) alors que l'utilisation des autres méthodes est limitée par le nombre d'atomes [64]. Les premiers travaux dans ce domaine ont été publiés par Alder et Wainwright, qui ont présenté des résultats obtenus grâce à la dynamique moléculaire (DM), en intégrant les équations classiques du mouvement pour un système de sphères dures. En 1964, Rahman a réussi à publier les premiers résultats de la simulation DM de l'argon liquide. Les recherches de Rahman ont montré que les simulations DM étaient effectivement possibles avec des potentiels de Lennard-Jones en tenant compte des interactions entre les atomes d'Argon. Il a également introduit un algorithme de la DM stable permettant de gagner du temps, l'algorithme de Verlet. Petit à petit, un nombre croissant de publications scientifiques ont démontré le pouvoir des DM pour aider à interpréter et vérifier les expériences, et parfois même à prédire leurs résultats [65].

Notre étude est consacrée à l'étude de la dynamique moléculaire des réseaux de polymères. C'est pour cela, dans cette seconde partie, nous exploitons en détails le principe et le mécanisme de fonctionnement de la DM.

I.3.1. Principe de fonctionnement

Le concept de la dynamique moléculaire (DM) permet de simuler l'évolution temporelle des molécules qui constituent le système étudié. Le modèle consiste à décrire l'ensemble des interactions structurales du système en fonction du temps, des coordonnées d'atomes et des champs de forces. Le champ de force qui décrit l'énergie potentielle est généralement la somme des interactions entre les atomes qui sont liés de manière covalente et non-covalente pour former la chaîne moléculaire. Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, chaque noyau atomique est considéré comme une particule sphérique, dont les trajectoires sont calculées en intégrant les équations du mouvement de Newton [66–68].

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

$$\mathbf{F}_i = \left(- \frac{\partial u(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \right) = m_i \mathbf{a}_i \quad (\text{I.3})$$

Où m_i , $\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{a}_i$ sont respectivement la masse, la position et l'accélération de l'atome i , et $\mathbf{F}_i$ la force exercée sur l'ensemble des atomes est déterminée à partir du potentiel d'interaction u .

Connaissant les accélérations initiales de chaque atome $\mathbf{a}(t)$, ainsi que leurs positions $\mathbf{r}(t)$ au cours du temps, leurs nouvelles positions et accélérations de l'étape suivante $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ et $\mathbf{a}(t + \Delta t)$, peuvent être déterminées numériquement en utilisant un algorithme d'intégration adéquat.

Afin de déterminer l'ensemble de la trajectoire, lors de la simulation de la dynamique moléculaire, nous avons besoin de solutions exactes des équations du mouvement pour des temps comparables aux temps de

corrélation qui nous intéressent. Pour ce faire, nous devons mettre l'accent sur la conservation de l'énergie, qui est de première importance. De nombreux algorithmes d'intégration ont été développés, citons parmi eux le prédictor-correcteur, le leap-frog, l'algorithme de Beeman et l'algorithme de Verlet [69]. Un bon algorithme doit répondre aussi à certains critères, notant à titre d'exemple : l'utilisation d'un grand incrément de temps Δt tout en garantissant la conservation d'énergie et des moments. Il doit être simple, rapide, facile à programmer et réversible dans le temps. C'est pourquoi, la plupart des programmes de dynamique moléculaire utilisent l'algorithme de Verlet (1967) [70].

I.3.2. Algorithme de Velocity Verlet

L'intégration de Verlet suppose que les vitesses (v_i), les positions (r_i) et les accélérations (a_i) peuvent être approximées en appliquant un développement de Taylor. On obtient les deux équations suivantes [71]:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) - \Delta t^2 a(t) \quad (I.4)$$

$$v(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (I.5)$$

Où r et Δt représentent respectivement la position des particules et le pas d'intégration. Les deux équations sont la forme de base de l'algorithme de Verlet. Nous pouvons remarquer dans ces équations que les erreurs de la méthode sont de l'ordre de Δt^4 pour la position et Δt^2 pour les vitesses. L'estimation des vitesses est importante, car elle est utilisée pour vérifier la conservation de l'énergie totale, et à partir de cette évaluation, on peut valider qu'une simulation DM se déroule correctement. Bien que l'algorithme de Verlet présente plusieurs avantages en termes de simplicité et rapidité mais en parallèle, il présente une mauvaise précision de calcul. En outre, cet algorithme n'est pas un algorithme à démarrage automatique, c'est-à-dire que la nouvelle position de la particule doit être obtenue à partir des positions à t et $t - \Delta t$. Cependant, à $t=0$, il n'y a qu'un seul groupe de positions et la position à $t - \Delta t$ doit être déterminée par d'autres méthodes, qui sélectionnent une valeur approximative. Afin de pallier ces défauts qui sont associées à la forme de base de l'algorithme de Verlet, plusieurs alternatives de cet algorithme ont été développées. L'une des variantes les plus remarquables et les plus couramment utilisées est l'algorithme de velocity de Verlet [71].

Le Velocity de Verlet a été développé pour surmonter le problème lié à l'algorithme de Verlet. Cet algorithme est un algorithme d'intégration d'ordre deux, appelé "saut-mouton" repose sur les équations suivantes [69, 71, 72]:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 \quad (I.6)$$

$$v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v_i(t) + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t \quad (I.7)$$

$$\mathbf{a}_i(\mathbf{t} + \Delta\mathbf{t}) = -\left(\frac{1}{m_i}\right)\nabla V(\mathbf{r}_i(\mathbf{t} + \Delta\mathbf{t})) \quad (\text{I.8})$$

$$\mathbf{v}_i(\mathbf{t} + \Delta\mathbf{t}) = \mathbf{v}_i\left(\mathbf{t} + \frac{\Delta\mathbf{t}}{2}\right) + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(\mathbf{t} + \Delta\mathbf{t})\Delta\mathbf{t} \quad (\text{I.9})$$

Avec une telle procédure, l'évolution du système peut être suivie sur de longues périodes. Nous pouvons schématiser les étapes d'intégration nécessaires pour obtenir la trajectoire de chaque particule dans les simulations DM de la façon suivante :

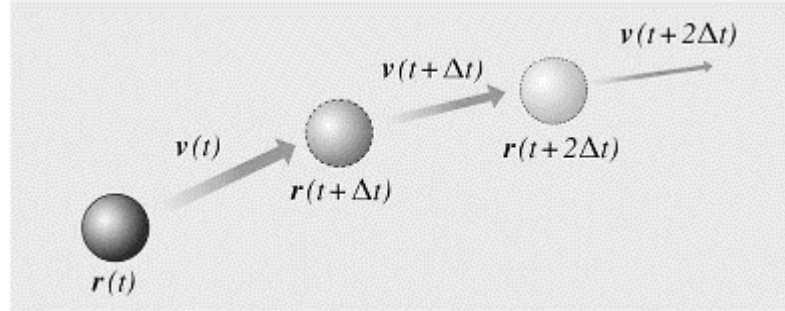


Figure I. 7: Représentation schématique des étapes d'intégration nécessaires dans les simulations DM.

I.3.3. Durée du pas d'intégration

En dynamique moléculaire, les équations du mouvement sont résolues numériquement grâce à des algorithmes relativement rapides. Cependant, dans ce type de simulation le choix de pas d'intégration a un grand rôle à jouer dans les résultats finaux. Un petit pas de temps Δt améliore la précision de la simulation. D'autre part, une valeur trop grande du pas d'intégration induit à de grandes fluctuations dans le calcul d'énergie, et peut même rendre la simulation instable. Dans tous les cas, Δt ne doit pas être supérieur au temps moyen entre les collisions. En pratique, un pas de temps typique pour simuler un fluide de Lennard-Jones, tel que l'argon qui est de 5 fs. Ceci peut également être considéré comme une valeur habituelle lors de la simulation de molécules rigides. Dans le cas de molécules flexibles, Δt doit être suffisamment petit pour modéliser correctement les mouvements vibratoires intramoléculaires les plus rapides, donc généralement $\Delta t = 0.5-1$ fs dans les simulations de systèmes présentant des étirements C-H. Une bonne façon de voir si le pas de temps employé est raisonnable est de vérifier si l'énergie totale est conservée dans une simulation micro-canonique [73].

I.3.4. Ensembles statistiques

Un ensemble est un grand groupe d'états d'un système décrits au niveau microscopique avec certaines propriétés macroscopiques constantes. Dans les simulations DM, il est utilisé pour obtenir des résultats

quantitatifs dans diverses conditions thermodynamiques pour des modèles réalistes pour étudier un système moléculaire ou atomique spécifique [74].

En thermodynamique statistique, nous ne nous intéressons pas au comportement des particules individuelles qui composent un échantillon macroscopique ; nous nous intéressons simplement à leurs propriétés moyennes. Tout ce qui compte vraiment pour un thermodynamicien, ce sont les propriétés globales, tels que le nombre de particules N , la température T et le volume V . Typiquement, il existe trois ensembles statistiques pour étudier l'évolution dynamique d'un système dans la théorie de la thermodynamique statistique et ils sont classés en fonction de ce qui est maintenu constant dans chaque cellule. Nous pouvons alors citer les ensembles suivants :

- Un ensemble isotherme-isobare (NPT), c'est-à-dire le nombre de particules N , la température T et la pression P sont gardées constantes tout au long de la dynamique du système.
- Un ensemble canonique (NVT), où le nombre de particules (N), le volume (V) et la température (T) sont maintenus constants.
- Un ensemble thermodynamique (N, V, E), ce qui signifie que le nombre de particules (N), le volume (V) et l'énergie totale du système (E) sont constants.

Pour la simulation d'une expérience réelle, il serait plus pratique d'avoir contrôler la température du système, donc une méthode pour simuler un ensemble (N, V, T) serait souhaitable. Afin d'obtenir une telle méthode, plusieurs éléments doivent être pris en compte. Tout d'abord, l'énergie totale du système ne peut pas changer arbitrairement, puisqu'il s'agit toujours d'un système fermé. De plus, les vitesses doivent être distribuées selon la loi de Boltzmann. Dans ce but, différents algorithmes de thermostat ont été développés. Ils ont tous des avantages et des inconvénients différents et se concentrent sur des propriétés différentes du système. Certains d'entre eux suivent des approches statistiques, d'autres déterministes [74]. Les différentes techniques utilisées pour contrôler la température et la pression sont présentées dans la suite de ce paragraphe.

I.3.5. Contrôle de la température et de la pression : Barostat et Thermostat

Dans leur formalisme de base, le nombre d'atomes est maintenu constant tout au long de la simulation. Un thermostat et un barostat contrôlent l'énergie cinétique et la pression instantanée à une température et une pression donnée, respectivement. L'énergie cinétique est liée à l'évaluation de la température dans la condition NVT, alors pour simuler l'ensemble canonique pertinent sur le plan expérimental (NVT), un thermostat doit être ajouté pour maintenir une température constante. L'ajout d'un thermostat peut affecter de manière significative les fluctuations thermiques du système et provoquer des dérives énergétiques qui provoquent parfois l'accumulation d'erreurs numériques. En outre, les thermostats peuvent être

principalement divisés en deux catégories : locaux et globaux. Les thermostats globaux appliquent instantanément un changement uniforme à tous les atomes du système, citons par exemple le thermostat de Nosé-Hoover et la méthode de couplage faible de Berendsen. Les thermostats locaux agissent sur des atomes ou des paires d'atomes individuels et utilisent généralement la relation fluctuation-dissipation de la mécanique statistique [75–77].

Les simulations utilisant l'ensemble NPT (nombre de particules, pression et température constants) sont généralement nécessaires pour les simulations de systèmes membranaires. Pour simuler l'ensemble NPT, un barostat est nécessaire en plus d'un thermostat. On peut citer en exemple le piston de Langevin, la méthode de Parrinello Rahman, la méthode d'algorithme de Martyna-Tuckerman, et le barostat de Berendsen. La méthode de Berendsen est conceptuellement simple et, par conséquent, elle est très couramment utilisée. Le barostat de Berendsen propose un bain externe de sorte que le volume total est périodiquement redimensionné à chaque pas de temps de la dynamique [78]. Considérons un système cubique qui contient N molécules et dont le volume est $V = L^3$. Le barostat de Berendsen utilise un facteur de correction du volume et position μ , qui est fonction de la pression P du système et donné par la relation suivante :

$$\mu = [1 - \frac{\Delta t}{\tau_p} (p - p_0)]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.10})$$

Ou ; Δt est le pas de temps de la dynamique, τ_p est le temps de couplage du barostat, et P_0 est la pression souhaitée [79].

I.3.6. Conditions périodiques aux limites.

Dans une simulation DM, seul un très petit nombre de particules peut être considéré. Pour éviter les effets indésirables des particules de surface qui ne sont pas entourées par des particules voisines dans toutes les directions, on introduit des conditions aux limites périodiques. Cette technique implique que le système soit entièrement contenu dans une cellule centrale. Par conséquent, on utilise une boîte de simulation cubique où se trouvent les particules. Cette boîte cubique est répétée périodiquement dans toutes les directions. Si au cours d'une simulation, une particule quitte la boîte de simulation centrale, une de ses particules images rentre dans la boîte centrale par son côté opposé (voir la figure I.8). Chacune des particules images dans les boîtes voisines se déplace exactement de la même manière. En effet, la boîte cubique est utilisée dans les simulations avec des frontières périodiques en raison de sa simplicité. L'utilisation de conditions aux limites périodiques permet de simuler les propriétés globales de systèmes comportant un nombre relativement faible de particules [80, 81].

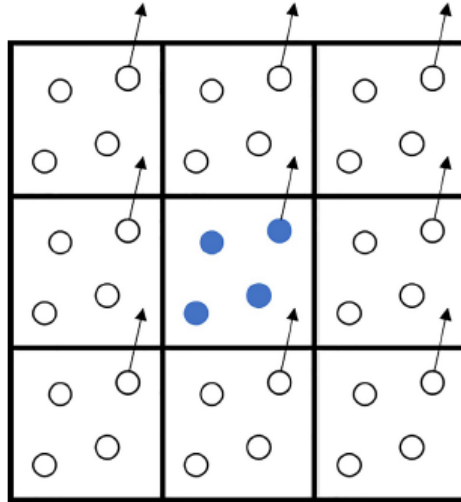


Figure I.8: Représentation schématique des conditions périodiques aux limites.

I.3.7. Champ de forces

L'étape suivante de la mise en place de la simulation nécessitent la sélection et l'application d'un champ de force approprié. Le champ de force choisi pour une simulation donnée dépend fortement du type de système moléculaire et du niveau de complexité requis. La sélection d'un champ de force approprié est essentielle, car le champ de force est le groupe d'expressions mathématiques qui sera utilisé, tout au long de la simulation, pour calculer l'énergie potentielle d'un système moléculaire en fonction des coordonnées atomiques. Le champ de force prend également en compte, tout au long de la simulation, l'évolution des interactions intramoléculaires qui exprime les interactions entre atomes liés (qui correspondent aux élongations sur les liaisons, la flexion des angles et la torsion), ainsi que les interactions intermoléculaires entre atomes non liés qui décrivent les interactions électrostatiques et de Van der Waals et les termes croisés [82]. Pour déterminer les forces, il est important d'obtenir l'énergie potentielle totale du système qui peut être exprimée comme une somme des interactions liées ($U_{liés}$), non liées ($U_{non-liés}$) et des termes croisés ($U_{croisé}$). Les dérivés de la fonction d'énergie potentielle sont connus sous le nom de champs de force, et peut être complétée de la manière suivante [83] :

$$U_{totale} = U_{liés} + U_{non-liés} + U_{croisé} \quad (I.11)$$

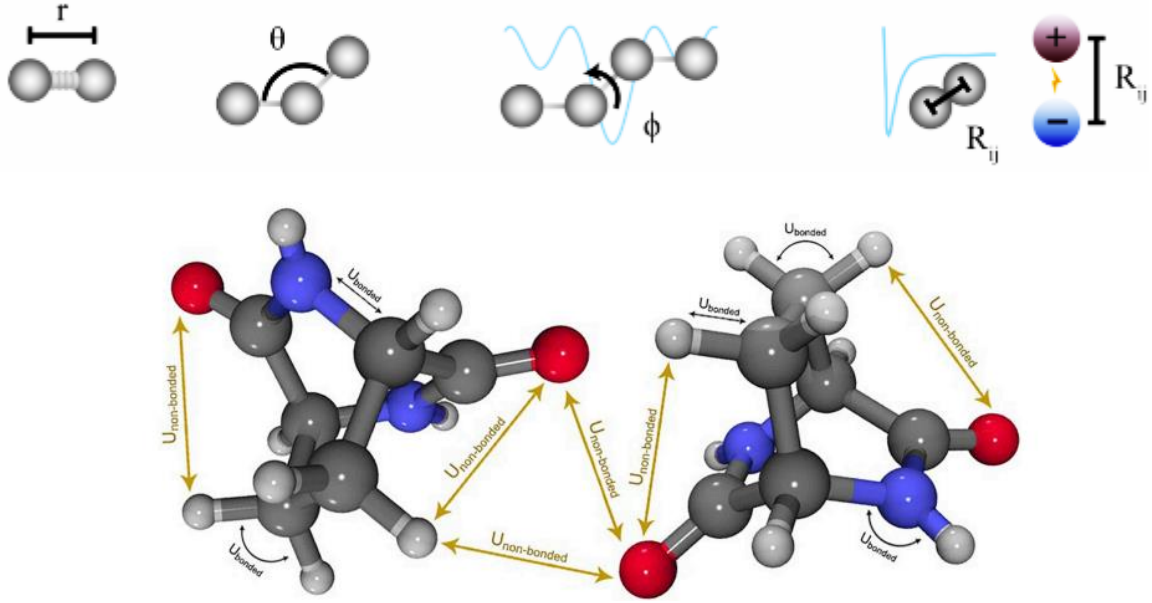


Figure I. 9: Représentation schématique des interactions liées et non-liées [84,85].

L'énergie de liaison intramoléculaire (qui concerne les thermes liés) se décompose elle-même en trois thermes : l'étirement, la flexion et la torsion de la liaison :

$$U_{liés} = U_{liaison} + U_{flexion} + U_{torsion} \quad (I.12)$$

$$U_{liaison} = \sum_b [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4] \quad (I.13)$$

$$U_{flexion} = \sum_b [K_2(\theta - \theta_0)^2 + K_3(\theta - \theta_0)^3 + K_4(\theta - \theta_0)^4] \quad (I.14)$$

$$U_{torsion} = \sum_\phi [K_1(1 - \cos\phi) + K_2(1 - 2\cos\phi) + K_3(1 - 3\cos\phi)] \quad (I.16)$$

Où K_1 , K_2 , K_3 et K_4 sont les constantes de force déterminées expérimentalement ; b et θ sont la longueur de liaison et l'angle de liaison après étirement et flexion, respectivement ; b_0 et θ_0 sont la longueur de liaison d'équilibre et l'angle de liaison d'équilibre, respectivement ; et ϕ est l'angle de torsion de la liaison [86, 87].

L'énergie potentiel intermoléculaire qui concerne les atomes non liés comprend les interactions de Van der Waals notées U_{vdw} , approximée par un potentiel de Lennard-Jones, et les interactions électrostatiques notées U_{elec} , décrites à l'aide de la loi de Coulomb qui est donnée par l'équation suivante :

$$U_{non-liés} = U_{vdw} + U_{elec} = \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} (q_i q_j r_{ij}^{-1}) + \sum_{i>j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (I.17)$$

ϵ_0 , ϵ_{ij} et r_{ij} représentent respectivement la permittivité du vide, la permittivité du milieu et la distance entre les atomes non liés i et j . Les paramètres q_i et q_j représentent respectivement les charges partielles des

atomes i et j . σ est la distance à laquelle le potentiel entre deux atomes est nul (voir la figure I. 10). La valeur de ϵ représente également la force d'attraction entre les deux atomes ou molécules ; des valeurs de ϵ plus élevées montrent des attractions plus fortes. La magnitude de σ peut également être considérée comme le rayon de Van der Waals de l'atome ou de la molécule[79, 82].

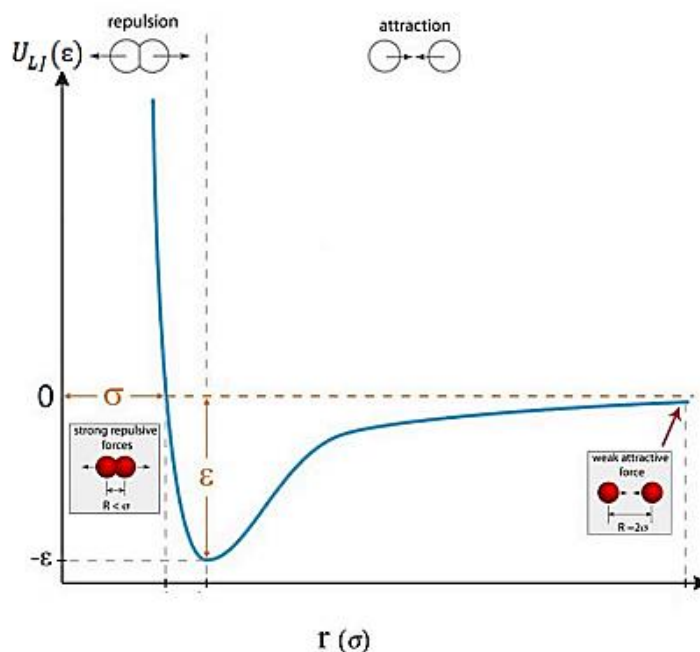


Figure I. 10 : Courbe d'énergie potentielle en fonction de la distance entre deux atomes.

Le potentiel électrostatique de Coulomb associée aux interactions de la répulsion entre des charges de même signe et de l'attraction entre des charges opposées, si elles existent dans le système, est un élément essentiel de particules non-liées dans les simulations MD. Le potentiel électrostatique de Coulomb noté U_{elec} est un potentiel à longue portée. De plus, les interactions électrostatiques à longue portée ne peuvent pas être incluses dans les calculs de MD en augmentant simplement la distance de coupure, car cela entraînerait une augmentation considérable du temps et du coût de calcul. Plusieurs modèles ont été proposés pour l'inclusion des calculs électrostatiques à longue portée pour les systèmes périodiques et les systèmes non périodiques en utilisant les approximations par paires multipolaires.

L'un des potentiels les plus simples et le plus fréquemment utilisé est le potentiel de Lennard-Jones qui représente des interactions d'attraction et de répulsion de Van der Waals entre les atomes. En 1924, Lennard-Jones a proposé la forme primaire de cette énergie potentielle. Elle a été largement utilisée en raison de sa simplicité de calcul.

La fonction de cette énergie dite 6-12 de Lennard-Jones est représentée sur la figure I.10. À une distance infinie, les deux particules sont considérées à un potentiel nul, ce qui signifie qu'elles n'interagissent pas.

Avec un minimum d'énergie, les deux particules peuvent être rapprochées l'une de l'autre et les interactions entre les atomes augmentent. Ces attractions à grande distance sont représentées par le terme en puissance 6 $(\sigma_{ij}/r_{ij})^6$. Au fur et à mesure que les deux particules se rapprochent, elles atteignent une région de séparation et le potentiel de Lennard-Jones atteint un minimum de $-\epsilon$. À $r_{ij} = \sigma$, les atomes atteignent un état d'équilibre, car l'énergie potentielle passe par zéro. Une réduction supplémentaire de la distance entre les centres des deux particules entraîne une forte répulsion car les nuages électroniques atomiques se chevauchent et les électrons de chaque atome sont contraints d'occuper les orbitales de l'autre atome. En conséquence, l'énergie potentielle des systèmes augmente brusquement. Ce comportement répulsif est expliqué par le terme $(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12}$ [84].

Il existe un autre terme, correspondant au potentiel qui décrit les interactions entre les trois premiers termes, noté $U_{\text{croisé}}$, qui est spécifique aux champs de forces de seconde génération. L'énergie potentielle est composée de plusieurs termes qui permettent de représenter le couplage entre les différentes interactions atomiques intramoléculaires. Ils permettent de mieux rendre compte de certaines propriétés des matériaux modélisés en caractérisant mieux l'environnement des atomes, contrairement aux champs de forces de première génération et les interactions liées aux termes croisés (qui comprend des interactions supplémentaires de type liaison-liaison, angle-angle, liaison-angle, liaison-dièdre, angle-angle-dièdre et liaison-liaison-dièdre) [82, 89].

Notons qu'il existe différents champs de forces dans la littérature, nous pouvons principalement les classer suivant trois générations :

- **Les champs de force de première génération** : AMBER, CHARMM, GROMOS, OPLS, et Dreiding sont tous classés comme des champs de force de classe I, car ils ne prennent en compte que les interactions liées et non liées. Ces quatre champs de force sont tous adaptés à la modélisation MD des protéines à l'aide de GROMACS.
- **Les champs de force de classe II**, contrairement aux champs de force de classe I, prennent en compte les termes croisés. La prise en compte de ces interactions à plus petite échelle au niveau interatomique permet une précision globale légèrement supérieure à l'énergie potentielle présente dans le système [82]. Les champs de forces classe II les plus répandus : Polymer consistent force field (PCFF), COMPASS (Condensed-phase optimised molecular potentials) et COMPASS-II, de plus, il y a eu un développement récent de champs de force qui pourraient être utilisés pour simuler des polymères avec des matériaux inorganiques et biologiques. Par exemple, Heinz et al ont développé le champ de force INTERFACE (IFF) qui peut être utilisé pour simuler une grande variété de matériaux [90].

Les champs de force les plus utilisés dans les études de MD des polymères sont représentés sur le tableau I.1 ci-dessous.

- **AMBER** (Assisted Model Building with Energy Refinement) : Il utilise une approche énergétique empirique, permettant la modélisation de petites molécules et de polymères. AMBER comprend plusieurs sous-unités, à savoir PREP (préparation des résidus), LINK (liaison des résidus), EDIT (modification de la structure, changement des charges, etc.), PARM (ajout de paramètres), MINM (minimisation du partitionnement énergétique), etc. pour le traitement efficace des données [91] .
- **CHARMM** : Développée en conjugaison avec le logiciel CHARMM, elle présente quelques variantes, dont la plus utilisée est le champ de force CHARMM22 et sa variante corrigée en fonction du potentiel dièdre corrigé CHARMM22/CMAP. Les paramètres de CHARMM22 ont été affinés pour reproduire les densités et les chaleurs de vaporisation des liquides, ainsi les chaleurs de sublimation pour les cristaux de petites molécules.[92- 94]
- **DREIDING** : Il est destiné à être appliqué sur les molécules organiques, biologiques et les matériaux inorganiques pour déterminer les propriétés structurales et dynamiques de ces matériaux [95].
- **TRIPOS** : Un champ de force utilisé étudie les biomolécules, les petites molécules organiques, ainsi les polymères. Le champ de force TRIPOS comprend l'étirement des liaisons harmoniques et la flexion angulaire avec une fonction de torsion constituée d'un seul terme. Les termes non liés comprennent un potentiel LJ6-12 et un terme Coulombien avec une fonction électrique distincte et constante [96].
- PCFF (Polymer Consistent Force Field), OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) : Ces deux champs de force sont utilisés pour simuler les polymères synthétiques [97].

Tableau I. 1: Principaux champs de forces utilisée pour la simulation atomistique des polymères.

Champs de force	Polymères	Références
Dreiding	polyethylene glycol (PEG) poly(acrylamide) (PAM)	[90]
	Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)	[98]
	Poly (methyl methacrylate) (PMMA)	[99]
	Poly(propylene) (PP)	
OPLS	N-methylenebisacrylamide(MBAm), poly(acrylamide) (PAAm)	[100]
	Poly(ϵ -caprolactone)	[97]
COMPASS	Polyethylene oxide (PEO)	[101] [102]
PCFF	Polyethylene oxide (PEO)	[103]
CHARMM	Polyrotaxanes	[104],[105]
AMBER	Polyacrylamide (PAM)	[106]
	polyethylene oxide (PEO)	[107]
	polyacrylic acid (PAA)	
	hydrolyzed copolymers (HPAM)	

I.3.8. Minimisation d'énergie

Les algorithmes de minimisation peuvent être classés en deux catégories : l'une dans laquelle nous utilisons les dérivées de l'énergie par rapport aux coordonnées et la seconde dans laquelle nous n'utilisons aucune dérivée. Les dérivées sont extrêmement importantes, car elles donnent des détails sur la forme de la surface d'énergie traduisant les états les plus stable du système et, grâce à elles, l'efficacité de la localisation de l'énergie minimale augmente considérablement. En effet, avant de choisir le meilleur algorithme (ou les meilleurs algorithmes), plusieurs points doivent être pris en compte : le meilleur algorithme de minimisation doit utiliser le moins de mémoire possible pour générer la réponse le plus rapidement possible. La plupart des algorithmes de minimisation ne peuvent qu'identifier le point d'énergie minimale le plus proche du point de départ. On peut donc dire qu'ils ne font que se déplacer vers le bas ou, plus précisément,

vers le bas de la surface d'énergie. Supposons que cette surface d'énergie schématisée soit représentée sur la figure I. 11, avec trois points de départ A, B et C pour obtenir les minima [108].

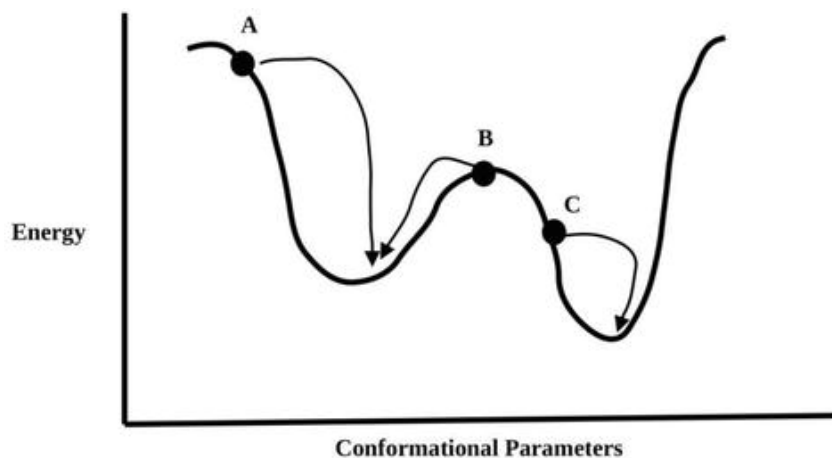


Figure I. 11: Représentation d'une surface d'énergie unidimensionnelle montrant la minimisation vers le bas.

Le plus important est d'identifier le minimum énergétique global qui ne peut être généré qu'en utilisant différents points de départ, qui seront minimisés plus tard. En utilisant ce critère, certaines des méthodes de minimisation peuvent se déplacer vers le haut pour trouver le minimum énergétique le plus proche. Mais aucun algorithme n'a été rapporté à ce jour pour identifier efficacement l'énergie minimale globale à partir d'un point de départ aléatoire. Pour identifier le nombre de conformations différentes à énergie minimale, la forme de la surface d'énergie est très utile. Par exemple, la population ou le nombre de minimums dans une vallée profonde et étroite sera très faible par rapport à la population d'un minimum large, car l'énergie vibratoire est plus élevée, plus espacée dans le minimum et donc moins accessible [108].

Conclusion

Tout au long de ce premier chapitre, nous avons consacré une attention particulière à l'effet de mémoire de forme et au principe d'un cycle thermomécanique dans les polymères. Nous avons approfondi notre compréhension de la dynamique moléculaire d'un système polymérique, en examinant en détail les différentes composantes et en présentant les paramètres clés que nous avons utilisés dans nos études. L'effet de mémoire de forme est une propriété fascinante des matériaux qui leur permet de retrouver leur forme d'origine après avoir subi une déformation réversible. Nous avons exploré les mécanismes moléculaires sous-jacents à cet effet, en mettant l'accent sur les interactions entre les chaînes polymériques et les forces intermoléculaires qui permettent la récupération de la forme. Nous avons également examiné les facteurs qui influencent cet effet, telles que la température, la vitesse de déformation et les propriétés intrinsèques du matériau.

Dans le deuxième chapitre, nous nous concentrons sur la méthode que nous avons utilisée pour préparer et simuler un matériau à mémoire de forme à base de polymères amorphes. La préparation des SMPs implique plusieurs étapes clés, telles que la sélection appropriée des polymères amorphes, la formulation de la composition des mélanges polymériques et la fabrication de l'échantillon. Nous discutons des critères de sélection des polymères, en mettant l'accent sur leurs propriétés thermomécaniques et leur compatibilité. De plus, nous décrivons la méthodologie utilisée pour formuler le mélange polymérique, en prenant en compte les proportions et les interactions entre les différents polymères.

Référence

- [1] S. E. Gad, « Polymers », in Encyclopedia of Toxicology, Elsevier, 2014, p. 1045-1050. doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00912-X.
- [2] A. Rudin et P. Choi, « Introductory Concepts and Definitions », in The Elements of Polymer Science & Engineering, Elsevier, 2013, p. 1-62. doi: 10.1016/B978-0-12-382178-2.00001-8.
- [3] R. O. Ebewele, Polymer science and technology. Boca Raton: CRC Press, 2000.
- [4] B. E. Obi, « Polymer Chemistry and Synthesis », in Polymeric Foams Structure-Property-Performance, Elsevier, 2018, p. 17-40. doi: 10.1016/B978-1-4557-7755-6.00002-1.
- [5] A. Shrivastava, « Introduction to Plastics Engineering », in Introduction to Plastics Engineering, Elsevier, 2018, p. 1-16. doi: 10.1016/B978-0-323-39500-7.00001-0.
- [6] M. Biron, « Thermoplastic Specific Properties », in Material Selection for Thermoplastic Parts, Elsevier, 2016, p. 39-75. doi: 10.1016/B978-0-7020-6284-1.00002-7.
- [7] A. Bîrcă, O. Gherasim, V. Grumezescu, et A. M. Grumezescu, « Introduction in thermoplastic and thermosetting polymers », in Materials for Biomedical Engineering, Elsevier, 2019, p. 1-28. doi: 10.1016/B978-0-12-816874-5.00001-3.
- [8] M. Wasim, A. Sabir, M. Shafiq, et T. Jamil, « Electrospinning: A Fiber Fabrication Technique for Water Purification », in Nanoscale Materials in Water Purification, Elsevier, 2019, p. 289-308. doi: 10.1016/B978-0-12-813926-4.00016-1.
- [9] M. C. Tanzi, S. Farè, et G. Candiani, « Organization, Structure, and Properties of Materials », in Foundations of Biomaterials Engineering, Elsevier, 2019, p. 3-103. doi: 10.1016/B978-0-08-101034-1.00001-3.
- [10] V. Badami et B. Ahuja, « Biosmart Materials: Breaking New Ground in Dentistry », Sci. World J., vol. 2014, p. 1-7, févr. 2014, doi: 10.1155/2014/986912.
- [11] Z. Guo, H. Liu, W. Dai, et Y. Lei, « Responsive principles and applications of smart materials in biosensing », Smart Mater. Med., vol. 1, p. 54-65, 2020, doi: 10.1016/j.smaim.2020.07.001.
- [12] L. Jingcheng, V. S. Reddy, W. A. D. M. Jayathilaka, A. Chinnappan, S. Ramakrishna, et R. Ghosh, « Intelligent Polymers, Fibers and Applications », Polymers, vol. 13, n° 9, p. 1427, avr. 2021, doi: 10.3390/polym13091427.
- [13] J. L. Hu, « Introduction to active coatings for smart textiles », in Active Coatings for Smart Textiles, Elsevier, 2016, p. 1-7. doi: 10.1016/B978-0-08-100263-6.00001-0.
- [14] S. Rebouillat et F. Pla, « A Review: On Smart Materials Based on Some Polysaccharides; within the Contextual Bigger Data, Insiders, “Improvisation” and Said Artificial Intelligence Trends », J. Biomater. Nanobiotechnology, vol. 10, n° 02, p. 41-77, 2019, doi: 10.4236/jbnnb.2019.102004.

- [15] J. Mishra, « SMART MATERIALS-TYPES SS AND THEIR APPLICATION: A REVIEW », *Smart Mater.*.
- [16] S. Thangudu, « Next Generation Nanomaterials: Smart Nanomaterials, Significance, and Biomedical Applications », in *Applications of Nanomaterials in Human Health*, F. A. Khan, Éd. Singapore: Springer Singapore, 2020, p. 287-312. doi: 10.1007/978-981-15-4802-4_15.
- [17] T. Mu, L. Liu, X. Lan, Y. Liu, et J. Leng, « 6.16 Shape Memory Polymer and Its Composite: Function and Application », in *Comprehensive Composite Materials II*, Elsevier, 2018, p. 454-486. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.10027-X.
- [18] M. H. Mat Yazik et M. T. H. Sultan, « Shape memory polymer and its composites as morphing materials », in *Failure Analysis in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Elsevier, 2019, p. 181-198. doi: 10.1016/B978-0-08-102293-1.00009-7.
- [19] M. A. Jahid, J. Hu, et H. Zhuo, « Stimuli-responsive polymers in coating and laminating for functional textile », in *Smart Textile Coatings and Laminates*, Elsevier, 2019, p. 155-173. doi: 10.1016/B978-0-08-102428-7.00007-9.
- [20] M. Bil, « The effect of chitosan form on the shape memory properties of polyurethane based composites », *Mater. Lett.*, vol. 284, p. 129007, févr. 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2020.129007.
- [21] T. Mu, L. Liu, X. Lan, Y. Liu, et J. Leng, « Shape memory polymers for composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 160, p. 169-198, mai 2018, doi: 10.1016/j.compscitech.2018.03.018.
- [22] M. Herath, J. Epaarachchi, M. Islam, L. Fang, et J. Leng, « Light activated shape memory polymers and composites: A review », *Eur. Polym. J.*, vol. 136, p. 109912, août 2020, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109912.
- [23] H.-M. Chen, L. Wang, et S.-B. Zhou, « Recent Progress in Shape Memory Polymers for Biomedical Applications », *Chin. J. Polym. Sci.*, vol. 36, n° 8, p. 905-917, août 2018, doi: 10.1007/s10118-018-2118-7.
- [24] Z. Wang, J. Liu, J. Guo, X. Sun, et L. Xu, « The Study of Thermal, Mechanical and Shape Memory Properties of Chopped Carbon Fiber-Reinforced TPI Shape Memory Polymer Composites », *Polymers*, vol. 9, n° 11, p. 594, nov. 2017, doi: 10.3390/polym9110594.
- [25] K. Strzelec, N. Sienkiewicz, et T. Szmeczyk, « Classification of Shape-Memory Polymers, Polymer Blends, and Composites », in *Shape Memory Polymers, Blends and Composites*, vol. 115, J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, J. J. George, et S. Jose, Éd. Singapore: Springer Singapore, 2020, p. 21-52. doi: 10.1007/978-981-13-8574-2_2.
- [26] S. Jose, J. J. George, S. Siengchin, et J. Parameswaranpillai, « Introduction to Shape-Memory Polymers, Polymer Blends and Composites: State of the Art, Opportunities, New Challenges and Future Outlook », in *Shape Memory Polymers, Blends and Composites*, vol. 115, J. Parameswaranpillai, S.

