

N°d'ordre :

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar

Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Filière : Physique

Spécialité : Physique computationnelle

Par :

Zouati Nouredine

Thème :

**Conception d'un nouveau matériau polymère intelligent
dopé avec des nanoparticules Ferrofluide**



Thèse soutenue le 09/07/2024 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	ELKEURTI Mohammed	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	BOUDRAA Kamel Eddine	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	LASRI Boumedien	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	DOUMI Bendouma	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	MOKADDEM Allel	Prof.	Centre Universitaire Elbayadh	Examineur
06	MEBREK Mouad	MCA	Centre Universitaire Elbayadh	Examineur

Dédicace :

Ce travail est dédié à :

- Mon très cher père
- Ma très chère maman
- Ma chère épouse
- Mon petit prince Fares
- Mes chers frères et ma sœur
- Toutes mes amies
- Mes collègues
- Et à tous ceux qui me sont chers.

Remerciements :

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mon encadrant Professeur **BOUDRAA Kamel Eddine**, pour le soutien continu de ma recherche doctorale, pour sa patience, sa motivation et son enthousiasme, Ses conseils m'ont toujours aidé. Mes sincères remerciements vont également au Professeur **LASRI Boumediène** (mon co-encadrant), pour son soutien et ses conseils constants.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements aux membres du comité doctoral du laboratoire d'études physico-chimiques, et particulièrement au Professeur **ELKEURTI Mohammed**, directeur du laboratoire d'études physico-chimiques de l'Université de Saïda, ainsi qu'au Dr Moulay Tahar, pour leur généreux soutien et leurs encouragements lors de la préparation de ce manuscrit.

Un remerciement spécial va au jury : le président **ELKEURTI Mohammed**, Professeur à l'université de Saïda, **DOUMI Bendouma**, Professeur à l'université de Saïda, **MOKADDEMAIlel**, Professeur au centre universitaire Nour El-Bachir d'El-Bayadh et **MEBREK Mouad**(MCA) au centre universitaire Nour El-Bachir d'El-Bayadh pour avoir aimablement accepté de faire partie du jury et de consacrer leur temps précieux à lire et corriger ma thèse.

J'exprime ma gratitude à mes collègues et à tous mes professeurs du département de physique.

Je remercie mes parents pour leur soutien indéfectible au fil des années, et je tiens à exprimer mes remerciements à tous mes amis.

Zouati Noureddine

Table des matières :

LISTE DES TABLEAUX : -----	7
LISTE DES FIGURES: -----	8
LISTE DES ABREVIATIONS: -----	11
INTRODUCTION GENERALE : -----	14
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES : -----	17
CHAPITRE I -----	19
I.1 DÉFINITIONS -----	20
I.2 LA POLYMÉRISATION : -----	21
I.2.1 POLYMERISATION EN CHAÎNE : -----	21
I.2.2 LA POLYCONDENSATION : -----	21
I.3 DEGRÉ DE POLYMÉRISATION ET MASSE MOLÉCULAIRE : -----	22
I.4 CLASSIFICATION DES POLYMÈRES : -----	22
I.4.1 L'ORIGINE DES POLYMERES -----	22
I.4.2 DOMAINE D'APPLICATION -----	23
I.4.3 SELON LEUR STRUCTURE -----	23
I.4.4 POLYMERES AMORPHES ET POLYMERES CRISTALLISES -----	25
I.4.5 COMPORTEMENT THERMIQUE ET MECANIQUE : -----	26
I.4.6 TYPE DE POLYMERE SELON LES UNITES -----	27
I.4.7 SELON LEUR NATURE CHIMIQUE -----	28
I.5 COMPORTEMENT THERMIQUE DES POLYMÈRES -----	28
I.5.1 LE POINT DE FUSION -----	28
I.5.2 LA CONDUCTIVITE THERMIQUE -----	29
I.5.3 LA STABILITE THERMIQUE -----	29
I.5.4 LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE (TG) -----	29
I.6 POLY (N-(2-HYDROXYPROPYL)MÉTHACRYLAMIDE) -----	30

I.7 LES NANOCOMPOSITES À MATRICE POLYMÈRE :-----	31
I.7.1 DEFINITION D'UN NANOCOMPOSITE -----	31
I.8 LES NANOCHARGES -----	32
I.8.1 LES DIFFERENTS TYPES DES NANOCHARGES-----	33
I.9 LES NANOPARTICULES (NPS) -----	34
I.9.1 CLASSIFICATION DES NANOPARTICULES -----	34
I.10 LE CHOIX DES MODÈLES -----	40
I.11 RÉFÉRENCES -----	42
CHAPITRE II -----	49
II.1 INTRODUCTION-----	50
II.2 MÉTHODES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE (MQ) -----	51
II.3 LA MÉCANIQUE MOLÉCULAIRE (MM) -----	52
II.3.1 CHAMP DE FORCES (FF) -----	52
II.3.2 DIFFERENTS CHAMPS DE FORCES EN MECANIQUE MOLECULAIRE-----	59
II.4 ALGORITHMES DE MINIMISATION-----	62
II.4.1 METHODE DE LA PENTE ABRUPTE « STEEPEST DESCENT »-----	63
II.4.2 METHODE DU GRADIENT CONJUGUE-----	64
II.5 LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE-----	64
II.5.1 TECHNIQUES NUMERIQUES DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE :-----	65
II.5.2 DUREE DU PAS D'INTEGRATION :-----	67
II.5.3 CONDITIONS INITIALES :-----	67
II.5.4 CONDITIONS AUX LIMITES PERIODIQUES :-----	68
II.5.5 SIMULATIONS DANS DIFFERENTS ENSEMBLES THERMODYNAMIQUES :-----	69
II.5.6 CONTROLE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION-----	70
II.6 PRINCIPAUX PROGRAMME UTILISÉS -----	72
II.6.1 MATERIALS STUDIO (MS)-----	72
II.6.2 QUELQUES MODULES UTILISES SUR MS MODELING -----	72

II.7 CONCLUSION	73
II.8 RÉFÉRENCES	75
CHAPITRE III	80
III.1 INTRODUCTION :	81
III.2 DÉTAILS DES SIMULATIONS :	81
III.2.1 MODELE POLYMERE :	81
III.2.2 MODELE DE NANOPARTICULES Fe_2O_3 :	85
III.2.3 CELLULE AMORPHE :	87
III.2.4 ANNEALING ET MD SIMULATION:	89
III.2.5 FORMES FONCTIONNELLES AVEC LE FF DREIDING :	92
III.3 RÉSULTATS ET DISCUSSION :	94
III.3.1 LE PARAMETRE DE SOLUBILITE ET LA LONGUEUR DE CHAINE APPROPRIEE :	94
III.4 ANALYSE DE CONVERGENCE DU SYSTÈME :	96
III.5 LA MOBILITÉ DE LA CHAÎNE :	98
III.6 TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE :	101
III.7 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES :	103
III.7.1 MODULE DE YOUNG (OU MODULE D'ÉLASTICITE)	103
III.7.2 MODULE DE COMPRESSIBILITE (OU MODULE DE VOLUME ELASTIQUE) :	104
III.7.3 MODULE DE CISAILLEMENT (OU MODULE DE RIGIDITE TRANSVERSALE) :	104
III.8 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	104
III.9 INTERACTION DU PHPMA AVEC LA NANOPARTICULE Fe_2O_3 :	106
III.10 PARAMÈTRES THERMODYNAMIQUES :	108
III.11 CONCLUSION :	109
III.12 RÉFÉRENCES :	111
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES :	115

Liste des tableaux :

Tableau 1.1 Principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire

Tableau 1.2 Propriétés physique des oxydes de fer

Tableau 3.3 Symétrie, groupe spatial et paramètres de maille de l'oxyde métallique étudié

Tableau 3.4 Paramètres des systèmes de simulation

Tableau 3.5 Densités finales et dimensions latérales des unités cubiques pour les cinq modèles.

Tableau 3.6 La valeur de Tg des cinq modèles (unités : K)

Tableau 3.7 L'énergie de liaison et l'énergie d'interaction (kcal/mol)

Tableau 3.8 paramètres énergétiques de cinq modèles

Liste des figures :

Figure 1.1 le nombre de chaînes par rapport à la masse moléculaire

Figure 1.2 polymères linéaires

Figure 1.3 Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

Figure 1.4 Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

Figure 1.5 Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

Figure 1.6 (a) monomère. (b) structure d'un homopolymère

Figure 1.7 Différents types de copolymères, aléatoire (a), alternée (b), en bloc (c) ou encore greffée (d).

Figure 1.8 Variation du volume spécifique (V) en fonction de la température (T) pour le polymère amorphe

Figure 1.9 La chaîne PHPMA avec 10 monomères (HPMA) ; H (blanc), O (rouge), C (gris) et N (bleu)

Figure 1.10 Structure d'un nanocomposite

Figure 1.11 Différents types de nanocharges, (a) particulaires, (b) fibrillaires et (c) plaquettaires

Figure 1.12 (a) Différentes formes de fullérènes/buckyballs : (A) C₆₀ et (B) C₇₀. (b) Enroulement de la couche de graphite en nanotubes de carbone (CNT) à paroi simple et à parois multiples.

Figure 1.13 Structure cristalline de la nanoparticule de Fe₂O₃

Figure 1.14 Illustration schématique de l'interaction entre le PHMPA et une nanoparticule d'oxyde de fer Fe₂O₃

Figure 2.1 Les méthodes disponibles en modélisation et simulation moléculaire.

Figure 2.2 Elongation entre deux atomes.

Figure 2.3 angle de valence entre trois atomes

Figure 2.4 Interactions à quatre corps (angles dièdres –torsion)

Figure 2.5 L'angle dièdre impropre ω est défini comme l'angle entre les plans ABC et BCD.