- Siengchin, J. J. George, et S. Jose, Éd. Singapore: Springer Singapore, 2020, p. 1-19. doi: 10.1007/978-981-13-8574-2_1.
- [27] J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, J. J. George, et S. Jose, Éd., Shape Memory Polymers, Blends and Composites: Advances and Applications, vol. 115. Singapore: Springer Singapore, 2020. doi: 10.1007/978-981-13-8574-2.
- [28] C. C. Hornat et M. W. Urban, « Shape memory effects in self-healing polymers », Prog. Polym. Sci., vol. 102, p. 101208, mars 2020, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101208.
- [29] T. Liu et al., « Stimulus methods of multi-functional shape memory polymer nanocomposites: A review », Compos. Part Appl. Sci. Manuf., vol. 100, p. 20-30, sept. 2017, doi: 10.1016/j.compositesa.2017.04.022.
- [30] V. Salaris, A. Leonés, D. Lopez, J. M. Kenny, et L. Peponi, « Shape-Memory Materials via Electrospinning: A Review », Polymers, vol. 14, n° 5, p. 995, févr. 2022, doi: 10.3390/polym14050995.
- [31] Y. Xia, Y. He, F. Zhang, Y. Liu, et J. Leng, « A Review of Shape Memory Polymers and Composites: Mechanisms, Materials, and Applications », Adv. Mater., vol. 33, n° 6, p. 2000713, févr. 2021, doi: 10.1002/adma.202000713.
- [32] T. Xie, « Recent advances in polymer shape memory », Polymer, vol. 52, n° 22, p. 4985-5000, oct. 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.08.003.
- [33] X. Huang, M. Panahi-Sarmad, K. Dong, R. Li, T. Chen, et X. Xiao, « Tracing evolutions in electro-activated shape memory polymer composites with 4D printing strategies: A systematic review », Compos. Part Appl. Sci. Manuf., vol. 147, p. 106444, août 2021, doi: 10.1016/j.compositesa.2021.106444.
- [34] X. Wu, W. Huang, Y. Zhao, Z. Ding, C. Tang, et J. Zhang, « Mechanisms of the Shape Memory Effect in Polymeric Materials », Polymers, vol. 5, n° 4, p. 1169-1202, sept. 2013, doi: 10.3390/polym5041169.
- [35] P. A. Quiñonez, D. Bermudez, L. Ugarte-Sanchez, et D. A. Roberson, « Tailoring Physical Properties of Shape Memory Polymers for FDM-type Additive Manufacturing ».
- [36] P. Mora, H. Schäfer, C. Jubsilp, S. Rimdusit, et K. Koschek, « Thermosetting Shape Memory Polymers and Composites Based on Polybenzoxazine Blends, Alloys and Copolymers », Chem. – Asian J., vol. 14, n° 23, p. 4129-4139, déc. 2019, doi: 10.1002/asia.201900969.
- [37] K. Suchao-in et S. Chirachanchai, « “Grafting to” as a Novel and Simple Approach for Triple-Shape Memory Polymers », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 5, n° 15, p. 6850-6853, août 2013, doi: 10.1021/am402214j.
- [38] X. Qi et Y. Wang, « Novel Techniques for the Preparation of Shape-Memory Polymers, Polymer Blends and Composites at Micro and Nanoscales », in Shape Memory Polymers, Blends and Composites, vol. 115, J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, J. J. George, et S. Jose, Éd. Singapore: Springer Singapore, 2020, p. 53-83. doi: 10.1007/978-981-13-8574-2_3.

- [39] Y. Q. Fu, W. M. Huang, J. K. Luo, et H. Lu, « Polyurethane shape-memory polymers for biomedical applications », in *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*, Elsevier, 2015, p. 167-195. doi: 10.1016/B978-0-85709-698-2.00009-X.
- [40] Z. Pan et al., « A mannosylated PEI–CPP hybrid for TRAIL gene targeting delivery for colorectal cancer therapy », *Polym. Chem.*, vol. 8, n° 35, p. 5275-5285, 2017, doi: 10.1039/C7PY00882A.
- [41] J. Xu et J. Song, « Polylactic acid (PLA)-based shape-memory materials for biomedical applications », in *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*, Elsevier, 2015, p. 197-217. doi: 10.1016/B978-0-85709-698-2.00010-6.
- [42] L. Wang, K. Xiong, et Z. Wang, « A novel heat-triggered shape-memory polymer based on ethylene–vinyl acetate copolymer/nitrile–butadiene rubber thermoplastic vulcanizates », *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 33, n° 9, p. 1217-1233, sept. 2020, doi: 10.1177/0892705718820393.
- [43] Y.-S. Joo, J.-R. Cha, et M.-S. Gong, « Biodegradable shape-memory polymers using polycaprolactone and isosorbide based polyurethane blends ».
- [44] M. Mehrpouya, H. Vahabi, S. Janbaz, A. Darafsheh, T. R. Mazur, et S. Ramakrishna, « 4D printing of shape memory polylactic acid (PLA) », *Polymer*, vol. 230, p. 124080, sept. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124080.
- [45] F. S. Senatov, K. V. Niaza, M. Yu. Zadorozhnyy, A. V. Maksimkin, S. D. Kaloshkin, et Y. Z. Estrin, « Mechanical properties and shape memory effect of 3D-printed PLA-based porous scaffolds », *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 57, p. 139-148, avr. 2016, doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.11.036.
- [46] H. Zhang, Z. Chen, Z. Zheng, X. Zhu, et H. Wang, « Shape memory polymer hybrids of SBS/dl-PLA and their shape memory effects », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 137, n° 3, p. 750-755, janv. 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.10.006.
- [47] F. H. Azizul Rahim et al., « Thermo-responsive shape memory properties based on polylactic acid and styrene-butadiene-styrene block copolymer », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, n° 39, p. 51000, oct. 2021, doi: 10.1002/app.51000.
- [48] N. Zeggai et al., « Tuning of thermally-induced shape memory properties of low-cost biocompatible linear and chemically crosslinked isobornyl/isobutylacrylate copolymers », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 219, p. 109213, mars 2022, doi: 10.1016/j.compscitech.2021.109213.
- [49] Y. Y. C. Choong, « 3D printing of shape memory polymers via stereolithography process », Nanyang Technological University, 2018. doi: 10.32657/10356/75861.
- [50] Y. Y. C. Choong, S. Maleksaeedi, H. Eng, J. Wei, et P.-C. Su, « 4D printing of high performance shape memory polymer using stereolithography », *Mater. Des.*, vol. 126, p. 219-225, juill. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.04.049.

- [51] W. Shan, Y. Chen, M. Hu, S. Qin, et P. Liu, « 4D printing of shape memory polymer via liquid crystal display (LCD) stereolithographic 3D printing », *Mater. Res. Express*, vol. 7, n° 10, p. 105305, oct. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/abbd05.
- [52] A. SarÄ±, C. Alkan, A. Karaipekli, et O. Uzun, « Poly(ethylene glycol)/poly(methyl methacrylate) blends as novel form-stable phase-change materials for thermal energy storage », *J. Appl. Polym. Sci.*, p. n/a-n/a, 2009, doi: 10.1002/app.31623.
- [53] H. Wu, P. Chen, C. Yan, C. Cai, et Y. Shi, « Four-dimensional printing of a novel acrylate-based shape memory polymer using digital light processing », p. 24.
- [54] T. Govindarajan et R. Shandas, « Shape Memory Polymers Containing Higher Acrylate Content Display Increased Endothelial Cell Attachment », *Polymers*, vol. 9, n° 11, p. 572, nov. 2017, doi: 10.3390/polym9110572.
- [55] S. Xu, B. Zhao, M. Adeel, et S. Zheng, « Shape Memory and Self-Healing Properties of Poly(acrylate amide) Elastomers Reinforced with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes », *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 1, n° 3, p. 359-368, mars 2019, doi: 10.1021/acsapm.8b00116.
- [56] D. A. Mbeh et R. O. do Nascimento, « Biocompatibility of shape-memory polymers for biomedical applications », in *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*, Elsevier, 2015, p. 77-95. doi: 10.1016/B978-0-85709-698-2.00005-2.
- [57] M. Behl et A. Lendlein, « Shape-memory polymers », *Mater. Today*, vol. 10, n° 4, p. 20-28, avr. 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70047-0.
- [58] J. Delaey, P. Dubruel, et S. Van Vlierberghe, « Shape-Memory Polymers for Biomedical Applications », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, n° 44, p. 1909047, oct. 2020, doi: 10.1002/adfm.201909047.
- [59] P. D. Dhakate et S. N. Chordia, « Shape Memory Polymers and Composites in Aerospace Applications », *Int. J. Eng. Res.*, vol. 9, n° 11.
- [60] S. Thakur, *Shape Memory Polymers for Smart Textile Applications*. IntechOpen, 2017. doi: 10.5772/intechopen.69742.
- [61] T. E. Gartner et A. Jayaraman, « Modeling and Simulations of Polymers: A Roadmap », *Macromolecules*, vol. 52, n° 3, p. 755-786, févr. 2019, doi: 10.1021/acs.macromol.8b01836.
- [62] C. Wu et W. Xu, « Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin », *Polymer*, vol. 47, n° 16, p. 6004-6009, juill. 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.06.025.
- [63] R. M. Nieminen, « From atomistic simulation towards multiscale modelling of materials », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, n° 11, p. 2859-2876, mars 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/11/306.
- [64] K. Boudraa, T. Bouchaour, et U. Maschke, « Thermal analysis of interpenetrating polymer networks through molecular dynamics simulations: a comparison with experiments », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 140, n° 4, p. 1845-1857, mai 2020, doi: 10.1007/s10973-019-08898-y.

- [65] G. Ciccotti, C. Dellago, M. Ferrario, E. R. Hernández, et M. E. Tuckerman, « Molecular simulations: past, present, and future (a Topical Issue in EPJB) », *Eur. Phys. J. B*, vol. 95, n° 1, p. 3, epjb/s10051-021-00249-x, janv. 2022, doi: 10.1140/epjb/s10051-021-00249-x.
- [66] G. C. Rutledge, « Computer Modeling of Polymer Crystallization », in *Handbook of Polymer Crystallization*, E. Piorkowska et G. C. Rutledge, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013, p. 197-214. doi: 10.1002/9781118541838.ch6.
- [67] S. Sinha, B. Tam, et S. M. Wang, « Applications of Molecular Dynamics Simulation in Protein Study », *Membranes*, vol. 12, n° 9, p. 844, août 2022, doi: 10.3390/membranes12090844.
- [68] J. Grotendorst, S. Blügel, et John von Neumann-Institut für Computing, Éd., *Computational nanoscience: do it yourself! winter school*, 14 - 22 February 2006, Forschungszentrum Jülich, Germany ; lecture notes. Jülich: NIC-Secretariat, Research Centre Jülich, 2006.
- [69] Z. Wang, Y. Xu, Y. Liu, X. Liu, et Z. Rui, « Molecular Dynamics-Based Simulation on Chemical Flooding Produced Emulsion Formation and Stabilization: A Critical Review », *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 45, n° 9, p. 7161-7173, sept. 2020, doi: 10.1007/s13369-020-04840-9.
- [70] M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Second edition. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press, 2017.
- [71] A. Singh, S. K. Vanga, V. Orsat, et V. Raghavan, « Application of molecular dynamic simulation to study food proteins: A review », *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 58, n° 16, p. 2779-2789, nov. 2018, doi: 10.1080/10408398.2017.1341864.
- [72] S. Gupta et P. K. Varadwaj, « A BRIEF OVERVIEW ON MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF BIOMOLECULAR SYSTEM: PROCEDURE, ALGORITHMS AND APPLICATIONS », *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, vol. 9.
- [73] M. A. González, « Force fields and molecular dynamics simulations », *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.*, vol. 12, p. 169-200, 2011, doi: 10.1051/sfn/201112009.
- [74] S. Sharma, P. Kumar, et R. Chandra, « Introduction to Molecular Dynamics », in *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs*, Elsevier, 2019, p. 1-38. doi: 10.1016/B978-0-12-816954-4.00001-2.
- [75] J. Wong-ekkabut et M. Karttunen, « The good, the bad and the user in soft matter simulations », *Biochim. Biophys. Acta BBA - Biomembr.*, vol. 1858, n° 10, p. 2529-2538, oct. 2016, doi: 10.1016/j.bbamem.2016.02.004.
- [76] M. Rozgic, « Integration Methods, Thermostats and Barostats in Molecular Dynamics », 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.4680.4960.
- [77] M. Kim, E. Kim, S. Lee, J. S. Kim, et S. Lee, « New Method for Constant- NPT Molecular Dynamics », *J. Phys. Chem. A*, vol. 123, n° 8, p. 1689-1699, févr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpca.8b09082.

- [78] Y. Lin, D. Pan, J. Li, L. Zhang, et X. Shao, « Application of Berendsen barostat in dissipative particle dynamics for nonequilibrium dynamic simulation », *J. Chem. Phys.*, vol. 146, n° 12, p. 124108, mars 2017, doi: 10.1063/1.4978807.
- [79] J. Jung, C. Kobayashi, et Y. Sugita, « Optimal Temperature Evaluation in Molecular Dynamics Simulations with a Large Time Step », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 15, n° 1, p. 84-94, janv. 2019, doi: 10.1021/acs.jctc.8b00874.
- [80] Y. Ning, B. Jin, Y. Liang, et G. Qin, « Chapter 11 - Pore-Scale Modeling and Simulation in Shale Gas Formations », in *Petrophysical Characterization and Fluids Transport in Unconventional Reservoirs*, J. Cai et X. Hu, Éd. Elsevier, 2019, p. 217-246. doi: 10.1016/B978-0-12-816698-7.00011-5.
- [81] M. Oliver, « Introduction to Molecular Dynamics Simulations: Applications in Hard and Soft Condensed Matter Physics », in *Molecular Dynamics - Studies of Synthetic and Biological Macromolecules*, L. Wang, Éd. InTech, 2012. doi: 10.5772/36289.
- [82] A. Smith, X. Dong, et V. Raghavan, « An Overview of Molecular Dynamics Simulation for Food Products and Processes », *Processes*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, janv. 2022, doi: 10.3390/pr10010119.
- [83] O. Guvench et A. D. MacKerell, « Comparison of Protein Force Fields for Molecular Dynamics Simulations », in *Molecular Modeling of Proteins*, vol. 443, A. Kukol, Éd. Totowa, NJ: Humana Press, 2008, p. 63-88. doi: 10.1007/978-1-59745-177-2_4.
- [84] M. Seyyedattar, S. Zendehboudi, et S. Butt, « Invited review - Molecular dynamics simulations in reservoir analysis of offshore petroleum reserves: A systematic review of theory and applications », *Earth-Sci. Rev.*, vol. 192, p. 194-213, mai 2019, doi: 10.1016/j.earscirev.2019.02.019.
- [85] J. D. Durrant et J. A. McCammon, « Molecular dynamics simulations and drug discovery », *BMC Biol.*, vol. 9, n° 1, p. 71, déc. 2011, doi: 10.1186/1741-7007-9-71.
- [86] « Overview of BIOVIA Materials Studio, LAMMPS, and GROMACS », in *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs*, Elsevier, 2019, p. 39-100. doi: 10.1016/B978-0-12-816954-4.00002-4.
- [87] C. Chang, Y. Huang, L. Mueller, et W. You, « Investigation of Structural Dynamics of Enzymes and Protonation States of Substrates Using Computational Tools », *Catalysts*, vol. 6, n° 6, p. 82, mai 2016, doi: 10.3390/catal6060082.
- [88] S. Patodia, « Molecular Dynamics Simulation of Proteins: A Brief Overview », *J. Phys. Chem. Biophys.*, vol. 4, n° 6, 2014, doi: 10.4172/2161-0398.1000166.
- [89] F. Godey, « Étude de la transition vitreuse au sein de polymères selon une approche atomistique en utilisant la dynamique moléculaire ».

- [90] S. J. Rukmani, G. Kupgan, D. M. Anstine, et C. M. Colina, « A molecular dynamics study of water-soluble polymers: analysis of force fields from atomistic simulations », *Mol. Simul.*, vol. 45, n° 4-5, p. 310-321, mars 2019, doi: 10.1080/08927022.2018.1531401.
- [91] K. Roy, S. Kar, et R. N. Das, « Computational Chemistry », in *Understanding the Basics of QSAR for Applications in Pharmaceutical Sciences and Risk Assessment*, Elsevier, 2015, p. 151-189. doi: 10.1016/B978-0-12-801505-6.00005-3.
- [92] J. A. Lemkul, « Pairwise-additive and polarizable atomistic force fields for molecular dynamics simulations of proteins », in *Progress in Molecular Biology and Translational Science*, vol. 170, Elsevier, 2020, p. 1-71. doi: 10.1016/bs.pmbts.2019.12.009.
- [93] X. Zhu, P. E. M. Lopes, et A. D. MacKerell, « Recent Developments and Applications of the CHARMM force fields », *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 2, n° 1, p. 167-185, 2012, doi: 10.1002/wcms.74.
- [94] I. Kass, C. F. Reboul, et A. M. Buckle, « Computational Methods for Studying Serpin Conformational Change and Structural Plasticity », in *Methods in Enzymology*, vol. 501, Elsevier, 2011, p. 295-323. doi: 10.1016/B978-0-12-385950-1.00014-6.
- [95] S. L. Mayo, B. D. Olafson, et W. A. Goddard, « DREIDING: a generic force field for molecular simulations », ACS Publications, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100389a010> (consulté le 4 février 2023).
- [96] J. E. Mark, Éd., *Physical properties of polymers handbook*, 2nd ed. New York: Springer, 2006.
- [97] I. Yungerman, I. Starodumov, A. Fulati, K. Uto, M. Ebara, et Y. Moskovitz, « Full-Atomistic Optimized Potentials for Liquid Simulations and Polymer Consistent Force Field Models for Biocompatible Shape-Memory Poly(ϵ -caprolactone) », *J. Phys. Chem. B*, vol. 126, n° 21, p. 3961-3972, juin 2022, doi: 10.1021/acs.jpcb.2c01973.
- [98] D. M. Anstine, A. Strachan, et C. M. Colina, « Effects of an atomistic modeling approach on predicted mechanical properties of glassy polymers via molecular dynamics », *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 28, n° 2, p. 025006, mars 2020, doi: 10.1088/1361-651X/ab615c.
- [99] B. Demir et T. R. Walsh, « A robust and reproducible procedure for cross-linking thermoset polymers using molecular simulation », *Soft Matter*, vol. 12, n° 8, p. 2453-2464, 2016, doi: 10.1039/C5SM02788H.
- [100] M. An, B. Demir, X. Wan, H. Meng, N. Yang, et T. R. Walsh, « Predictions of Thermo-Mechanical Properties of Cross-Linked Polyacrylamide Hydrogels Using Molecular Simulations », *Adv. Theory Simul.*, vol. 2, n° 3, p. 1800153, mars 2019, doi: 10.1002/adts.201800153.
- [101] G. Zifferer et A. Kornherr, « Atomistic molecular-dynamics simulations of the size and shape of polyethylene in hexane at infinite dilution », *J. Chem. Phys.*, vol. 122, n° 20, p. 204906, mai 2005, doi: 10.1063/1.1924479.

- [102] M. O. Bensaid, L. Ghalouci, S. Hiadsi, F. Lakhdari, N. Benharrats, et G. Vergoten, « Molecular mechanics investigation of some acrylic polymers using SPASIBA force field », *Vib. Spectrosc.*, vol. 74, p. 20-32, sept. 2014, doi: 10.1016/j.vibspec.2014.07.001.
- [103] J. Ennari, J. Hamara, et F. Sundholm, « Vibrational spectra as experimental probes for molecular models of ion-conducting polyether systems », *Polymer*, vol. 38, n° 15, p. 3733-3744, juill. 1997, doi: 10.1016/S0032-3861(96)00954-8.
- [104] « A Study of Cooperative Phenyl Ring Flip Motions in Glassy Polystyrene by Molecular Simulations | *Macromolecules* ». <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00117a018> (consulté le 4 février 2023).
- [105] I. Kass, C. F. Reboul, et A. M. Buckle, « Chapter fourteen - Computational Methods for Studying Serpin Conformational Change and Structural Plasticity », in *Methods in Enzymology*, vol. 501, J. C. Whisstock et P. I. Bird, Éd. Academic Press, 2011, p. 295-323. doi: 10.1016/B978-0-12-385950-1.00014-6.
- [106] G. R. Quezada, W. Leiva, J. H. Saavedra, P. Robles, E. Gálvez, et R. I. Jeldres, « A Molecular Dynamics Simulation of Polymers' Interactions with Kaolinite (010) Surfaces in Saline Solutions », *Polymers*, vol. 14, n° 18, p. 3851, sept. 2022, doi: 10.3390/polym14183851.
- [107] R. Aduri, B. T. Psciuk, P. Saro, H. Taniga, H. B. Schlegel, et J. SantaLucia, « AMBER Force Field Parameters for the Naturally Occurring Modified Nucleosides in RNA », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 3, n° 4, p. 1464-1475, juill. 2007, doi: 10.1021/ct600329w.
- [108] B. Gautam, *Energy Minimization*. IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.94809.

Chapitre II

Matériaux et méthodes

Introduction

Avec la demande croissante pour le développement de nouveaux matériaux à mémoire de forme dans différentes applications, les SMPs à base d'acrylate sont connus pour être parmi les matériaux les plus répondu et les plus prometteurs. De nombreux travaux expérimentaux décrivent les diverses propriétés attrayantes de ces types de SMPs [1, 2]. Les propriétés thermiques, chimiques, et mécaniques remarquables de ce type de polymères, expliquent leurs grands succès commerciaux dans les domaines des matériaux intelligents. Ce chapitre est dédié à la présentation des méthodes de fabrication des matériaux utilisés pendant l'étude, ainsi que les procédures et les protocoles expérimentaux utilisés durant cette thèse. La première partie de ce chapitre présente les matériaux d'étude et leurs méthodes de mise en œuvre. La deuxième partie détaille les protocoles expérimentaux qui ont permis d'évaluer le taux de conversion des fonction acryliques présent dans les différents matériaux élaborés.

II.1. Polymérisation radicalaire induite par rayonnement UV

Les polyacrylates et le polyméthacrylates sont deux familles de polymères vinyliques différemment fonctionnalisés, constitués de monomères acrylate ou méthacrylate dans lesquels le groupe vinyle est impliqué dans les réactions de polymérisation. La nature chimique des substituants de la chaîne latérale des polymères joue un rôle clé dans l'obtention des propriétés physico-chimiques souhaitées [3].

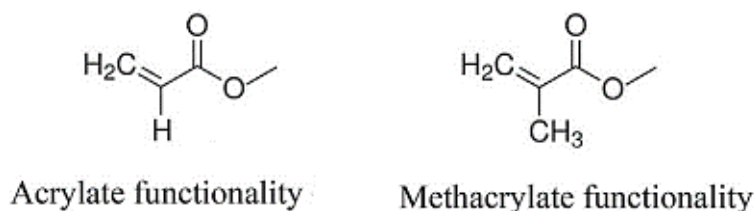


Figure II.1 : Structure générale d'un monomère acrylique et méthacrylique.

Les propriétés des polyacrylates et des polyméthacrylates sont différentes. En général, les poly méthacrylates sont plus rigides avec des températures de transition vitreuse plus élevées, une excellente résistance à la traction et une faible déformation, car le groupe méthyle limite la mobilité rotationnelle de la chaîne polymère. Les polyacrylates sont généralement mous et caoutchouteux et présentent une faible résistance à la traction et un allongement élevé. Par conséquent, les méthacrylate constituent principalement des liaisons vinyliques permettant de réagir facilement en présence de radicaux, et cela rend les méthacrylates attrayants comparés aux monomères polymérisés par voie ionique, tels que les époxydes. En fait, la photopolymérisation radicalaire est une technique couramment utilisée pour la préparation de matériaux acryliques et méthacryliques [4]. La photopolymérisation est une réaction induite par la lumière, qui

transforme un monomère liquide ou en gel en un polymère solide. Ces réactions nécessitent l'utilisation d'un photoinitiateur approprié, qui est une molécule photosensible produisant une espèce active, lors de l'irradiation par des rayons UV. Un photoinitiateur efficace doit présenter un rendement quantique élevé dans la génération des espèces amorçant une stabilité thermique et une solubilité dans le milieu de polymérisation le plus élevées. La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne dans laquelle le polymère se forme par l'ajout de monomères à une extrémité active de la chaîne moléculaire [5]. Pour créer un réseau tridimensionnel, il est nécessaire d'avoir au moins un composant multifonctionnel [6, 7]. Cette technique se divise en trois étapes : l'initiation, la propagation et la terminaison. Durant la première étape, les radicaux libres du photoinitiateur sont générés sous l'effet de la lumière UV. Ces radicaux libres, très réactifs, attaquent les doubles liaisons des monomères acryliques. Pendant la propagation, la chaîne de polymère se forme par l'addition des centres actifs des radicaux à d'autres monomères possédant des liaisons carbones insaturées. La réaction se termine par la recombinaison des espèces radicalaires, formant ainsi des macromolécules stables [8, 9].

II.2. Synthèse des réseaux de copolymère

II.2.1. Matériaux utilisés

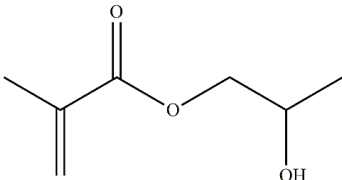
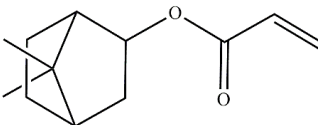
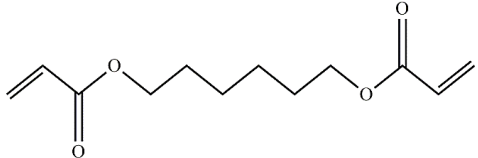
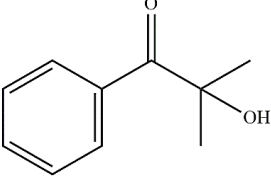
Les réseaux acrylates amorphes étudiés dans le cadre de cette thèse ont été polymérisés au laboratoire LRM. Le mélange chimique des monomères et d'agent réticulant, permet de créer un réseau tridimensionnel de chaînes macromoléculaires. Notre matériau a été préparé à partir de la copolymérisation de monomères :

- Le 2-hydroxypropyl méthacrylate (2-HPMA, $M_w = 144,17$ g/mol) est un méthacrylique *monofonctionnel* qui est le dérivé 1-méthacryloyle du propane-1,2-diol. Le (2-HPMA) a été choisi pour notre étude grâce à ses propriétés thermiques et mécaniques. Il est fourni par Sigma Aldrich dont la pureté est supérieure à 97%. Sa formule chimique est sous la forme $C_7H_{12}O_3$.
- L'isobornyl acrylate (n-IBoA, $M_w = 208,30$ g/mol) est un monomère acrylique monofonctionnel. Il est commercialisé par Sigma Aldrich dont la pureté est d'environ 99%. Sa formule chimique est sous la forme $C_{13}H_{20}O_2$.
- L'agent réticulant utilisé dans notre étude est le 1,6-Hexanedioldiacrylate (HDDA). En effet, une photo-initiateur, 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phenylpropane-1 (Darocur 1173) a été utilisé pour initier la réaction de photopolymérisation radicalaire.

Les structures chimiques des différents composants utilisés dans ce travail sont représentées sur le tableau

II.1

Tableau II. 1 : Structures chimiques des composants de la solution polymérique pour la formation des copolymères.

Composant	Structure chimique
2-HPMA	
n-IBoA	
HDDA	
Darocur 1173	

II.2.2. Formulation des solutions photo réactives

La préparation de la solution photo réactive est importante avant chaque polymérisation. Ce type de solution est généralement composé d'un monomère, d'un agent réticulant et d'un photoinitiateur. Dans ce travail, les quantités de monomères (2-HPMA) et (n-IBoA) pour la formation des copolymères ont été variées et la quantité d'agent réticulant (HDDA) et de photo-initiateur (Darocur 1173) ont été maintenues constantes dans le but d'étudier l'effet du monomère sur les propriétés physicochimiques. Les fractions massiques des différentes formulations sont illustrées dans le tableau II.2.

La pesée des différents constituants sous forme liquide a été effectuée dans une salle à faible luminosité sous hotte aspirante pour éviter toute dégradation inattendue du photoamorceur et des monomères acryliques. Ensuite, les différents piluliers contenant les solutions préparées ont été enrobés par un papier aluminium pour les protéger de la lumière. Après une agitation mécanique pendant 24 heures à température ambiante et assurer l'homogénéité des différent solutions précurseurs, environ 1 g de la solution est versé

à l'aide d'une pipette Pasteur dans un moule en téflon. D'un point de vue pratique, il est important de noter ici que la quantité de solution versée dans le moule peut avoir une influence sur l'homogénéité des pastilles obtenus. En effet, la dose de radiation reçue par l'échantillon dépend de son épaisseur. Par exemple, si l'échantillon est très épais, la partie supérieure de l'échantillon recevra une dose plus élevée que la partie inférieure et le réseau résultant ne sera pas réticulé de manière homogène. Pour éviter la formation de gradients de polymérisation dans les échantillons, il est nécessaire de synthèse des réseaux avec une épaisseur inférieure à 3 mm.

Tableau II. 2: Formulations des solutions réactives pour la formation du copolymère.

<i>Echantillons</i>	<i>2-HPMA</i>	<i>n-IBoA</i>	<i>HDDA</i>	<i>Darocur (1173)</i>
PHPMA	99%	0%	0.5%	0.5%
SMP1	79.2%	19.8%	0.5%	0.5%
SMP2	59.4%	39.6%	0.5%	0.5%
SMP3	39.6%	59.4%	0.5%	0.5%
SMP4	19.8%	79.2%	0.5%	0.5%
PIBoA	0%	99%	0.5%	0.5%

II.2.3. Dispositif expérimental

La technique expérimentale que nous avons utilisées pour la préparation des réseaux de polymères est la polymérisation radicalaire induite par rayonnement UV, appelée photopolymérisation. Le dispositif est constitué premièrement d'un boîtier en bois doté d'une source d'irradiation UV de type Philips TL07 ayant une longueur d'onde $\lambda=365$ nm. A l'intérieur de ce boîtier, on place une boîte en verre appelée chambre réactionnelle. Il faut noter que la polymérisation radicalaire étant très sensible à la présence d'oxygène de l'air qui se comporte comme un inhibiteur de réaction. C'est pour cela, il est nécessaire de faire inertie régulièrement la chambre de polymérisation à l'aide d'un générateur d'azote afin d'éliminer toute présence d'oxygène au sein de cette dernière. Ensuite, le moule contenant les solutions réactives est mis dans la chambre réactionnelle sous la lumière UV puis fermée. Cette réaction est déclenchée par l'absorption d'un photon par le photoinitiateur (Darocur 1173). En effet, le temps d'exposition est fixé à 45mn pour assurer une conversion complète des monomères acryliques. Une fois la polymérisation est terminée, nous avons obtenue des pastilles rigides et transparentes. Le protocole expérimental utilisé dans le cadre de cette thèse est illustré sur la figure II.2.

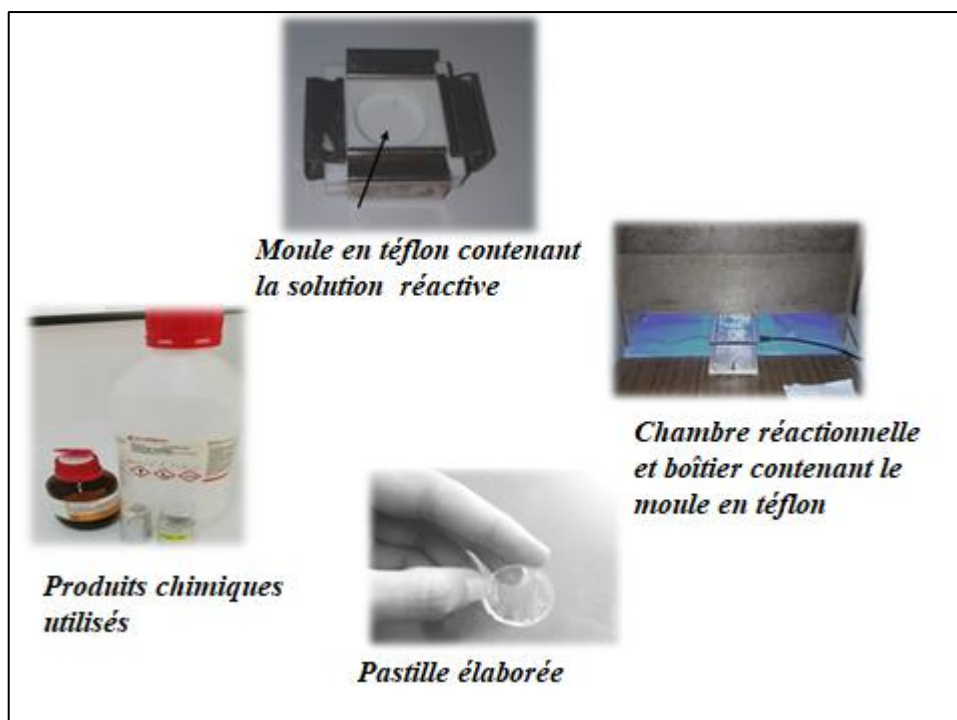


Figure II. 2 : Procédé d'élaboration de pastilles d'acrylates sous la lumière UV à partir des solutions précurseurs.

Afin de déterminer la conversion totale des fonctions acryliques et d'évaluer les propriétés structurale, thermiques, physico-chimiques et mécaniques de ces matériaux, des essais de FTIR, ATG-ATD, DSC, DMA ont été réalisés dans la suite de cette section.

II.3. Méthodes de caractérisation

II.3.1 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier

II.3.1.1. Principe

L'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique de caractérisation largement utilisée pour identifier et analyser les matériaux organiques, les matériaux inorganiques et les polymères. De plus, cette technique est basée sur l'identification des différents groupements fonctionnels et vibrationnels qui constituent les molécules via l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantions à analyser [10, 11].

Un spectromètre à transformée de Fourier comporte généralement trois composants de base : une source de rayonnement, un interféromètre et un détecteur. L'interférométrie par transformée de Fourier est basée sur le principe de l'interféromètre de Michelson qui comporte trois éléments : un miroir mobile, un miroir fixe et un séparateur de faisceau. Les deux miroirs sont perpendiculaires l'un à l'autre. Le séparateur de faisceau

est un dispositif semi-réfléchissant, il est souvent fabriqué en déposant une lame mince de germanium sur un substrat plat à base de bromure de potassium (KBr) (Voir la figure II.3) [12, 13].

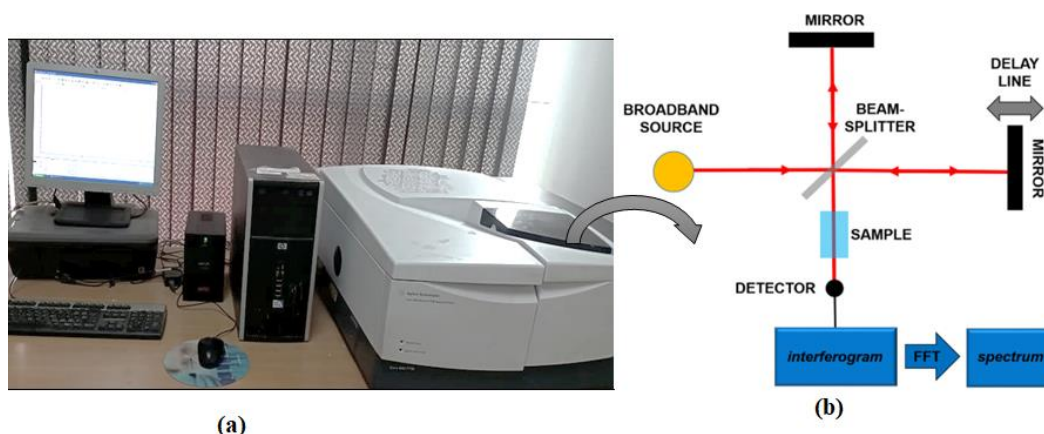


Figure II. 3: Spectromètre FTIR a transformé de Fourier (a) Dispositif expérimental (FTIR-Cary 640), (b) Principes de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [13].

Lorsqu'un rayonnement infrarouge est envoyé sur un échantillon, ce dernier absorbe une partie d'onde qui correspond aux liaisons présentes dans la substance. Par conséquent, l'absorption du rayonnement infrarouge ne peut avoir lieu que si l'énergie apporté par le faisceau infrarouge correspond à celle de vibrations de la molécule. L'interféromètre produit des signaux d'interférence, qui contiennent des informations spectrales détectées qui apparaissent comme un interférogramme. Un ordinateur est nécessaire pour convertir le rayonnement détecté en un spectre d'absorption via une technique mathématique appelée transformation de Fourier produisant un spectre de transmittance [12].

En pratique, le domaine infrarouge d'énergie de vibration des molécules est entre 400 et 4000 cm^{-1} . Selon la longueur d'onde qui correspond aux vibrations spécifiques des liaisons chimiques, le spectre IR est divisé en trois zones : l'IR proche entre 400-10 cm^{-1} , l'IR moyen entre 4000-400 cm^{-1} et l'IR lointain (14 000 et 4000 cm^{-1}). En effet, la spectroscopie FTIR utilise principalement la région d'infrarouge moyen (4000- 300 cm^{-1}), où apparaissent les vibrations d'étirement, de flexion, des groupes caractéristiques des minéraux ...etc. L'absorbance A à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. D'après la loi de Beer-Lambert le taux de conversion peut être exprimé par l'équation suivante [14].

$$C\% = 100 \times \left(1 - \frac{(A_\lambda)_D}{(A_\lambda)_{D=0}} \right) \quad (\text{II.1})$$

Où D : la dose d'irradiation appliqué à une substance étudié, A : l'absorbance, et λ : la longueur d'onde.

II.3.1.2. Analyse vibrationnelle des spectres infrarouges

L'analyse vibrationnelle a été réalisée à température ambiante par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-Cary 640). Les cellules à analyser sont préparées en fonction de l'état physique du matériau analysé. Le nombre de scans est de 16 avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} sur un domaine d'absorption compris entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Les figures II.4 et II.5 représentent respectivement les spectres d'absorptions en fonction du nombre d'onde avant et après la polymérisation. L'attribution de certaines bandes caractéristiques est représentée sur ces deux figures.

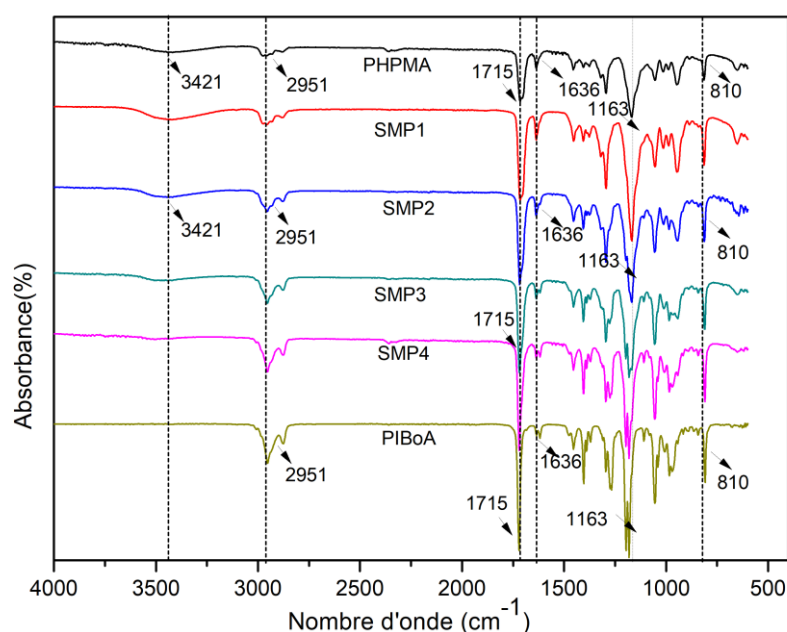


Figure II. 4: Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des solutions réactives avant la polymérisation.

La figure II.4 montre une comparaison entre les spectres d'absorptions de deux solutions réactives des monomères purs n-IBoA et 2-HPMA et leurs mélanges copolymères. On peut voir clairement que le spectre de solutions de 2-HPMA et tous les SMPs non polymérisés (SMP1, SMP2, SMP3 et SMP4), montrent les bandes situées à 3421 cm^{-1} relatifs aux vibrations O-H. L'amplitude de la bande d'absorption correspondant à la bande O-H augmente avec l'augmentation de la concentration du monomère 2-HPMA, alors que cette dernière n'apparaît pas dans le cas des solutions réactives de n-IBoA pur. Les bandes situées à 810 cm^{-1} et 1636 cm^{-1} correspondent aux doubles liaisons acryliques C=C.

Le pic de faible intensité à 2951 cm^{-1} est dû à la vibration d'élongation asymétrique de CH_3 . Les deux bandes intenses sont attribuées aux vibrations d'élongations du groupe carbonyle C=O à 1715 cm^{-1} et du

groupe d'élongation C-C à 1163 cm^{-1} . En effet, la liaison C-O correspond au groupement ester exhibe un mode d'élongation sur une bande de 1272 cm^{-1} .

En revanche, les résultats de la figure II.6 montrent des changements dans les intensités des fréquences d'élongation de la double liaison acrylique C=C autour de 810 cm^{-1} après la polymérisation. Il n'y'a presque aucun changement au niveau des pics correspondants aux autres bandes caractéristiques. Ces deux bandes d'absorption peuvent être utilisées dans la suite de ce travail pour caractériser le processus de polymérisation et évaluer la conversion des doubles liaisons acryliques dans les réseaux résultants. Dans ce travail nous nous sommes intéressés autour de la bande 810 cm^{-1} afin de calculer le taux de conversion des fonctions acryliques.

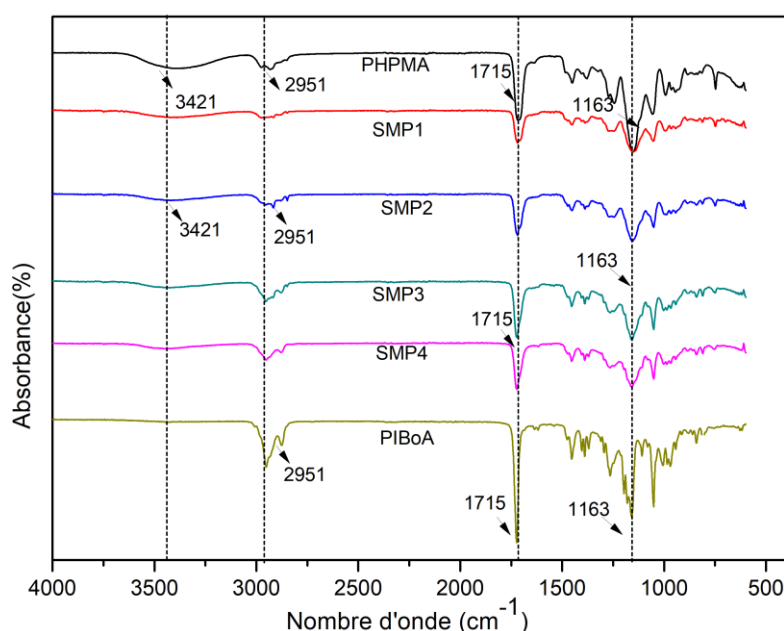


Figure II. 5 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des réseaux élaborés après la polymérisation.

II.3.1.3. Suivi de cinétique de polymérisation

Le suivi cinétique de la réaction de polymérisation du mélange sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV est représenté sur les figures II.6 et II.7. Afin de pouvoir calculer cette conversion, une goutte de la solution précurseur a été insérée entre une plaque de NaCl et un film en PET, l'ensemble est placé dans le spectromètre FTIR. L'analyse des spectres infrarouges a été effectuée toutes les 5 minutes durant 45mn à une température ambiante. En effet, la conversion des doubles liaisons acryliques est calculée à partir des hauteurs des bandes situées à 810 cm^{-1} .

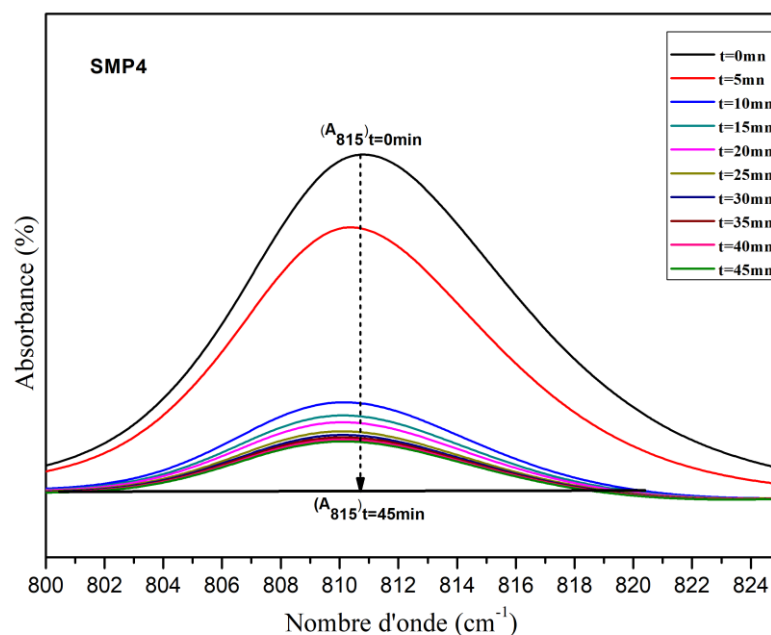


Figure II. 6: Evolution de la bande du SMP 4 à 815 cm^{-1} en fonction du temps.

Un agrandissement de la courbe de la cinétique de polymérisation du SMP4 durant l'exposition aux rayonnement UV est représenté sur la figure II.6. Il apparaît clairement que tous les échantillons montrent approximativement la même diminution de l'intensité des fréquences de rupture de la double liaison $\text{C}=\text{C}$, ce qui montre la conversion quasi totale des solutions réactives analysées en un réseau au bout de 45 mn. La faible amplitude du pic observé après la polymérisation correspond à la quantité négligeable des oligomères restants à l'état liquide dans le réseau réticulé formé.

Une évolution de la conversion similaire de tous les échantillons a été observée après l'exposition de lumière UV est illustrée sur la figure II.7.

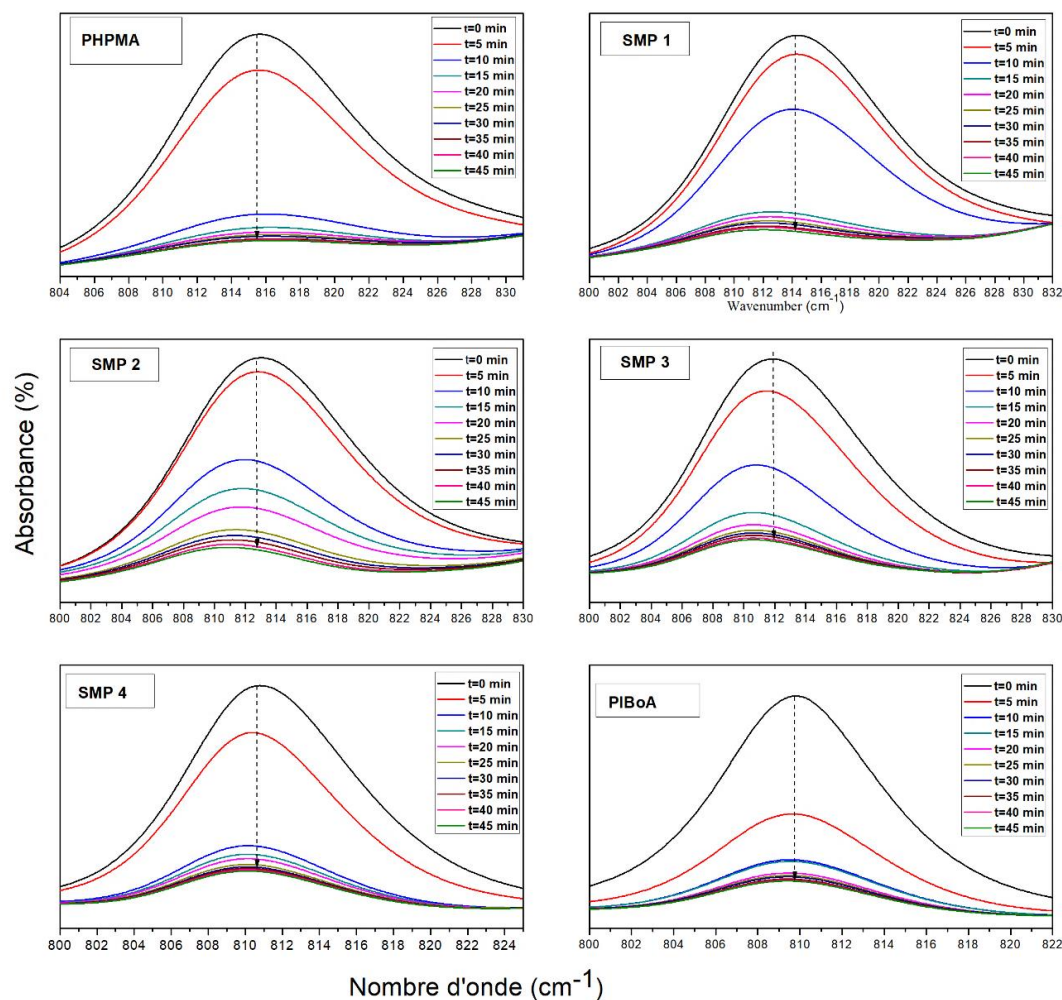


Figure II. 7: Evolution de la bande à 810 cm^{-1} des réseaux polymériques élaborés en fonction du temps.

Selon la figure II.8, une augmentation rapide du taux de conversion est obtenue au début de la cinétique après l'exposition sous le rayonnement UV, suivie d'un début d'un plateau caractérisé par un taux de conversion constant au bout de 45 mn de polymérisation. On observe clairement une conversion importante pour la courbe correspondant au réseau de PHPMA environ 98%. En conséquence, un comportement de conversion intermédiaire pour les copolymères a été obtenu par rapport aux réseaux purs de PHPMA et PIBoA. La conversion est estimée entre 89 et 98%, indiquant la polymérisation presque totale de tous les monomères acryliques existants dans les systèmes précurseurs.

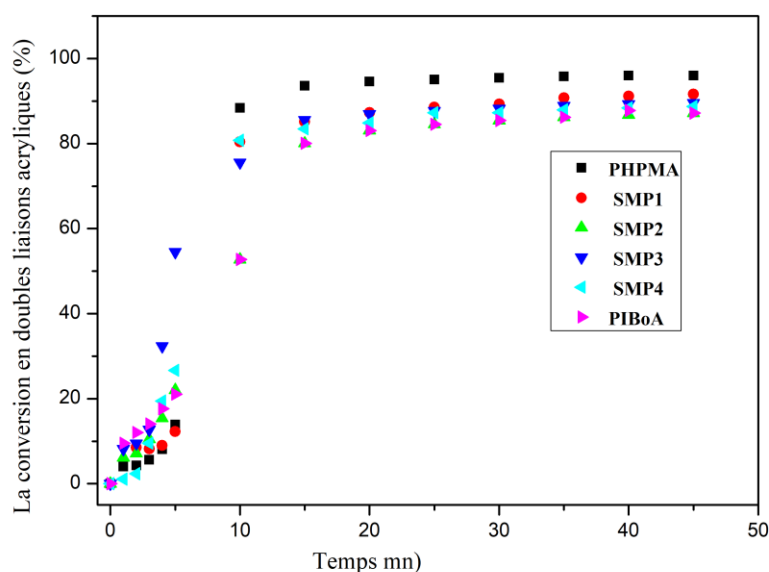


Figure II. 8 : La conversion en doubles liaisons acryliques en fonction du temps d'exposition des réseaux étudiés.

Tableau II. 3 : Taux de conversion des systèmes correspondant au nombre d'onde à 810 cm^{-1} .

<i>Echantillons</i>	Taux de conversion (%)
PHPMA	98%
SMP1	91%
SMP2	87%
SMP3	89%
SMP4	91%
PIBoA	89%

II.3.2. Analyse thermogravimétrique

II.3.2.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode permettant la prédiction de la stabilité thermique des polymères. L'ATG permet l'analyse quantitative de la variation de masse en fonction du temps et de la température dans une atmosphère contrôlée [15,16]. Cette technique est principalement utilisée pour comprendre certains événements thermiques tels que l'absorption, l'adsorption, la vaporisation, la sublimation, la dégradation, l'oxydation et la réduction. En outre, cette caractérisation peut fournir des informations sur les produits volatils ou gazeux perdus pendant ces réactions chimiques pour les

nanomatériaux, les polymères, les fibres, les peintures et les revêtements. Il est également possible d'étudier la cinétique des réactions chimiques dans diverses conditions à l'aide de l'ATG. Pour cela, il devient essentiel d'optimiser les facteurs où les conditions qui influencent le changement de masse des échantillons tout au long de la période expérimentale. Ces paramètres comprennent généralement le poids, le volume de l'échantillon analysé, la forme physique de l'échantillon, la forme et la nature du porte-échantillon, la nature et la pression de l'atmosphère dans laquelle l'analyse est effectuée, ainsi que la vitesse de chauffage ou de refroidissement [17].

II.3.2.2. Dispositif expérimental

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) ont été réalisées par un analyseur thermogravimétrique SETARAM Labsys Evo. La gamme de température pour les TGA LABSYS evo est généralement de la température ambiante à 1150°C ou 1600°C selon le type des échantillons à analyser. Cet instrument consiste à placer un creuset en alumine contenant environ 20 mg de l'échantillon à côté d'un second creuset vide servant de référence sur des supports en forme de tige, qui sont reliés à une thermobalance. La température est stabilisée à 20°C pendant 10 minutes puis la montée en température est de 10 °C.min⁻¹ de la température ambiante jusqu'à 900°C sous atmosphère d'azote de débit 20ml/min. La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la variation de la masse qui permet de déterminer la température minimale de dégradation des polymères. Cette dernière est principalement la température à laquelle la courbe de perte de masse commence à décroître. En effet, l'analyse thermique différentielle (ATD) permet de suivre les phénomènes exothermique et endothermique qui ont lieu au cours de la réaction.



Figure II. 9: Analyse thermogravimétrique (LABSYS evo TGA).

II.3.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

II.3.3.1. Principe

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique permettant d'évaluer l'absorption d'énergie thermique, qui se produit dans un échantillon lors d'un programme de température contrôlée. Le principe consiste à mesurer la différence de chaleur entre un échantillon étudié et une référence inerte, et les convertir en flux de chaleur, lors d'une réaction exo ou endothermique sous atmosphère contrôlée. Cette technique est composée d'un four dans lequel sont placés deux creusets en aluminium, l'un contient l'échantillon à étudier et l'autre contient la référence (l'indium) en dessous d'un thermocouple relié à un ordinateur et l'ensemble est soumis à un programme de température contrôlée. La calorimétrie est particulièrement utilisée pour déterminer les changements de transitions, les diagrammes de phases et les températures de transition vitreuse, de fusion, de cristallisation des échantillons, ainsi que le taux de cristallinité des polymères [18, 19].

II.3.3.2. Dispositif expérimental

Les propriétés thermiques des réseaux de polymères ont été déterminés par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC, TA instrument Q2000) calibrée par l'indium. Pour tous les échantillons, les analyses sont menées dans une gamme de température de -80 à 120 °C, à une vitesse de refroidissement et de chauffage constante de 10 °C/mn sous un flux d'azote. L'analyse a été effectuée avec des échantillons dont les masses comprises entre 8 à 10 mg sont introduites dans un creuset hermétiquement fermé. La température de transition des échantillons est déterminée dans les conditions suivantes : tout d'abord, une rampe de température à une vitesse de 10 °C/mn de la température ambiante jusqu'à la température de 120°C, suivie d'un refroidissement de -80 °C à 10°C/min (premier cycle). Ensuite, le même cycle de refroidissement/chauffage a été répété une deuxième fois (deuxième cycle) afin d'éliminer tout éventuel événement lié à l'historique thermique de l'échantillon.

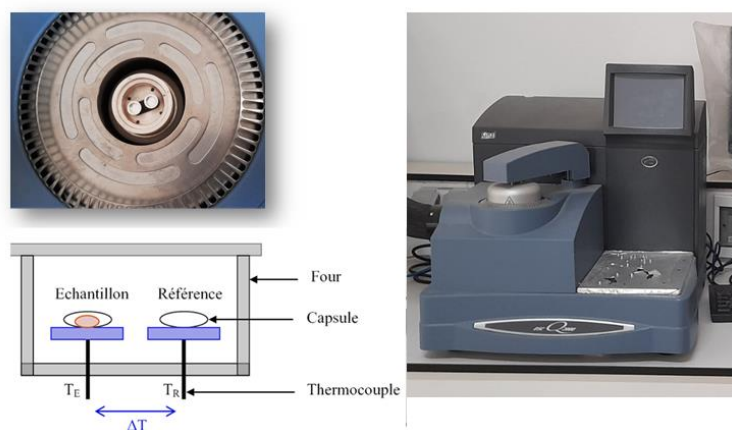


Figure II. 10 : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC TA instrument Q2000).

La température de transition vitreuse est déterminée durant le deuxième cycle et à partir du point d'inflexion de la deuxième rampe de chauffage pour tous les systèmes étudiés.

II.3.4. Analyse mécanique dynamique DMA

II.3.4.1. Principe

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique puissante qui permet d'évaluer le comportement viscoélastique du polymère en fonction de la fréquence, de la température ou du temps. Elle consiste principalement à appliquer une contrainte (ou une déformation) sinusoïdale à un matériau et mesurer sa réponse.

Un polymère est dit viscoélastique quand son comportement présente à la fois le comportement d'un solide élastique et d'un liquide visqueux. Le comportement de type solide est décrit par la loi de Hooke qui montre que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte, cette constante est appelée module de Young. Au contraire, pour un liquide idéal, la réponse à une contrainte appliquée est proportionnelle à la vitesse de déformation par une constante appelée viscosité. Par conséquent, la combinaison des deux modèles (le ressort et l'amortisseur) permet de donner une réponse au comportement viscoélastique des polymères. Une représentation schématique d'un comportement viscoélastique est présentée sur la figure II.11.

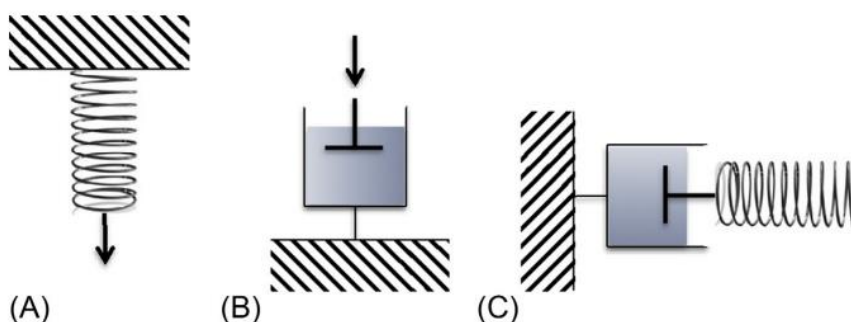


Figure II. 11 : Comportement mécanique d'un polymère : (A) Le ressort représente un solide élastique linéaire (modèle de Hooke). (B) L'amortisseur représente un liquide visqueux (modèle de Newton). (C) Le modèle de Maxwell pour un comportement viscoélastique.

La majorité des mesures des propriétés viscoélastiques des polymères sont effectuées dans des conditions de petites déformations, dont lesquelles le polymère montre un comportement viscoélastique linéaire. En fait, lorsque la contrainte appliquée à un échantillon augmente, la relation entre la contrainte et la déformation est constante. En faisant varier d'une manière sinusoïdale, la contrainte dynamique à une fréquence constante f , On obtient la contrainte et la déformation résultantes sous la forme suivante :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad \text{II.2}$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{II.3}$$

Avec : $\omega = 2\pi f$ la pulsation, σ_0 l'amplitude du cycle de contrainte, ε_0 est l'amplitude du cycle de déformation et δ est l'angle de perte (le déphasage entre la contrainte appliquée et la déformation résultante) ($\delta = 0$: le matériau est un solide élastique, $\delta = 90^\circ$ correspond un liquide visqueux, tandis que $0 < \delta < \frac{\pi}{2}$ le matériau est viscoélastique) [20–22].

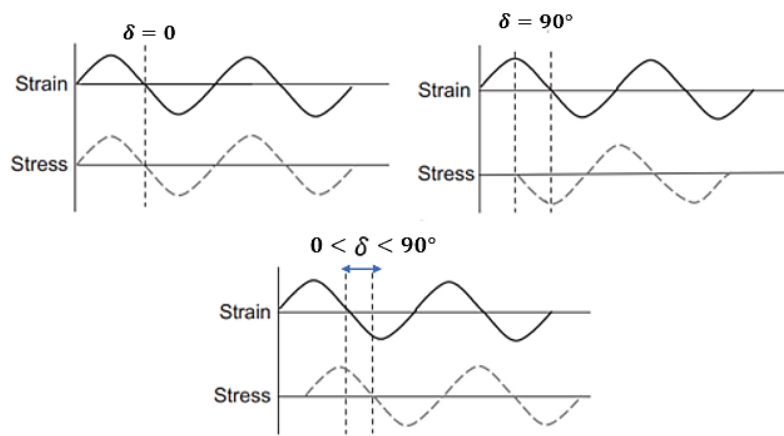


Figure II. 12: Principe de base du fonctionnement de la DMA : Contrainte appliquée à l'échantillon et déformation résultante déphasée.

Le comportement viscoélastique du matériau peut alors être représenté par un module d'élasticité complexe E^* qui peut s'exprimer par la relation suivante :

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{II.4}$$

La partie réelle du module complexe E^* est appelée module de stockage E' , qui exprime l'aptitude du matériau à stocker l'énergie de déformation.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{II.5}$$

La partie imaginaire est le module de perte E'' et représente la partie visqueuse du matériau permettant de caractériser l'énergie dissipée par le matériau.

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad \text{II.6}$$

Le facteur de perte $\tan\delta$ est le rapport entre les deux modules.

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{II.7}$$

Dans la suite de ce travail la DMA est utilisée pour déterminer le comportement viscoélastique des différents échantillons.

II.3.4.2. Dispositif expérimental

Les essais thermomécaniques ont été effectuées via la machine DMA de type Q800 TA instruments, selon les conditions suivantes :

- Les échantillons ont été découpés sous forme rectangulaire ayant des dimensions de (15mm × 10mm × 1,5 mm).
- Le mode de sollicitation en tension est à une fréquence de 1 Hz.
- Une plage de température qui varie entre la température ambiante et 200°C à une rampe de 5°C/mn .

Pour attribuer une conformation de reproductibilité de ces résultats, cette analyse a été répétée trois fois pour chaque système.

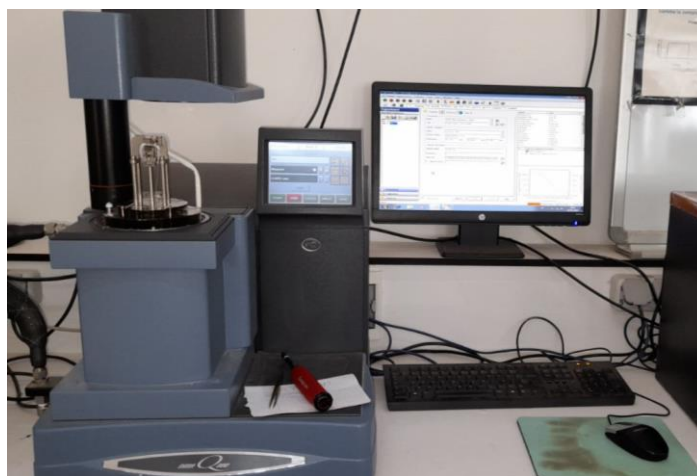


Figure II. 13: Analyse mécanique dynamique (DMA Q800 TA instruments).

Conclusions

Dans ce deuxième chapitre, nous avons détaillé la méthodologie que nous avons utilisé pour mettre en œuvre des réseaux de polymères et leurs mélanges. Notre approche repose sur la polymérisation radicalaire de solutions réactives sous un rayonnement UV. Cette méthode s'est avérée particulièrement efficace, présentant deux avantages majeurs. Tout d'abord, elle a permis d'atteindre une conversion significative des fonctions acryliques présentes dans les solutions précurseurs initiales. Ensuite, elle a conduit à la formation

de pastilles présentant une structure homogène. Pour suivre la cinétique de conversion en fonction du temps d'exposition, nous avons utilisé l'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier. Les résultats ont montré que le temps nécessaire à la polymérisation de l'échantillon est généralement d'environ 45 minutes, avec un taux de conversion supérieur à 89%. Cette caractérisation nous a permis d'évaluer la progression de la polymérisation et d'optimiser les conditions expérimentales pour obtenir les meilleures performances du matériau. De plus, nous avons discuté en détail sur les principes et les dispositifs physicochimiques utilisés dans le cadre de ce travail. Ensuite, nous avons exploré les différentes techniques et équipements utilisés pour réaliser les mesures et les analyses nécessaires à la caractérisation des réseaux de polymères et de leurs composites. Dans le prochain chapitre, nous nous concentrerons sur une caractérisation thermomécanique approfondie des réseaux de polymères et de leurs composites, afin de mieux comprendre les paramètres qui influencent le comportement de mémoire de forme. Nous développerons un protocole d'essai spécifique pour évaluer l'effet de mémoire de forme du matériau. Cette caractérisation nous permettra d'obtenir des informations détaillées sur les propriétés thermomécaniques et les performances du matériau dans des conditions spécifiques.

Références

- [1] H. Xie, K.-K. Yang, et Y.-Z. Wang, « Photo-cross-linking: A powerful and versatile strategy to develop shape-memory polymers », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 95, p. 32-64, août 2019, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2019.05.001.
- [2] Y. S. Alshebly, M. Nafea, M. S. Mohamed Ali, et H. A. F. Almurib, « Review on recent advances in 4D printing of shape memory polymers », *Eur. Polym. J.*, vol. 159, p. 110708, oct. 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110708.
- [3] C. Corsaro, G. Neri, A. Santoro, et E. Fazio, « Acrylate and Methacrylate Polymers' Applications : Second Life with Inexpensive and Sustainable Recycling Approaches », *Materials*, vol. 15, n° 1, janv. 2022, doi: 10.3390/ma15010282.
- [4] E. Andrzejewska, « Chapter 2.1 - Free-radical photopolymerization of multifunctional monomers », in *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization (Second Edition)*, T. Baldacchini, Éd. William Andrew Publishing, 2020, p. 77-99. doi: 10.1016/B978-0-12-817827-0.00002-3.
- [5] A. Selimis et M. Farsari, « 3.8 Laser-Based 3D Printing and Surface Texturing », in *Comprehensive Materials Finishing*, Elsevier, 2017, p. 111-136. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09171-2.
- [6] D. Caballero, R. L. Reis, et S. C. Kundu, « Trends in biomaterials for three-dimensional cancer modeling », in *Biomaterials for 3D Tumor Modeling*, Elsevier, 2020, p. 3-41. doi: 10.1016/B978-0-12-818128-7.00001-0.
- [7] S. Bastani et M. Mohseni, « Chapter 7 - UV-Curable Nanocomposite Coatings and Materials », in *Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials*, A. S. H. Makhoul et D. Scharnweber, Éd. Butterworth-Heinemann, 2015, p. 155-182. doi: 10.1016/B978-0-12-799947-0.00007-9.
- [8] U. Shaukat, E. Rossegger, et S. Schlögl, « A Review of Multi-Material 3D Printing of Functional Materials via Vat Photopolymerization », *Polymers*, vol. 14, n° 12, p. 2449, juin 2022, doi: 10.3390/polym14122449.
- [9] T. Pirman, M. Ocepek, et B. Likozar, « Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Styrene: Biobased Approaches, Mechanism, Kinetics, Secondary Reactions, and Modeling », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, n° 26, p. 9347-9367, juill. 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c01649.
- [10] N. NicDaéid, « Systematic Drug Identification ☆ », in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2018, p. B9780124095472144000. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14457-9.
- [11] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, et S. M. Roopan, « Chapter 12 - Nanoparticle characterization techniques », in *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, A. K. Shukla et S. Iravani, Éd. Elsevier, 2019, p. 303-319. doi: 10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5.

- [12] A. Dutta, « Fourier Transform Infrared Spectroscopy », in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017, p. 73-93. doi: 10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2.
- [13] B. Patrizi, M. Siciliani de Cumis, S. Viciani, et F. D'Amato, « Dioxin and Related Compound Detection: Perspectives for Optical Monitoring », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, n° 11, p. 2671, mai 2019, doi: 10.3390/ijms20112671.
- [14] S. Petit et J. Madejova, « Fourier Transform Infrared Spectroscopy », in *Developments in Clay Science*, vol. 5, Elsevier, 2013, p. 213-231. doi: 10.1016/B978-0-08-098259-5.00009-3.
- [15] R. Parameshwaran, A. Sarı, N. Jalaiah, et R. Karunakaran, « Applications of Thermal Analysis to the Study of Phase-Change Materials », in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 6, Elsevier, 2018, p. 519-572. doi: 10.1016/B978-0-444-64062-8.00005-X.
- [16] A. J. Jing, A. Zhang, et Z. Wu, « Thermal analysis of polymer fibers », in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 3, Elsevier, 2002, p. 409-490. doi: 10.1016/S1573-4374(02)80014-0.
- [17] S. Loganathan, R. B. Valapa, R. K. Mishra, G. Pugazhenth, et S. Thomas, « Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials », in *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017, p. 67-108. doi: 10.1016/B978-0-323-46139-9.00004-9.
- [18] Y. H. Roos et S. Drusch, « Chapter 3 - Methodology », in *Phase Transitions in Foods (Second Edition)*, Y. H. Roos et S. Drusch, Éd. San Diego: Academic Press, 2016, p. 49-77. doi: 10.1016/B978-0-12-408086-7.00003-6.
- [19] P. Gill, T. T. Moghadam, et B. Ranjbar, « Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience », *J. Biomol. Tech. JBT*, vol. 21, n° 4, p. 167, déc. 2010.
- [20] L. De Nardo et S. Farè, « Dynamico-mechanical characterization of polymer biomaterials », in *Characterization of Polymeric Biomaterials*, Elsevier, 2017, p. 203-232. doi: 10.1016/B978-0-08-100737-2.00009-1.
- [21] W. M. Groenewoud, « CHAPTER 4 - DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS », in *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*, W. M. Groenewoud, Éd. Amsterdam : Elsevier Science B.V., 2001, p. 94-122. doi: 10.1016/B978-044450604-7/50005-4.
- [22] K. Dyamenahalli, A. Famili, et R. Shandas, « 3 - Characterization of shape-memory polymers for biomedical applications », in *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*, L. Yahia, Éd. Woodhead Publishing, 2015, p. 35-63. doi : 10.1016/B978-0-85709-698-2.00003-9.

Chapitre III

Caractérisation

physico–chimique

Introduction

Ce chapitre présente un ensemble de résultats obtenues lors de l'étude expérimentale des propriétés thermiques et dynamiques mécaniques des réseaux de polymères acryliques et leurs composites. Les températures de dégradation, de transition vitreuse, de mise en forme temporaire (de déformation), le module élastique et l'intensité du facteur de perte des matériaux élaborés ont été caractérisés, cela permet de définir les paramètres d'essai les plus influents lors d'un cycle thermomécanique de mémoire de forme. Le chapitre se termine par un protocole expérimental qui a permis d'évaluer l'effet de mémoire de forme des différentes formulations étudiées dans cette contribution, ainsi que leurs temps de récupération de forme. Ces résultats visent à analyser l'influence de la concentration de n-IBoA sur les propriétés thermiques, dynamique mécaniques et l'effet de mémoire de forme des SMPs obtenus.

III.1. Résultats obtenus

III.1.1. Etude thermogravimétrique

La perte de masse du réseau de polymère en fonction de la température ou du temps permet entre autres d'évaluer la stabilité thermique des homopolymères et leurs copolymères et de déterminer leurs taux de déformation et leurs températures de début et de fin de dégradation.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.1, III.2, et III.3 respectivement. Ces analyses révèlent une augmentation importante de perte de masse lorsque la température augmente. Il apparaît clairement que tous les réseaux de polymères ont le même comportement thermique. En effet, tous les réseaux étudiés sont stables jusqu'à 250 -300°C, suivie par une perte de masse très rapide de 300 à 450°C et se décomposent au-delà de 450°C.

Pour les deux homopolymères PHPMA et PIBoA la perte de masse totale est de l'ordre de 98 et 96% respectivement. La première perte de masse de PIBoA de 75%, est observée à la température de 300 °C. Pour les SMP 2, SMP 3 et SMP4 La dégradation du polymère se produit sur deux étapes avec les pertes de masses de 30, 63 et 52% à 321, 317 et 319 °C respectivement. Ces deux dernières pertes de masses sont associées à la rupture des groupes latéraux des segments de PIBoA présent dans les solutions précurseurs et à la décomposition thermique des chaînes principales de différents réseaux.

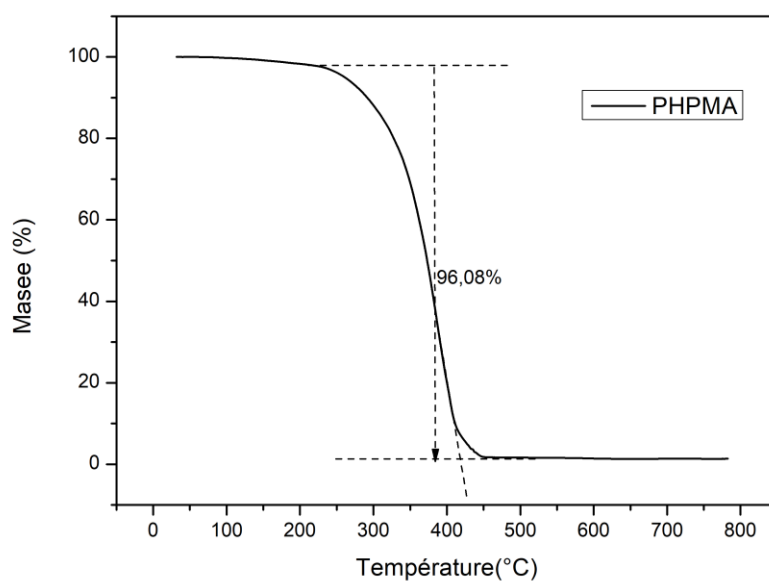


Figure III. 1 Thermogramme de perte de masse du PHPMA en fonction de la température.

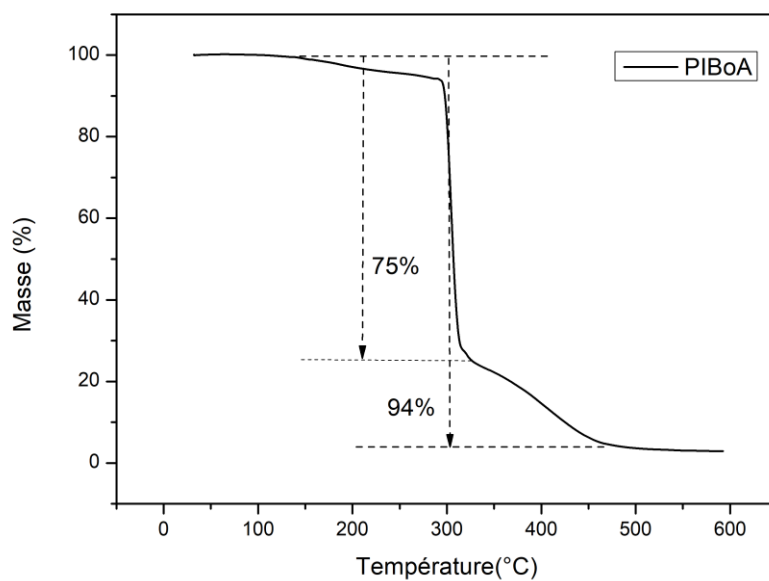


Figure III. 2 : Thermogramme de perte de masse du PIBoA en fonction de la température.

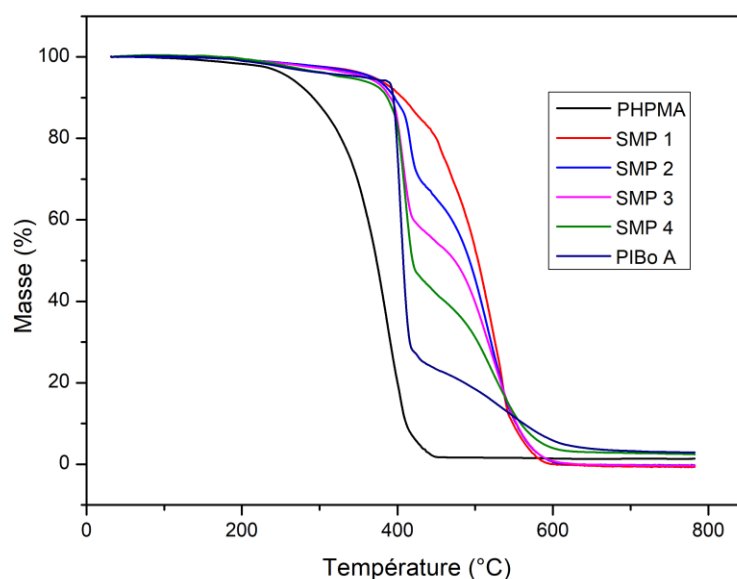


Figure III. 3: Thermogrammes de perte de masse de différents réseaux de polymères en fonction de la température.