Figure 2.6 courbe de l'énergie de Van Der Waals[21]

Figure 2.7 Représentation schématique de la liaison hydrogène [24]

Figure 2. 8 Représentation des minima locaux et du minimum global

Figure 2.9 Illustration d'une phase d'équilibration

Figure 2.10 Conditions périodiques illustrés en 2 dimensions avec une boîte cubique

Figure 2.11 Déformation d'une boîte de simulation dans les ensembles NPT et NσT [87].

Figure 3.1 homopolymère

Figure 3.2 HPMA momomère H (blanc), O (rouge), C (gris) et N (bleu)

Figure 3.3 la construction de la chaîne polymère

Figure 3.4 PHPMA Polymère (30 monomères)

Figure 3.5 le constructeur des cellules amorphes

Figure 3.6 cellule amorphe de PHPMA

Figure 3.7 modèle moléculaire de chaîne PHPMA avec 40 monomères ; H (blanc), O (rouge), C (gris) et N (bleu)

Figure 3.8 Modèles moléculaires de nanoparticules de Fe_2O_3 : (a) structure cristalline de la nanoparticule de Fe_2O_3 , (b) nanoparticule de Fe_2O_3 sphérique, (c) nanoparticule de Fe_2O_3 sphérique avec une surface saturée ; H (blanc), O (rouge) et Fe (bleu clair)

Figure 3.9 la nanoparticule sphérique de Fe_2O_3

Figure 3.10 la position cartésienne

Figure 3.11 construction des modèles moléculaires

Figure 3.12 Modèles d'équilibre de PHPMA pur et de nanocomposite PHPMA/ Fe_2O_3 avec différents diamètres de Fe_2O_3 et chargements.

Figure 3.13 L'optimisation de la géométrie

Figure 3.14 Les interactions de Van der Waals et électrostatiques

Figure 3.15 L'équilibrage des systèmes

Figure 3.16 annealing process

Figure 3.17 la densité d'énergie cohésive

Figure 3.18 Paramètres de solubilité par rapport au nombre d'unités de répétition

Figure 3.19 Les profils de densité évoluant dans le temps sous l'ensemble NPT des modèles d'équilibre final de PHPMA/Fe₂O₃(6.6Å).

Figure 3.20 L'énergie totale, l'énergie potentielle, l'énergie non liée, les fluctuations d'énergie cinétique et les fluctuations de température des modèles d'équilibre final de PHPMA/Fe₂O₃(6.6Å).

Figure 3.21 le déplacement quadratique moyen (MSD)

Figure 3.22 La variation des valeurs du déplacement quadratique moyen (MSD) en fonction du temps des cinq systèmes à 300 K.

Figure 3.23 La variation des valeurs du déplacement quadratique moyen (MSD) avec le temps pour (a) PHPMA pur ; (b) PHPMA/Fe₂O₃(6.6Å) ; (c) PHPMA/Fe₂O₃(7.5Å) ; (d) PHPMA/Fe₂O₃(8.8Å) et (e) PHPMA/Fe₂O₃(10Å) à différentes températures (K).

Figure 3.24 Densité en fonction de la température pour (a) PHPMA pur ; (b) PHPMA/Fe₂O₃(6.6Å) ; (c) PHPMA/Fe₂O₃(7.5Å) ; (d) PHPMA/Fe₂O₃(8.8Å) et (e) PHPMA/Fe₂O₃(10Å)

Figure 3.25 Les propriétés mécaniques des cinq modèles

Figure 3.26 PHPMA et son interface avec la surface Fe₂O₃(012) et (001)

Liste des abréviations couramment utilisées :

Al_2O_3 : l'oxyde d'aluminium

AMBER: (Assisted Model Building with Energy Refinement)

C : Carbone

CED : la densité d'énergie cohésive

CHARMM :(Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics)

CNT : nanotubes de carbone (carbon nanotubes)

COMPASS :(Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies)

CPL : conditions périodiques aux limites

CTE : coefficient de dilatation thermique (coefficient of thermal expansion)

CuO : l'oxyde de cuivre

CVFF :(Central Valence Force Field)

DFT : la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory)

DP : degré de polymérisation

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry)

E : énergie

E_{coh} : l'énergie cohésive

Fe : Fer

Fe_3O_4 : la magnétite

FF : Champ de forces (Force field)

H : Hydrogène

IONPs : nanoparticules d'oxyde de fer (Iron oxide nanoparticles)

MD : dynamique moléculaire (molecular dynamics)

MgO : l'oxyde de magnésium

MM : mécanique moléculaire

MnO_2 : l'oxyde de manganèse

MQ : mécanique quantique

MS : Materials Studio

MSD : déplacement quadratique moyen (Mean square displacement)

N : nombre d'atomes

N : Azote

NPs : nanoparticules (nanoparticles)

NPT : L'ensemble statistique à température constante et à pression constante

NR : caoutchouc naturel (natural rubber)

NVE : L'ensemble statistique à énergie constante et à volume constant

NVT : L'ensemble statistique à température constante et à volume constant

O : Oxygène

OM : orbitales moléculaires

OPLS: (Optimized Potentials for Liquid Simulations)

P : pression

PCFF :(Polymer Consistent Force field)

PDLLA: poly (DL-lactide)

PHPMA : poly (N- (2-hydroxypropyl) méthacrylamide)

PLA : poly (acide lactique) (Polylactic acid)

PLLA: poly (L-lactide)

PNC : nanocomposites polymères (polymer nanocomposite en anglais)

PNP : nanoparticule polymère (polymer nanoparticle)

PS : poly (styrène)

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PVA : alcool polyvinylique (polyvinyl alcohol)

PVC : chlorure de polyvinyle (polyvinyl chloride)

PVP : poly (pyrrolidone de vinyle) (Polyvinylpyrrolidone)

RDF : la fonction de distribution radiale (radial distribution fonction)

RMN : la résonance magnétique nucléaire

SPASIBA :(Spectroscopie Potentiel Algorithm for Simulating Biomolecular Conformational Adaptability)

T : température

T_g : température de transition vitreuse (glass transition temperature)

TiO₂ : l'oxyde de titane

V : volume

ZnO : l'oxyde de zinc

α -Fe₂O₃ : l'hématite

γ -Fe₂O₃ : la maghémite

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Ces dernières années, il y a eu une augmentation significative de la recherche et du développement de matériaux polymères car les propriétés conventionnelles de ces matériaux sont devenues insuffisantes pour répondre aux exigences croissantes dans divers domaines industriels et médicaux [1]. Pour remédier à ce problème, de nouvelles méthodes et technologies ont été explorées pour modifier et améliorer les propriétés de ces matériaux afin de les aligner sur leurs applications souhaitées. Une approche consiste à utiliser des nanocomposites polymères (NCP) [2]. Les NCP se composent d'une matrice polymère renforcée à des nanoparticules, ce qui donne des propriétés améliorées par rapport aux propriétés initiales de la matrice polymère [3]. Cela est attribué à l'incorporation de nanoparticules (NP) dans la matrice polymère, ce qui a été démontré par des études antérieures pour entraîner des améliorations significatives des propriétés mécaniques, optiques, rhéologiques, thermiques et électriques [4] des nanocomposites résultants. Les propriétés des NCP sont étroitement liées aux caractéristiques des NP et du polymère, y compris la taille des NP, leur forme et leur fraction massique, la masse moléculaire du polymère et le type d'interaction entre les chaînes polymères et les NP [5].

La simulation de dynamique moléculaire (MD) est une méthode informatique puissante utilisée pour étudier les propriétés des matériaux, en particulier au niveau moléculaire [6]. Les simulations de MD peuvent être utilisées pour prédire les propriétés des matériaux dans différentes conditions, telles que la variation de température et de pression, fournissant des informations importantes pour la conception et l'optimisation des matériaux polymères. Les simulations de MD sont considérées comme un outil précieux dans la recherche et le développement des sciences des matériaux, car elles peuvent fournir des informations sur les processus physiques et chimiques sous-jacents qui régissent les propriétés des matériaux au niveau moléculaire. Qinghua et al. [7] ont utilisé la simulation de MD pour étudier l'effet de particules de nano-SiO₂ à différentes concentrations sur le poly (pyrrolidone de vinyle) (PVP) / alcool polyvinylique (PVA) et ont observé que l'incorporation de nanoparticules de SiO₂ est capable de modifier la densité, les propriétés mécaniques et le caractère semi-cristallin des systèmes de mélanges PVP / PVA. Yu-Hua et al. [8] ont étudié par simulation de MD les propriétés mécaniques et le comportement de transition vitreuse (T_g) du poly (téréphtalate d'éthylène) (PET) incorporant des NP de silice et des NP de silice hydroxylées, respectivement. Ils ont constaté que la T_g du PET diminuait en présence de la particule de silice et augmentait en présence de silice hydroxylée. En revanche, l'ajout de groupes hydroxyle sur la surface des nanoparticules de silice a conduit à une amélioration plus significative des propriétés mécaniques telles que le coefficient de rigidité, le coefficient de compliance, le module de Young, le module de cisaillement, le module de compression et la résistance à la traction par rapport au PET pur et au nanocomposite PET / silice. Ces conclusions ont mis en évidence le rôle des interactions interfaciales entre le PET et les nanoparticules dans l'influence du comportement mécanique, montrant une liaison interfaciale plus forte dans le nanocomposite de PET / silice hydroxylée. Mahsa et al. [9] ont appliqué la simulation de MD pour étudier les propriétés thermiques et structurales du poly (acide lactique) (PLA) / caoutchouc naturel (NR) / NP de SiO₂ avec différents chargements de NP et il a été constaté que l'interaction entre les deux chaînes polymères et la dispersion des NP dans le système de mélange dépendent de la quantité ajoutée de NP dans le système de mélange. Qing et al. [10] ont

INTRODUCTION GENERALE

étudié les effets de l'incorporation de particules de nano-SiO₂ avec différents diamètres sur la microstructure et les propriétés thermomécaniques de composites époxy réticulés en utilisant des simulations de dynamique moléculaire. L'étude conclut que la présence de particules de nano-SiO₂ dans la résine époxy a amélioré efficacement les propriétés thermiques et mécaniques, et l'efficacité était étroitement liée à la taille des particules de nano-SiO₂. La valeur de T_g a augmenté avec la diminution de la taille des particules. Alors que la variation du coefficient de dilatation thermique (CTE) à l'état vitreux a démontré une tendance opposée par rapport à la valeur de T_g. Les propriétés mécaniques telles que les modules de Young, de cisaillement et de compression ont d'abord augmenté puis diminué avec la diminution de la taille des particules.