A partir des thermogrammes de la dérivée de masse, nous pouvons clairement observer que les pics des courbes exothermiques des dérivées de masse présentées pour les réseaux de SMPs sont légèrement plus larges que ceux présentés par les homopolymères. En effet, la copolymérisation de ces deux monomères permet d'améliorer les propriétés thermiques des SMPs. Dans notre cas, la température de dégradation, correspondant à la perte de 95% de la masse, varie entre 450 et 473°C.

Cette observation souligne l'importance de la combinaison de monomères dans la formation de réseaux polymériques. La copolymérisation du 2-HPMA et du n-IBoA offre une plus grande résistance à la dégradation thermique, ce qui est un aspect essentiel pour assurer la stabilité et la durabilité des matériaux à mémoire de forme.

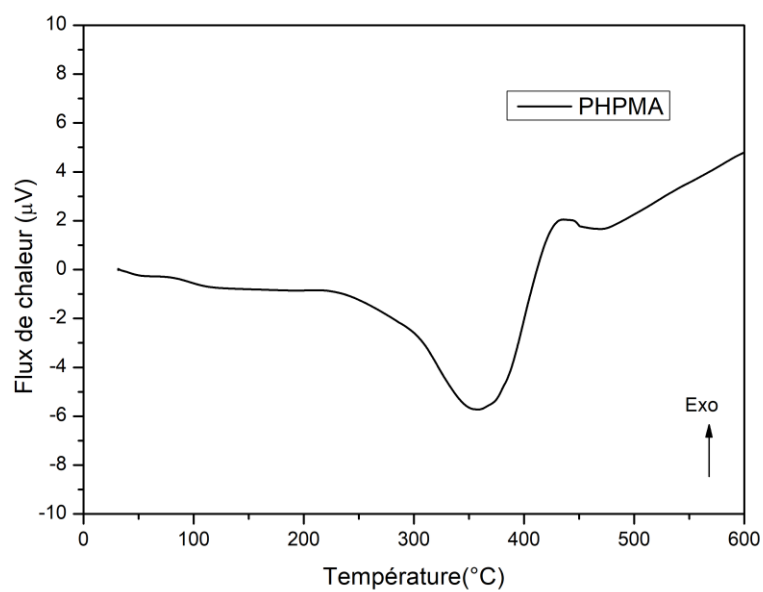


Figure III. 4: Dérivée de perte de masse du PHPMA en fonction de la température.

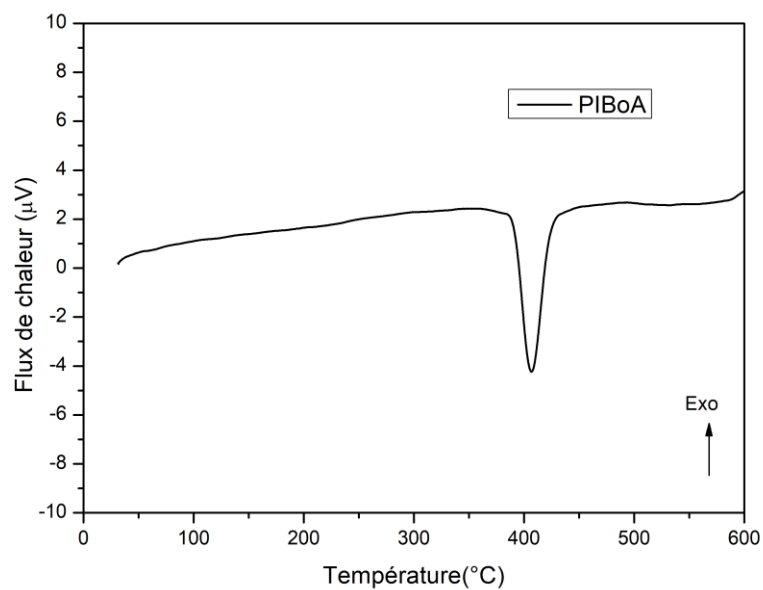


Figure III. 5: Dérivée de perte de masse du PIBoA en fonction de la température.

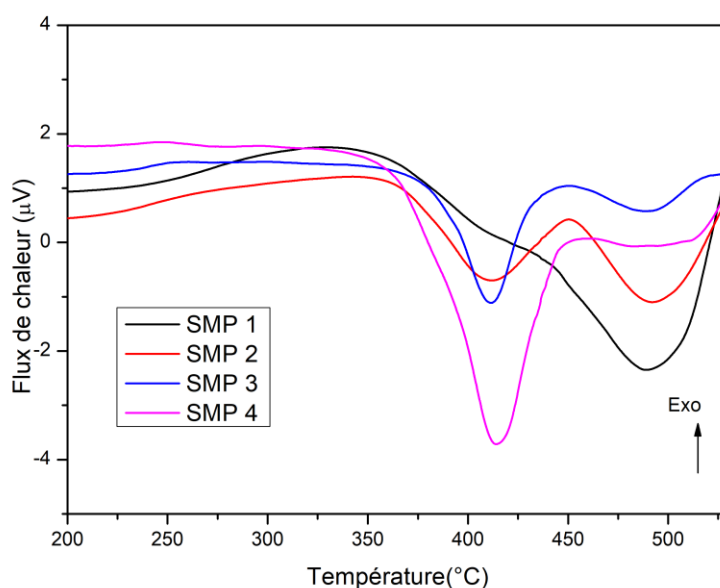


Figure III. 6: Dérivée de perte de masse des copolymères en fonction de la température.

Le tableau III.1 regroupe les résultats de la perte de masse des différents réseaux de polymères en fonction de la température. On observe clairement que le début de perte de masse de 5% des réseaux élaborés se fait toujours à peu près à la même température avec une légère différences entre 267 et 279°C, à ce stade l'incorporation d'IBoA n'a donc pas un grand effet sur la stabilité thermique. Au-delà de 50% la dégradation des SMPs s'avère être influencée par la nature de leurs réseaux précurseurs.

Tableau III. 1: Perte de masse des différents réseaux de polymères en fonction de la température.

Echantillons	T _{5%}	T _{50%}	T _{95%}	M résiduelle (%)
PHPMA	275	376	450	1.7
SMP1	276	377	452	0.33
SMP2	279	371	455	0.52
SMP3	273	355	457	0.56
SMP4	267	357	466	3.52
PIBoA	269	306	473	4.44

La figure III.7 illustre la variation de la température de dégradation correspondante aux pertes de masse 95% pour les réseaux de polymères. Nous trouvons que la température de dégradation maximale a été améliorée significativement avec l'ajout d'IBoA dans les SMPs.

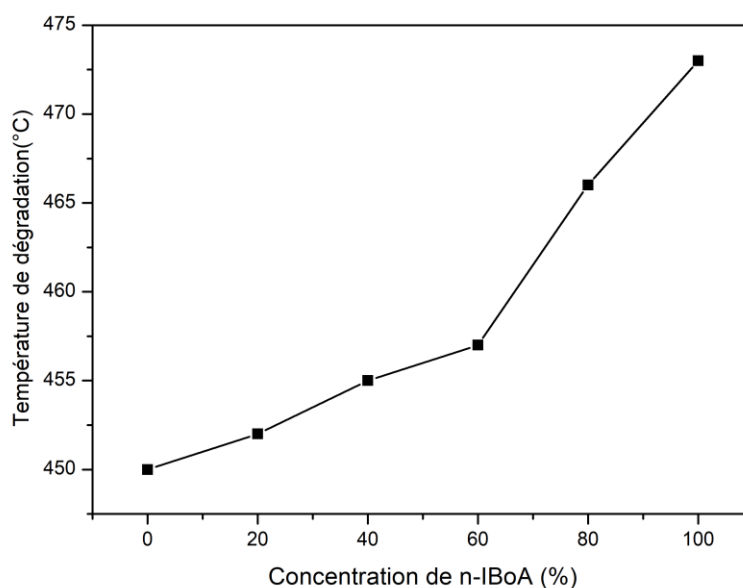


Figure III. 7: Températures de dégradation correspondantes aux pertes de masse 95 % pour les réseaux de polymères.

III.1.2. Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle

La connaissance de la température de transition vitreuse (T_g) est également primordiale pour la mise en œuvre des polymères. Pour déterminer la T_g de façon rigoureuse, l'analyse DSC a été réalisée afin de déterminer la compatibilité qui peut exister entre les différents monomères et de définir la température de transition vitreuse pour chaque échantillon. Nous nous sommes intéressés au deuxième cycle de chauffage (de 20°C à 120°C).

La figure III.8 montre les courbes DSC du second cycle des différents SMPs avec une concentration en n-IBoA de 0 à 100 %. Ces résultats montrent une seule température de transition vitreuse dans chaque courbe, ce qui confirme clairement que les SMPs constituent une phase unique et que les deux monomères 2-HPMA et n-IBoA sont parfaitement miscibles. D'autre part, aucun pic endothermique de fusion cristalline n'est détecté, ce qui indique également que les différents systèmes sont parfaitement amorphes.

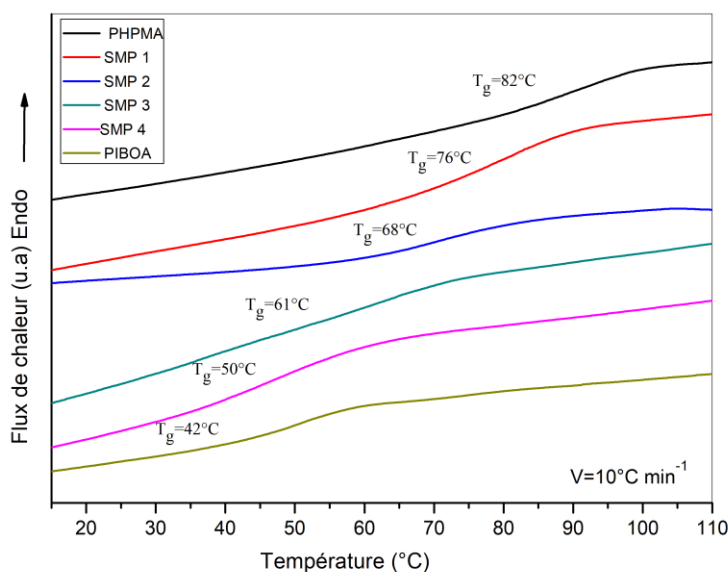


Figure III. 8: Évolution de la température de transition vitreuse des différents échantillons.

Concernant les deux réseaux homopolymères PIBoA et PHPMA la T_g se trouve entre 42°C et 82°C respectivement. La variation de la T_g est généralement due aux différents groupements latéraux des chaînes de polymères. Le groupe OH présent dans le PHPMA crée un encombrement stérique, ce qui provoque un raidissement de la chaîne qui augmente la valeur de la T_g . D'un autre côté, le PIBoA possède un groupe latéral cyclique qui lui donne une T_g relativement élevée au-dessus de la température ambiante.

Afin d'étudier l'impact de l'ajout du n-IBoA sur les différents SMPs, nous avons étudié l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration d'IBoA (voir la figure III.9). Ce résultat suggère que la température de transition vitreuse des SMPs est directement influencée par l'ajout de n-IBoA. En particulier, une diminution de la quantité de n-IBoA diminue progressivement l'interaction moléculaire de la chaîne polymère ce qui réduit les mouvements des segments de SMPs. Par conséquent, un SMP avec une concentration plus élevée de n-IBoA présentent une mobilité de chaîne plus élevée donnant une température de transition vitreuse très basse par rapport au PHPMA.

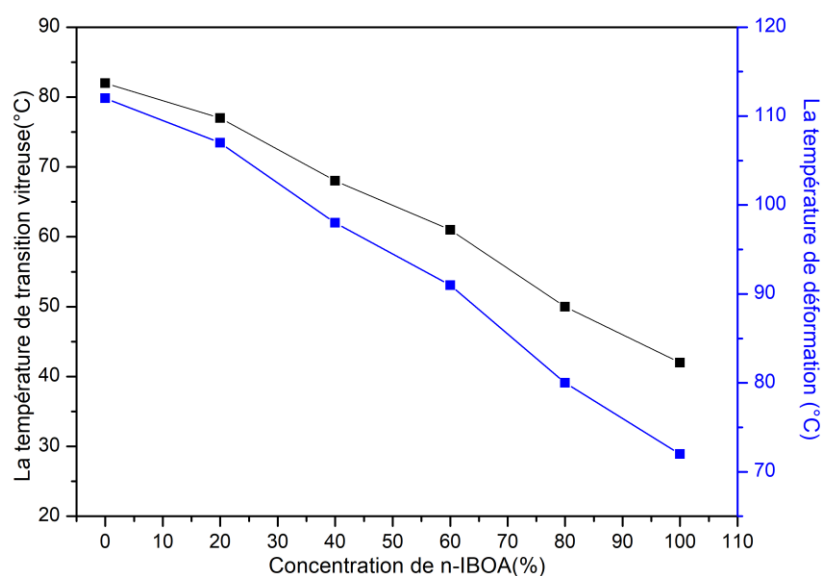


Figure III. 9: Variation de la température de transition vitreuse et températures de déformation en fonction de la composition des copolymères.

Il est clair aussi d'après la figure III.9 que l'ajout de n-IBoA dans les solutions réactives des SMPs provoque une diminution de la température de déformations qui passe de 112°C jusqu'à 72°C pour le PIBoA. Cette augmentation peut principalement liée à la présence de n-IBoA qui permet d'optimiser la flexibilité des chaînes de polymères des SMPs par l'amélioration de la mobilité moléculaire. Dans ce cas nous pouvons dire que la température de déformation des systèmes peut être contrôlée par les concentrations de n-IBoA.

La température de transition vitreuse est un paramètre clé pour obtenir les limites expérimentales dans une cycle thermomécaniques de mémoire de forme. En effet, les Tg ont permis d'obtenir les températures de mise en forme et de la récupération de la forme temporaire durant un cycle de mémoire de forme.

III.1.3. Etude mécanique dynamique

Les propriétés viscoélastiques des SMPs ont été évaluées en effectuant des essais mécaniques dynamiques par l'analyse DMA. Ces essais ont permis d'obtenir les transitions vitreuses entre deux états vitreux et caoutchoutique.

La figure III.10 montre la variation du module de stockage E' de différents systèmes en fonction de la température avec différentes concentrations de n-IBoA. L'évolution du comportement mécanique en fonction de la température est typique d'un polymère amorphe ; aucune étape de fusion n'a été détectée, ce qui a également été observé sur les courbes d'analyse thermique présentées précédemment.

On remarque que toutes les formulations passent de leur état vitreux (à basse température) au plateau caoutchouteux (à haute température). En effet, le module élastique E' , qui reflète la quantité d'énergie stockée par les matériaux, diminue progressivement avec l'augmentation de la température, indiquant une augmentation de la flexibilité et la mobilité de la chaîne.

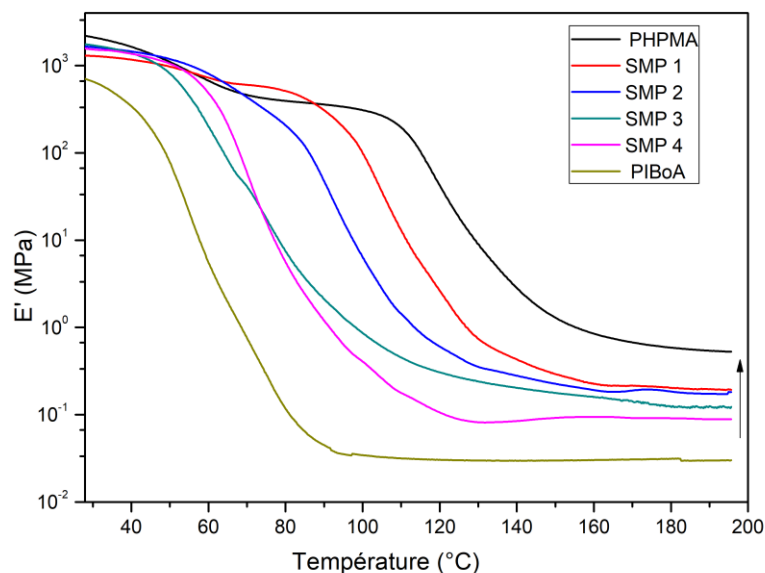


Figure III. 10: Thermogrammes de module de stockage en fonction de la température pour différents réseaux de copolymères.

Une analyse détaillée de la courbe du module de perte en fonction de la température est nécessaire pour chaque matériau spécifique, afin de comprendre pleinement ses caractéristiques viscoélastiques. La figure III.11 illustre la variation du module de perte E'' en fonction de la température.

La variation du module de perte (E'') en fonction de la température indique une capacité accrue du matériau à dissiper l'énergie sous forme de chaleur. Cela peut être dû à une augmentation de la mobilité des chaînes polymères, à une augmentation de la friction interne ou à d'autres mécanismes de relaxation moléculaire.

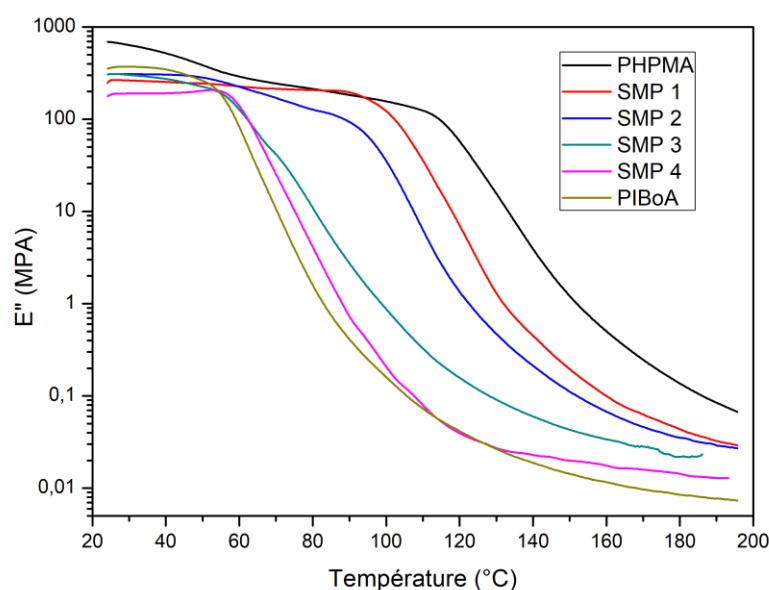


Figure III. 11: Thermogrammes de module de perte en fonction de la température pour différents réseaux de copolymères.

Il est montré que la transition rapide entre la phase vitreuse et caoutchoutique induisant des valeurs élevées du facteur de perte ($\tan \delta$), est un paramètre essentiel pour la conception du SMP. De plus, le module élastique E' du SMP doit être réduit de 2-3 ordres de grandeur avant d'atteindre le plateau de la phase caoutchoutique [1, 2].

D'après la figure III.10, on remarque que le module de stockage et le module du SMP4 à 26 °C est de 1622 MPa, qui augmente régulièrement jusqu'à 1674 MPa pour le SMP2. En outre, une légère augmentation de la valeur du module vitreux à 26°C a été observée pour le SMP1 et SMP3 par rapport aux autres systèmes, ce qui indique que leur module diminue plus rapidement avec l'augmentation de la température. Cependant, comme montré dans le tableau III.2, il est noté que le module de stockage de chaque système montre une diminution de plus de deux ordres de grandeur lors de passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. Le rapport entre le module élastique à l'état vitreux (E_g) et le module élastique à l'état caoutchouteux (E_r) du SMP avec une concentration de 80% de n-IBoA (SMP4) est égale à 18270. Alors que la valeur du facteur du SMP1 avec une concentration de 80% de 2-HPMA est de 6778, qui augmente jusqu'à 14348, lorsque la concentration de 2-HPMA est de 40% (SMP3). La valeur élevée du facteur (E_g/E_r) du SMP4 confirme clairement que ce matériau peut présenter une bonne récupération de la mémoire de forme par rapport aux autres SMPs.

Tableau III. 2: Les valeurs des Tg des différentes formulations.

Echantillons	T _g DSC (°C)	T _g DMA (°C)	Tan $\delta_{\max}$	E _g /E _r
PHPMA	82	126,96	1.61	4302
SMP 1	77	114,51	1.78	6778
SMP 2	68	101,93	1.92	9228
SMP 3	61	83,54	1.677	14348
SMP 4	50	73,22	2.33	18270
PIBoA	42	67,68	2.91	24317

Le facteur de perte ($\tan \delta$) pour tous les échantillons en fonction de la température est représenté sur la Figure III.12. La température de transition vitreuse dynamique T_gDMA est déterminée à partir du sommet du pic de facteur de perte de chaque échantillon. Le PHPMA a une température de transition vitreuse élevée de 125°C avec une valeur maximale du facteur de perte de 1,61. En revanche, la T_gDMA des SMPs diminue progressivement jusqu'à une température de 73°C pour le copolymère avec une concentration de 80% de n-IBoA (SMP4). Une observation importante est que l'incorporation du monomère n-IBoA dans les SMPs entraîne une diminution de leur rigidité. Cela met en évidence la possibilité d'ajuster la température de transition vitreuse des différents SMPs en variant la quantité de n-IBoA.

Un point intéressant concerne l'intensité de la courbe de $\tan \delta$. On constate que le maximum de $\tan \delta$ est également proportionnel à la concentration de monomères n-IBoA, la valeur maximale de la $\tan \delta$ des SMPs varie entre 1,51 et 2,9. On peut observer que le SMP contenant une grande quantité de n-IBO A possède une intensité plus grande que celle des autres SMPs, à l'exception du SMP3, le maximum de $\tan \delta$ est plus faible ceci peut s'expliquer par une réduction des niveau vibratoires, ce qui montre également la diminution d'énergie dissipée par le matériau et le copolymère passe rapidement de la phase vitreuse à la phase caoutchoutique.

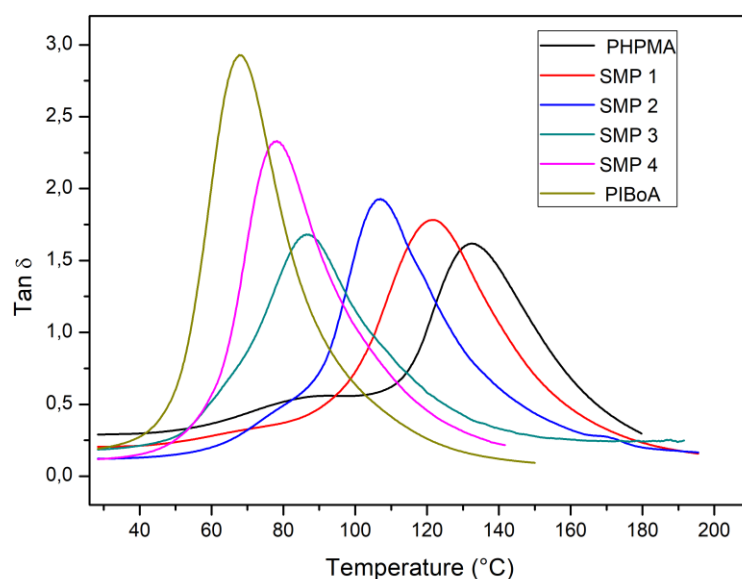


Figure III. 12: Facteur de perte (tan delta) en fonction de la température pour différents SMPs.

D'après ces résultats, il convient de noter que l'ajustement de la concentration des monomères peut avoir des conséquences sur la variation du module de stockage, du module de perte et de $\tan \delta$. La concentration des monomères peut également affecter la rigidité et la flexibilité du matériau, ce qui a un impact sur sa capacité à subir des déformations réversibles lorsqu'il est soumis à des stimuli externes, telle que la chaleur ou la tension. Ainsi, l'optimisation de la concentration des monomères dans les copolymères est essentielle pour obtenir les propriétés de mémoire de forme souhaitées dans le matériau.

III.1.4. Propriétés de mémoire de forme

Les propriétés de mémoire de forme des copolymères sont effectivement influencées par la concentration des deux monomères présents dans les échantillons. La concentration relative des monomères peut avoir un impact sur la transition vitreuse, la température de transition de phase, la stabilité de la mémoire de forme et d'autres caractéristiques du matériau.

La Figure III.11 montre le processus de récupération de forme du SMP4 en fonction du temps au-dessus de la T_g ($T = T_g \pm 30$).

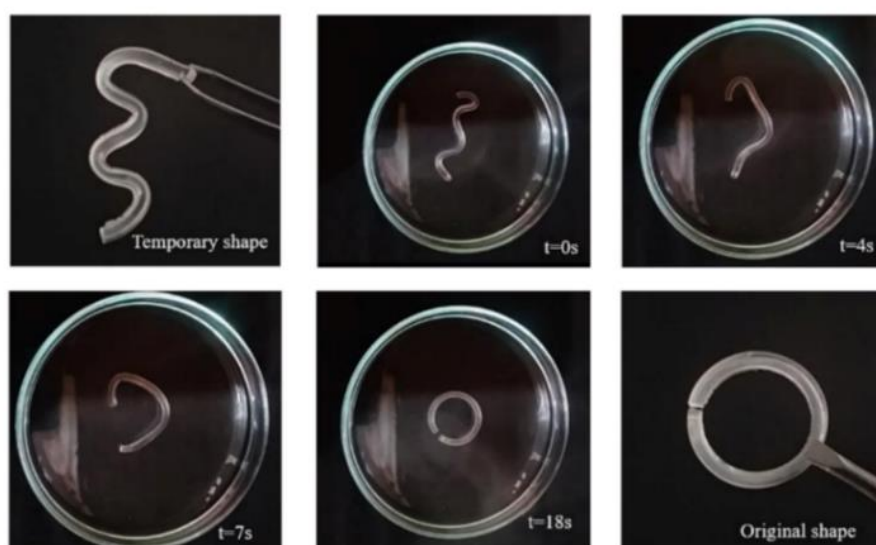


Figure III. 13: Photographies du processus de récupération de forme du SMP4.

Le processus de formation de la mémoire de forme dans cet échantillon a suivi les étapes suivantes :

- L'échantillon a été initialement polymérisé sous une forme circulaire.
- L'échantillon a été immergé dans un bain d'eau chaude à une température de 80°C, ce qui a permis au matériau d'atteindre une température supérieure à sa température de transition vitreuse (T_g). À cette température, le matériau devient souple et déformable. Il a ensuite été déformé manuellement de manière aléatoire pour obtenir une forme temporaire souhaitée. Cette déformation est réversible et peut être modifiée manuellement si nécessaire.
- Pour fixer la forme temporaire, l'échantillon a été refroidi en dessous de sa température de transition vitreuse, généralement à température ambiante. À cette température, les chaînes polymères se figent et conservent la forme temporaire.
- Lorsque l'échantillon est chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse, le matériau retrouve rapidement sa forme initiale, c'est-à-dire la forme circulaire originale, cela se produit en seulement 20 secondes dans le cas de l'échantillon SMP4, ce qui indique une capacité rapide de récupération de forme. En outre, le temps de récupération plus court du SMP4 après un chauffage au-dessus de la température de transition vitreuse confirme que le SMP4 possède un comportement rapide de récupération de forme.

La figure III. 14 représente le temps de récupération de la forme après avoir chauffé au-dessus de la température de transition vitreuse des échantillons élaborés en fonction de la concentration en n-IBoA.

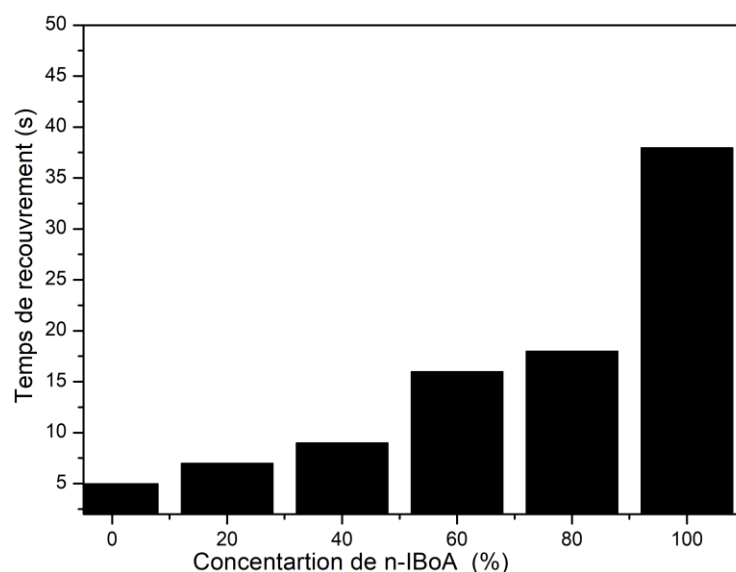


Figure III. 14: Le temps de récupération en fonction de la concentration de n-IBoA.

Le temps de récupération du SMP avec 20, 40, 60, 80% de n-IBoA était d'environ 7, 9, 18 et 20s respectivement. L'augmentation du temps de récupération en fonction de la concentration de n-IBoA indique que le SMP contenant une concentration plus faible de n-IBoA possède des structures plus rigides peut conduire à une plus faible flexibilité du matériau, ce qui peut stocker moins d'énergie de déformation élastique et récupérer plus lentement. La copolymérisation de ces deux monomères permet d'améliorer les propriétés des homopolymères. Dans notre cas, nous pouvons souligner que le temps de récupération de la forme temporaire peut être également ajusté en jouant sur la composition chimique des solutions réactives des différents SMPs.

Conclusion

L'étude quantitative des propriétés thermiques par ATG et DSC de ces réseaux nous a permis de conclure, d'une part que l'ajout de n-IBoA dans les différents SMPs augmente la stabilité thermique et la température de transition vitreuse des SMPs par rapport aux homopolymères, et d'autre part le PIBoA améliore significativement la température de mise en forme des SMPs lors d'un cycle thermomécanique de mémoire de forme. En outre, l'influence de ce monomère sur les propriétés viscoélastique a été mesurée, la transition entre la phase vitreuse et caoutchoutique connaît une amélioration. Cependant, le temps de récupération de la forme permanent peut-être contrôler en ajustant la concentration de l'IBoA présent dans les solutions réactives.

Dans le chapitre suivant, la propriété de mémoire de forme des SMPs est modélisée, afin d'en cerner au mieux les caractéristiques et les paramètres clés jouant dans la récupération de mémoire de forme des matériaux.

Références

- [1] P. Butaud, E. Foltête, et M. Ouisse, « Sandwich structures with tunable damping properties: On the use of Shape Memory Polymer as viscoelastic core », *Compos. Struct.*, vol. 153, p. 401-408, oct. 2016, doi: 10.1016/j.compstruct.2016.06.040.
- [2] M. H. Mat Yazik, M. T. H. Sultan, A. U. M. Shah, et M. Norkhairunnisa, « Effect of MWCNT content on thermal and shape memory properties of epoxy nanocomposites as material for morphing wing skin », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 139, n° 1, p. 147-158, janv. 2020, doi: 10.1007/s10973-019-08367-6.

Chapitre IV

Modélisation du comportement de mémoire de forme

Introuduktion

Afin d'examiner le comportement macroscopique et microscopique des matériaux et comprendre la relation entre la structure et les propriétés thermomécaniques pour la conception des polymères à mémoire de forme, la méthode de dynamique moléculaire (DM) constitue un outil d'investigation de plus en plus prometteur. Cette approche permet la prévision détaillée et l'exploration des propriétés macroscopiques des matériaux polymères. Dans le présent chapitre, nous fournissons une vision numérique fondée sur la dynamique moléculaire (DM) afin d'optimiser le comportement de la mémoire de forme des SMPs étudiés. La première partie est consacrée à modéliser les configurations initiales des systèmes étudiés. Ensuite, la détermination de la température de transition vitreuse des SMPs sera réalisée en utilisant une approche théorique basée sur la méthode dilatométrique. Les températures de transitions vitreuses seront calculées et comparées à celles trouvées expérimentalement (DSC et DMA). Dans la deuxième partie, nous détaillerons la méthode utilisée pour réaliser le cycle thermomécanique de mémoire de forme. Et pour finir, les mécanismes de fonctionnement de base des SMPs seront examinés, ceci permettra de présenter l'effet de constituant sur les propriétés de mémoire de forme.

IV.1. Procédure de simulation

Pour parvenir à nos objectifs de recherche, nous avons opté pour l'étude de deux polymères : le PHPMA et le PIBoA. Cette décision a été motivée par plusieurs facteurs. Tout d'abord, le PHPMA présente une structure moléculaire simple, ne comportant pas de chaînes latérales. En revanche, le PIBoA possède un groupe latéral rigide et une structure bicyclique, ce qui permet un choix judicieux pour l'étude de polymères plus complexes. En outre, la littérature scientifique offre une abondance d'informations sur ces deux polymères, ce qui devrait faciliter nos investigations.

Pour la réalisation d'une dynamique moléculaire, il faut mettre en œuvre un ensemble de paramètres qui sont présentés ici :

Pour générer les différents systèmes, minimiser l'énergie, équilibrer les systèmes et calculer les formes fonctionnelles énergétiques ; Pour cela nous avons utilisé le logiciel de simulation CULGI (Chemistry Unified Language Interface). Ensuite, les propriétés macroscopiques des SMPs ont été évaluées en utilisant le logiciel LAMMPS (Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator). Les résultats ont été visualisés et interprétés avec le logiciel VMD.

IV.1.1. Modélisation des configurations initiales

La génération des configurations initiales pour chaque réseau polymère se fait en plusieurs étapes :

- Création et minimisation de l'unité de répétition (RU) polymérique : L'unité de répétition du polymère est construite en définissant la structure chimique et la connectivité des monomères constituant la chaîne polymérique. Cela implique de spécifier les types d'atomes, les longueurs de liaison, les angles de liaison et les angles de torsion au sein de l'unité de répétition.
- Une fois l'unité de répétition minimisée, elle est utilisée pour générer une chaîne polymérique d'une longueur définie (100 RU pour PIBoA et 100 pour PHPMA dans notre cas).

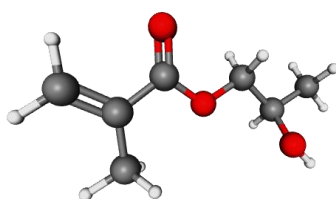


Figure IV. 1: L'unité de répétition utilisée pour créer la chaîne de PHPMA.

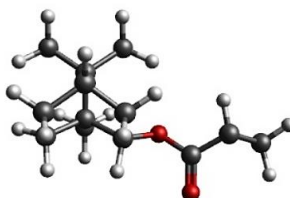


Figure IV. 2: L'unité de répétition utilisée pour créer la chaîne de PIBOA.

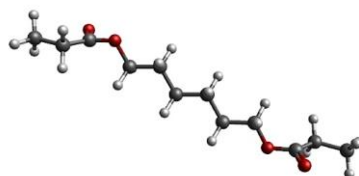


Figure IV. 3: Molécule de HDDA.

- Relaxation de la chaîne polymérique : La chaîne polymérique générée est ensuite soumise à une étape de relaxation ou d'équilibration. Cela permet aux atomes de la chaîne polymérique de se réorganiser et d'atteindre une configuration d'équilibre. Pendant cette relaxation, la chaîne polymérique subit des

fluctuations thermiques et des ajustements structuraux afin de minimiser son énergie et d'atteindre un état d'équilibre. Cette étape de relaxation est essentielle pour obtenir des configurations initiales précises et fiables des chaînes polymériques, car elle permet au polymère de se détendre et d'adopter une conformation réaliste et stable. Cela garantit également que les interactions entre les atomes du polymère sont équilibrées et représentent un état énergétiquement favorable.

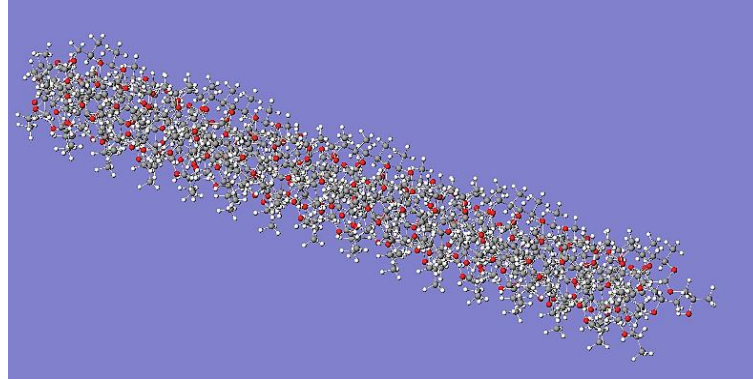


Figure IV. 4: Construction de la chaîne polymère.

IV.1.2. Génération de la boîte de simulation

Afin de surmonter les limitations imposées par la puissance de calcul, une méthode de simulation a été employée. Pour commencer, les chaînes de polymères détendues ont été intégrées avec une molécule de réticulant HDDA dans une boîte de simulation périodique. Par la suite, des liaisons ont été formées entre les chaînes de polymères et le réticulant dans une boîte cubique périodique de dimensions $150 \times 150 \times 150$ Å (voir la figure IV.5).

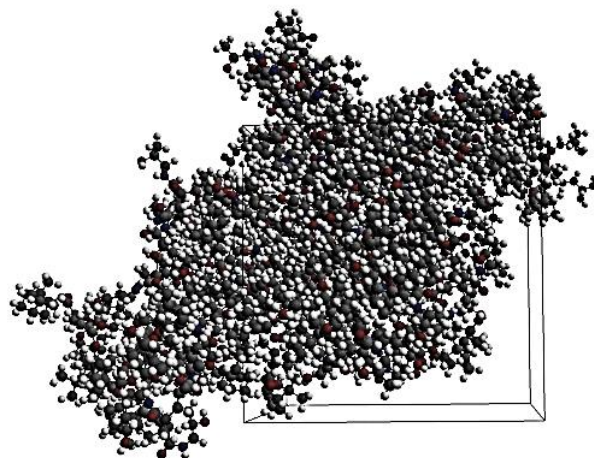


Figure IV. 5: Configuration d'une chaîne de SMP 4 générée et construite avec Amorphous Builder du logiciel CULGI.

IV.1.3. Modélisation des configurations de copolymères

Un type de réseau de polymère particulièrement intéressant est le copolymère aléatoire, où les unités monomères sont orientées de façon aléatoire. Contrairement aux autres réseaux copolymères, la séquence d'un copolymère aléatoire est contrôlée par de multiples facteurs [1].

Pour générer le copolymère aléatoire utilisé dans cette étude, nous avons utilisé l'algorithme stochastique de Monte Carlo. Cet algorithme est largement utilisé pour simuler des systèmes complexes basés sur des processus aléatoires. Les paramètres d'entrée pour générer le copolymère aléatoire comprennent la concentration de chaque monomère et les compositions molaires initiales du mélange réactionnel. La concentration de chaque monomère détermine la quantité relative de chaque monomère présente dans le mélange réactionnel. Les compositions molaires initiales indiquent les proportions initiales des monomères dans le système. Le rapport de réactivité entre deux monomères, notés monomère 1 et monomère 2, est une mesure de la vitesse à laquelle ces monomères réagissent entre eux lors de la polymérisation. Ce rapport de réactivité est déterminé expérimentalement, ou peut être estimé à partir de données antérieures ou de la littérature spécialisée. En utilisant l'algorithme stochastique de Monte Carlo avec les paramètres d'entrée appropriés, nous pouvons simuler la polymérisation aléatoire des monomères et générer des séquences copolymériques représentatives. Cela nous permet d'obtenir une compréhension approfondie de la distribution et de la séquence des monomères dans le copolymère résultant. Le rapport de réactivité entre deux monomères 1 et 2 est défini comme suit :

$$r_{12} = \frac{k_1}{k_2} \quad (IV.1)$$

Où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse correspondantes.