Le poly (N- (2-hydroxypropyl) méthacrylamide) (PHPMA) a suscité une attention significative ces dernières années en raison de ses propriétés améliorées [11], de sa biocompatibilité, de sa haute rigidité (avec une température de transition vitreuse de plus de 350 K), de sa faible densité et immunogénicité. De plus, ses groupes hydroxyle se lient aux molécules polaires [12]. Le PHPMA a été utilisé dans une large gamme d'applications, notamment la modification de surface des textiles, les résines photo, la polymérisation par radiation et les formulations de peintures [13]. De plus, c'est l'un des polymères les plus adaptés à diverses applications, en particulier dans le génie tissulaire et la délivrance ciblée de médicaments [14]. Parmi les différents types de nanoparticules, les nanoparticules d'oxyde métallique, telles que les nanoparticules d'oxyde de fer Fe₂O₃, ont été largement utilisées en raison de leur stabilité chimique sur mesure dans divers milieux, tels que l'eau et les solvants organiques, leur grande surface spécifique, leur superparamagnétisme, et leur biocompatibilité.

Notre étude contribue de manière significative à une compréhension complète de l'impact de l'incorporation de nanoparticules sphériques Fe₂O₃ de tailles variables et des changements correspondants dans le niveau de charge sur des propriétés spécifiques du PHPMA via des simulations de dynamique moléculaire, notamment la mobilité des chaînes polymères, la stabilité thermique et les propriétés mécaniques telles que les modules de Young, de cisaillement et de compression. La diminution de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère peut améliorer sa flexibilité et sa ductilité, élargissant ses applications potentielles [15]. De même, un module de Young plus bas signifie un matériau plus souple et plus flexible, ouvrant des opportunités dans divers domaines tels que la robotique souple, l'électronique flexible, les dispositifs médicaux, l'emballage, les revêtements....etc.

Cette thèse est organisée comme suit : Le premier chapitre vise à définir et à présenter de manière générale les matériaux utilisés, en mettant en avant leurs différentes propriétés physiques. Dans le deuxième chapitre nous avons présenté les différentes méthodes de la modélisation moléculaire, plus particulièrement la dynamique et la mécanique moléculaire en faisant appel à la notion des champs de forces. Dans le troisième chapitre, nous avons discuté et analysé les résultats obtenus dans le cadre de cette étude, par le biais de simulations de dynamique moléculaire utilisant le champ de force DREIDING. Enfin, nous concluons cette étude par une conclusion générale et des perspectives pour de futures recherches.

Références

- [1] samir, F.Ashour, A.Hakim, M.Bbasyouni, Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. *NPJ Mater. Degrad.* 6(1), 68(2022).
<https://doi.org/10.1038/s41529-022-00277-7>
- [2] H. Wu, W.P. Fahy, S.Kim, H.Kim, N.Zhao, L.Pilato, J.H. Koo, Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing. *Prog. Mater. Sci.* 111, 100638(2020).
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100638>
- [3] W. Gacitua, A. Ballerini, J. Zhang, Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. *Maderas. Cienc. y Tecnol.* 7(3), 159-178 (2005).
<http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2005000300002>
- [4] G. Polizos, E. Tuncer, A.L.Agapov, D. Stevens, A. P.Sokolov, M.K.Kidder, I.Sauers, Effect of polymer–nanoparticle interactions on the glass transition dynamics and the conductivity mechanism in polyurethane titanium dioxide nanocomposites. *Polymer.* 53(2), 595-603 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.11.050>
- [5] K. Wattanakul, H. Manuspiya, N. Yanumet, Effective surface treatments for enhancing the thermal conductivity of BN-filled epoxy composite. *J. Appl. Polym. Sci.*119(6), 3234-3243(2011).
<https://doi.org/10.1002/app.32889>
- [6] J. Lu, D. Liu, X.Yang, Y. Zhao, H. Liu, H.Tang, F. Gui, Molecular dynamics simulations of interfacial interactions between small nanoparticles during diffusion-limited aggregation. *Appl. Surf. Sci.* 357, 1114-1121(2015).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.142>
- [7] Q. Wei, Y. Zhang, Y. Wang, M. Yang, A molecular dynamic simulation method to elucidate the interaction mechanism of nano-SiO₂ in polymer blends. *J. Mater. Sci.* 52(21), 12889-12901(2017).
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1330-0>
- [8] Y. Wang, W. Wang, Z. Zhang, L. Xu, P. Li, Study of the glass transition temperature and the mechanical properties of PET/modified silica nanocomposite by molecular dynamics simulation. *Eur. Polym. J* 75, 36-45 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.038>

INTRODUCTION GENERALE

- [9] M. Nematollahi, A. Jalali-Arani, K. Golzar, H. Modarress, Investigation of nanoparticle–polymer interaction in bio-based nanosilica-filled PLA/NR nanocomposites: molecular dynamics simulation. *J. Mol. Model.* 26, 1-20(2020).
<https://doi.org/10.1007/s00894-020-04431-3>
- [10] Q. Xie, K. Fu, S. Liang, B. Liu, L. Lu, X. Yang, F. Lü, Micro-structure and thermomechanical properties of crosslinked epoxy composite modified by nano-SiO₂: a molecular dynamics simulation. *Polymers (Basel)*. 10(7), 801 (2018).
<https://doi.org/10.3390/polym10070801>
- [11] Z. Novy, V. Lobaz, M. Vlk, J. Kozempel, P. Stepanek, M. Popper, M. Petrik, Head-To-head comparison of biological behavior of biocompatible polymers poly (ethylene oxide), poly (2-ethyl-2-oxazoline) and poly [N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide] as coating materials for hydroxyapatite nanoparticles in animal solid tumor model. *Nanomaterials*. 10(9), 1690 (2020).
<https://doi.org/10.3390/nano10091690>
- [12] L. W. Seymour, R. Duncan, J. Strohm, J. Kopeček, Effect of molecular weight (M_w) of N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide copolymers on body distribution and rate of excretion after subcutaneous, intraperitoneal, and intravenous administration to rats. *J. Biomed. Mater. Res.* 21(11), 1341-1358(1987).
<https://doi.org/10.1002/jbm.820211106>
- [13] K. Luo, J. Yang, P. Kopečková, J. Kopeček, Biodegradable multiblock poly [N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide] via reversible addition– fragmentation chain transfer polymerization and click chemistry. *Macromolecules*. 44(8), 2481-2488(201).
<https://doi.org/10.1021/ma102574e>
- [14] R. M. Al-Nakashli, C. Cao, R. Raveendran, H. Lu, and M. H. Stenzel, Increased Drug-Loading Enhances the Activity of Ellipticine in Poly (N-(2-hydroxypropyl) Methacrylamide) PHPMA-Based Polymeric Micelles in 2D and 3D Cancer Cell Models. *Macromol. Chem. Phys.* 224(1), 2200179 (2023).
<https://doi.org/10.1002/macp.202200179>
- [15] M. D. Bartlett, N. Kazem, J. M. Powell-Palm, X. Huang, W. Sun, J. A. Malen, C. Majidi, High thermal conductivity in soft elastomers with elongated liquid metal inclusions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114.9 : 2143-2148 (2017).
<https://doi.org/10.1073/pnas.1616377114>

CHAPITRE I
REVUE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Définitions

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées **monomères** (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes[1]. Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner **un polymère**. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère[2].

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules[3]. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Les polymères qui sont obtenus par la répétition d'une même unité constitutive sont appelés **homopolymères**. Par opposition, les **copolymères** sont des chaînes comportant plus d'un type d'unité de répétition. Un monomère comporte au moins un groupe fonctionnel (voir **tableau 1.1**) qui contient un ou plusieurs sites réactifs capables de former une liaison chimique avec un autre monomère[4]. L'ordre de grandeur des masses molaires de la plupart des polymères linéaires produits industriellement est de $\sim 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$

Tableau 1.1 principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire

Groupes	Structures	Fonctionnalité
Groupe vinyle	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	2
Groupe hydroxyle	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	1
Groupe carbonyle	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	2
Groupe amine	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1 ou 2

La fonctionnalité d'un monomère désigne son nombre de sites réactifs qui est caractéristique très importante. Lorsqu'un monomère ou un ensemble de monomères possèdent une fonctionnalité moyenne inférieure à 2, il ne se forme que des composés de faibles masses moléculaires (appelés oligomères) non utilisables comme matériaux. Par contre, une fonctionnalité supérieure ou égale 2 permet une synthèse de polymères linéaire. Lorsque ces derniers sont solubles dans les solvants organiques, ils sont appelés matériaux thermoplastiques.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le

glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides...

I.2 La polymérisation :

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation.

I.2.1 Polymérisation en chaîne :

Nécessite la présence d'amorceurs (radicalaires et/ou ioniques) qui vont activer les monomères pour les rendre réactifs les uns vis-à-vis des autres et permettre les réactions en chaîne menant à la formation de la chaîne macromoléculaire [5].

Les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie: le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes :

- L'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère).
- La propagation (croissance des chaînes de polymère par additions successives).
- La terminaison (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes).

I.2.2 La polycondensation :

Consiste en la formation des chaînes macromoléculaires à partir de réactions successives entre les chaînes en croissance présentant à leur extrémité au moins un groupement réactionnel, et les monomères réactifs vis-à-vis de ce groupement [5].

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation.

Les polymères "purs" sont fragiles et sensibles à beaucoup d'agents extérieurs tels que la chaleur, la lumière, l'humidité ...etc. Pour y remédier, les fabricants ajoutent diverses substances qui modifient et renforcent leurs propriétés. Les substances utilisées sont [6] :

- Les antioxydants pour prévenir la dégradation du polymère par oxydation en fixant la majeure partie de l'oxygène
- Les agents de réticulation pour avoir une meilleure stabilité mécanique et thermique en formant des ponts intermoléculaires.
- Les adjuvants : De nombreux additifs entrent dans la composition finale des matières plastiques pour améliorer ou adapter plus finement leurs propriétés à leur utilisation. Ces adjuvants sont multiples avec des rôles spécifiques, fonctions de la quantité incorporée [7].

I.3 Degré de polymérisation et masse moléculaire :

Un polymère peut être caractérisé par son **degré de polymérisation** ou sa masse moléculaire[8]. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'**oligomère** et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un **polymère**. Lorsqu'on observe un polymère de synthèse ou un polymère naturelle, il est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents. La masse moléculaire M d'un matériau polymère est calculée de deux façons :

M_w : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,

M_n : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange.

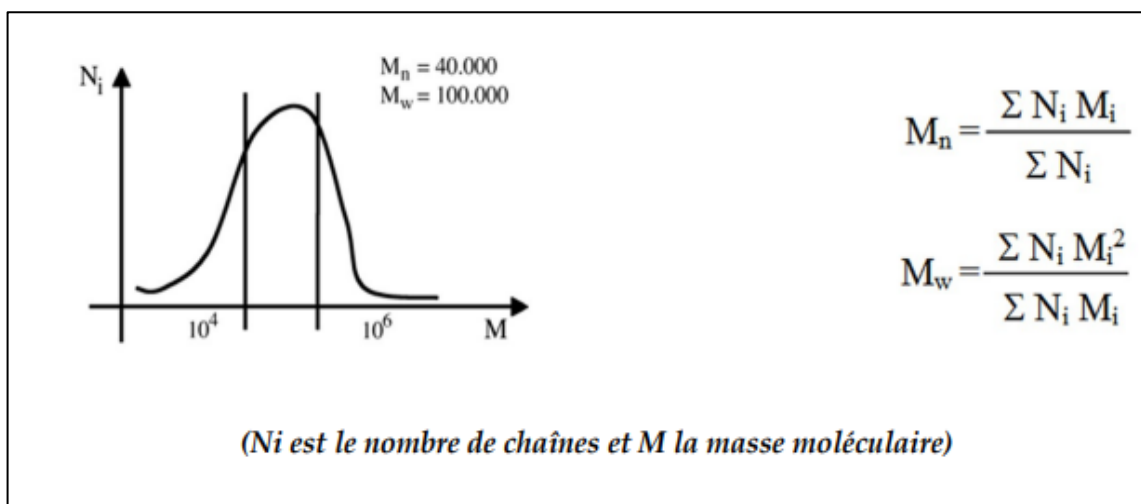


Figure 1.1 le nombre de chaînes par rapport au la masse moléculaire

Lorsque M_n est égale à M_w , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse moléculaire et le même degré de polymérisation. Un copolymère résulte de l'union, régulière ou non de plusieurs motifs monomères différents.

I.4 Classification des polymères :

Il existe plusieurs critères [9] permettant de classer les macromolécules tels que :

I.4.1 L'origine des polymères

I.4.1.1 Polymères Naturels

Sont obtenus à partir de sources végétales ou animales. À cette catégorie appartiennent toutes les familles de polysaccharides (cellulose, amidon, etc.), des protéines (laine, soie, etc.), le caoutchouc naturel, etc.[10].

I.4.1.2 Polymères Artificiels

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

I.4.1.3 Synthétiques

Sont exclusivement le résultat de la création humaine, ils sont obtenus par polymérisation du monomère de molécules. Il existe une grande variété de tels polymères[11];

I.4.2 Domaine d'application

- Grande diffusion (polymères de commodité) [12];
- Polymères techniques : les polymères substituant les matériaux traditionnels ;
- Polymères spéciaux : destinés pour des applications particulières (ex. les polymères conducteurs)[13] ;

I.4.3 Selon leur structure

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés[14][3] .

I.4.3.1 Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Les polymères linéaires sont des molécules de polymère qui ont une structure en chaîne droite, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas de branchements ou de boucles dans leur structure. Ils sont formés par la répétition de monomères, qui sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes et aussi reliées entre eux par des ponts hydrogènes ou des liaisons de Van der Waals pour former une longue chaîne continue. Les propriétés des polymères linéaires dépendent de la nature des monomères, de la façon dont ils sont liés les uns aux autres et de la taille de la chaîne. Les polymères linéaires peuvent être rigides ou souples, selon leur taille et leur composition chimique. Les polymères linéaires peuvent également être cristallins ou amorphes, selon le degré de régularité de leur arrangement moléculaire. Les propriétés mécaniques des polymères linéaires, telles que leur résistance à la traction et leur module d'élasticité, dépendent également de leur structure et de leur composition chimique. Les polymères linéaires peuvent être utilisés dans de nombreuses applications industrielles, telles que la production de plastiques, de fibres et de composites. La **figure 1.2** donne différents exemples de polymères linéaires [2].

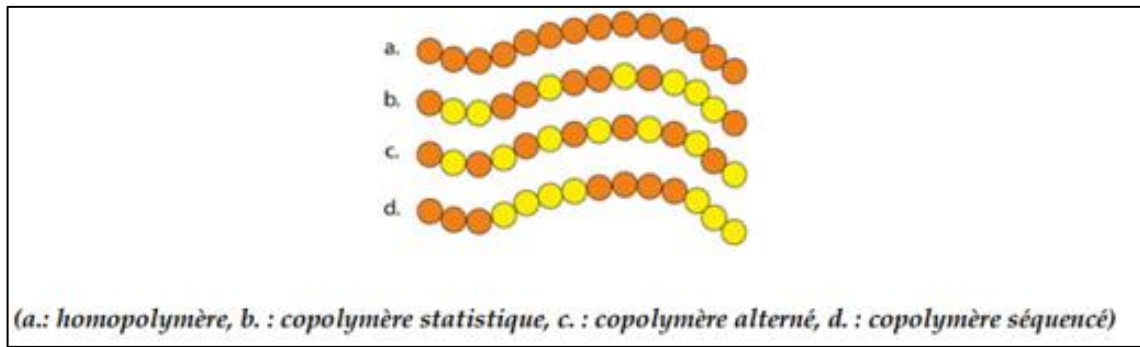


Figure 1. 2 polymères linéaires

I.4.3.2 Les polymères ramifiés (ou bidimensionnels)

Les polymères ramifiés sont des molécules de polymère qui ont une structure en forme de branches au lieu d'une chaîne droite continue (**figure 1.3**). Les branches peuvent être petites ou importantes et peuvent être formées par la répétition de différents motifs monomères ou par l'ajout de motifs monomères différents à la chaîne principale. Les propriétés des polymères ramifiés sont différentes de celles des polymères linéaires en raison de leur structure en branches. Les polymères ramifiés ont souvent une densité plus faible et une meilleure résistance à la déformation que les polymères linéaires, en raison de la dispersion des forces sur les branches. Les polymères ramifiés peuvent également avoir une plus grande viscosité et une plus grande fluidité que les polymères linéaires, car les branches peuvent faciliter le mouvement des molécules. Les propriétés mécaniques des polymères ramifiés, telles que leur résistance à la traction et leur module d'élasticité, dépendent également de la structure et de la composition chimique des branches et de la chaîne principale. Les polymères ramifiés sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles, telles que la production de adhésifs, de produits de nettoyage et de produits de consommation, en raison de leurs propriétés uniques[2].

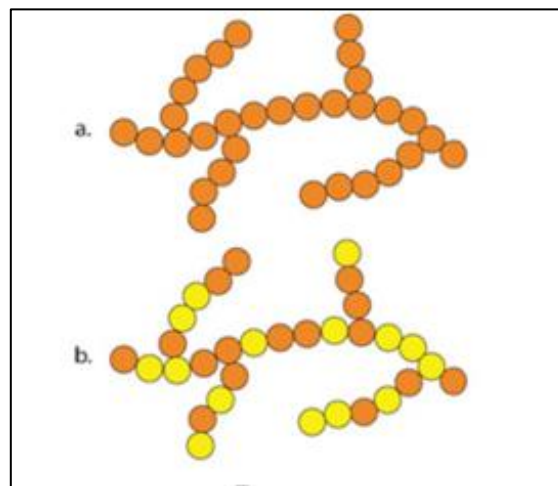


Figure 1. 3 Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

I.4.3.3 Les polymères réticulés (ou tridimensionnels)

Les polymères réticulés sont des polymères qui ont une structure tridimensionnelle complexe formée par les réactions de réticulation (voir **figure 1.4**). La réticulation se produit lorsque les groupes fonctionnels réactifs présents dans les molécules de polymère sont liés ensemble pour former des réseaux de liaison tridimensionnelle. Les propriétés des polymères réticulés dépendent de leur structure tridimensionnelle, qui peut varier en fonction des conditions de réticulation. Les polymères réticulés ont souvent une dureté et une rigidité et peuvent avoir une résistance chimique élevée en raison de leur structure tridimensionnelle et la distribution des contraintes dans le réseau, qui peut limiter l'accès des solvants et des réactifs aux chaînes de polymères.