Le rapport de réactivité entre deux ou plusieurs types de monomères similaires (r_{11} , r_{22}) est toujours égal à 1.

La simulation est lancée avec un monomère choisi au hasard au bout de la chaîne. Chaque étape de cette simulation de Monte Carlo représente l'incorporation d'une unité monomère dans le polymère sur la base des probabilités de réaction effectives pour les conditions de réaction données. Les probabilités de réaction dépendent uniquement du nombre actuel de molécules (n_i , n_j) et des valeurs r données (r_{ij}). Lors de la génération du copolymère aléatoire, la probabilité du i -ème exposants de monomère à être ajouté comme le monomère suivant dans la chaîne polymérique est représenté par la relation suivante :

$$P_{xj} = \frac{c_j/r_{xj}}{\sum_{j=1}^n (c_j/r_{xj})} \quad (IV.2)$$

$$\sum_{j=1}^n P_{xj} = 1 \quad (IV.3)$$

Avec : x est le type du dernier monomère généré et ajouté dans la chaîne et n est le nombre de types de monomères dans le copolymère.

Pour cette étude, six modèles de simulation ont été générés avec différentes proportions pour essayer d'être le plus proche possible de l'expérience. Chaque système est constitué de deux chaînes de copolymères contenant chacune 100 unités répétitives (UR). Chaque monomère (n-IBoA ou 2-HPMA) est considéré comme une UR pour chaque réseau de copolymères et distribué aléatoirement en respectant les proportions.

Le nombre d'atomes de chaque système est donné dans le tableau IV.1.

Tableau IV. 1 : Les données obtenues pour les différents systèmes.

Echantillons	Nombre d'atomes	Liaisons	Angle	Les angle de torsion	Les angles Dièdres
PHPMA	4638	4636	8665	12590	403
SMP1	5118	6875	13942	23018	244
SMP2	5598	5757	11308	17827	322
SMP3	6078	6317	12628	20451	282
SMP4	6557	5197	9988	15217	362
PIBoA	7016	7412	15208	25547	203

Le choix d'un champ de force (FF) est crucial pour obtenir des résultats réalistes et reproductibles concernant les propriétés thermiques et mécaniques des polymères. Dans cette étude, nous avons principalement utilisé le champ de force (EF) DREIDING, qui est un champ de force de deuxième génération développé par Mayo et ses collègues (*BioDesign Incorporated*). DREIDING a été spécialement conçu pour l'étude des molécules polymériques.

Il convient de noter que le champ de force DREIDING ne prend pas en compte les charges partielles des atomes dans un système donné. Par conséquent, il est nécessaire de calculer les charges partielles pour chaque atome dans les différents systèmes. Ces charges sont déterminées en utilisant une méthode d'équilibrage des charges (voir le tableau IV.2)

Tableau IV. 2: Les charges partielles pour chaque atome dans le HDDA.

Monomères	Atomes	Charges
HDDA	C1	-0.337677
	C2	-0.337676
	C3	-0.256886
	C4	-0.256884
	C5	-0.00658265
	C6	-0.00658344
	C7	0.613585
	C8	0.613583
	C9	-0.0706416
	C10	-0.0706437
	C11	-0.233843
	C12	-0.233843
	O1	-0.55889
	O2	-0.558887
	O3	-0.488235
	O4	-0.488234
	H1	0.16369
	H2	0.162936
	H3	0.163687
	H4	0.162936
	H5	0.182854
	H6	0.17551
	H7	0.182853
	H8	0.175513
	H9	0.114325
	H10	0.169298
	H11	0.169296
	H12	0.114324
	H13	0.092463
	H14	0.0924628
	H15	0.116587
	H16	0.161508
	H17	0.116587
	H18	0.161509

Tableau IV. 3 : Les charges partielles pour chaque atome dans le n-IBoA.

Monomères	Atomes	Charges
<i>n-IBoA</i>	C1	-0.367893
	C2	0.109105
	C3	0.167443
	C4	0.0867325
	C5	-0.267112
	C6	-0.239689
	C7	-0.401304
	C8	-0.375103
	C9	-0.096025
	C10	-0.279434
	C11	0.601804
	C12	-0.0998254
	C13	-0.25361
	O1	-0.594661
	O2	-0.510573
	H1	0.135427
	H2	0.169165
	H3	0.104052
	H4	0.144384
	H5	0.110762
	H6	0.125961
	H7	0.116553
	H8	0.0991921
	H9	0.125545
	H10	0.122459
	H11	0.124786
	H12	0.16605
	H13	0.130221
	H14	0.107628
	H15	0.118362
	H16	0.128457
	H17	0.127299
	H18	0.0955799
	H19	0.108042
	H20	0.160222

Tableau IV. 4 : Les charges partielles pour chaque atome dans le 2-HPMA

Monomères	Atomes	Charges
2-HPMA	C1	0.101815
	C2	-0.10094
	C3	-0.310617
	C4	0.468116
	C5	0.0645006
	C6	-0.392387
	C7	-0.256202
	O1	-0.689769
	O2	-0.494751
	H1	0.222318
	H2	0.332799
	H3	0.197443
	H4	0.152284
	H5	0.173848
	H6	0.157561
	H7	0.109769
	H8	0.157968
	H9	0.119891
	H10	0.146552
	H11	0.149344
	H12	0.137436
	H13	0.112514

Comme indiqué précédemment, une étape de minimisation est effectuée après la construction des configurations initiales, afin d'atteindre l'état énergétique le plus stable. Les résultats de cette minimisation sont présentés dans le tableau IV.3, montrant les changements d'énergie avant et après la minimisation pour chaque système étudié.

Les valeurs initiales de l'énergie potentielle, calculées à l'aide du champ de force DREIDING avec une tolérance de 10^{-6} , sont de 7.32864×10^6 kcal.mol⁻¹ et 6.24506×10^6 kcal.mol⁻¹ pour les réseaux de polymère PHPMA et PIBoA respectivement. Après le processus de minimisation, chaque système commence à

réduire progressivement son énergie au fur et à mesure des itérations, jusqu'à atteindre une valeur minimale stable.

Tableau IV. 5: Résultats de minimisation de l'énergie pour différents systèmes.

Systèmes		PHPMA	SMP1	SMP2	SMP3	SMP4	PIBoA
Elongation (Kcal/mol)	Initiale	2052.22	1380.43	2240.82	1848.36	2074.43	2630.05
	Finale	23290.1	2493.79	9808.55	13641.9	6407.38	13421.5
Angle de valence (Kcal/mol)	Initiale	2177.48	1427.5	3870.65	16046.9	5831.53	7369.6
	Finale	36579.5	5575.45	22890.5	17564.6	16919.2	19624.5
Torsion (Kcal/mol)	Initiale	805.907	785.322	1268.26	1467.24	1832.37	2203.12
	Finale	2527.27	945.938	2218.58	1914.65	2175.75	2354.78
Croisé (Kcal/mol)	Initiale	121.512	69.4727	100.625	73.4544	67.3846	77.5916
	Finale	1438.4	117.336	172.522	150.413	113.401	166.252
VdW (Kcal/mol)	Initiale	4.39456e+06	209654	5.79381e+06	4.78865e+06	3.03789e+06	6.23627e+06
	Finale	49453.9	-69.096	52404.1	7996.42	24335.3	20990.3
Energie Potentielle Totale (Kcal/mol)	Initiale	7.32864e+06	703892	5.8259e+06	5.85109e+06	3.0523e+06	6.24506e+06
	Finale	2.20115e+06	332571	87558.4	509220	49730.6	53446

IV.1.4. Dynamique moléculaire

Dans cette phase la procédure de simulation MD a été réalisée, en effectuant une procédure d'équilibration classique qui commence par une simulation NVT pendant 5 ns avec un pas de temps de 1 fs à une température de $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Dans la deuxième phase, une simulation NPT a été réalisé pendant 5 ns à la même température pour éviter la superposition des segments, ou la formation de boucles dans le cas de polymères denses. La température et la pression ont été contrôlées par le thermostat et le barostat de Berendsen. Les interactions non liées de

van der Waals et électrostatiques ont été tronquées en utilisant une distance de coupure de 12,5Å basée sur les atomes et ensuite des conditions périodiques aux limites ont été appliquées.

Enfin, l'équilibration a été effectuée jusqu'à ce que la densité de chaque système soit stabilisée. Après avoir chauffé les structures de réseaux polymères à 177 °C, un processus de refroidissement a été effectué sur ces structures sous ensemble NPT de 177 °C à -73°C par incréments de 10°C pour une durée de 1 ns à chaque étape. La configuration finale obtenue à la température souhaitée est utilisée comme configuration initiale pour la température suivante. Le système est affecté sous une pression atmosphérique de l'ordre de 1 atm et les intégrations numériques sont réalisées avec l'algorithme de vitesse de Verlet avec un pas de temps de 0.5 fs.

IV.2. Validation du modèle utilisé

IV.2.1. Via la densité simulée

Afin de valider le modèle utilisé, la comparaison de la densité de nos boîtes de simulation avec les données acquises expérimentalement est une stratégie typique. Il convient de noter que la taille initiale de la boîte de simulation nous a conduit à un système avec une très faible densité. Par conséquent, pour simuler des conditions expérimentales réalistes, les simulations de relaxation nécessaires doivent être effectuées pour atteindre l'équilibre en réduisant la taille des cellules jusqu'à atteindre une valeur proche de la densité expérimentale.

La figure IV.6 montre les variations de la densité en fonction du temps pour le SMP4, pendant la dynamique moléculaire à 25°. La figure montre que la valeur de la densité ont atteint une valeur stable d'environ 0,9856 g cm⁻³ après 5ns de simulation, ce qui indique clairement que le temps de relaxation était suffisant pour les systèmes simulés. Cependant, les valeurs de densités que nous avons déterminées sont proche avec celles obtenues expérimentalement, ce qui montre également la validité de notre modèle. Les valeurs validant les systèmes simulés sont rassemblées dans le tableau IV. 4.

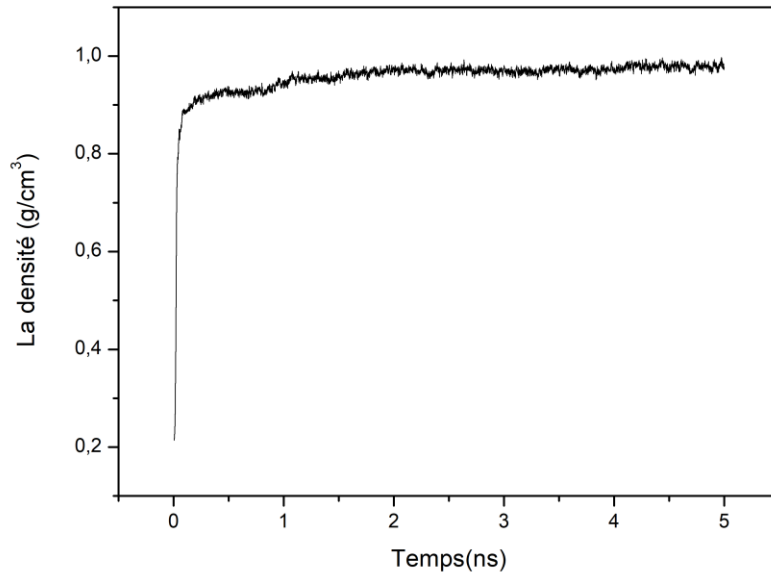


Figure IV. 6: Evolution de la densité en fonction du temps pour le SMP4.

Tableau IV. 6 : Valeurs de la densité des différents systèmes étudiés

Echantillons	Densité (g.cm ⁻³)		
	Expérimentale	Théorique	
		Initial	Final
PHPMA	1.06	0.0753	1.0456
SMP1	1.0452	0.0542	1.0256
SMP2	1.0304	0.0521	1.0001
SMP3	1.0156	0.0522	1.0005
SMP4	1.0008	0.0691	0.9856
PIBoA	0.9860	0.0974	0.9758

IV.2.2. Via le rayon de giration et la distance bout à bout

Le rayon de giration (R_g) est défini comme la moyenne des distances entre chaque atome i et les masses atomiques (m_i) correspondantes.

$$R_g = \left(\frac{\sum_{i=1}^N m_i r_i^2}{\sum_{i=1}^N m_i} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.4})$$

Avec m_i et r_i représentant respectivement la masse de l'atome i et la distance entre cet atome et le centre de masse.

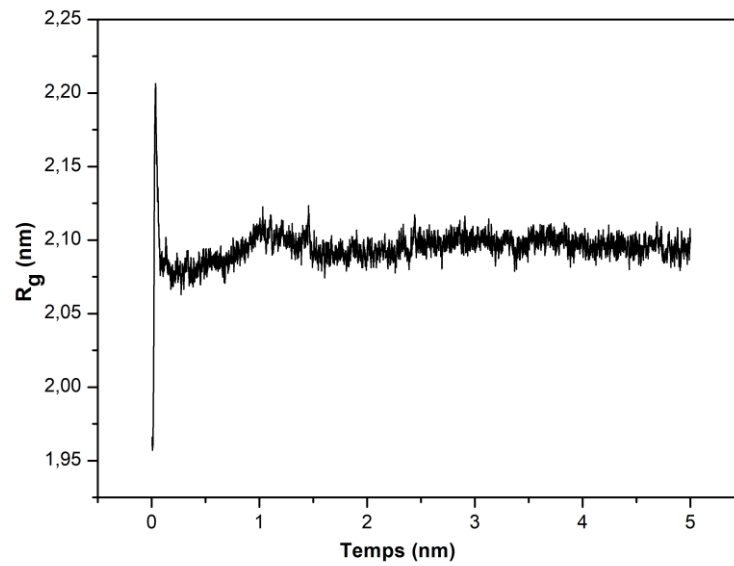


Figure IV. 7: La distribution du rayon de giration R_g en fonction du temps pour le SMP4.

D'après les deux figures suivantes nous remarquons que la distribution du R_g et la distance bout à bout ont atteint des valeurs stables d'environ 2,095 nm et 3,380 nm respectivement après 5 ns de simulation, ce qui indique clairement que le temps de relaxation était suffisant pour les systèmes simulés.

Les résultats obtenus pour la densité de nos boîtes de simulation, ainsi que les calculs du rayon de giration et de la distance bout à bout, nous permettent de valider nos modèles. En effet, ces résultats montrent que nos modèles sont capables de reproduire des propriétés similaires aux valeurs expérimentales.

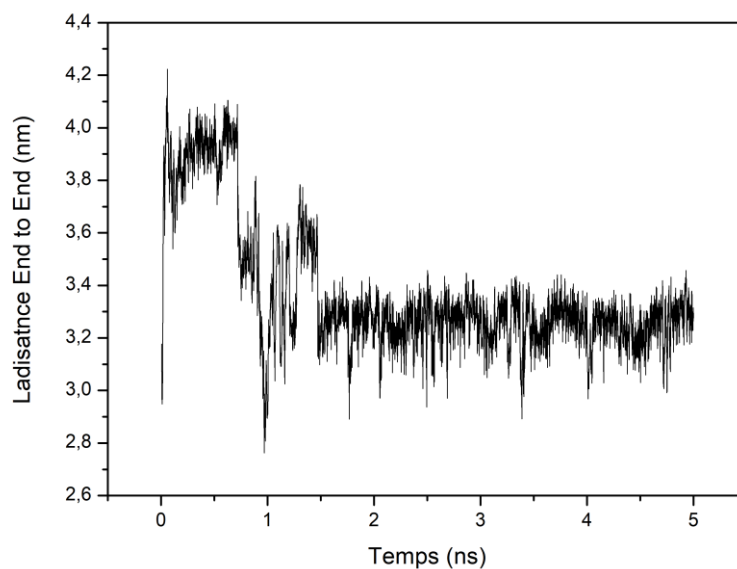


Figure IV. 8: La distance End to End en fonction du temps pour le SMP4.

IV.3. Résultats théoriques

IV.3.1. Détermination de la Tg via la méthode de dilatométrie

La température de transition vitreuse, souvent appelée Tg est la température critique à laquelle se produit la transition entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux [2, 3]. Expérimentalement, la température de transition vitreuse peut être déterminée par plusieurs méthodes telles que, les techniques de dilatométrie, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou par l'analyse dynamique mécanique (DMA).

Afin d'estimer la température de transition vitreuse des systèmes polymères selon une simulation de dynamique moléculaire, nous utilisons souvent l'approche théorique appelée la méthode dilatométrique. Elle consiste à suivre l'évolution de la densité du système en fonction de la variation de la température. En traçant les valeurs de l'inverse de la densité (volume spécifique) pour chaque température, il est possible de définir une estimation de la valeur de la Tg par l'intersection des lignes qui caractérisent les deux états (vitreux et caoutchouteux). Cette méthode dépend fortement de la vitesse de refroidissement appliquée ainsi que du temps de simulation choisi.

Dans ce travail, les calculs théoriques de la Tg sont effectués étape par étape pour chaque température en refroidissant les échantillons de 177°C à -73°C par incréments de 10°C. Au cours de cette procédure, le volume spécifique a été défini à chaque température et la température Tg est déterminée par l'intersection des deux pentes des deux courbes correspondantes au processus de chauffage et de refroidissement comme mentionné sur la figure IV.12. Pour la reproductibilité des résultats, la valeur finale de la Tg est la moyenne résultante de cinq calculs.

Dans le cas du PHPMA et du PIBoA pur une discontinuité est observée à 95 et 58°C respectivement. Nous pouvons également remarquer que l'augmentation de la concentration d'un des deux monomères affecte la Tg théorique résultante.

Nous remarquons que la Tg du SMP semble être influencée par la présence de la quantité de monomère n-IBoA. Ce dernier tend à influencer son comportement et donc à avoir une température de transition vitreuse plus ou moins proche de celle du réseau PIBoA pur, et vice versa.

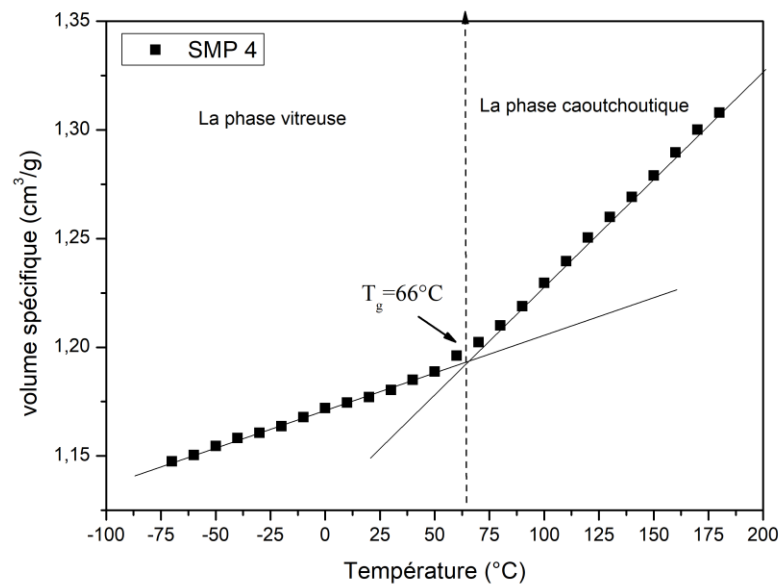


Figure IV. 9: Evolution du volume spécifique en fonction de la température du SMP4.

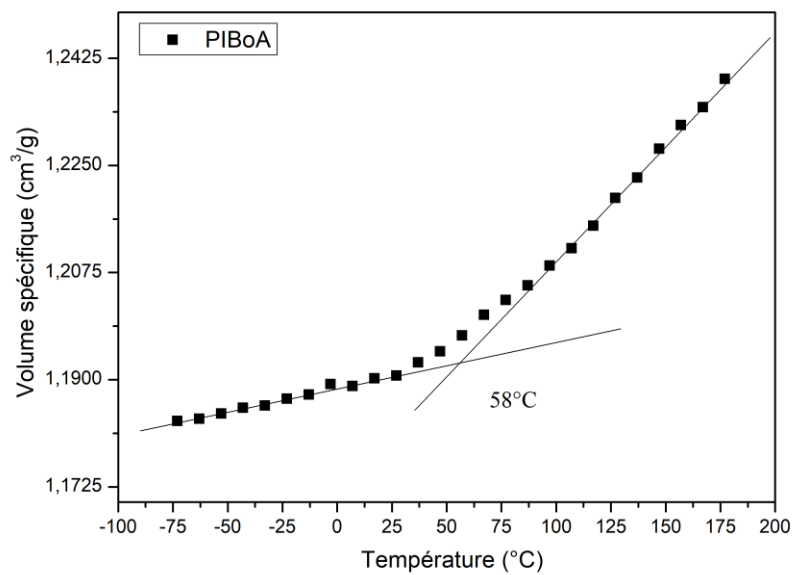


Figure IV. 10: Evolution du volume spécifique en fonction de la température du PIBoA.

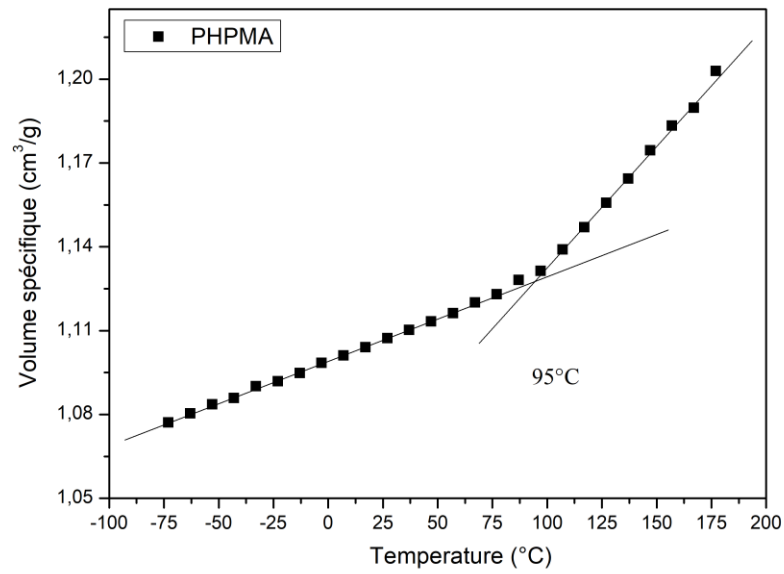


Figure IV. 11: : Evolution du volume spécifique en fonction de la température du PHPMA.

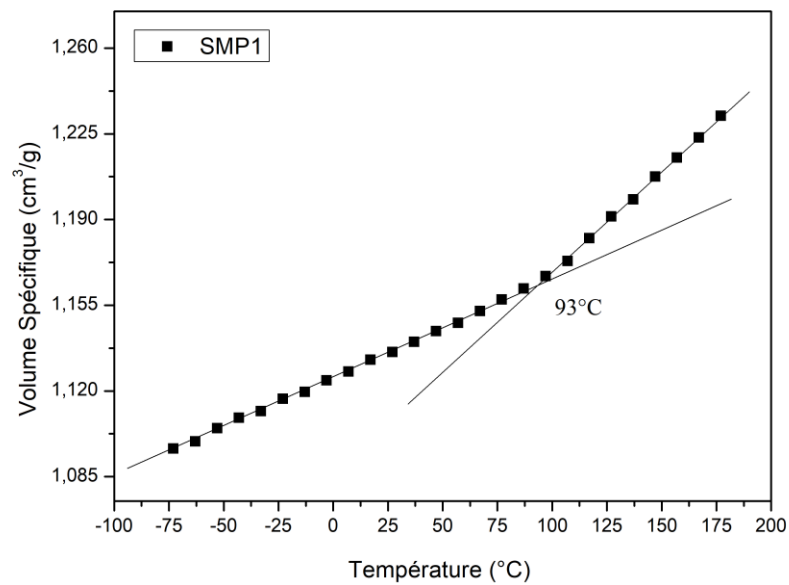


Figure IV. 12: Evolution du volume spécifique en fonction de la température du SMP1.

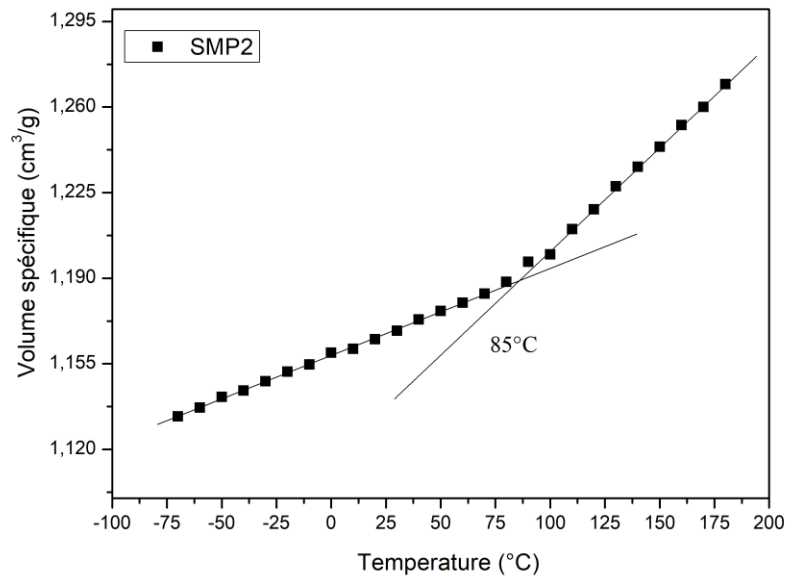


Figure IV. 13 : Evolution du volume spécifique en fonction de la température du SMP 2.

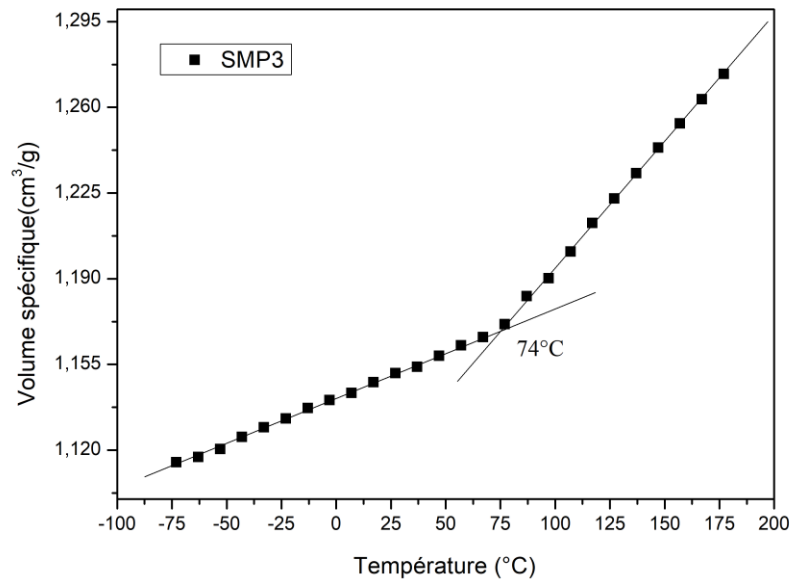


Figure IV. 14: l'évolution du volume spécifique en fonction de la température du SMP3.

Il est noté que les T_g simulées pour les SMPs étudiées ont toutes des valeurs moyennes proches des résultats expérimentaux. Nous tenons à confirmer ici que nous n'avons pas cherché à obtenir des valeurs de la T_g correspondantes exactement à celles obtenues expérimentalement. En fait, ces valeurs dépendent de plusieurs paramètres, comme la méthode utilisée, il nous est impossible de trouver de valeurs précises. Le

fait de retrouver des températures de transition vitreuses théoriques avoisinant les valeurs expérimentales est un bon accord pour valider nos modèles de simulations.

IV.3.2. Calcul théorique des propriétés de mémoire de forme

Afin d'examiner l'effet de mémoire de forme des SMPs, un cycle thermomécanique a été réalisé à l'aide de la dynamique moléculaire. Les propriétés de mémoire de forme sont étudiées en reproduisant des essais de mémoire de forme en traction uniaxial.

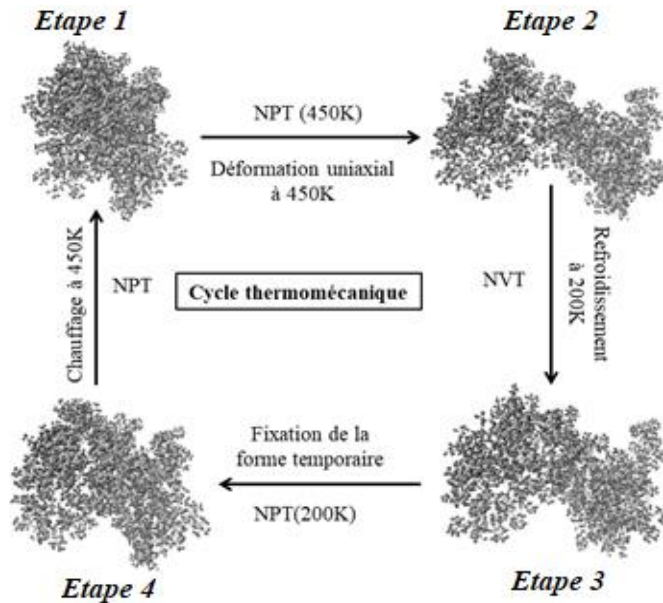


Figure IV. 15: Changement de forme lors d'un essai de traction uniaxial.

Un cycle thermomécanique de mémoire de forme se fait en quatre étapes :

- La programmation : les échantillons ont été déformés à 100% avec une vitesse de déformation égale à 10^7 s^{-1} sous l'ensemble NPT au-dessus de la T_g ($T=177^\circ\text{C}$) à la pression atmosphérique.
- La fixation de la forme temporaire : l'échantillon est refroidi à une température inférieure à la T_g ($T=-73^\circ\text{C}$) et la forme temporaire est maintenue constante en appliquant l'ensemble NVT.
- La relaxation : dans cette étape de déchargement, la forme temporaire est gardée fixe. L'ensemble NPT est utilisé et la contrainte est mise à zéro donnant lieu à une faible récupération à la forme permanente.
- La récupération de la forme originale : en chauffant le système à une température supérieure à la T_g ($T=177^\circ\text{C}$) sous l'ensemble NPT et la forme temporaire a été récupérer.

Pour une meilleure compréhension des propriétés de mémoire de forme de nos échantillons de polymère, nous avons employé une série de simulations MD atomistiques. Pour expliquer ces propriétés, deux paramètres sont désignés, le premier étant le taux de fixité de forme et noté R_f et le second appelé le taux de recouvrance de forme R_r .

Comme mentionné précédemment dans le chapitre 3, la gamme de température choisie dans la section expérimentale pour la détermination des effets de mémoire de forme de chaque échantillon ($T = T_g \pm 30$) est considérée suffisante pour la récupération complète de la forme permanente du polymère. D'autre part, pour la détermination théorique de la mémoire de forme avec les méthodes de simulation MD et pour avoir un équilibre raisonnable entre la précision et les coûts de calcul, selon le polymère étudié, les plages de température considérées doivent être plus grandes que celles considérées dans l'expérience. Cette hypothèse a été prouvée par différents chercheurs [4]. En effet, le paramètre de température de déformation théorique a été proposé dans la gamme de 0,127 et 1,90 T_g par abberton et al [5] et 1,5 T_g par Ghobadi et al [6]. Cependant, la fixation de ce paramètre en fonction de la T_g pour différents échantillons ayant des T_g différentes donne la comparaison exacte de leurs propriétés.

Pour la validation de notre modèle, nous avons considéré différents échantillons avec différentes valeurs de la T_g , nous avons opté pour une valeur optimale qui varie entre 1.22 et 1.35 T_g de la valeur expérimentale de T_g , ce qui conduit à des limites de température de -73°C et 177°C .

La IV.16 montre les résultats de la simulation MD des effets de mémoire de forme du SMP4 à titre d'exemple. Les autres échantillons sont présentés sur la figure IV.17.

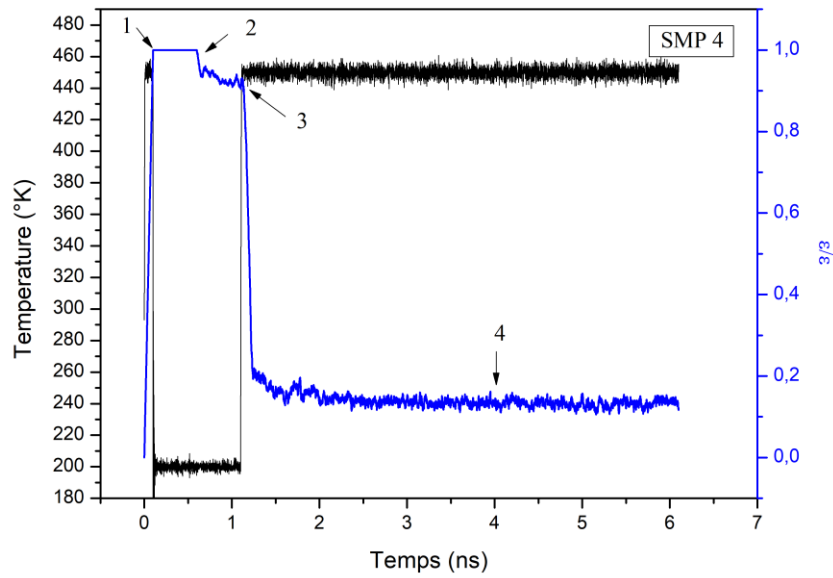


Figure IV. 16: Résultats de la simulation des effets de mémoire de forme du SMP4.

Les quatre étapes de la simulation sont représentées sur la figure IV.17. Après avoir relâché la contrainte (étape 2), nous remarquons que les valeurs de déformation décroissent progressivement donnant une valeur de fixité de forme $R_f \approx 0,92$ pour le SMP4. Une légère expansion le long de l'axe z est observée pour les SMP3 et SMP4 après le réchauffement des échantillons, associée à l'augmentation de la mobilité de la chaîne polymère. La quatrième étape montre une récupération de forme très rapide d'environ 88% pour le SMP4.

On peut également constater que les échantillons ont atteint des valeurs de déformation maximale variant entre 0,89 et 0,93 à l'exception du SMP1 qui présente un taux de fixité proche de 98%. En effet tous les systèmes ont montré un comportement de récupération de forme, le PHPMA pur a montré un taux de récupération équivalent à $R_r \approx 52\%$ et le PIBoA avec $R_f \approx 98\%$. Les SMPs présentent des valeurs intermédiaires entre celles présentées par les polymères purs.

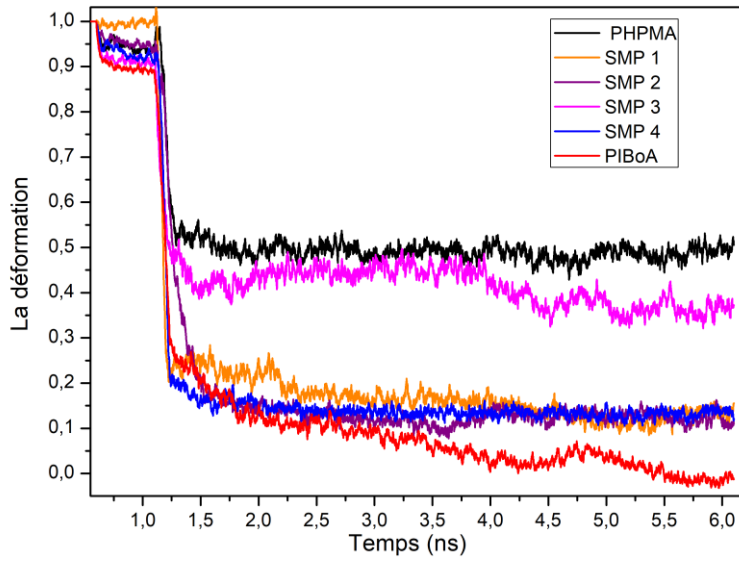


Figure IV. 17: Changement de déformation durant l'étape de fixation et la récupération de la forme temporaire.

La figure IV.18 représente la variation de R_r et R_f en fonction de la concentration d'IBoA. Les résultats montrent que la propriété de récupération et de fixité de la forme dépendent fortement de la concentration de n-IBoA et 2-HPMA dans les solutions précurseurs. Par conséquent, un SMP contenant une concentration plus élevée de n-IBoA montre la meilleure capacité à récupérer sa forme permanente dans l'étape de récupération. Cependant, la propriété de fixité de la forme est assez faible par rapport au SMP contenant une grande quantité de 2-HPMA et vice versa.

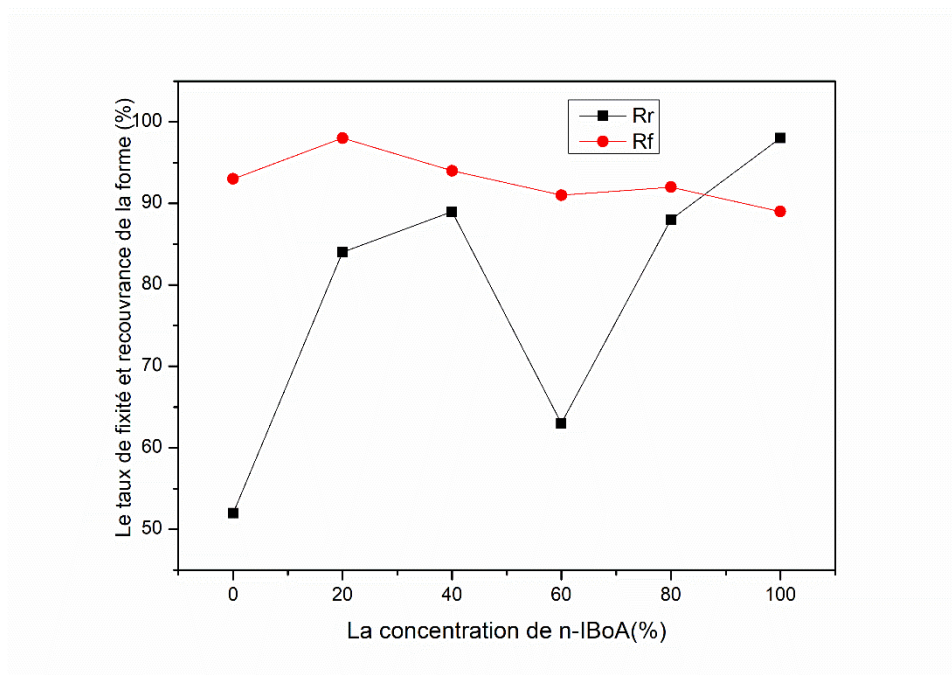


Figure IV. 18 : Evolution des taux de fixité, et de recouvrance en fonction de la concentration en n-IBoA.