Les polymères réticulés sont couramment utilisés dans une variété d'applications, notamment les adhésifs, les revêtements, les membranes, les matériaux de construction et les mousses [2].

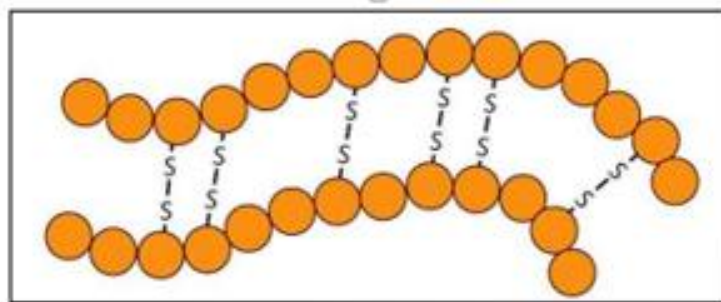


Figure 1.4 Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

I.4.4 Polymères amorphes et polymères cristallisés

Les polymères peuvent être classés en deux types principaux : les polymères amorphes et les polymères cristallisés.

I.4.4.1 Les polymères amorphes

Les polymères amorphes sont des polymères qui n'ont pas de structure ordonnée à l'échelle moléculaire. Ils ont une morphologie aléatoire et un réseau tridimensionnel peu défini. Les polymères amorphes ont généralement des propriétés comme une faible dureté, une faible rigidité, une faible température de transition vitreuse et une élasticité élevée [6].

I.4.4.2 Les polymères cristallisés

Les polymères cristallisés, d'autre part, ont une structure ordonnée à l'échelle moléculaire, avec des répétitions périodiques de motifs moléculaires. Les polymères cristallisés peuvent avoir une cristallinité partielle ou totale, ce qui dépend de la quantité de polymère qui est capable de former des structures cristallines. Les polymères cristallisés ont généralement des propriétés comme une haute dureté, une haute rigidité, une température de transition vitreuse élevée et une élasticité faible. Les propriétés des polymères dépendent en grande partie de leur structure, et les polymères amorphes et cristallisés peuvent avoir des propriétés très différentes, même s'ils sont fabriqués à partir des mêmes matériaux de base. Les polymères amorphes et cristallisés sont tous deux

utilisés dans une variété d'applications, allant des matériaux d'emballage aux matériaux de construction en passant par les revêtements, les adhésifs, les membranes, etc[6]. Les deux états ordonnés et désordonnés peuvent coexister dans un même matériau qui est alors de nature **semi-cristalline** comme le montre la **figure 1.5** [2].

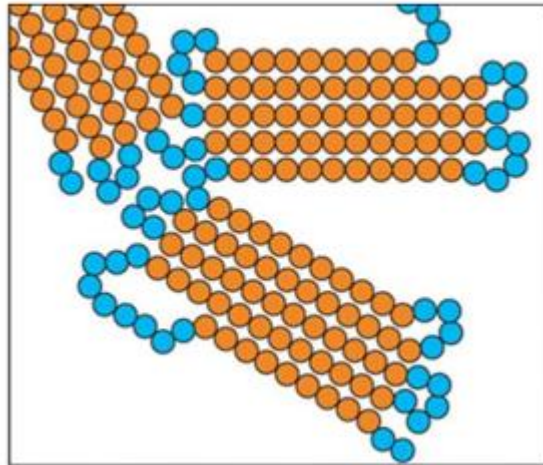


Figure 1. 5 Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

I.4.5 Comportement thermique et mécanique :

I.4.5.1 Thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques sont des polymères qui peuvent être fondus et refondus plusieurs fois sans perdre leur qualité originale. Ils ont une faible température de transition vitreuse et une faible rigidité. Les polymères thermoplastiques comprennent le polyéthylène, le polypropylène, le polyvinyle et d'autres[15][16].

I.4.5.2 Thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables sont des polymères qui durcissent lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées. Ils ont une température de transition vitreuse élevée et une rigidité accrue. Les polymères thermodurcissables comprennent le polyester, le nylon et le vinyle éther[16].

I.4.5.3 Élastomères

Les polymères élastomères sont des polymères qui ont une élasticité élevée, ce qui leur permet de se déformer de manière significative sous une charge et de retrouver leur forme initiale après la libération de cette charge. Les polymères élastomères comprennent le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique et le silicone[17].

I.4.5.4 Les polymères thermostables

Les polymères thermostables sont des polymères qui sont stables et ne se dégradent pas lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées. Ils peuvent être soumis à des cycles thermiques répétés sans perdre leurs propriétés mécaniques, chimiques et thermiques

(conservent leurs propriétés quelques minutes à 600°C, quelques heures à 400°C, plus de 100 heures à 300°C et plus de 30 000 heures à 220°C).

Les polymères thermostables sont souvent utilisés dans des applications nécessitant une stabilité thermique, telles que les revêtements de surface résistants à la chaleur, les matériaux pour le moulage par injection et les composants pour l'industrie électronique [18].

Les élastomères et thermodurcissables ne sont pas recyclables. L'architecture des chaînes a un effet important sur la cristallinité, le type d'élasticité impliqué lors d'une déformation ainsi que sur les propriétés mécaniques qui en résultent.

I.4.6 Type de polymère selon les unités

I.4.6.1 Homopolymère

L'homopolymère sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont de longues chaînes formées par la répétition d'un monomère (voir **figure 1.6**), leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [19]. Il existe au sein des homopolymères différentes familles : Les homopolymères linéaires. Les homopolymères branchés. Les homopolymères étoilés.

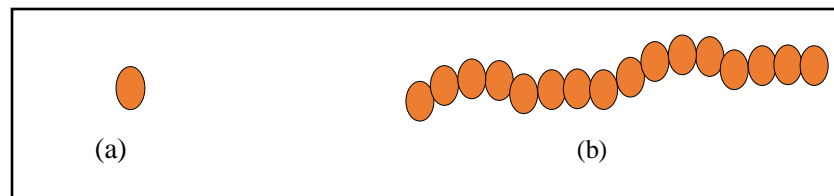


Figure 1. 6 (a) monomère. (b) structure d'un homopolymère

I.4.6.2 Copolymère

Le copolymère est un polymère qui est formé par la polymérisation de plusieurs types de monomères différents. Cela peut entraîner une variété de propriétés différentes par rapport aux polymères homogènes, Une macromolécule peut être composée d'au moins deux types de monomère, chimiquement différents, on parle alors de copolymère, ceux obtenus à partir de trois monomères terpolymères, ceux obtenus à partir de quatre monomères quaterpolymères, etc [20].

Il existe différents types de copolymères suivant la manière dont les motifs de répétition sont répartis dans les chaînes macromoléculaires [2] voir **figure 1.7**. Les monomères peuvent être distribués de manière aléatoire (a), alternée (b), en bloc (c) ou encore greffée (d).

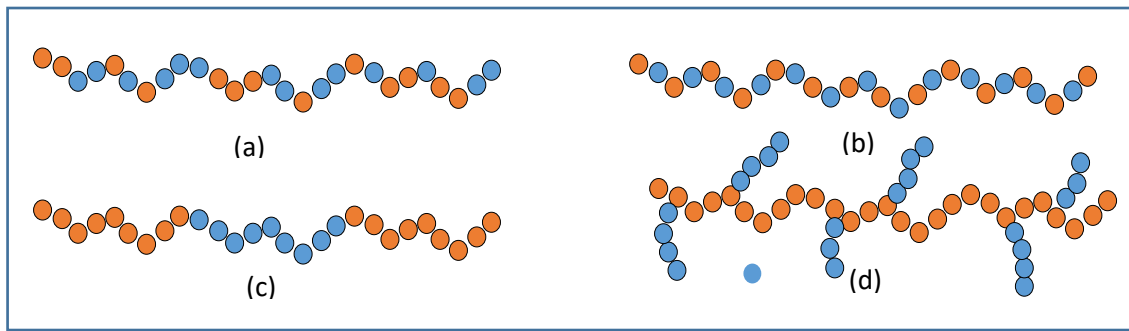


Figure 1.7 Différents types de copolymères, aléatoire (a), alternée (b), en bloc (c) ou encore greffée (d).

L'intérêt des copolymères se trouve dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui sont intermédiaires avec celles obtenues sur les homopolymères correspondants. Les copolymères peuvent être utilisés dans une variété d'applications, telles que les matériaux de construction, les revêtements, les adhésifs et les médicaments [21].

I.4.7 Selon leur nature chimique

On distingue trois types :

I.4.7.1 Les polymères minéraux

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre...etc, ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile)[22].

I.4.7.2 Les polymères organiques

C'est la classe la plus riche comme : les polydiène, les polyacryliques, les polyamides et les polyvinyles[23].

I.4.7.3 Les polymères mixtes

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ($\sim 300^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$) comme les silicones[24].

I.5 Comportement thermique des polymères

L'étude du comportement thermique des polymères est importante pour déterminer leur comportement à des températures élevées, leur stabilité thermique et leur performance dans des applications telles que les matériaux d'emballage, les revêtements de surface, les composants électroniques, etc. Les propriétés thermiques des polymères incluent :

I.5.1 Le point de fusion

Est la température à laquelle un polymère passe de l'état solide à l'état liquide. Les polymères cristallins ont un point de fusion bien défini, tandis que les polymères amorphes ont un intervalle de transition vitreuse[25].

I.5.2 La conductivité thermique

La capacité d'un matériau à conduire la chaleur qui dépend de la densité et de la structure des polymères. Les polymères cristallins ont généralement une meilleure conductivité thermique que les polymères amorphes[26].