Comme mentionné dans la section DMA, le polymère présente de bonne capacité de récupération de la forme originale lorsque la valeur maximale de $\tan \delta$ augmente jusqu'à une certaine valeur. L'influence de la concentration en n-IBoA pour améliorer la phase de récupération est clairement montrée. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que le monomère n-IBoA agit comme la phase flexible qui confère au SMP la déformation réversible. Dans ce cas, nous pouvons également dire que le n-IBoA est le composant principal de la déformation réversible, tandis que la présence du monomère 2-HPMA joue le rôle de composant rigide et contribue à améliorer la fixité de la forme dans l'étape de programmation. L'association de ces deux phases dans les SMPs permet d'obtenir des matériaux à la fois flexibles et rigides.

Le tableau IV.5 récapitule les résultats de simulations du taux de fixité et de récupération de forme des systèmes étudiés. Après un cycle thermomécanique de mémoire de forme tous les échantillons récupèrent leurs formes initiales, les essais de traction ont indiqué que les propriétés de mémoire de forme des SMPs changent en fonction de la composition chimique des mélanges initiales après chaque cycle de mémoire de forme.

Tableau IV. 7: Résultats théoriques des différentes propriétés de mémoire de forme

Systèmes	Taux de fixité R_f (%)	Taux de récupération R_r (%)
PHPMA	93%	52%
SMP 1	98%	84%
SMP 2	94%	89%
SMP 3	91%	63%
SMP 4	92%	88%
PIBoA	89%	98%

IV.3.3. Le mécanisme de mémoire de forme

Afin de mieux comprendre le mécanisme de fonctionnement de base des SMPs, nous avons étendu notre étude à d'autres paramètres critiques, notamment les variations de densité, l'énergie potentielle et le volume libre. Les figures suivantes montrent la variation de l'énergie potentielle et de la densité obtenues pour les SMPs au cours du cycle thermomécanique.

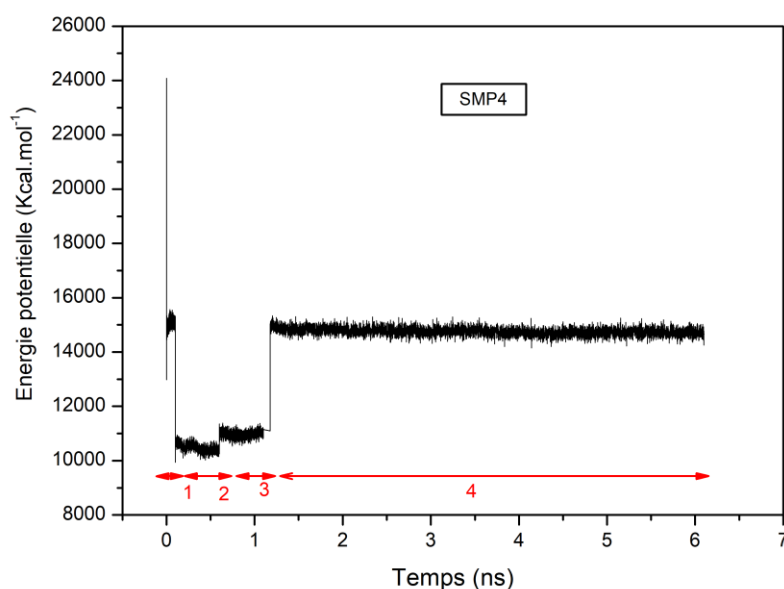


Figure IV. 19 : Variation de l'énergie potentielle pour le SMP4 pendant le cycle thermomécanique en fonction du temps.

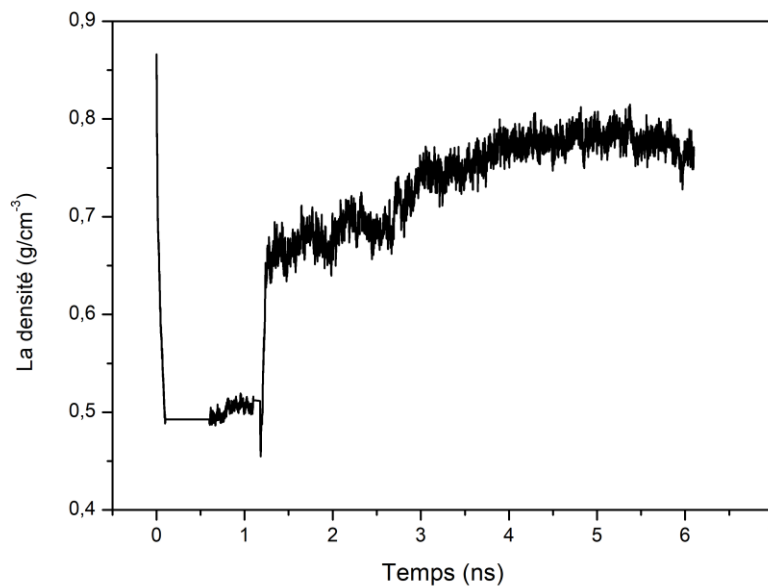


Figure IV. 20 : Variation de la densité pour le SMP4 pendant le cycle thermomécanique en fonction du temps.

On peut remarquer que l'énergie potentielle du SMP 4 augmente progressivement avec l'augmentation de la température, jusqu'à atteindre un plateau autour de 15000 Kcal.mol⁻¹ pendant l'étape de programmation. En revanche, une forte diminution de la densité initiale des systèmes est apparente lorsque l'échantillon est déformé jusqu'à la déformation maximale de 100% (étape 1). Elle peut être attribuée à la réorganisation de la chaîne polymérique.

Pendant le processus de programmation, le mouvement micro-brownien de la chaîne moléculaire dans les segments mous se produit et les chaînes moléculaires deviennent plus alignées et orientées dans la direction de l'étirement, ce qui provoque la réduction observée des valeurs de densité [7]. Dans l'étape de relaxation, le niveau d'énergie a diminué rapidement à 10500 Kcal.mol⁻¹, environ 543 Kcal.mol⁻¹ d'énergie potentielle a été récupérée et le reste est stocké par le matériau. En outre, la variation de l'énergie potentielle et de la densité indique que ces deux paramètres affectent le rapport de fixité de forme des différents échantillons.

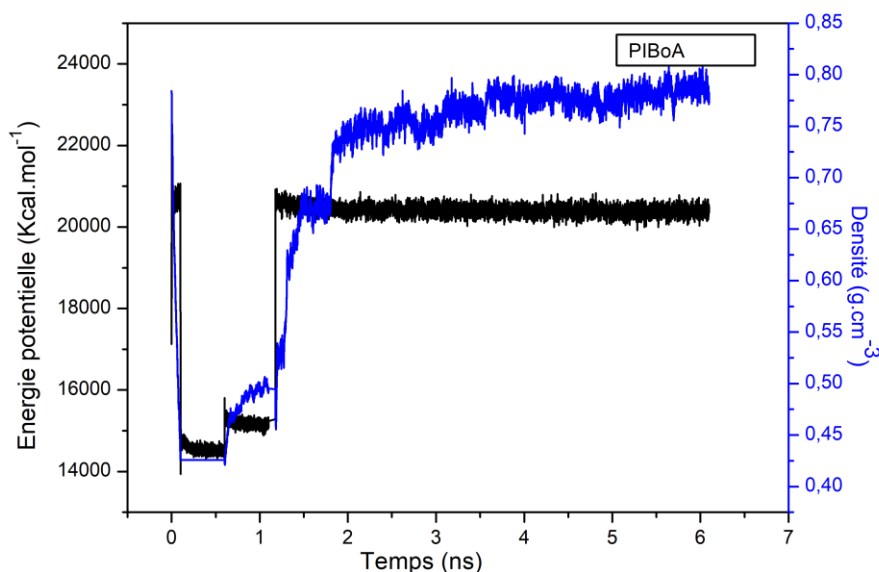


Figure IV. 21: Variation de la densité et de l'énergie potentielle pour le PIBoA en fonction du temps.

L'énergie potentielle récupérée pendant l'étape de relaxation est fortement influencée par la teneur en n-IBoA des systèmes SMPs.

La quantité d'énergie récupérée a été déterminée comme étant de 725, 358 Kcal. mol⁻¹ pour le PIBoA et le PHPMA purs, respectivement. Cependant, 659 Kcal.mol⁻¹ d'énergie absorbée ont été récupérées pour le SMP2, tandis que le SMP1 a montré une valeur inférieure d'environ 90 Kcal.mol⁻¹. Cela garantit que, lorsque la quantité de n-IBoA diminue dans les systèmes élaborés, l'énergie récupérée pendant le processus de chargement a diminuée, ce qui permet au SMP de stocker une grande quantité d'énergie pendant l'étape de programmation de la forme secondaire.

La variation de l'énergie potentielle dans l'étape de programmation est proche du rapport de fixité de forme donné précédemment, et un comportement similaire des changements de densité a également été observé.

Enfin, dans la dernière phase correspondant à l'étape de récupération de la forme, les SMPs retrouvent leur forme originale après un réchauffage au-dessus de la température de transition vitreuse. Il est clairement observé que l'énergie potentielle atteint son plateau d'équilibre, suivi d'un léger retour des valeurs de densité à certains niveaux proches de ceux obtenus avant le processus de programmation de la forme temporaire.

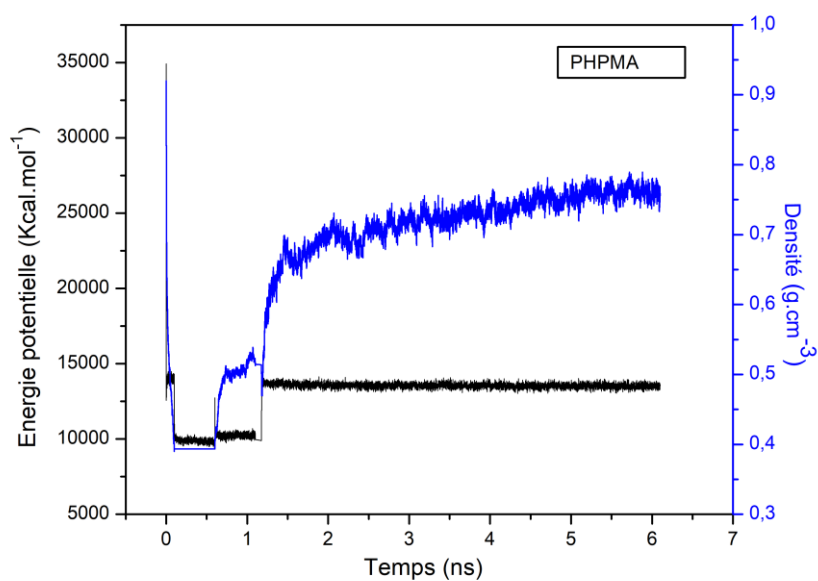


Figure IV. 22: Variation de la densité et de l'énergie potentielle pour le PHPMA en fonction du temps.

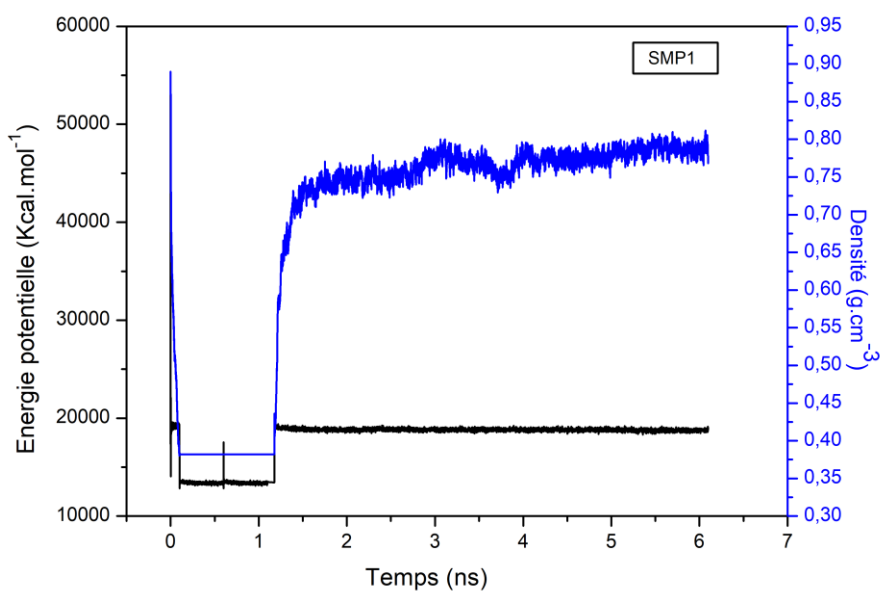


Figure IV. 23: Variation de la densité et de l'énergie potentielle pour le SMP 1 en fonction du temps.

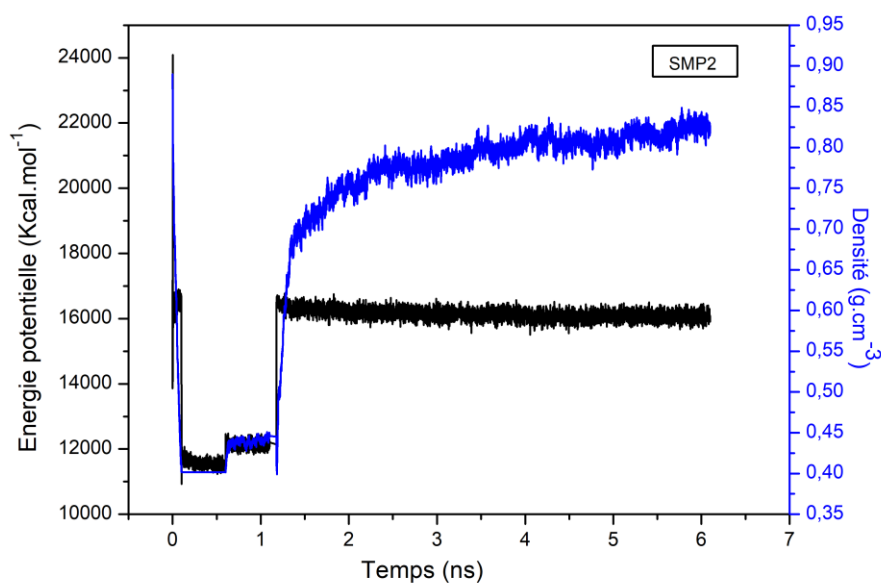


Figure IV. 24: Variation de la densité et de l'énergie potentielle pour le SMP2 en fonction du temps.

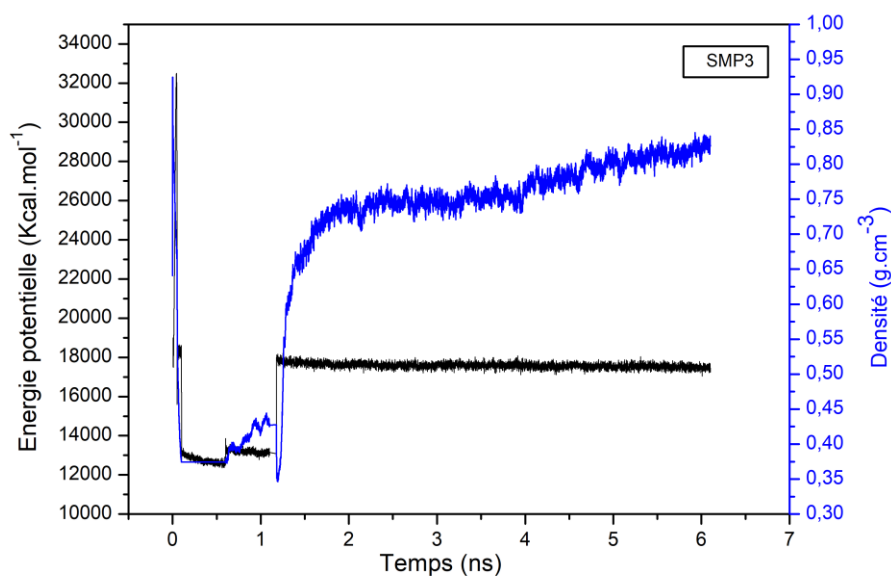


Figure IV. 25: Variation de la densité et de l'énergie potentielle pour le SMP 3 en fonction du temps.

Le volume libre est un paramètre critique pour étudier la relaxation des chaînes dans les SMPs pendant l'étape de récupération. Le volume libre dans les polymères fait référence à l'espace disponible entre les

chaînes polymères. Il représente les régions où les chaînes polymères peuvent se déplacer. Un volume libre plus important peut permettre une plus grande mobilité des chaînes polymères, ce qui peut entraîner une meilleure flexibilité, une plus grande élasticité et une capacité de déformation plus importante [8–11]. La figure IV. 26 illustre la relation entre le volume libre, le volume total et la quantité de monomère n-IBoA pendant le processus de récupération. Dans cette étape, un comportement inverse a été trouvé entre le volume libre et le volume total. En fait, le PHPMA ayant une plus grande rigidité joue le rôle de composant dur, qui réduit la mobilité des chaînes de polymère, ce qui conduit à une valeur élevée du volume libre de 57,44%. D'autre part, la taille du volume libre décroît avec l'augmentation de la quantité de n-IBoA à 56,18%, et les vides sont remplis par le chevauchement des chaînes. Au niveau moléculaire, ceci est simplement dû au mouvement des chaînes polymériques ; lorsque la quantité de n-IBoA augmente, les segments flexibles sont dominants dans les SMPs et il est plus facile pour la molécule de se déplacer, ce qui conduit à la diminution du volume libre.

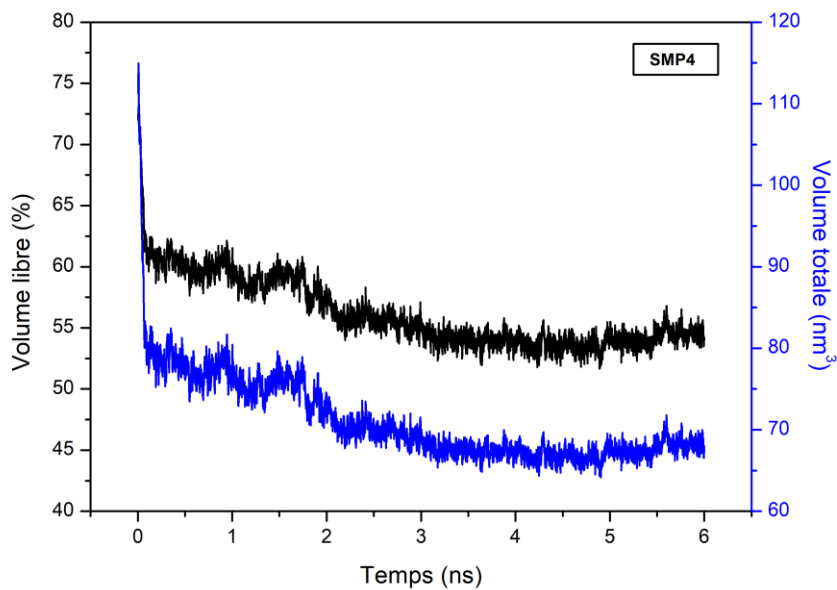


Figure IV. 26: Variation du volume libre et totale du SMP en fonction du temps.

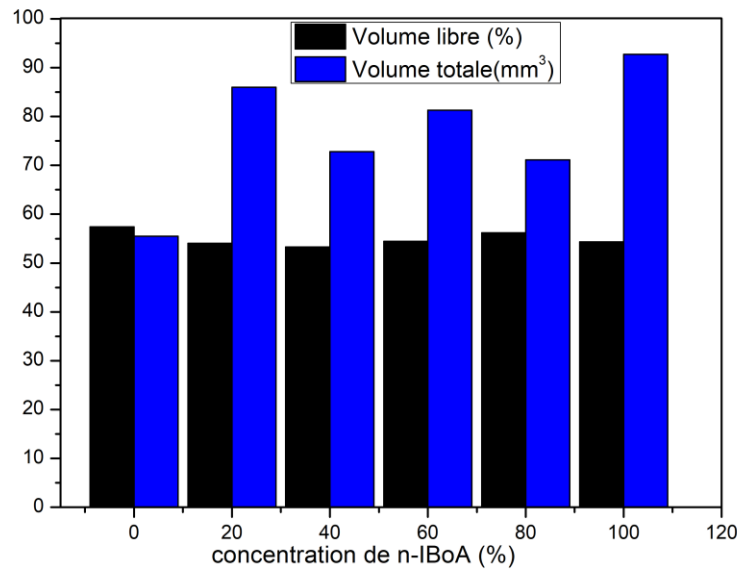


Figure IV. 27: Evolution du volume libre et du volume total en fonction de la quantité de n-IBoA des SMPs.

Le volume total des SMPs fluctue avec l'incorporation du monomère n-IBoA dans les systèmes, ce qui indique une plus grande taille du segment qui peut se déplacer en tant que groupe. Le volume total a été obtenu à 92 et 55 nm³ pour le PIBoA et le PHPMA purs, respectivement. Un comportement intermédiaire des différents SMPs a été montré.

L'évolution du volume total en fonction de la concentration de n-IBoA est similaire au changement du taux de récupération de forme pendant le cycle thermomécanique pour les différents SMPs. On peut conclure que pendant le cycle de mémoire de forme, la fixité de la forme est affectée à la fois par l'énergie potentielle et les changements de densité. Alors que, pendant l'étape de récupération, le volume total nous a donné une prédiction claire du taux de récupération du SMPs.

Conclusion

Au cours de ce dernier chapitre, nous avons réalisé une comparaison entre la température de transition vitreuse théorique et expérimentale, en utilisant des simulations de dynamique moléculaire. Nous avons observé une concordance entre la T_g théorique et expérimentale, ce qui renforce la validité de nos résultats.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le cycle de mémoire de forme de chaque système. Nous avons constaté une influence significative de la concentration de l'ajout de n-IBoA sur l'amélioration des performances du matériau. Cette variation de concentration a permis d'optimiser les propriétés de mémoire de forme, en favorisant une meilleure récupération de la forme initiale après déformation.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de récupération et de fixation de la forme, nous avons examiné l'évolution de l'énergie potentielle, de la densité, du volume total et du volume libre en fonction de la concentration de n-IBoA. Nos observations indiquent que la fixité de la forme pendant le cycle de mémoire de forme est influencée à la fois par l'énergie potentielle et les variations de densité. En revanche, lors de l'étape de récupération, le volume total s'est avéré être un indicateur fiable du taux de récupération des SMPs. Ces informations fournissent des perspectives claires sur le comportement de mémoire de forme des matériaux étudiés.

Références

- [1] C. Homyak, F. Anson, et S. Thayumanavan, « 5.11 - Supramolecular Polymers in Nanomedicine », in *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, J. L. Atwood, Éd., Oxford: Elsevier, 2017, p. 227-254. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12566-1.
- [2] W. A. Woishnis et S. Ebnesajjad, Éd., « Introduction to Plastics and Elastomers », in *Chemical Resistance of Thermoplastics*, in Plastics Design Library. Oxford: William Andrew Publishing, 2012, p. xxi-xxxiv. doi: 10.1016/B978-1-4557-7896-6.00059-5.
- [3] S. H. Riza, S. H. Masood, R. A. R. Rashid, et S. Chandra, « Selective laser sintering in biomedical manufacturing », in *Metallic Biomaterials Processing and Medical Device Manufacturing*, Elsevier, 2020, p. 193-233. doi: 10.1016/B978-0-08-102965-7.00006-0.
- [4] M. Amini, K. Hasheminejad, et A. Montazeri, « Experimentally guided MD simulation to enhance the shape memory behavior of polymer-based nanocomposites: Towards elaborating the underlying mechanism », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 138, p. 106055, nov. 2020, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.106055.
- [5] B. C. Abberton, W. K. Liu, et S. Keten, « Coarse-grained simulation of molecular mechanisms of recovery in thermally activated shape-memory polymers », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 61, n° 12, p. 2625-2637, déc. 2013, doi: 10.1016/j.jmps.2013.08.003.
- [6] E. Ghobadi, M. Heuchel, K. Kratz, et A. Lendlein, « Simulating the Shape-Memory Behavior of Amorphous Switching Domains of Poly(L-lactide) by Molecular Dynamics », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, n° 11, p. 1273-1283, 2013, doi: 10.1002/macp.201200450.
- [7] S. Shi, T. Xu, D. Wang, et M. Oeser, « The Difference in Molecular Orientation and Interphase Structure of SiO₂/Shape Memory Polyurethane in Original, Programmed and Recovered States during Shape Memory Process », *Polymers*, vol. 12, n° 9, p. 1994, sept. 2020, doi: 10.3390/polym12091994.
- [8] B. W. Darvell, « Polymers », in *Materials Science for Dentistry*, Elsevier, 2018, p. 70-91. doi: 10.1016/B978-0-08-101035-8.50003-1.
- [9] N. García-Huete *et al.*, « In situ measurements of free volume during recovery process of a shape memory polymer », *Polymer*, vol. 109, p. 66-70, janv. 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2016.12.042.
- [10] H. Van Swygenhoven et P. M. Derlet, « Atomistic Simulations of Dislocations in FCC Metallic Nanocrystalline Materials », in *Dislocations in Solids*, Elsevier, 2008, p. 1-42. doi: 10.1016/S1572-4859(07)00001-0.

[11] X. Wang, Y. Liu, H. Lu, et Y.-Q. Fu, « On the free-volume model of multi-shape memory effect in amorphous polymer », *Smart Mater. Struct.*, vol. 28, n° 12, p. 125012, déc. 2019, doi: 10.1088/1361-665X/ab500e.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la polymérisation de nouveaux réseaux de polymères thermosensibles à mémoire de forme (SMPs). L'objectif est de synthétiser les SMPs composés de deux monomères acryliques le 2-hydroxypropyle (2-HPMA) et l'acrylate de n-isobornyle (n-IBoA) par la technique de photopolymérisation radicalaire sous l'irradiation UV. La corrélation entre la composition chimique des solutions précurseurs et les propriétés thermomécaniques a été établie. Tout d'abord, la conversion des doubles liaisons des monomères acryliques a été évaluée par la spectroscopie FTIR en fonction du temps d'exposition sous la lumière UV. Les résultats montrent un bon taux de conversion de tous les systèmes étudiés. En effet, un taux de conversion élevé entre 89 et 98% de tous les systèmes élaborés des doubles liaisons a été atteint après 45 min. Cependant, une cinétique intermédiaire des SMPs a été obtenue par rapport aux deux homopolymères PIBoA et PHPMA. Les résultats thermiques de la DSC confirment la miscibilité totale et le comportement amorphe de tous les SMPs. De plus, ils nous informent que la température de transition vitreuse et de déformation des différents systèmes étudiés augmente d'une manière considérable en fonction de la quantité de n-IBoA. Ce dernier décroît de façon linéaire lorsque la concentration de n-IBoA augmente. La T_g diminue à 50°C lorsque la concentration en n-IBoA est de 80 % en poids (SMP4). Le comportement mécanique dynamique nous a fourni une information plus détaillée sur l'effet de mémoire de forme à travers le module élastique (E') et le facteur de perte ($\tan \delta$). Il a été constaté que le SMP contenant une concentration élevée de n-IBoA présente un facteur de perte légèrement élevé, ce qui indique que l'incorporation de n-IBoA dans les différents SMPs améliore l'effet de mémoire de forme. La dernière partie de notre travail a été consacrée au suivi du comportement de mémoire de forme des SMPs grâce à la simulation atomistique en utilisant un modèle théorique basé sur la dynamique moléculaire. Les résultats obtenus ont montré que la température de transition vitreuse des systèmes est en bon accord avec les valeurs expérimentales. En fait, l'analyse du cycle de mémoire de forme a confirmé que la quantité de n-IBoA a un impact significatif sur le comportement de mémoire de forme, y compris la récupération et la fixité de la forme. De plus, ces résultats ont montré une amélioration des taux de récupération de mémoire de forme avec l'incorporation du monomère n-IBoA. Nous avons trouvé aussi que le PHPMA présente le taux de récupération le plus faible, environ 52 %, avec un taux de récupération de forme relativement plus rapide, environ 9 secondes, en raison de son module d'élasticité élevé. La fixité de la forme est également contrôlée par la teneur en 2-HPMA en raison de l'augmentation de la phase dur qui permet de limiter la mobilité des chaînes et assuré la fixation de la forme temporaire. Finalement, la prédiction de ces résultats montre que les SMPs préparés dans ce travail présentent de bonnes performances de mémoire de forme qui peuvent trouver des applications potentielles dans divers domaines.

Perspectives

Pour la suite de cette thèse, plusieurs axes et aspects de recherche sont envisageables :

Tout d'abord, nous avons démontré à partir de simulations atomistiques que l'effet de mémoire de forme des SMPs peut être amélioré en ajustant la composition chimique des solutions précurseurs. Cependant, une étude expérimentale dédiée à l'effet de mémoire de forme serait d'un grand intérêt. Elle nous permettrait de mieux comprendre ce mécanisme et d'établir une comparaison détaillée entre les résultats obtenus par les deux approches, à savoir la simulation et l'expérimentation.

De plus, dans la partie expérimentale, nous avons constaté que le SMP4 est capable de récupérer 89% de sa forme d'origine au cours d'un cycle thermomécanique. Cela soulève la question de savoir jusqu'à quel nombre de cycles le SMP peut maintenir son équilibre thermodynamique tout en conservant sa capacité de récupération. Par conséquent, des essais de mémoire de forme multi-cycles pourraient être envisagés dans le futur. Ces expérimentations permettraient d'étudier en profondeur la durabilité de la mémoire de forme du matériau au fil du temps et des sollicitations répétées.

En combinant des approches expérimentales avec des simulations supplémentaires, nous pourrions ainsi élargir notre compréhension des SMPs et explorer davantage les moyens de les optimiser pour diverses applications, tout en contribuant à l'avancement des connaissances dans ce domaine de recherche.

Publication et communications

Publication

Benkhelifa, A., Boudraa, K.E. & Bouchaour, T. Enhancement of shape memory properties of thermo-responsive copolymers-based 2-hydroxy propyl methacrylate and n-isobornyl acrylate. *J Therm Anal Calorim* 147, 13313–13328 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11532-z>

Communications

- **A.Benkhelifa, KE. Boudraa and T. Bouchaour.** Elaboration and characterization of novel homo-interpenetrating polymer network based on poly (isobornyl acrylate)". 3rd Webinar on "Material Science & Nanotechnology" held during March 22-23, 2021. Center of Dentistry, Russia
- **A.Benkhelifa, KE. Boudraa, T. Bouchaour.** Effect of composition on the thermal and Mechanical properties of polymer networks. PMFIC 2021, Bejaia. Algérie.
- **A.Benkhelifa, KE. Boudraa and T. Bouchaour.** Swelling kinetics and thermal properties of hydrogels composed of n - butyl acrylate and isobornyl acrylate". Global Webinar on "Chemistry and Applied Science" 2021. CSIR, South Africa
- **A.Benkhelifa, KE. Boudraa and T. Bouchaour.** Swelling kinetics and thermal behavior of hydrogels composed of 2-Ethyl-hexyl acrylate and isobornyl acrylate. International Webinar on "Polymer Science and Technology". 2021. Química Aplicada, Mexico.
- **A.Benkhelifa, KE. Boudraa and T. Bouchaour.** Physical characterization of interpenetrating polymer networks based isobornylacrylate and n-butylacrylate. Journée doctorale de physique JDP1-21. Faculté des sciences. Université Abou bakr belkaid de Tlemcen.
- **A.Benkhelifa, KE. Boudraa and T. Bouchaour.** Study of thermophysical properties of novel sequential Interpenetrating polymer network. 1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'2. 2021. Ouargla, ALGERIA.
- **A.Benkhelifa, KE. Boudraa and T. Bouchaour.** Investigating thermal behavior of polymer networks based acrylic monomers through atomistic molecular dynamics simulations. The Fourth International Conference on Molecular Modeling and Spectroscopy. The National Research Centre, Cairo, Egypt. 2022.

- ***A. Benkhelifa, KE. Boudraa and T. Bouchaour.*** Caractérisation de nouveaux matériaux à bases de réseaux de polymères acryliques. Journée doctorale de physique JDP2-22. Faculté des sciences. Université Abou bakr belkaid de Tlemcen.
- ***A. Benkhelifa, KE. Boudraa and T. Bouchaour.*** Investigating shape memory behavior of polymer networks based acrylic monomers through atomistic molecular dynamics simulations. International conference on Materials Science & Nano Science Congress 2023, Valencia, Spain.



Enhancement of shape memory properties of thermo-responsive copolymers-based 2-hydroxy propyl methacrylate and n-isobornyl acrylate

Ahlam Benkhelifa¹ · Kamel Eddine Boudraa^{1,2} · Tewfik Bouchaour¹

Received: 13 January 2022 / Accepted: 20 July 2022
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2022

Abstract

The objective of this contribution is the synthesis and characterization of novel thermo-responsive shape memory polymer (SMP) based on the acrylic monomers 2-hydroxy propyl methacrylate (2-HPMA) and n-isobornyl acrylate (n-IBoA). The studied systems are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), and dynamic mechanical analysis (DMA). In addition, a molecular dynamics (MD) simulation is implemented by introducing a new comprehensive atomistic model for the generation and property evaluation of the SMPs. The influence of monomer amount on the thermal, mechanical, and shape memory properties is investigated, and the findings reveal that all the SMPs exhibit a single glass transition temperature, which can be adjusted by the variation of n-IBoA monomer concentration. However, DMA analysis demonstrates that the high values between the glassy and rubbery modulus (E_g/E_r), more than two orders, facilitate the deformation of SMPs at high temperatures. Similar results are obtained from molecular dynamic simulation; the measurements of the shape memory cycle show that the increase in n-IBoA content in the elaborated systems significantly improves the shape recovery ratio of the SMPs, while the highest value of shape fixity was obtained by the material with the lower amount of n-IBoA monomer introduced. In brief, these results showed that the synthesis of SMPs with a high amount of n-IBoA can present potential applications in many areas due to its excellent shape memory performance and provides promising indications for optimization of the shape memory properties of other materials.

Keywords 2-hydroxy propyl methacrylate · n-isobornyl acrylate · Shape memory polymer · Dynamic molecular simulation · Thermal analysis · Dynamic mechanical analysis

Introduction

Shape memory polymers are new kinds of active and deformable materials, which have the capacity to change and recover their initial shapes in response to an external stimulus such as temperature, light, moisture, magnetism, and electricity [1–9]. In the last years, the SMPs have attracted much attention from researchers due to their good mechanical properties and stimulus response [10–13].

Compared with shape memory alloys (SMAs), SMPs have light mass, low density, high recoverable strain (more than 200%), biocompatibility, and non-toxicity. However, many properties of these materials can be modified using composites or blending methods [14, 15]. With those performances, they show potential applications in biomedical fields [12, 16, 17], aerospace [18], smart textile [19, 20], actuators, nanotechnology, and tuning of surface micro-patterns [21, 22]. Thermally activated amorphous SMPs are the most reported shape memory materials [23–25], these last can be characterized by a thermo-mechanical cycle, which consists of two steps. The first step is the shape programming, in which the sample is heated to deforming temperature (T_h) above the glass transition temperature (T_g) in order to become flexible and easy to deform. Then, the material is deformed to other shapes and subsequently cooled below (T_g) to fix the temporary form. Ultimately, in the recovery step, the sample recovers its permanent shape, when it is re-heated above T_g .

✉ Kamel Eddine Boudraa
boudraa.kamel@univ-saida.dz

¹ Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules,
Département de Physique, Faculté des Sciences, Université
Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algeria

² Biology department, Faculty of Sciences, University of Saida
- Dr. Moulay Tahar, Tlemcen, Algeria

[26, 27]. In general sense, when the polymer reaches a certain temperature in the range of the glass transition process, a sufficient quantity of thermal energy can be obtained to ensure the coordinated molecular mobility that allows the SMP to fix and retrieve its form during the thermo-mechanical cycle [28].

With the increasing demand for the development of new smart materials in different applications, photo-cross-linked acrylate SMPs have become excellent and promising candidates [29, 30]. Numerous experimental works describing the various attractive properties of these types of SMPs, such as flexibility, high adhesiveness, transparency, and ease of processing, have been reported in the literature [31–39]. In the same way, the 2-hydroxypropyl methacrylate (2-HPMA) has recently received the attention of many researchers for its very interesting properties compared to other polymers like PHEMA [40]. The 2-hydroxy propyl methacrylate (2-HPMA) is a good useful hydrophilic monomer for various applications, especially in targeted drug delivery [41, 42]. It has excellent biocompatibility, non-toxicity, and the copolymerization of this last with other water-soluble block gives usually a material with a satisfactory thermo-sensitive behavior [43, 44]. The homopolymer of poly (2-hydroxy propyl methacrylate) PHPMA is characterized essentially by its high rigidity (with a glass transition temperature of more than 77 °C) and low density [45]. In order to enhance the shape memory performance of this material, our choice is mainly oriented toward isobornyl acrylate (n-IBoA). PIBoA is known essentially for its high glass transition temperature, excellent thermal stability, and good mechanical properties. Therefore, it has been reported that the n-IBoA monomer may be a good candidate for enhancing the mechanical properties of materials by copolymerization [46–48]. To the best of our knowledge, at the time of undertaking the current investigation, no study examined the shape memory properties of copolymer based on 2-hydroxy propyl methacrylate (2-HPMA) and isobornyl acrylate (n-IBoA) is reported in the literature. In addition, only few researches, including the fabrication method, have focused on the thermo-physical properties of these two kinds of polymers. As a result, the main objective of this contribution is to investigate methods for improving the shape memory behavior of these thermo-responsive copolymers via combined experiments and theoretical computations. To better understand the relationship between the composition changes and tuning shape memory performance, the thermal, dynamic mechanical, and shape memory properties during the thermo-mechanical cycle were, respectively, reviewed. In this context, a series of SMPs based on 2-hydroxy propyl methacrylate (2-HPMA) and isobornyl acrylate (n-IBoA) were prepared with the same cross-linker concentration. Then, the analysis was performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), and

dynamic mechanical analysis (DMA). Also, a theoretical study based on molecular dynamics (MD) simulation has been introduced to provide an in-depth understanding of the shape memory mechanism and to explain the relationship between the morphology and the shape memory effect. Experimental measurements are analyzed and compared with the theoretical simulation to confirm the reproducibility of our results. It is found that the thermo-mechanical and shape memory behavior of elaborated systems can be controlled by varying the ratio of the two components in the SMPs. Furthermore, the good agreement between molecular dynamics simulations and the experimental data indicates the validity of the chosen model.