I.5.3 La stabilité thermique

La capacité d'un polymère à résister à la dégradation thermique à des températures élevées qui dépend de la température à laquelle ils sont exposés et de leur composition chimique. Les polymères thermostables ont une bonne stabilité thermique, tandis que les polymères thermoplastiques peuvent se dégrader à des températures élevées[27].

I.5.4 La température de transition vitreuse (T_g)

La T_g est un paramètre important pour les polymères amorphes et désigne la température à laquelle ils passent de l'état solide à l'état vitreux. A cette température, les mouvements moléculaires s'accélèrent et les molécules commencent à se déplacer les unes par rapport aux autres, ce qui donne à la matière une apparence vitreuse et amorphe [28]. La T_g peut varier considérablement selon la nature du polymère et sa composition. Pour certains polymères, la T_g peut se situer à des températures très basses, telles que -80°C , tandis que pour d'autres, elle peut se situer à des températures élevées, telles que 200°C ou plus. La T_g est un facteur important pour déterminer les propriétés mécaniques et thermiques des polymères et est un élément clé dans la sélection de polymères pour des applications spécifiques[29].

Expérimentalement, la transition vitreuse est détectée par plusieurs techniques telles que la dilatométrie [30], la calorimétrie différentielle à balayage ou communément désignée de l'acronyme (DSC) [31], la résonance magnétique nucléaire (RMN) [32], la dispersion diélectrique ou mécanique [33] ainsi que les méthodes spectroscopiques : diffusion des neutrons [34], de la lumière et des rayons X inélastiques [35].

Dans le cas de la dilatométrie et pour un polymère totalement amorphe on voit qu'il y a un changement de pente bien net telle que schématisée sur la **figure 1.8**. Par convention, la température de transition vitreuse correspond à l'intersection des deux pentes. En revanche, lorsque le polymère est totalement cristallin, on ne remarque aucune variation dans la pente de la courbe jusqu'au moment de la fusion. Il n'y a donc pas de T_g pour ce type de polymère. On résume que les polymères amorphes sont caractérisés par la température de transition vitreuse T_g . Le phénomène de transition vitreuse présente un intérêt sur le plan industriel, elle fixe la température à partir de laquelle il y a un ramollissement du matériau et donc possibilité de mise en œuvre.

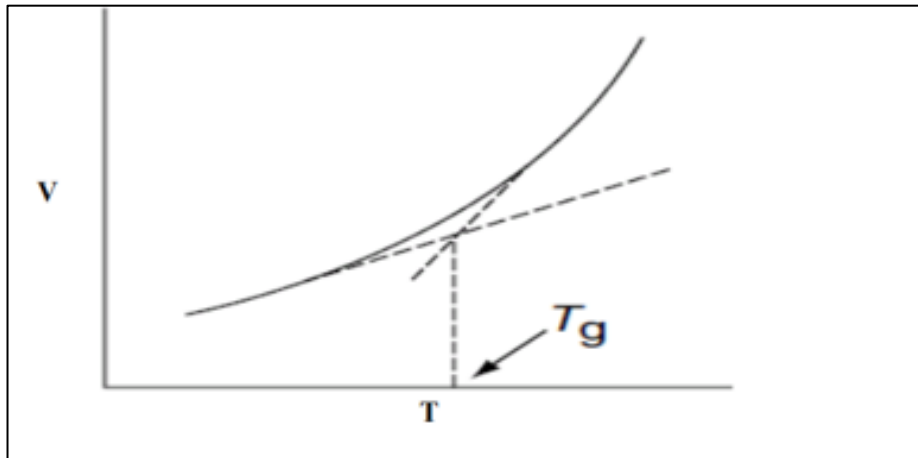


Figure 1.8 Variation du volume spécifique (V) en fonction de la température (T) pour le polymère amorphe

I.6 poly (N-(2-hydroxypropyl)méthacrylamide)

Le poly N-(2-hydroxypropyl)méthacrylamide, abrégé en **PHPMA**, est un polymère synthétique de la famille des polymères acrylamides. Il a été synthétisé pour la première fois dans les années 1950 dans le domaine de la recherche en polymères[36]. Le PHPMA a été développé en raison de ses propriétés exceptionnelles qui le rendent polyvalent dans divers domaines d'application[37]. La synthèse du PHPMA se fait par polymérisation radicalaire, où les monomères du N-(2-hydroxypropyl)méthacrylamide (HPMA) polymérisent en présence d'un amorceur radicalaire et éventuellement d'agent de réticulation (**figure 1.9**)[38]. La polymérisation peut se dérouler dans des conditions telles que la polymérisation en solution, en émulsion, ou en suspension. La structure du PHPMA est constituée de groupes méthacrylamide attachés à des groupes hydroxypropyle. La structure peut être indiquée dans la synthèse et la réaction[39]. En général, le PHPMA est un polymère amorphe, bien qu'à des températures et des positions de cristallisation spécifiques, il puisse être quelque peu cristallin[40]. Il a été synthétisé pour la première fois en tant qu'application biomédicale en raison de la réaction du biopolymère et de la biocompatibilité. Il est activement utilisé et a été étudié pour la formulation de médicaments, la couchittibilité et les biomatériaux de surface, l'hoyugel en tant que vecteurs pour la garde de drogue[41]. Parmi les principales propriétés du PHPMA, on trouve :

➤ Biocompatibilité

Le PHPMA présente une bonne biocompatibilité, ce qui le rend attrayant pour les applications biomédicales telles que la délivrance de médicaments et les implants médicaux[37].

➤ Hydrophilie

Les groupes hydroxypropyle confèrent au PHPMA une hydrophilie importante, ce qui facilite sa miscibilité avec l'eau et son utilisation dans des environnements aqueux[42].

➤ **Rétention d'eau :**

En raison de sa structure hydrophile, le PHPMA a la capacité de retenir une quantité importante d'eau, ce qui en fait un matériau potentiel pour la fabrication d'hydrogels[43].

➤ **Flexibilité de conception**

Le PHPMA peut être modifié chimiquement pour introduire différentes fonctionnalités, ce qui permet une flexibilité de conception pour des applications spécifiques[44].

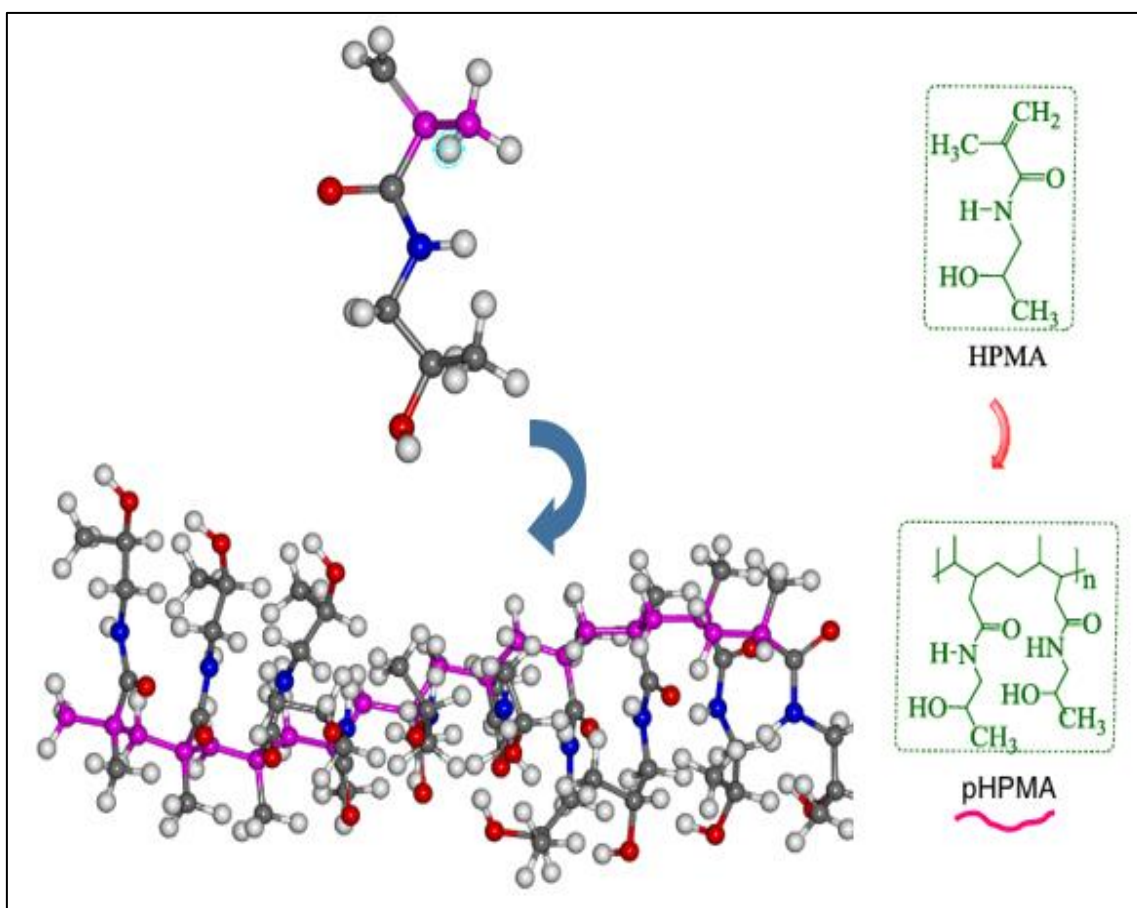


Figure 1.9 La chaîne PHPMA avec 10 monomères (HPMA) ; H (blanc), O (rouge), C (gris) et N (bleu)

I.7 Les nanocomposites à matrice polymère :

I.7.1 Définition d'un nanocomposite

Un nanocomposite est un matériau composite constitué d'une matrice polymère (ou autre type de matrice) renforcée par des nanoparticules dispersées de manière homogène à l'échelle nanométrique, comme le montre la **figure 1.10**: des charges de tailles nanométriques jouant le rôle de renfort rigide et un polymère jouant le rôle de matrice.[45]

Les nanoparticules peuvent être des nanoparticules inorganiques telles que des nanoparticules d'argile, de dioxyde de silicium, de nanoparticules métalliques, etc. L'ajout

de ces nanoparticules à la matrice polymère permet d'améliorer les propriétés du matériau composite, telles que la résistance mécanique, la résistance à l'usure, la résistance aux températures élevées, la conductivité électrique ou thermique, etc. Les nanocomposites sont largement utilisés dans divers domaines tels que l'automobile, l'aérospatiale, l'électronique, l'emballage, la construction, etc., en raison de leurs performances améliorées par rapport aux matériaux composites traditionnels.

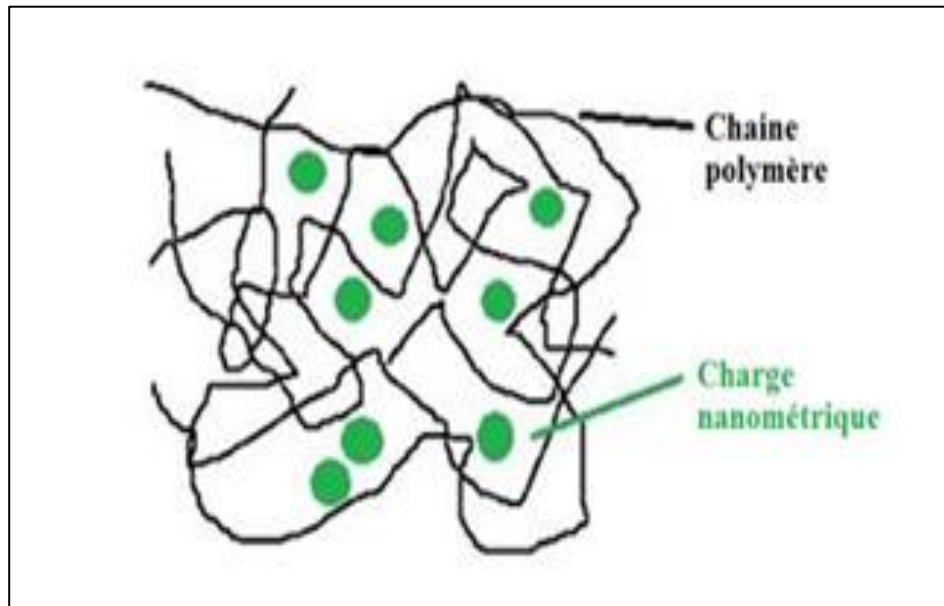


Figure 1.10 Structure d'un nanocomposite

I.8 Les nanocharges

En pratique, une variété de charges telles que le noir de carbone, la silice, l'argile, les nanotubes de carbone, le graphène, l'oxyde de graphène, etc., sont utilisées pour la fabrication des nanocomposites. Cependant, le choix de la charge reste largement empirique car les effets précis de chaque type de charge sur le renforcement ne sont pas encore pleinement établis. Les charges agissent comme des renforts rigides lorsqu'elles sont introduites dans une matrice polymère afin d'améliorer ses propriétés mécaniques.

Plusieurs paramètres caractérisent les charges, notamment leur structure (taille, forme, facteur d'aspect), leur surface spécifique et leur interaction avec le polymère. Ces paramètres sont déterminants pour la qualité de la dispersion des charges dans la matrice polymère, ce qui influence directement les propriétés finales du nanocomposite. En conséquence, le choix judicieux des charges et la compréhension de leurs interactions avec le polymère sont essentiels pour concevoir des nanocomposites avec les performances désirées.

I.8.1 Les différents types des nanocharges

La classification des nanocomposites en fonction de la géométrie des nano-charges se divise généralement en trois catégories principales, comme illustré dans la **figure 1.11**[46] :

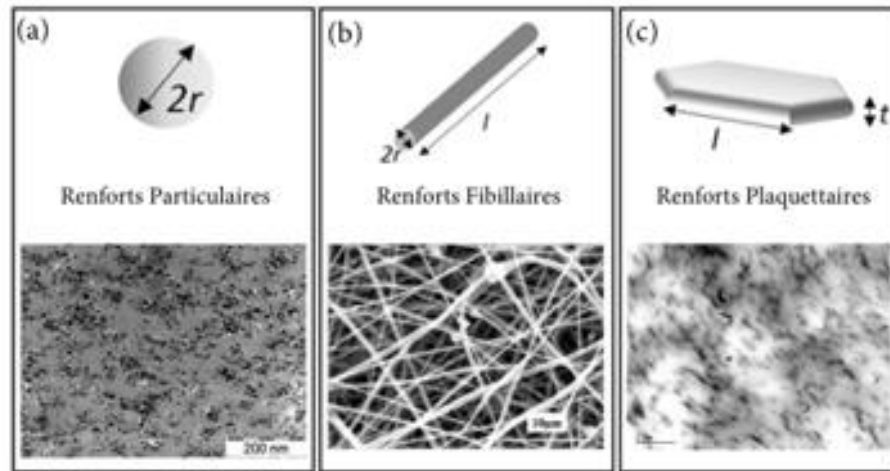


Figure 1.11 Différents types de nanocharges , (a) particularises, (b) fibrillaires et (c) plaquettaires

I.8.1.1 Nanocomposites à renforts particulaire

Dans cette catégorie, les nano-charges ont une forme particulaire, ce qui signifie qu'elles sont généralement sous forme de nanoparticules dispersées dans une matrice polymère. Ces nanoparticules peuvent être de diverses formes, telles que sphériques, cubiques, ou d'autres formes irrégulières. Les nanocomposites à renforts particulaire sont souvent utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques, thermiques ou barrières des matériaux polymères[47].

I.8.1.2 Nanocomposites à renforts fibrillaire

Les nano-charges dans cette catégorie ont une structure fibrillaire, ce qui signifie qu'elles se présentent sous forme de fibres nanométriques dispersées dans la matrice polymère. Ces fibres peuvent être droites ou courbes, et leur longueur peut varier considérablement. Les nanocomposites à renforts fibrillaire sont principalement utilisés pour renforcer les matériaux et améliorer leurs propriétés mécaniques, en particulier leur résistance à la traction et leur résistance à la flexion[48].

I.8.1.3 Nanocomposites à renforts plaquettaires

Les nano-charges dans cette catégorie ont une structure plate et étendue, ce qui signifie qu'elles se présentent sous forme de nanoplaquettes dispersées dans la matrice polymère. Ces nanoplaquettes peuvent avoir une épaisseur nanométrique et une grande surface en deux dimensions. Les nanocomposites à renforts plaquettaires sont souvent utilisés pour améliorer les propriétés barrières, thermiques et mécaniques des matériaux polymères, en particulier leur résistance à la diffusion et leur résistance à la chaleur[49].

I.9 Les nanoparticules (NPs)

Une nanoparticule est une particule de taille nanométrique, ce qui signifie qu'elle a des dimensions de l'ordre de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres dans au moins une de ses dimensions. Les nanoparticules peuvent être composées de divers matériaux, notamment des métaux, des oxydes métalliques, des polymères, des composés organiques, etc.

Du fait de leur petite taille, les nanoparticules présentent souvent des propriétés physiques, chimiques et optiques uniques par rapport à leurs homologues à plus grande échelle. Ces propriétés peuvent être attribuées à des phénomènes tels que l'effet de taille quantique, l'augmentation de la surface spécifique et l'effet de confinement quantique.

Carbone pentagonales et hexagonales agencées, tandis que chaque carbone est hybridé sp^2 . La **figure 1.12** montre certains des fullerènes bien connus. Les nanoparticules sont largement utilisées dans de nombreux domaines, notamment en nanotechnologie, en biologie, en médecine, en électronique, en catalyse, en cosmétique, en énergie et en environnement. Leur utilisation varie selon leurs propriétés spécifiques et leurs applications potentielles dans divers domaines de la science et de la technologie.

I.9.1 Classification des nanoparticules

Les nanoparticules sont largement divisées en différentes catégories en fonction de leur morphologie, de leur taille et de leurs propriétés chimiques. En se basant sur les caractéristiques physiques et chimiques, voici quelques-unes des classes bien connues de nanoparticules :

I.9.1.1 Nanoparticules à base de carbone

Les fullerènes et les nanotubes de carbone (CNT) représentent deux grandes classes de nanoparticules à base de carbone. Les fullerènes contiennent des nanomatériaux constitués de cages creuses globulaires telles que les formes allotropiques du carbone. Ils ont suscité un intérêt commercial remarquable en raison de leur conductivité électrique, de leur grande résistance, de leur structure, de leur affinité électronique et de leur polyvalence[50]. Ces matériaux possèdent des unités de comprenant C60 et C70 avec un diamètre respectif de 7,114 et 7,648 nm. Les nanotubes de carbone sont des structures tubulaires allongées, de 1 à 2 nm de diamètre[51]. Ils peuvent être métalliques ou semi-conducteurs selon leur télicité de diamètre[52]. Ils ressemblent structurellement à une feuille de graphite roulée sur elle-même (voir figure 1.12). Les feuilles roulées peuvent être simples, doubles ou à plusieurs parois et sont donc appelées nanotubes de carbone à paroi unique (SWNT), à double paroi (DWNT) ou à parois multiples (MWNT), respectivement. Ils sont largement synthétisés par dépôt de précurseurs de carbone, en particulier les carbones atomiques, vaporisés à partir de graphite par laser ou par arc électrique sur des particules métalliques. Récemment, ils ont été synthétisés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)[53]. En raison de leurs caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques uniques, ces matériaux sont utilisés non seulement sous forme pure mais également dans des nanocomposites pour de nombreuses applications commerciales telles que des charges[54], des adsorbants gazeux efficaces pour la

remédiation environnementale et comme support pour différents catalyseurs inorganiques et organiques[55].