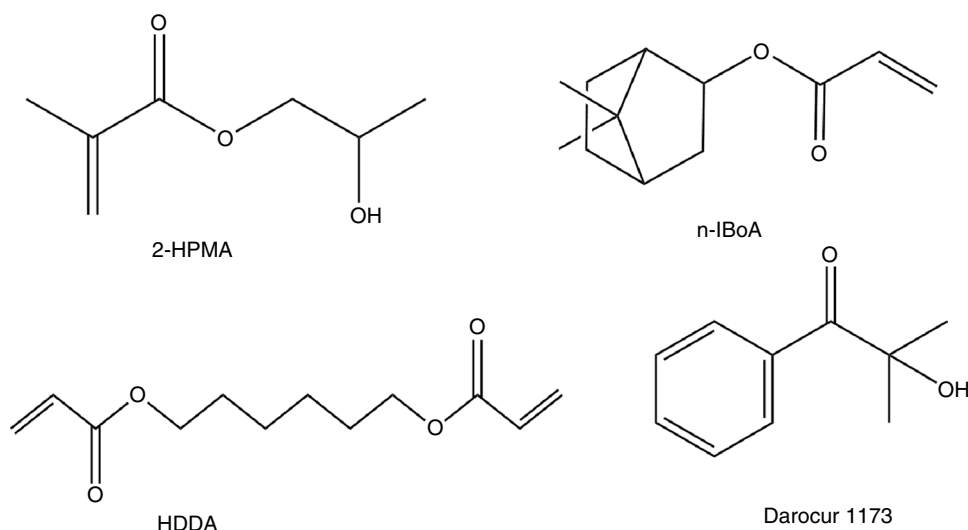
Experimental part

Raw materials

All the initial components including acrylic monomers used in this work are supplied from Aldrich. The monomers isobornyl acrylate (n-IBoA, $M_w = 208.30$ g/mol) and the 2-Hydroxy propyl methacrylate (2-HPMA, $M_w = 144.17$ g/mol) are with a purity of 98.5%. The 1, 6-Hexanedioldiacrylate (HDDA) is used as a cross-linker and the 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropane-1 (Darocur 1173) is used as a photoinitiator. The chemical structure of the raw materials is shown in Fig. 1.

Samples preparation

In the case of copolymer networks based on polyacrylates, the preparation of the reactive solution is important before each polymerization. This type of solution is usually composed of monomers, a cross-linker, and a photoinitiator. In this work, the quantities of monomers were varied and the amount of the cross-linker and the photoinitiator were kept fixed. The different percentages of the different constituents are shown in Table 1. The weighing of the different constituents was carried out in a low light room to avoid any unexpected polymerization of the acrylic monomers. Once the solutions were prepared, they were mechanically stirred for 24 h to form a homogeneous solution. After this time, about 1 g of the solution is poured into a Teflon mold designed specifically for ultraviolet-curing (UV-curing). From a practical point of view, it is important to note here that the amount of solution that is poured into the mold can have an influence on the homogeneity of the obtained networks. Indeed, the radiation dose received by the sample depends on its thickness. For example, if the sample to be polymerized is very thick, the upper part of the sample will receive a higher dose than the lower part and the resulting network will not be homogeneously cross-linked. To avoid

Fig. 1 Chemical structure of the raw materials**Table 1** Composition of the different copolymers (2-HPMA-co-IBoA)

Samples/ mass%	2-HPMA/%	n-IBoA/%	HDDA/%	Darocur (1173)/%
Neat PHPMA	100	0	0.5	0.5
SMP1	80	20	0.5	0.5
SMP2	60	40	0.5	0.5
SMP3	40	60	0.5	0.5
SMP4	20	80	0.5	0.5
Neat PIBoA	0	100	0.5	0.5

the formation of polymerization gradients in the samples, particular care is taken to synthesize networks with a thickness of less than 3 mm. Then, the mold is placed under the light source where radical reactions will occur: polymerization and cross-linking. These reactions are triggered by the absorption of a photon by the photoinitiator (Darocur 1173). After 5 min, the formation of the sample is observed, but to ensure the complete conversion of the monomers, the operation is continued until 45 min. Once polymerization is complete, the liquid sample solidifies and becomes a transparent elastomer.

Characterization

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

The acrylic double bond conversion as function of the time of the copolymers was carried out using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-Cary 640). The cells to be analyzed are prepared according to the physical state of the material to analyze at room temperature. The analysis was carried out every 5 min during 45 min. The number of scans

was 16 with a spectral resolution of 4 cm^{-1} on the absorption band included between 400 and 4000 cm^{-1} . Each dose was applied once and the interval of time between the end of exposure and the infrared analysis was kept constant. Tests were repeated two times to validate the results.

Differential scanning calorimetry (DSC)

The thermal properties of the copolymer networks were performed by the differential scanning calorimetry technique (DSC, TA instrument Q2000) calibrated with indium. For all measurements, the cooling and heating rate was fixed at $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in range temperature from -80 to $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ under a nitrogen gas flow. Approximately 8 to 10 mg of materials was introduced into aluminum DSC pan. Firstly, the sample was cooled to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ at $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, then heated to $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (cooling/heating-First cycle). Then, the same cooling-heating cycle was repeated for second time (second cycle) to remove any thermal history event related to the sample preparation. The glass transition temperature is determined from inflection point of the second heating ramps for all systems studied.

Dynamic mechanical analysis (DMA)

For the determination of the thermo-mechanical properties of the copolymers, the DMA TA Q800 instrument was used. The measurements were performed in tension mode at a frequency of 1HZ, with a fixed heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and a temperature range from room temperature to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. The samples were prepared in rectangular form with a size of $(15 \times 10 \times 1.5\text{ mm}^3)$. To verify the reproducibility of these results, this analysis was repeated three times for each system.

Shape memory effect test

The shape memory behavior of the copolymers systems was analyzed using the thermo-mechanical cyclic test. The Shape fixity ratio (R_f) and shape recovery ratio (R_r) are two essential parameters reflecting shape memory behaviors. The R_f can indicate the ability of the SMPs to fix the mechanical deformation applied in the programming process, while the R_r demonstrates the ability of the material to recover to its original shape. They are defined as:

$$R_f = \frac{\varepsilon_u}{\varepsilon_m} \times 100 \quad (1)$$

$$R_r = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_r}{\varepsilon_m} \times 100 \quad (2)$$

where ε_m represents the maximum strain, ε_u is the achieved strain after the fixation stage and the ε_r denotes the residual strain after recovery.

Simulation details

Simulation software

The CULGI software (Chemistry Unified Language Interface from culgi.com) is used for the generation of the different systems, for the energy minimization, equilibrating systems, and calculating the energy functional forms with the DREIDING Force Field [49]. The different macroscopic (volumetric) and SMP properties were done by the LAMMPS software package (Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator from lammmps.sandia.gov) and the results obtained from the latter are visualized and interpreted by the VMD software [50, 51].

Generating random copolymer chains

A particularly interesting kind of polymer is the random copolymer, where the sequence of monomers follows a statistical rule. Unlike the other polymers, the sequence of a random copolymer is not predetermined and is controlled by multiple factors. To generate the random copolymer used in this study, we followed the Monte Carlo stochastic algorithm [52]. The input parameters for generating the random copolymer are i) the feed concentration of each monomer and ii) the so-called reactivity ratios. The reactivity ratio between two monomers 1 and 2 is defined as:

$$r_{1,2} = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (3)$$

where k_{11} and k_{12} are the corresponding rate constants. Note that, by definition, the reactivity ratio between two or more like monomer types (r_{11} , r_{22} , etc.) is always 1.

In generating the random copolymer, the probability of the j -th monomer type to be added as the next monomer in the sequence is determined by

$$P_{xj} = \frac{C_j/r_{xj}}{\sum_{j=1}^n (C_j/r_{xj})} \quad (4)$$

and

$$\sum_{j=1}^n P_{xj} = 1.0 \quad (5)$$

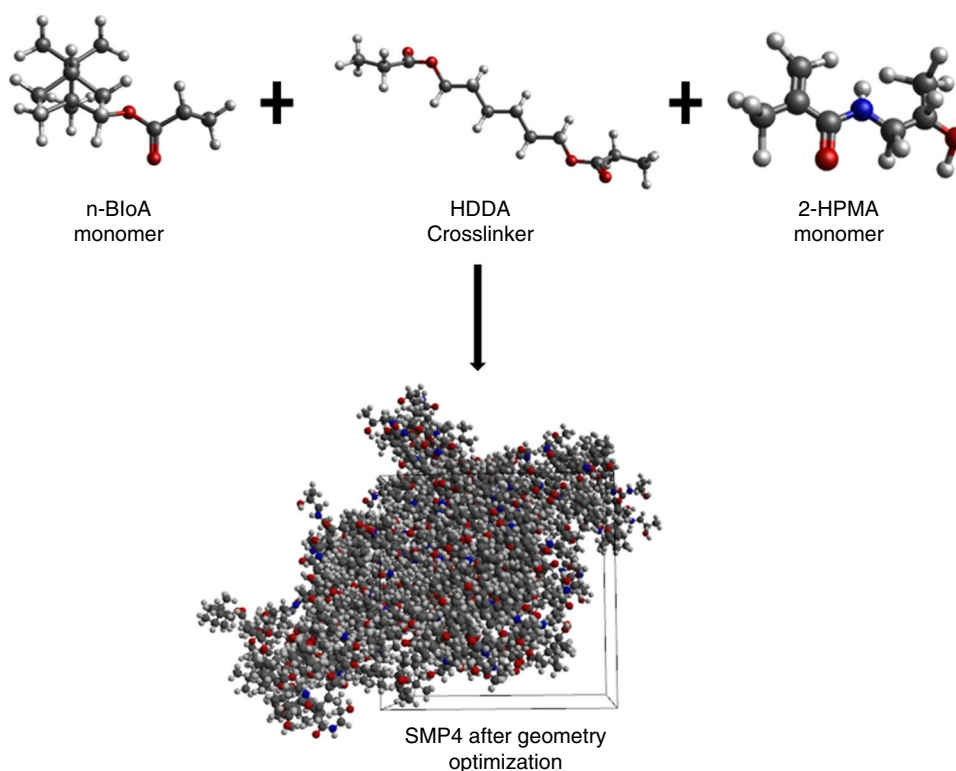
where x is the type of the last generated added monomer in the chain and n is the number of monomer types in the copolymer.

Six simulation models with different composition ratios (as described in Table 1) of SMPs were created to try to approach the experimental conditions. Each system consists of two copolymer chains each containing 100 repeating units (RUs). Each monomer (n-IBoA or 2-HPMA) is considered as one RU and distributed randomly respecting the proportions given in Table 1 for each copolymer network. The carbon atoms of the terminal group were hydrogenated to reach saturation, and then the generated system is relaxed to reach a stable configuration. The next phase consists of introducing the two polymer chains with one HDDA cross-linking molecule into a homogeneous periodic cubic box with dimensions of $150 \times 150 \times 150$ Å. For the different copolymer networks, combinations were made in order to obtain copolymer networks having 0.5 mass% of HDDA cross-linker with respect to the polymer chain size. Finally, the last step is to create bonds between the polymer chains and the cross-linkers inside the box (see Fig. 2).

Simulation procedure

The selection of atomistic potential or force field (FF) is one of the most important factors in obtaining real and reproducible results for glass transition temperature T_g and mechanical properties of polymers. Here, we adopt the DREIDING FF [53], which is a simple, generic all-atom FF, developed by Mayo and coworkers at BioDesign Incorporated. DREIDING was developed to predict the structures and dynamics of organic, biological, and main-group inorganic molecules. Numerous studies existing in the literature concerning the MD simulations of polymer networks [54, 55] demonstrate that the DREIDING FF provides good agreement with experiments. Furthermore, combination of DREIDING FF with a ~6 k atom system can lead to accurate predictions and accurately compute mechanical properties of polymer

Fig. 2 Snapshots of the SMP4 as example built with the Amorphous Builder of the CULGI® software



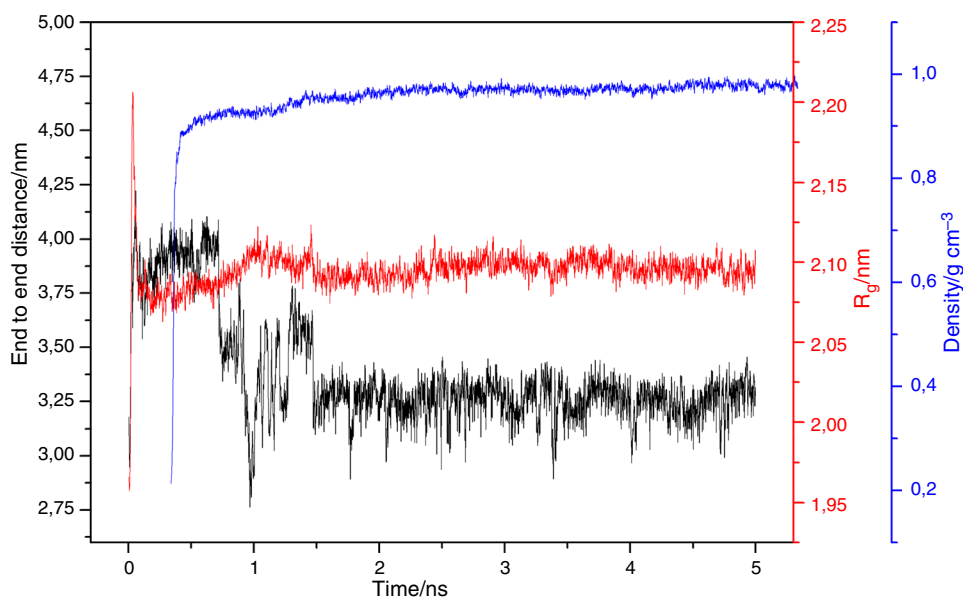
networks [56, 57]. Minimization is carried out first to reach the lowest energy state, and the MD simulation procedure was performed (more details are given in supporting information). A classical equilibration procedure is carried out which consists in NVT-MD simulation for 5 ns with time steps of 1 fs and $T = 25^\circ\text{C}$ and a frame output every 1000 steps to release any possible tensions followed by NPT-MD simulation for 5 ns at the same temperature to prevent the superimposition of segments or the formation of loops in the case of dense polymers. Temperature and pressure were controlled via the Berendsen thermostat and barostat [58]. The non-bonded van der Waals and electrostatic interactions were truncated using atom-based cutoff distance of $12.5\text{ \AA}$ and periodic boundary conditions were applied. Finally, the equilibration was carried out until the density of each system was stabilized. The T_g computations are performed for the different systems. After heating the polymer networks structures at 177°C , a cooling process was carried out on these structures under NPT ensemble from 177°C up to -73°C in increments of 10°C for a duration of 1 ns each stage. The final obtained configuration at the desired temperature is used as the initial configuration for the next temperature. The system is affected by a normal atmospheric pressure of the order 1 atm and the numerical integrations are realized with the Verlet velocity algorithm with a time step of 0.5 fs. For the reproducibility of the results, the final value of the T_g is the average resulting from five computations [59, 60]. The shape memory properties are investigated by reproducing a

cyclic uniaxial thermo-mechanical cycle using the atomistic simulation. Thus, in the first step, the samples were strained to 100% with a strain rate equal to 10^7 s^{-1} under the NPT ensemble above the T_g ($T = 177^\circ\text{C}$) and standard atmospheric pressure. Next, the samples were maintained in their state of tension by applying the NVT ensemble and cooled to a temperature below T_g ($T = -73^\circ\text{C}$). In the Un-loading step, the NPT ensemble is used after elimination of the deformation forces. Finally, the shape recovery function will be explored by heating the system to a temperature above T_g ($T = 177^\circ\text{C}$) under the NPT ensemble.

Validation of the polymer model

The validation task consisted of comparing structural and basic properties of the studied materials with experimentally acquired data. It should be noted that the initial simulation cube size leads us to a loose system with a very low density. Therefore, to simulate realistic experimental conditions, the necessary relaxation simulations must be done to reach equilibrium by reducing the cell size until reaching a value close to the experimental density. Typical strategy currently used to achieve this is the equilibration of the density of the computational model [61]. Figure 3 shows the variations of density, radius of gyration (R_g) distribution, and the end-to-end distance versus time for the SMP4, as an example, during the NPT equilibration at 27°C . As shown, both density, R_g distribution, and end-to-end distance reached stable values of

Fig. 3 The variations of density, R_g distribution, and the end-to-end distance versus time for the SMP4 as an example during the equilibration



about 0.9856 g cm^{-3} , 2.095 nm , and 3.380 nm , respectively, after 5 ns of simulation times, which clearly indicates that the relaxation time was sufficient for the simulated systems. However, the time interval of 5 ns will be adopted for the equilibration of the other samples. The corresponding values validating the simulated systems are gathered in Table S3.

Results and discussion

The photo-polymerization kinetic of SMPs

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) is a universal method used to check the polymerization kinetics of the different mixtures before and after polymerization under UV irradiation. Figure 4 shows the FTIR spectra obtained from different uncured samples. As shown in the figure, for 2-HPMA and all uncured SMPs (SMP1, SMP2, SMP3, and SMP4), a strong hydroxyl group O–H is observed at 3421 cm^{-1} . The amplitude of the absorption band corresponding to the O–H band enhances with the increase in the concentration of 2-HPMA monomer, this last does not appear in the case of pure n-IBoA. The characteristic bands around 2951 , 1163 , and 1715 indicate the C–H stretching in CH_3 bond, C–C bond, and the ester carbonyl $\text{C}=\text{O}$, respectively.

In addition, the FTIR spectra of both samples show the acrylic double bond $\text{C}=\text{C}$, especially in the bands of 810 cm^{-1} and 1636 cm^{-1} . These two absorption bands can be used to characterize the polymerization process and evaluate the conversion of acrylic double bonds in the resulting networks [62]. For this purpose, and to be able to calculate this conversion, a drop of the precursor

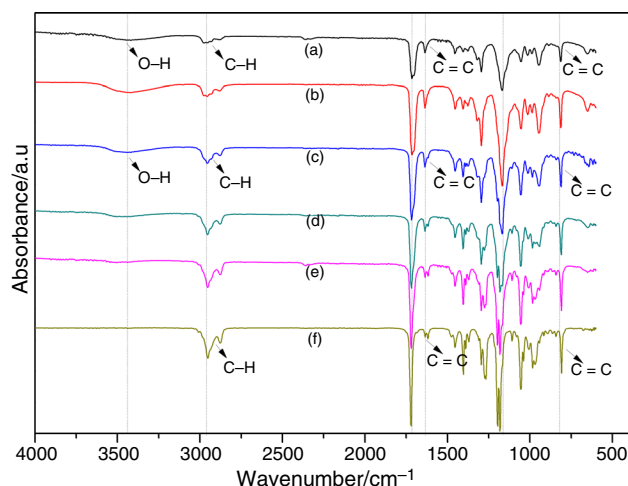


Fig. 4 FTIR spectra of **a** 2-HPMA, **b** uncured SMP1, **c** uncured SMP2, **d** uncured SMP3, **e** uncured SMP4, and **f** n-IBoA

solution was inserted between the NaCl plate and PET film placed in the FTIR spectrometer. The measurements are collected for 45 min every 5 min and the monomers conversion is calculated from the peak heights of the bands located at 810 cm^{-1} . Figure 5a represents the polymerization kinetics of the copolymer network of the SMP4 as an example before and after the exposure under UV irradiations at room temperature, the polymerization kinetics of other SMPs are provided in Fig. S1 in supporting information section. All the samples show approximately the same decrease in the concerned absorption bands; a very small intensity is observed after 45 min corresponding to the negligible amount of unreacted monomers (oligomers). However, the evolution of the conversion rate of acrylic

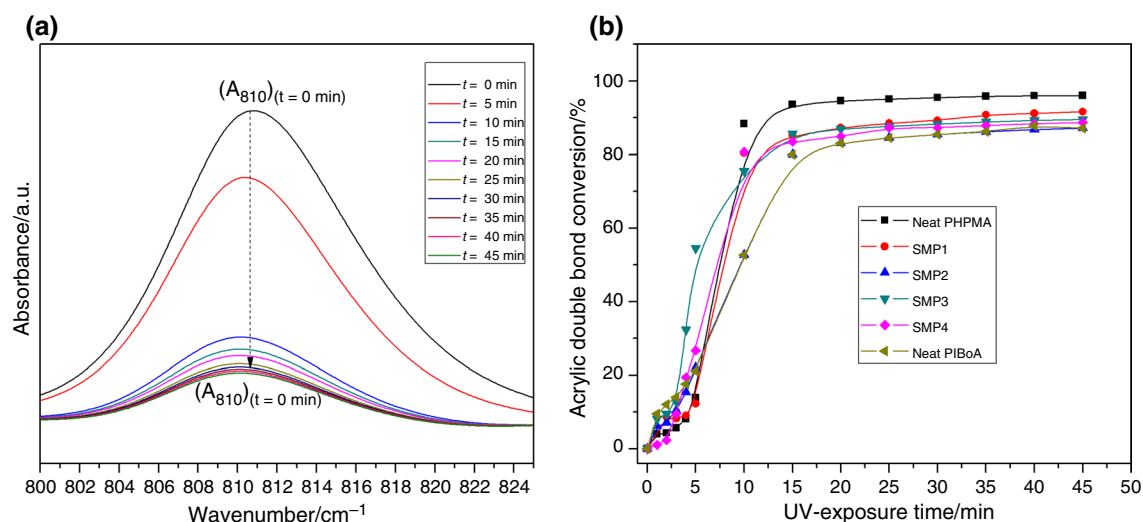


Fig. 5 FTIR spectra: **a** the polymerization kinetics of the SMP4 under UV irradiation at the absorption band 810 cm⁻¹ for 45 min and **b** evolution of the conversion rate of acrylic functions as function of expo-

sure time to UV irradiation of the precursor monomer mixtures of all the samples

functions as a function of exposure time to UV irradiation of the reactive solutions containing precursor monomer mixtures of the SMPs, presented in Fig. 5b, also confirms that all systems show a very fast polymerization rate after 10 min of polymerization and start to saturate after 20 min before reaching a plateau after 45 min of exposure. The figure also shows an intermediate conversion behavior for the SMPs compared to the pure networks. The high conversion value between 89 and 98% means the quasi-total polymerization of all the acrylic monomers existing in the precursor systems.

Thermal results

The thermal analysis was carried out to determine the compatibility that can exist between the different monomers and to define the glass transition temperature for each sample. We were interested on the second cycle of temperature variation (to clarify the differences, only the temperature range is shown). Figure 6a shows the DSC curves of second cycle of the different SMPs with n-IBoA concentration from 0 to 100 mass%. As can be seen, only one glass transition temperature in each curve is observed, which clearly confirms that the SMPs constitute a single phase and the two monomers

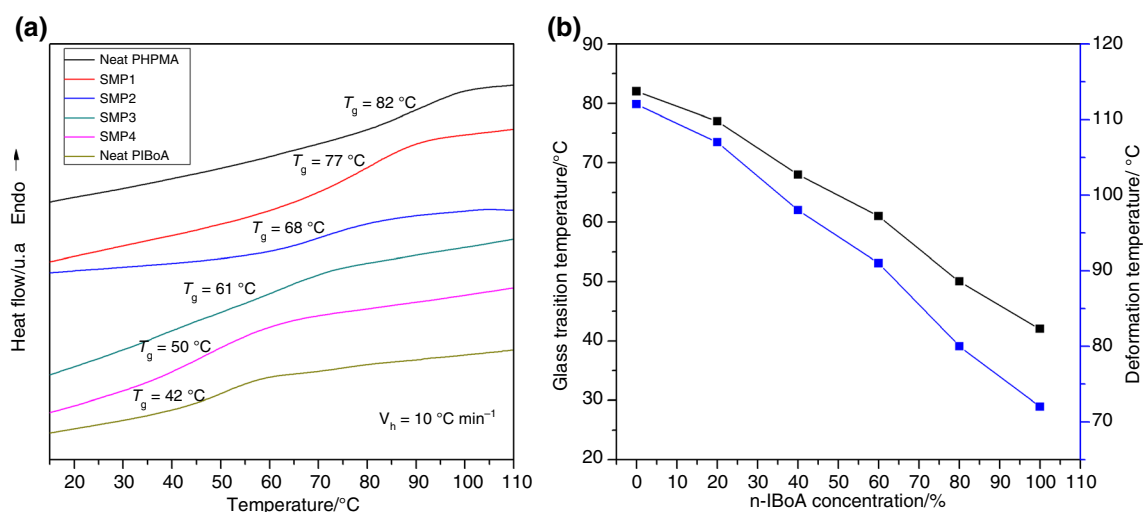


Fig. 6 DSC curves: **a** The glass transition temperatures of the different SMPs and **b** glass transition temperatures and deformation temperature versus n-IBoA monomer concentration

2-HPMA and n-IBoA are perfectly miscible. On other hand, no endothermic peak of crystal melting is detected, indicating that the different systems are perfectly amorphous.

Figure 6b illustrates the glass transition temperature and the deformation temperature of all the systems versus the n-IBoA monomer ratio. The T_g was found to be between 42 and 82 °C, for pure polymer network PIBoA and PHPMA, respectively. These changes in T_g are clearly due to the different components of the side group chain for n-IBoA and PHPMA polymers. Previous works [45, 63–65] demonstrate that the OH group in PHPMA creates a steric hindrance causing a stiffening of the chain that increases the value of T_g . On the other way, PIBoA has a large cyclic side group providing relatively T_g above room temperature, these values are close to those presented in [66, 67]. The glass transition of copolymers is directly influenced by the amount of n-IBoA concentration. In particular, a decrease in n-IBoA amount decreases gradually the molecular interaction of the polymer chain that reduces the movement of SMPs segments. Therefore, an SMP with a higher n-IBoA concentration has higher chain mobility giving a low glass transition temperature. In contrast, the deformation temperature of the systems can be controlled by the n-IBoA contents; in this case the shape recovery can be obtained in the range of 72 and 112 °C.

Dynamic mechanicals analysis

Dynamic mechanical analysis (DMA) is the usual technique to determine the viscoelastic properties of the networks, including glass transition temperature and shape memory behavior. Figure 7a shows the variation of storage modulus E' of different systems as a function of temperature with different concentrations of n-IBoA. The evolution of the

mechanical behavior versus temperature is typical of an amorphous polymer; no melting step was detected, which was also observed in the thermal analysis curves given before. Furthermore, the elastic modulus E' , reflecting the amount of energy stored by the materials, decreases gradually with increasing the temperature related to the increase in the mobility of the chain at high temperatures. According to [24] and [68], the elastic modulus E' of SMP must be reduced by 2–3 orders of magnitude before reaching the plateau of the rubbery phase. Additionally, it's proved that the fast transition between the glassy and rubbery phase with large elasticity gap inducing high loss factor values ($\tan \delta$) at glass transition, is the most critical parameter for the design of SMP. By considering the fact of n-IBoA content, the variation of the elastic modulus of the different networks between these two phases is apparent (Fig. 7a). The storage modulus of SMP4 at 26 °C is 1622 MPa, which increases steadily to 1674 MPa for SMP2. In addition, a slight increase in glassy modulus value at 26 °C was observed for SMP1 and SMP3 compared with others systems indicating that its modulus decreased fastest with the increase in temperature [69]. However, as shown in Table 2, it is apparent that the storage modulus of each system shows a decrease of more than two orders of magnitude from the glassy to the rubbery state. The factor value between the glassy and rubbery phase (E_g/E_r) of the SMP with 80% concentration of n-IBoA (SMP4) is found equal to 18,270, while the factor value of SMP1 with 80% 2-HPMA concentration is 6778, which increases to 14,348 when the 2-HPMA ratio is 40% (SMP3). The high value of the E_g/E_r factor of SMP4 clearly confirms that this material can produce good shape memory recovery compared to other SMPs.

The loss factor ($\tan \delta$) for all samples as a function of temperature (from room temperature to 200 °C) is plotted in

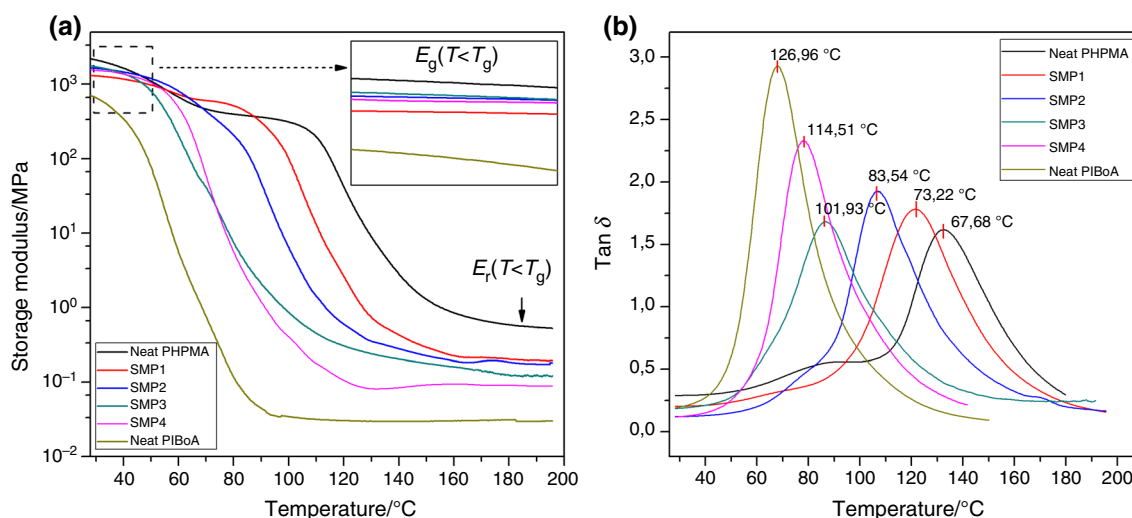


Fig. 7 The DMA curves of SMPs versus temperature: **a** storage modulus E' and **b** loss factor ($\tan \delta$)

Table 2 The properties of SMPs as function of monomers concentration

Samples	$T_{g\text{ DSC}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g\text{ theoretical}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g\text{ DMA}}/^{\circ}\text{C}$	$\tan \delta_{\text{max}}$	Eg/Er	$R_f/\%$	$R_r/\%$
Neat PHPMA	82	95	126,96	1.61	4302	93	52
SMP 1	77	93	114,51	1.78	6778	98	84
SMP 2	68	85	101,93	1.92	9228	94	89
SMP 3	61	74	83,54	1.677	14,348	91	63
SMP 4	50	66	73,22	2.33	18,270	92	88
Neat PIBoA	42	58	67,68	2.91	24,317	89	98

Fig. 7b. The dynamic glass transition temperature $T_{g\text{DMA}}$ is determined from the maximum of the curves defining $\tan \delta$ for each sample. The neat PHPMA has a high glass transition temperature above 125 °C with a maximum peak of 1.61; this value was also reported by Karabanova and coworkers [70]. As can be seen, the $T_{g\text{DMA}}$ of the SMPs decreases uniformly by about 10 °C for every 20% of the additional n-IBoA concentration to be above 73 °C for the copolymer with 80% w-t n-IBoA (SMP4). It can be observed that the presence of n-IBoA monomer in the SMPs decreases the stiffness of this last, while the glass transition temperature of different SMPs can be adjusted by changing the n-IBoA amount. The $\tan \delta$ maximum that allows us to define the friction that may exist between molecular chains is directly proportional to the concentration of n-IBoA monomers. Additionally, except for the curve of SMP3, the $\tan \delta$ maximum is lower according to the lower dissipation of energy and the copolymer passes quickly from glassy to rubbery phase by approaching the glass transition temperature T_g . The maximum value of the $\tan \delta$ of the SMPs varied between 1.51 and 2.9. A final observation concerns the DMA results in Fig. 7, a second relaxation process was detected at high temperature for neat PHPMA and shifted to lower temperatures with increasing the n-IBoA amount [71]. Overall, the variation of storage modulus and $\tan \delta$ confirm that the addition of n-IBoA monomer can be used to improve the shape memory behavior of the 2-HPMA systems by providing different recovery stresses.

Shape memory properties

Comparing with the thermal and mechanical results, the shape memory properties of the copolymers are also influenced by the concentration of the two monomers presenting in the samples. Figure 8 shows a screenshot series obtained for the shape recovery process of the SMP4 at different times, as example, above the T_g ($T_g + 30$ °C). Firstly, the sample was polymerized in circular form (permanent shape) and immersed in hot water bath at temperature 80 °C. Then, it was deformed manually in a random way to obtain a temporary shape. In the second step, the temporary shape was fixed by cooling the sample below its glass transition

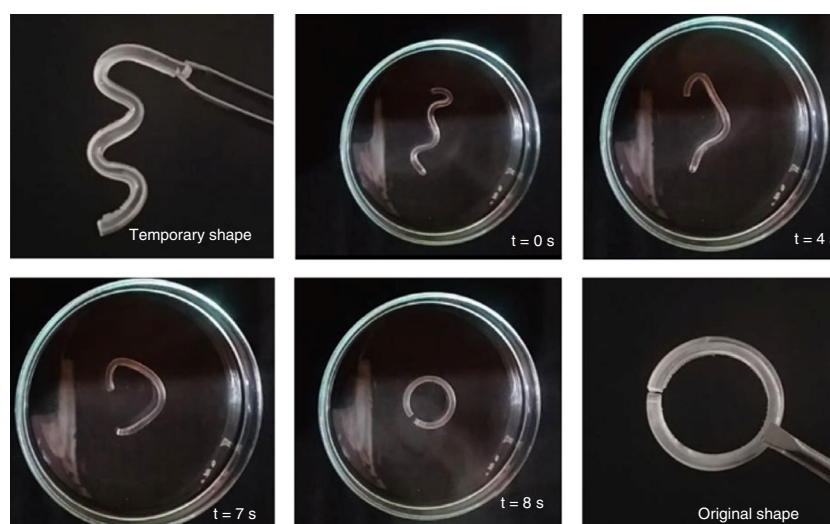
temperature (room temperature). After heating above T_g , the sample has a fast recovery shape in 20 s. In view of this cycle, the deformation of the SMP4 from its circular shape (original shape) and opened to the random shape confirms the ability of the material to exhibit a high elongation. In addition, the shorter recovery time of SMP4 after heating above the glass transition temperature confirms that the SMP4 has excellent shape memory properties. Figure 9 presents the spent time for the shape recovery process after heating the samples above T_g as function of n-IBoA concentration. The time recovery of SMP with 80%, 60%, 40%, and 20% 2-HPMA in deformation temperature above T_g was found about 7 s, 9 s, 18 s, and 20 s, respectively. The increasing in the recovery time as function of the n-IBoA concentration indicates that the SMP containing lower concentration of n-IBoA possessed more rigidity structures which can store more elastic deformation energy and recovers faster.

Theoretical results

T_g determination

To predict the glass transition temperature of polymer systems in molecular dynamics simulation, we often use the theoretical approach called dilatometric method. It consists in following the change in the density of the system as a function of the temperature variation. By plotting the values of the inverse of the density (specific volume) for each temperature, it is possible to define an estimate of the T_g value by the intersection of the lines that characterize the two states (glassy and rubbery). This method strongly depends on the applied cooling rate as well as the chosen simulation time [72, 73]. In this work, theoretical computations of T_g are performed step by step for each temperature by cooling from 177 to -73 °C in increments of 10 °C and the conditions were maintained as described in the simulation details section. During this procedure, the specific volume was defined at each temperature and the T_g temperature is determined by the intersection of the two slopes of the two curves corresponding to the process of heating and cooling as mentioned in Fig. 10. It can be deduced that increasing

Fig. 8 Demonstration of shape memory effect of the SMP4 at $T_g + 30\text{ }^\circ\text{C}$



the concentration of one of the two monomers affects the resulting theoretical T_g and brings it closer to that presented by the neat polymer. Indeed, the T_g of SMP4, as an example, seems to be influenced by the presence of the amount of the n-IBoA monomer. This behavior was expected because in SMP4 where the presence of n-IBoA is governing, the latter tends to influence its behavior and thus to have a glass transition temperature more or less close to that of the pure PIBoA network, and vice versa.

Theoretical computation of shape memory properties

For an improved understanding of the shape memory properties of our polymer samples, we employed a series of atomistic MD simulation. Usually to explain these properties, two parameters are designated, the first being the shape

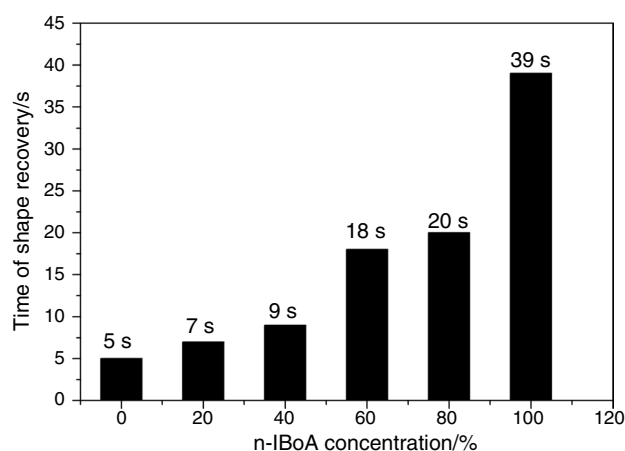


Fig. 9 Recovery time of samples as a function of isobornyl acrylate concentration at $T_g + 30\text{ }^\circ\text{C}$

fixity ratio and noted R_f and the second called the shape recovery ratio R_r . As mentioned earlier, the temperature range chosen in the experimental section for the determination of the shape memory effects of each sample differs slightly from its T_g ($T = \pm 30$) which is considered sufficient for the complete recovery of the permanent shape of the polymer. On the other hand, for the theoretical determination of SMP with MD simulation methods and to have a reasonable balance between accuracy and computational costs, depending on the polymer studied, the temperature ranges considered should be larger than those considered in experiment. This assumption has been confirmed by different authors in the literature [74]. Indeed, the theoretical temperature parameter (T_h) has been proposed in the range of 0.127 and $1.90 T_g$ by abberton et al. [75] and $1.5 T_g$ by Ghobadi et al. in [76]. However, the fixing of this parameter (T_h) as a function of T_g for different samples with different T_g prevents the exact comparison of their properties. For the validation of our model, and as we considered different samples with different values of T_g , we opted for an optimal value that varies between 1.22 and $1.35 T_g$ of the experimental value of T_g illustrated in Fig. 11, which leads to temperature limits of $-73\text{ }^\circ\text{C}$ and $177\text{ }^\circ\text{C}$ as defined in the section simulation details.

Figure 11 shows the results from MD simulation of shape memory effects of the SMP4 sample as an example. The other samples are shown in Fig. S2 in supporting information section. The four steps of the simulation (described in Fig. 11b) are well indicated and the correspondence between strain, temperature, and simulation time is visible. The sample reached 100% elongation (Point 1) at a temperature of $177\text{ }^\circ\text{C}$ and a strain value $\epsilon_m = 1$. This strain is maintained while decreasing the temperature to the value of $-73\text{ }^\circ\text{C}$ via the NVT process. After removing the stress (Point 2), we notice a decrease in the deformation values leading us to

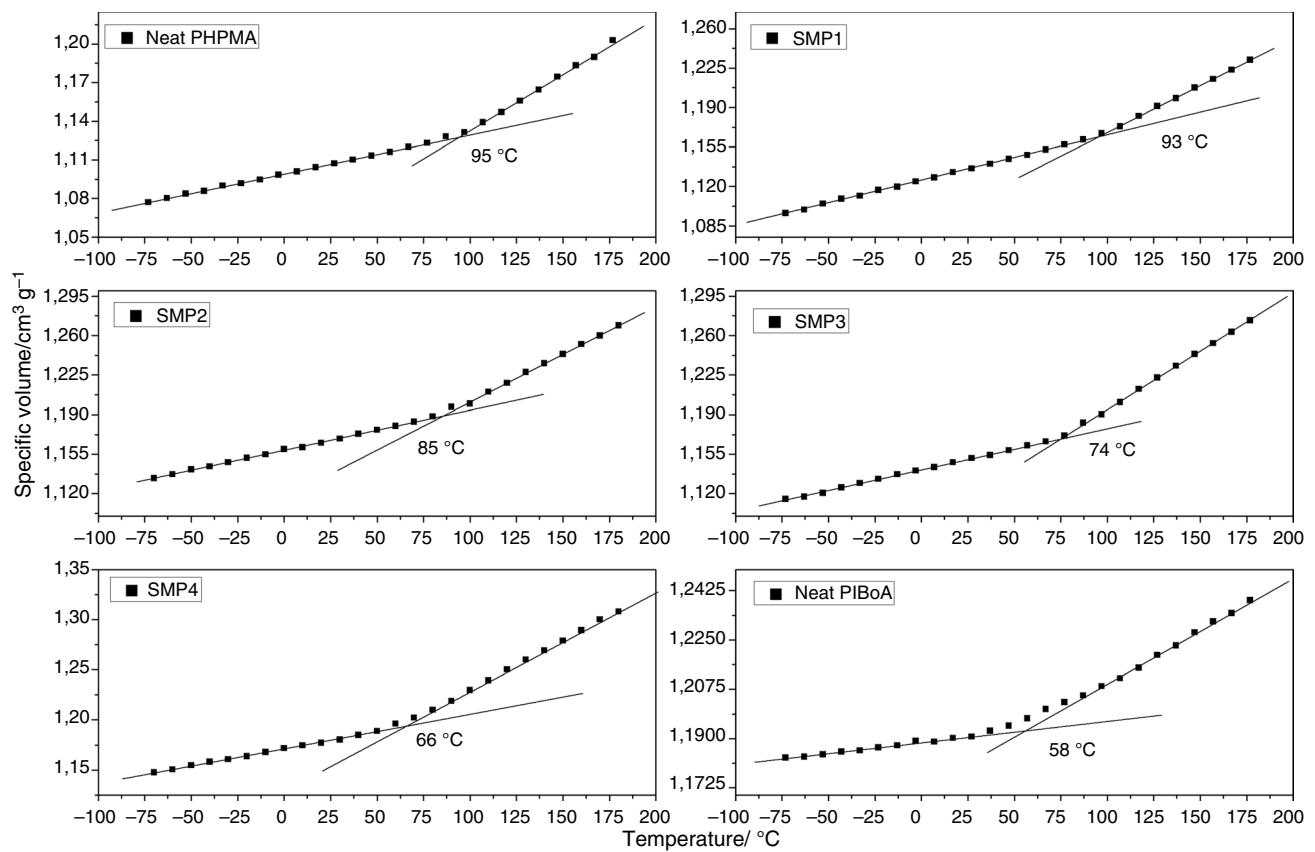


Fig. 10 Evolution of the specific volume according to the temperature for the different systems

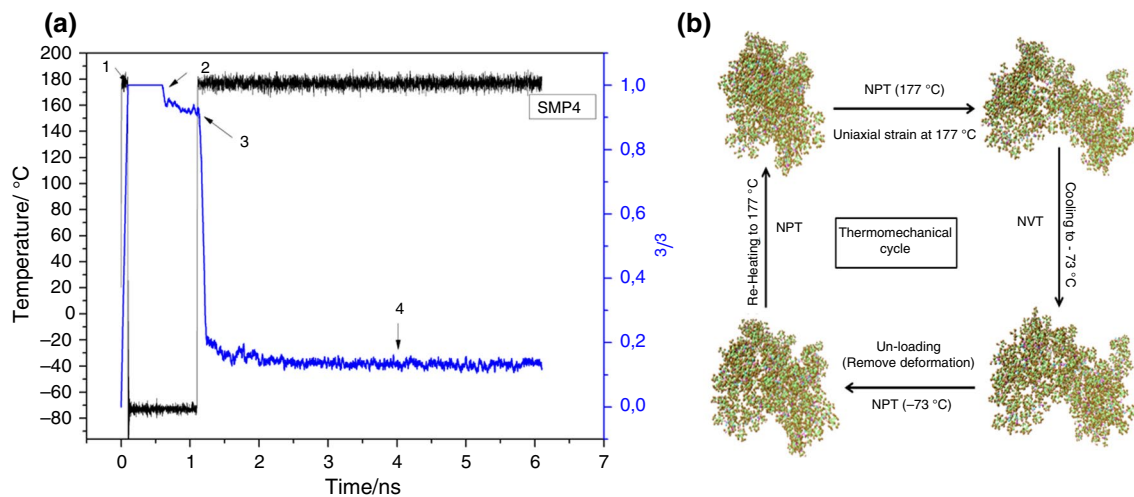


Fig. 11 MD simulation results of shape memory effects of the SMP4

a value of $R_f \approx 0.92$. A slight expansion along the z-axis, associated with the increased mobility of the polymer chain, is observed for the SMP3 and SMP4 after the start of heating

and finally point 4 corresponds to a very fast shape recovery for a $\epsilon_p \approx 0.1$ corresponding to a shape recovery approaching

88%. The ε_p values of the different samples are listed in Table 2.

In Fig. 12, only steps 3 and 4 (previously given in Fig. 11a) are represented. After removing the strain from the deformation at T_{low} temperature, it can be seen that the samples reached values of ε_u varying between 0.89 and 0.93 with the exception of SMP1, which shows a fixity ratio approaching 98%. The observed relaxation process may be related to the stored energy in the stretched SMPs. Then, the recovery simulations were performed by a T-jump from T_{low} to T_{high} , followed by a MD NPT simulation for at least 6 ns (Fig. 12b). All systems showed similar shape recovery behavior with different percentages. Indeed, neat PHPMA showed an equivalent recovery rate at $R_r \approx 52\%$ and PIBoA with $R_r \approx 98\%$. The SMPs show intermediate values between those presented by the pure polymers.

It ensures that both the shape recovery and shape fixity property are dependent on n-IBoA and n-HPMA composition. Hence, an SMP containing a higher concentration of n-IBoA shows the best ability to recover its permanent shape in the recovery step. However, the shape fixity property is quite low compared with the SMP containing a big amount of n-HPMA and vice versa. Therefore, as mentioned in the DMA section, the polymer shows good recovery performance when the $\tan \delta$ maximum increases to a certain value; the positive influence of n-IBoA concentration to enhance the recovery phase is clearly demonstrated in Fig. 13. These results can be explained by the fact that the n-IBoA monomer acts as a soft segment for the shape memory effect on the different systems. The higher proportion of n-IBoA in the copolymers possesses a higher plastic deformation into a temporary shape above the glass transition temperature. In this case, we can also say that n-IBoA is the main component of the reversible deformation, while the presence of

the n-HPMA monomer plays as the hard component and contributes to enhance the fixity deformation in the programming step.

The shape memory mechanism

In order to properly interpret the basic operating mechanisms of SMPs, we have extended our study to other critical parameters, including density changes, potential energy, and free volume. Figure 14 shows the variation of the potential energy and density obtained for the SMP4 during the thermo-mechanical cycle (The corresponding results for other samples are displayed in Fig. S3). It can be noticed that the potential energy of the SMP4 raises gradually with increasing the temperature, until reaching plateau values around $15,000 \text{ kcal mol}^{-1}$ during the loading step. In contrast, a sharp decrease in the initial density

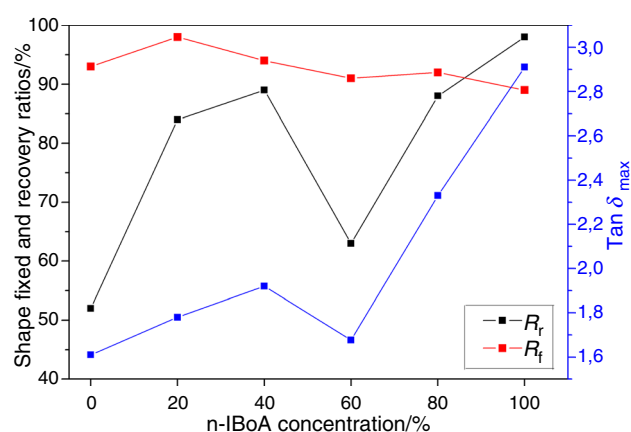


Fig. 13 Shape recovery, fixity, and $\tan \delta_{\text{max}}$ as a function of the concentration of n-IBoA

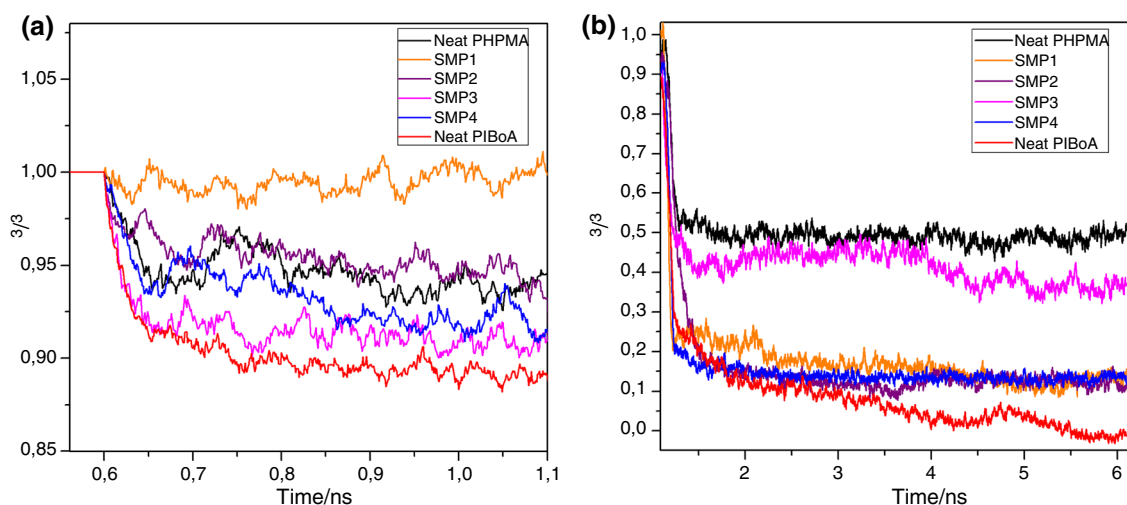


Fig. 12 Variation of strain during: **a** the fixity stage and **b** the recovery stage of different systems

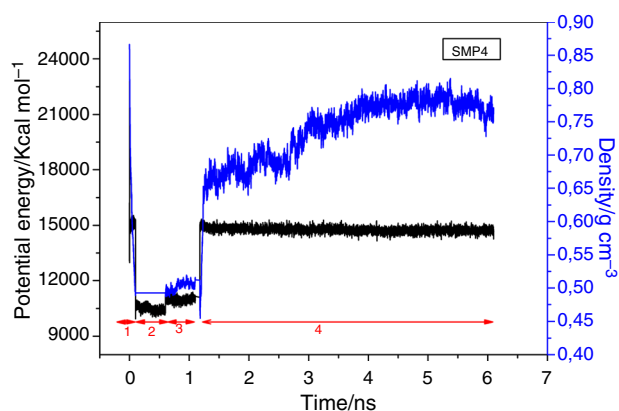


Fig. 14 Variation of the density and the potential energy for the SMP4 during the uniaxial thermo-mechanical cycle

of the systems is apparent when the sample is deformed to the maximum strain of 100% (Step1). It can be attributed to the chain orientation; during the loading process, the micro-brown movement of the molecular chain in the soft segments occurs and the molecular chains become more aligned and oriented along the direction of stretching which causes the observed reduction of densities values [77]. In the unloading stage (cooling step, in which the shape fixity parameter is calculated) the energy level decreased rapidly to 10,500 kcal mol⁻¹, approximately 543 kcal mol⁻¹ of potential energy was recovered and the rest is stored by the material. In this case, the variation of potential energy and density indicates that these two parameters affect the shape fixity ratio of the different samples. Furthermore, the potential energy recovered during the relaxation step is strongly influenced by the n-IBoA content in the SMP systems. As can be seen, the amount of the recovered energy was determined as 725, 358 kcal mol⁻¹ for pure PIBoA and PHPMA, respectively. However, 659 kcal mol⁻¹ of absorbed energy was recovered for SMP2, while the SMP1 showed a lower value of about 90 kcal mol⁻¹. It ensures that, when the n-IBoA amount decreases in the elaborated systems, the recovered energy during the loading process is reduced, which helps the SMP to store a high energy amount during the shape programming operation. The variation of potential energy in this step is close to the shape fixity ratio given before, and similar behavior of density changes was also observed. Finally, in the last phase corresponding to the shape recovery step, the SMPs retrieve their original shape after reheating at T_h . It is clearly observed that the potential energy reaches its equilibrium plateau, followed by a slight return of the density values to certain levels close to those obtained before the loading process.

Free volume is a crucial characteristic of polymeric materials which has a strong effect to investigate the relaxation of chains in SMPs during the recovery step. It is an intrinsic

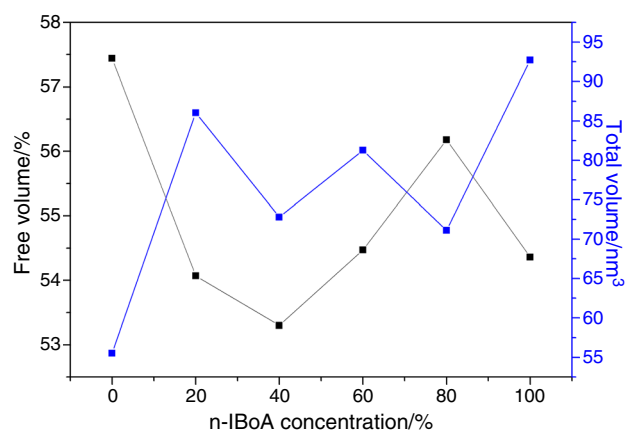


Fig. 15 Trend of the free and total volume as function of n-IBoA of SMPs amount during shape recovery process

property created by the spaces left inside the polymer, in which the mobility of molecular chains can be relatively activated [78–81]. Figure 15 shows the relationship between the free volume, total volume, and the amount of n-IBoA monomer during the recovery process. In this step, a reverse behavior was found between the free and the total volume. Compared with the pure PIBoA, the PHPMA plays the hard component role, which restricts the mobility of polymer chains after the removal of the external stress above T_g and leads to a high free volume value of 57.44%. On the other hand, the size of the free volume is reduced with an increasing the n-IBoA amount to 56.18%, and the voids are filled by the reunion of chains. At the molecular level, this is simply due to the motion of the entire chains; as the n-IBoA amount increases, the soft segments are governed in SMPs and it is easier for the molecule to move, leading to the decreases in free volume. However, the total volume of SMPs enhanced with the inclusion of the n-IBoA monomer in the systems, indicates a larger size of the segment that can move as a group. Hence, the total volume was found to be 92 and 55 nm³ for pure PIBoA and PHPMA, respectively. An intermediate behavior of the different SMPs was shown and the tunability of the total volume is similar to the enhancement of shape recovery ratio during the thermo-mechanical cycle for the different SMPs. It can be concluded that during the shape memory cycle, the shape fixity is affected both by the potential energy and density changes, while, during the recovery step, the total volume gives us a clear indication of the recovery rate of the copolymer.

Conclusions

In this work, novel thermo-responsive shape memory copolymers composed of 2-hydroxy propyl methacrylate (2-HPMA) and n-isobornyl acrylate (n-IBoA) are developed

using radical photo-polymerization under UV irradiation. The correlation between the monomers content and thermo-mechanical properties including the shape memory effect is established. The thermal results confirm the perfect miscibility between the two components and the completely amorphous behavior of all the SMPs. In addition, it informs us that the glass transition and deformation temperature of the different studied systems can be adjusted by the amount of the n-IBoA monomer. The T_g for the pure PHPMA is the highest and gets a roughly linear reduction as the concentration of n-IBoA increases. The dynamic mechanical behavior offered us a more detailed information about the shape memory effect through the elastic modulus (E') and loss factor ($\tan \delta$). It found that the SMP containing a high concentration of n-IBoA shows a high loss factor value which indicates that the inclusion of n-IBoA in the different SMPs enhances the shape memory effect. Combined with molecular dynamics simulations results, it is verified that the amount of n-IBoA has a significant impact on the shape memory characteristics, including thermal behavior, shape recovery, and fixity. The system shows a good recovery performance of around 88% when the n-IBoA content increases to a certain value while the PHPMA improves the shape fixity ratio. It can be concluded that the SMPs prepared in this work exhibit good shape memory properties that can find potential applications in various fields.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11532-z>.

Acknowledgements The authors thank the members of CULGI® for their continued support. This work was granted access to the HPC resources of UCI-UABT “Unité de Calcul Intensif” of the University Abou bekr Belkaïd of Tlemcen financed by the DGRSDT “Direction Générale de la recherche. Scientifique et du Développement Technologique.”

References

1. Bil M. The effect of chitosan form on the shape memory properties of polyurethane based composites. *Mater Lett*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129007>.
2. Mu T, Liu L, Lan X, Liu Y, Leng J. Shape memory polymers for composites. *Compos Sci Technol*. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.03.018>.
3. Herath M, Epaarachchi J, Islam M, Fang L, Leng J. Light activated shape memory polymers and composites: a review. *Eur Polymer J*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109912>.
4. Pilate F, Toncheva A, Dubois P, Raquez JM. Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world. *Eur Polymer J*. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.004>.
5. Mehrpouya M, Vahabi H, Janbaz S, Darafsheh A, Mazur TR, Ramakrishna S. 4D printing of shape memory polylactic acid (PLA). *Polymer*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124080>.
6. Zirdehi E, Dumlu H, Eggeler G, Varnik F. On the size effect of additives in amorphous shape memory polymers. *Materials*. 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14020327>.
7. Shi S, Shen D, Xu T. Programming effects on thermal decomposition of shape memory polymer-based composites. *J Therm Anal Calorim*. 2017. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6510-2>.
8. Huang X, Panahi-Sarmad M, Dong K, Li R, Chen T, Xiao X. Tracing evolutions in electro-activated shape memory polymer composites with 4D printing strategies: a systematic review. *Compos A Appl Sci Manuf*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106444>.
9. Wang Y, Yu X, Cheng Z, Zhi C, Liu Y, Liu Y. Switchable shape memory wetting surface based on synergistic regulation of surface chemistry and microstructure. *Compos A Appl Sci Manuf*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106579>.
10. Wang C, Zhang Y, Li J, Yang Z, Wang Q, Wang T, et al. Shape memory properties of interpenetrating polymer networks (IPNs) based on hyperbranched polyurethane (HBPU). *Eur Polym J*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109393>.
11. Qi X, Dong Y, Islam MZ, Zhu Y, Fu Y, Fu S-Y. Excellent triple-shape memory effect and superior recovery stress of ethylene-vinyl acetate copolymer fiber. *Compos Sci Technol*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108609>.
12. Wang K, Jia Y-G, Zhao C, Zhu XX. Multiple and two-way reversible shape memory polymers: design strategies and applications. *Prog Mater Sci*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100572>.
13. Wang Y, Wang J, Peng X. Refinement of a 3D finite strain viscoelastic constitutive model for thermally induced shape memory polymers. *Polym Testing*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107139>.
14. Sabahi N, Chen W, Wang C-H, Kruzic JJ, Li X. A review on additive manufacturing of shape-memory materials for biomedical applications. *JOM*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04013-x>.
15. Hu J. *Advances in shape memory polymers*. 1st ed. Oxford: Woodhead Publishing; 2013.
16. Parameswaranpillai J, Siengchin S, George JJ, Jose S. *Shape Memory Polymers, Blends and Composites: Advances and Applications*. Springer nature; 2020.
17. Lu H, Huang WM. Chemo-responsive shape-memory polymers for biomedical applications. In: *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*. Elsevier; 2015. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-698-2.00006-4>.
18. Wang Y, Zhu F, Rao Q, Peng X. A 3D finite strain viscoelastic model with uncoupled structural and stress relaxations for shape memory polymers. *Polym Testing*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107373>.
19. Purwar R, Sachan R. Thermoresponsive shape memory polymers for smart textiles. In: *Advances in Functional and Protective Textiles*. Elsevier; 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820257-9.00003-5>.
20. Gök MO, Bilir MZ, Gürcüm BH. Shape-memory applications in textile design. *Procedia Soc Behav Sci*. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.378>.
21. Li W, Gong T, Chen H, Wang L, Li J, Zhou S. Tuning surface micropattern features using a shape memory functional polymer. *RSC Adv*. 2013. <https://doi.org/10.1039/C3RA41217B>.
22. Baniasadi M. Crack self-healing of thermo-responsive shape memory polymers with application to control valves, filtration, and drug delivery capsule. *European J Mech*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2020.104093>.
23. Chen H-M, Wang L, Zhou S-B. Recent progress in shape memory polymers for biomedical applications. *Chin J Polym Sci*. 2018. <https://doi.org/10.1007/s10118-018-2118-7>.

24. Butaud P, Foltête E, Ouisse M. Sandwich structures with tunable damping properties: on the use of shape memory polymer as viscoelastic core. *Compos Struct*. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.06.040>.
25. Karger-Kocsis J, Kéki S. Review of progress in shape memory epoxies and their composites. *Polymers*. 2017. <https://doi.org/10.3390/polym10010034>.
26. Sessini V, Brox D, López AJ, Ureña A, Peponi L. Thermally activated shape memory behavior of copolymers based on ethylene reinforced with silica nanoparticles. *Nanocomposites*. 2018. <https://doi.org/10.1080/20550324.2018.1472723>.
27. Lei M, Chen Z, Lu H, Yu K. Recent progress in shape memory polymer composites: methods, properties, applications and prospects. *Nanotechnol Rev*. 2019. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0031>.
28. Luo L, Zhang F, Leng J. Multi-performance shape memory epoxy resins and their composites with narrow transition temperature range. *Compos Sci Technol*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108899>.
29. Xie H, Yang K-K, Wang Y-Z. Photo-cross-linking: a powerful and versatile strategy to develop shape-memory polymers. *Prog Polym Sci*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.05.001>.
30. Alshehly YS, Nafea M, Mohamed Ali MS, Almurib HAF. Review on recent advances in 4D printing of shape memory polymers. *Eur Polymer J*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110708>.
31. Eken GA, Acar MH. Heat triggered shape memory behavior of poly(tert-butyl acrylate) based star-block copolymers in physiological range. *Eur Polymer J*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109611>.
32. Feng X, Li G. High-temperature shape memory photopolymer with intrinsic flame retardancy and record-high recovery stress. *Appl Mater Today*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101056>.
33. Barwood MJ, Breen C, Clegg F, Hammond CL. The effect of organoclay addition on the properties of an acrylate based, thermally activated shape memory polymer. *Appl Clay Sci*. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.10.010>.
34. Khasraghi SS, Shojaei A, Sundararaj U. Bio-based UV curable polyurethane acrylate: morphology and shape memory behaviors. *Eur Polymer J*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.019>.
35. Jerald Maria Antony G, Raja S, Aruna ST, Jarali CS. Effect of the addition of diurethane dimethacrylate on the chemical and mechanical properties of tBA-PEGDMA acrylate based shape memory polymer network. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2020; <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103951>.
36. Choi W-C, Lee W-K, Ha C-S. Low-viscosity UV-curable polyurethane acrylates containing dendritic acrylates for coating metal sheets. *J Coat Technol Res*. 2019. <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0117-9>.
37. Choong YYC, Maleksaedi S, Eng H, Wei J, Su P-C. 4D printing of high performance shape memory polymer using stereolithography. *Mater Des*. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.049>.
38. Li X, Yang Y, Zhang Y, Wang T, Yang Z, Wang Q, et al. Dual-method molding of 4D shape memory polyimide ink. *Mater Des*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108606>.
39. Cosola A, Sangermano M, Terenziani D, Conti R, Messori M, Grützmaier H, et al. DLP 3D – printing of shape memory polymers stabilized by thermoreversible hydrogen bonding interactions. *Appl Mater Today*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101060>.
40. Sevgili E, Karaman M. Initiated chemical vapor deposition of poly(Hydroxypropyl methacrylate) thin films. *Thin Solid Films*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137446>.
41. Abasi S, Podstawczyk DA, Sherback AF, Guiseppi-Elie A. Bio-technical properties of Poly(HEMA- co -HPMA) hydrogels are governed by distribution among water states. *ACS Biomater Sci Eng*. 2019. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00705>.
42. da Costa VC, de Souza Pinto GL, Nascimento MVF, de Campos VEB, de Souza Junior FG. Poly (Butylene Succinate)-g-Poly(Hydroxypropyl Methacrylate) as a new Meloxicam delivery system. *Macromol Symp*. 2018. <https://doi.org/10.1002/masy.201800109>.
43. Yu H, Rowley JV, Green DC, Thornton PD. Fucose-modified thermoresponsive poly(2-hydroxypropyl methacrylate) nanoparticles for controlled doxorubicin release from an injectable depot. *Mater Adv*. 2020. <https://doi.org/10.1039/D0MA00280A>.
44. Sentoukas T, Pispas S. Poly(dimethylaminoethyl methacrylate)- b -poly(hydroxypropyl methacrylate) copolymers: synthesis and pH/thermo-responsive behavior in aqueous solutions. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*. 2018. <https://doi.org/10.1002/pola.29082>.
45. Karatza A, Klonos P, Pispas S, Kyritsis A. Glass transition and molecular dynamics in PHPMA-b-POEGMA block copolymers. *Polymer*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121794>.
46. Jakubowski W, Juhari A, Best A, Koynov K, Pakula T, Matyjaszewski K. Comparison of thermomechanical properties of statistical, gradient and block copolymers of isobornyl acrylate and n-butyl acrylate with various acrylate homopolymers. *Polymer*. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.047>.
47. Xu X, Chen L, Guo J, Cao X, Wang S. Synthesis and characteristics of tung oil-based acrylated-alkyd resin modified by isobornyl acrylate. *RSC Adv*. 2017. <https://doi.org/10.1039/C7RA02189E>.
48. Dong F, Qian Y, Xu X, Shaghaleh H, Guo L, Liu H, et al. Preparation and characterization of UV-curable waterborne polyurethane using isobornyl acrylate modified via copolymerization. *Polymer Degradation and Stability*. 2021; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109474>.
49. The Chemistry Unified Language Interface (CULGI), version 13.0, CULGI B.V., the Netherlands (2004-2019) / Culgi. Chemistry Unified Language Interface (Culgi), 13.0; Culgi BV: Leiden, 2019.
50. Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics. *J Mol Graphics*. 1996. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).
51. Hsin J, Arkhipov A, Yin Y, Stone JE, Schulten K. Using VMD: an introductory tutorial. *Curr Protoc Bioinform*. 2008; <https://doi.org/10.1002/0471250953.bi0507s24>.
52. Bouzou B, Pfluger F. Monte Carlo simulation of the radical random terpolymerization. *Macromol Theory Simul*. 2003;12(4):243–50.
53. Mayo SL, Olafson BD, Goddard WA. DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *J Phys Chem*. 1990 ; <https://doi.org/10.1021/j100389a010>.
54. Rukmani SJ, Kupgan G, Anstine DM, Colina CM. A molecular dynamics study of water-soluble polymers: analysis of force fields from atomistic simulations. *Mol Simul*. 2019. <https://doi.org/10.1080/08927022.2018.1531401>.
55. Anstine DM, Strachan A, Colina CM. Effects of an atomistic modeling approach on predicted mechanical properties of glassy polymers via molecular dynamics. *Modell Simul Mater Sci Eng*. 2020. <https://doi.org/10.1088/1361-651X/ab615c>.
56. Demir B, Walsh TR. A robust and reproducible procedure for cross-linking thermoset polymers using molecular simulation. *Soft Matter*. 2016. <https://doi.org/10.1039/c5sm02788h>.
57. An M, Demir B, Wan X, Meng H, Yang N, Walsh TR. Predictions of thermo-mechanical properties of cross-linked polyacrylamide

- hydrogels using molecular simulations. *Adv Theory Simul* mars. 2019. <https://doi.org/10.1002/adts.201800153>.
58. Berendsen HJC, Postma JPM, van Gunsteren WF, DiNola A, Haak JR. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J Chem Phys*. 1984. <https://doi.org/10.1063/1.448118>.
 59. Boudraa K, Bouchaour T, Maschke U. Thermal analysis of interpenetrating polymer networks through molecular dynamics simulations: a comparison with experiments. *J Therm Anal Calorim*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08898-y>.
 60. Boudraa K, Bouchaour T. Investigating physical behavior of polyacrylamide/polyacrylic acid interpenetrating polymer networks through atomistic molecular dynamics simulations. *Mech Soft Mater*. 2021. <https://doi.org/10.1007/s42558-021-00038-7>.
 61. Shi S, Liu Q, Xu T, Oeser M. Study on the effect of transition temperature on shape memory behavior in polyurethane based on molecular dynamics simulation. *Mater Res Exp*. 2019. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab48af>.
 62. Alizadeh N, Triggs E, Farag R, Auad ML. Flexible acrylic-polyurethane based graft-interpenetrating polymer networks for high impact structural applications. *Eur Polym J*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110338>.
 63. Duarte DM, Tu W, Dzienia A, Adrjanowicz K. Study on the effect of side-chain group on the segmental dynamics of selected methacrylate polymers at ambient and high pressures. *Polymer*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121860>.
 64. Aljubailah A, Alqahtani SMS, Al-Garni TS, Saeed WS, Semlali A, Aouak T. Naproxen-loaded Poly(2-hydroxyalkyl methacrylates): preparation and drug release dynamics. *Polymers*. 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14030450>.
 65. Keshavarz MH, Esmailpour K, Taghizadeh H. A new approach for assessment of glass transition temperature of acrylic and methacrylic polymers from structure of their monomers without using any computer codes. *J Therm Anal Calorim*. 2016. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5701-6>.
 66. Zeggai N, Dali Youcef B, Dubois F, Bouchaour T, Supiot P, Bedjaoui L, et al. Analysis of dynamic mechanical properties of photochemically crosslinked poly(isobornylacrylate-co-isobutylacrylate) applying WLF and Havriliak-Negami models. *Polym Testing*. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.10.038>.
 67. Zeggai N, Boubarka Z, Dubois F, Bouchaour T, Dali Youcef B, Delarace L, et al. Effect of structure on the glass transition temperatures of linear and crosslinked poly(isobornylacrylate-co-isobutylacrylate). *J Appl Polym Sci*. 2021. <https://doi.org/10.1002/app.50449>.
 68. Mat Yazik MH, H. Sultan MT, M. Shah AU, Norkhairunnisa M. Effect of MWCNT content on thermal and shape memory properties of epoxy nanocomposites as material for morphing wing skin. *J Therm Anal Calorim*. 2020; <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08367-6>.
 69. Wu H, Chen P, Yan C, Cai C, Shi Y. Four-dimensional printing of a novel acrylate-based shape memory polymer using digital light processing. *Mater Des*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107704>.
 70. Karabanova LV, Honcharova LA, Babkina NV, Sapsay VI, Klymchuk DO. Poss-containing nanocomposites based on polyurethane/poly (hydroxypropyl methacrylate) polymer matrix: dynamic mechanical properties and morphology. *Polym Testing*. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.06.012>.
 71. Escobar Ivirico JL, Beaumont M, García Cruz DM, Gómez-Pinedo UA, Pradas MM. Cytotoxic effect of 4-hydroxytamoxifen conjugate material on human Schwann cells: Synthesis and characterization. *J Bioact Compat Polym*. 2013. <https://doi.org/10.1177/0883911513506664>.
 72. Metatla N, Soldera A. Computation of densities, bulk moduli and glass transition temperatures of vinylic polymers from atomistic simulation. *Mol Simul*. 2006. <https://doi.org/10.1080/08927020601059901>.
 73. Soldera A, Metatla N. Glass transition of polymers: atomistic simulation versus experiments. *Phys Rev E*. 2006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.061803>.
 74. Amini M, Hasheminejad K, Montazeri A. Experimentally guided MD simulation to enhance the shape memory behavior of polymer-based nanocomposites: towards elaborating the underlying mechanism. *Compos A Appl Sci Manuf*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106055>.
 75. Abberton BC, Liu WK, Keten S. Coarse-grained simulation of molecular mechanisms of recovery in thermally activated shape-memory polymers. *J Mech Phys Solids*. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2013.08.003>.
 76. Ghobadi E, Heuchel M, Kratz K, Lendlein A. Simulating the shape-memory behavior of amorphous switching domains of Poly(L-lactide) by molecular dynamics. *Macromol Chem Phys*. 2013. <https://doi.org/10.1002/macp.201200450>.
 77. Shi S, Xu T, Wang D, Oeser M. The difference in molecular orientation and interphase structure of SiO₂/Shape memory polyurethane in original, programmed and recovered states during shape memory process. *Polymers*. 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12091994>.
 78. Darvell BW. *Polymers*. In: *Materials Science for Dentistry*. Elsevier; 2018. p. 70-91; <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101035-8.50003-1>.
 79. García-Huete N, Axpe E, Cuevas JM, Mérida D, Laza JM, García JA, et al. In situ measurements of free volume during recovery process of a shape memory polymer. *Polymer*. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.042>.
 80. Van Swygenhoven H, Derlet PM. Atomistic Simulations of Dislocations in FCC Metallic Nanocrystalline Materials. In: *Dislocations in Solids*. Elsevier; 2008. pp. 1-42; [https://doi.org/10.1016/S1572-4859\(07\)00001-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4859(07)00001-0).
 81. Wang X, Liu Y, Lu H, Fu YQ. On the free-volume model of multi-shape memory effect in amorphous polymer. *Smart Mater Struct*. 2019. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab500e>.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

Résumé

Récemment, les polymères à mémoire de forme à base de monomères acryliques ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs excellentes propriétés, telles que leur haute densité, leur faible absorption d'eau et leurs bonnes caractéristiques thermomécaniques. Cette thèse se concentre sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux réseaux de polymères à mémoire de forme (SMPs) basés sur les monomères acryliques 2-hydroxy propyl méthacrylate (2-HPMA) et n-isobornyl acrylate (n-IBoA). Dans ce contexte, une série de réseaux polymères composés de monomères acryliques a été élaborée par polymérisation radicalaire sous irradiation UV, en utilisant un réticulant difonctionnel et un photoinitiateur. Dans un premier temps, les systèmes étudiés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermogravimétrique (ATG), calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse mécanique dynamique (DMA), afin d'étudier les effets de la composition chimique sur le comportement de la mémoire de forme. Ces résultats montrent que les propriétés thermomécaniques peuvent être contrôlées en variant la concentration de composition dans les solutions précurseurs. Dans la deuxième approche, une étude théorique basée sur la dynamique moléculaire (MD) a été réalisée à l'aide du progiciel LAMMPS. Cependant, pour expliquer la relation entre la morphologie et les propriétés thermiques des systèmes élaborés, les mesures expérimentales ont été analysées et comparées à celles obtenues par la simulation atomistique, afin de confirmer la reproductibilité des résultats. Il a été montré que le comportement thermique des systèmes élaborés peut être contrôlé en faisant varier la concentration des deux composants dans les réseaux polymères. De plus, le bon accord entre les simulations de dynamique moléculaire et les données expérimentales indique la validité du modèle choisi.

Mots clés : Polymère à mémoire de forme, température de transition vitreuse, dynamique moléculaire, acrylates, photopolymérisation.

Abstract

Recently, shape memory polymers based on acrylic monomers have attracted the attention of researchers due to their excellent properties, such as high density, low water absorption, and good thermomechanical characteristics. This thesis focuses on the synthesis and characterization of new shape memory polymer networks (SMPs) based on the acrylic monomers 2-hydroxy propyl methacrylate (2-HPMA) and n-isobornyl acrylate (n-IBoA). In this context, a series of polymer networks composed of acrylic monomers were developed by radical polymerization under UV irradiation, using a difunctional crosslinker and a photoinitiator. Initially, the studied systems were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and dynamic mechanical analysis (DMA), to study the effects of chemical composition on the shape memory behavior. These results show that thermomechanical properties can be controlled by varying the composition concentration in the precursor solutions. In the second approach, a theoretical study based on molecular dynamics (MD) was carried out using the LAMMPS software. However, to explain the relationship between morphology and thermal properties of the developed systems, experimental measurements were analyzed and compared to those obtained by atomistic simulation to confirm the reproducibility of the results. It was shown that the thermal behavior of the developed systems can be controlled by varying the concentration of the two components in the polymer networks. Furthermore, the good agreement between molecular dynamics simulations and experimental data indicates the validity of the chosen model.

Keywords : Shape memory polymer, glass transition temperature, molecular dynamics, acrylates, photopolymerization.

المخلص

في الأونة الأخيرة ، جذبت بوليمرات ذاكرة الشكل المعتمدة على مونومرات الأكريليك انتباه الباحثين بسبب خصائصها الممتازة مثل الكثافة العالية وامتصاص (SMPs) الماء المنخفض والخصائص الحرارية الميكانيكية الجيدة. تركز هذه الأطروحة على توليف وتوصيف شبكات بوليمر الذاكرة ذات الشكل الجديد في هذا السياق ، تم تطوير سلسلة (2-HPMA) و n-Isobornyl acrylate (n-IBoA) بناءً على مونومرات الأكريليك 2-هيدروكسي بروبيل ميثاكريلات من الشبكات البوليمرية المكونة من مونومرات أكريليك عن طريق البلمرة الجذرية تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية ، باستخدام رابط متشابك غير وظيفي ، والمسر (TGA) ، والتحليل الحراري الوزني (FTIR) أولاً ، تتميز الأنظمة المدروسة بتحليل فورييه بالأشعة تحت الحمراء r و. ومبتدئ ضوئي من أجل دراسة آثار التركيب الكيميائي على سلوك ذاكرة الشكل . تظهر هذه النتائج أنه يمكن (DMA) ، والتحليل الميكانيكي الديناميكي (DSC) التفاضلي التحكم في الخصائص الحرارية الميكانيكية عن طريق تغيير التركيز التركيبي في حلول السلائف. في نهج المرة الثانية ، تم إجراء دراسة نظرية تعتمد على وممع ذلك ، من أجل شرح العلاقة بين التشكل والخصائص الحرارية للأنظمة المفصلة LAMMPS باستخدام حزمة برامج (MD) الديناميكيات الجزيئية ، يتم تحليل القياسات التجريبية ومقارنتها بتلك التي تم الحصول عليها بواسطة المحاكاة من أجل تأكيد إمكانية تكرار نتائجنا. لقد ثبت أنه يمكن التحكم في السلوك الحراري للأنظمة المفصلة عن طريق تغيير تركيز المكونين في الشبكات البوليمرية. علاوة على ذلك ، فإن التوافق الجيد بين محاكاة الديناميكيات الجزيئية والبيانات التجريبية يشير إلى صحة النموذج المختار.

الكلمات المفتاحية : بوليمر ذاكرة الشكل ، درجة حرارة التحول ، الديناميكيات الجزيئية ، الأكريلات ، البلمرة الضوئية