I.9.1.2 Nanoparticules de céramique

Les nanoparticules de céramique sont des solides inorganiques non métalliques, synthétisés par chauffage et refroidissement successifs. Elles peuvent se présenter sous forme amorphe, polycristalline, dense, poreuse ou creuse[56]. Par conséquent, ces nanoparticules suscitent un grand intérêt de la part des chercheurs en raison de leur utilisation dans des applications telles que la catalyse, la photocatalyse, la dégradation

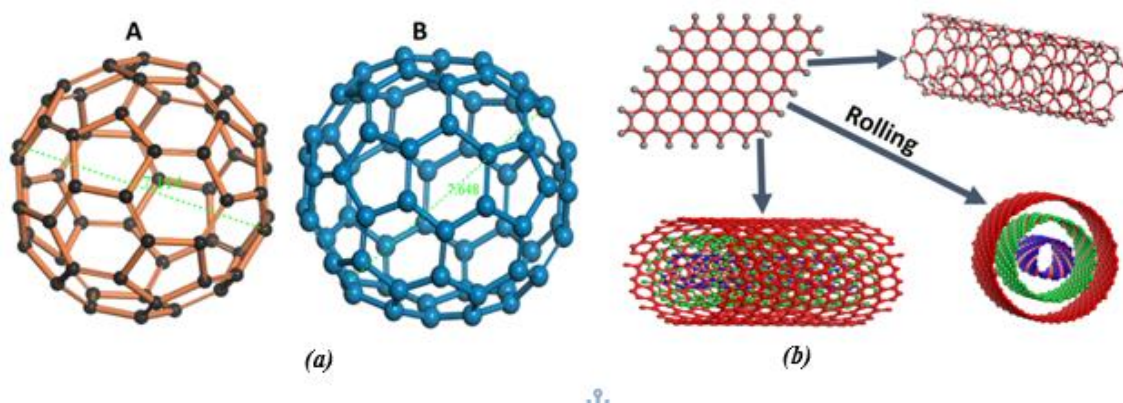


Figure 1.12 (a) Différentes formes de fullérènes/buckyballs : (A) C60 et (B) C70. (b) Enroulement de la couche de graphite en nanotubes de carbone (CNT) à paroi simple et à paroi multiple et les applications d'imagerie[57].

I.9.1.3 Nanoparticules semi-conductrices

Les matériaux semi-conducteurs possèdent des propriétés intermédiaires entre les métaux et les non-métaux, ce qui leur confère diverses applications dans la littérature en raison de cette propriété [58]. Les nanoparticules semi-conductrices présentent de larges bandes interdites et montrent donc une altération significative de leurs propriétés avec l'ajustement de la bande interdite. Par conséquent, ce sont des matériaux très importants en photocatalyse, en photo-optique et dans les dispositifs électroniques. Par exemple, une variété de nanoparticules semi-conductrices se révèlent exceptionnellement efficaces dans les applications de division de l'eau, en raison de leur bande interdite appropriée et de leurs positions de bord de bande [59].

I.9.1.4 Nanoparticules polymériques

Il s'agit généralement de nanoparticules à base organique, et dans la littérature, un terme spécial, "nanoparticule polymère" (PNP), est souvent utilisé pour les désigner. Elles sont principalement de forme nanosphérique ou nanocapsulaire. Les premières sont des particules de matrice dont la masse globale est généralement solide, et les autres molécules sont adsorbées à la limite externe de la surface sphérique. Dans le dernier cas, la masse

solide est encapsulée entièrement à l'intérieur de la particule [60]. Les PNPs sont facilement fonctionnalisables et trouvent donc de nombreuses applications dans la littérature [61].

I.9.1.5 Nanoparticules à base de lipides

Ces nanoparticules contiennent des fractions lipidiques et sont largement utilisées dans de nombreuses applications biomédicales. En général, une nanoparticule lipidique se caractérise par sa forme sphérique avec un diamètre compris entre 10 et 1000 nm. Comme les nanoparticules polymériques, les nanoparticules lipidiques possèdent un noyau solide composé de lipides et une matrice contenant des molécules lipophiles solubles. Des tensioactifs ou émulsifiants stabilisent la surface externe de ces nanoparticules. La nanotechnologie lipidique [62] est un domaine spécialisé qui se concentre sur la conception et la synthèse de nanoparticules lipidiques pour diverses applications telles que les vecteurs de médicaments et de délivrance [63] et la libération d'ARN dans la thérapie du cancer[64].

I.9.1.6 Nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques sont exclusivement composées de précurseurs métalliques. En raison des caractéristiques bien connues de la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR), ces nanoparticules possèdent des propriétés optoélectriques uniques. Les nanoparticules des métaux alcalins et nobles tels que Cuivre, Argent et Or présentent une large bande d'absorption dans la zone visible du spectre électromagnétique solaire. La synthèse contrôlée de la facette, de la taille et de la forme des nanoparticules métalliques est importante dans les matériaux de pointe d'aujourd'hui (3). En raison de leurs propriétés optiques avancées, les nanoparticules métalliques trouvent des applications dans de nombreux domaines de recherche. Le revêtement des nanoparticules d'or est largement utilisé pour l'échantillonnage en microscopie électronique à balayage (MEB), pour améliorer le flux électronique, ce qui aide à obtenir des images MEB de haute qualité.

I.9.1.6.1 Nanoparticules d'oxydes métalliques

Actuellement, le groupe de nanomatériaux les plus importants comprend les oxydes métalliques simples tels que l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de magnésium (MgO), l'oxyde de cuivre (CuO), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), l'oxyde de manganèse (MnO_2) et l'oxyde de fer (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) [65]. Les nanoparticules d'oxydes métalliques trouvent de plus en plus d'applications dans un large éventail de domaines et représentent environ un tiers du marché des produits de consommation en nanotechnologie [66]. Ces matériaux sont utilisés comme pigments dans les peintures (TiO_2), comme écrans solaires et cosmétiques (TiO_2 , ZnO), comme agents antimicrobiens (MgO , CuO), dans les opérations industrielles (Al_2O_3 , MnO_2) et à des fins médicales (Al_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) [67]. Les nanomatériaux d'aluminium agissent comme systèmes de délivrance de médicaments, en encapsulant les médicaments pour augmenter leur solubilité afin d'éviter les mécanismes de clearance et de permettre le ciblage spécifique des médicaments aux cellules [68]. Des études toxicologiques précédentes sur les nanomatériaux ont été menées uniquement sur TiO_2 , CdO_2 , C_{60} et les nanotubes de carbone. La toxicité des nanoparticules d'oxyde de fer (IONPs), bien qu'elles soient les seules nanoparticules d'oxyde métallique approuvées pour un usage clinique, n'a été étudiée que dans un petit nombre d'études.

I.9.1.6.1.1 Les nanoparticules d'oxyde de fer (IONPs) :

Les deux oxydes de fer les plus couramment étudiés sont la magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Les propriétés physiques de ces particules sont répertoriées dans le **tableau 1.2**[69]. Les IONPs se trouvent naturellement dans l'environnement sous forme de matière particulaire dans la pollution atmosphérique et lors d'éruptions volcaniques. Les particules de Fe_3O_4 (magnétite) ou de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite) peuvent être générées comme émissions provenant de la circulation, de l'industrie et des centrales électriques, mais peuvent également être spécifiquement synthétisées chimiquement pour une grande variété d'applications [70]. Diverses méthodes peuvent être utilisées dans leur fabrication, telles que la synthèse par système de microémulsion eau-dans-huile, la co-précipitation, les réactions dans des environnements contraints, la méthode du polyol, la synthèse par injection en flux et la sonolyse [71]. Le comportement magnétique est un paramètre important dans la conception et la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques (SPIONs) afin de faciliter au maximum leur imagerie et leur efficacité thérapeutique, car ces applications nécessitent des valeurs de magnétisation élevées. Bien que cela puisse être accompli en appliquant un champ magnétique maximal acceptable dans les paramètres cliniques, les conditions de réaction pendant les processus de synthèse peuvent être modulées pour générer des particules de taille importante avec une grande surface spécifique, ce qui permet à ces particules d'exhiber une forte susceptibilité magnétique [72].

tableau 1.2 principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire

Properties	Magnetite (Fe_3O_4)	Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
Density (g/cm^3)	5.18	4.87
Melting point ($^\circ\text{C}$)	1583-1597	-
Hardness	5.5	5
Type of magnetism	Ferromagnetic	Ferromagnetic
Curie temperature (K)	850	820-986
M_s at 300K ($\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$)	92-100	60-80
Standard free energy of formation ΔG_f° (kJ/mol)	-1012.6	-711.1
Crystallographic system	Cubic	Cubic or tetrahedral
Structural type	Inverse spinel	Defect spinel
Space group	Fd3m	P4 ₃ 2 (cubic); P4 ₁ 2 ₁ 2 (tetragonal)
Lattice parameter (nm)	a = 0.8396	a = 0.83474 (cubic); a = 0.8347, c = 2.501 (tetragonal)

I.9.1.6.1.2 Structure et propriétés de Fe_2O_3 (oxyde de fer)

L'oxyde de fer est un oxyde de métal de transition qui présente différentes structures stœchiométriques et cristallines, notamment la wüstite (FeO), l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la magnétite (Fe_3O_4). Parmi toutes les phases, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est l'état le plus stable de l'oxyde de fer dans des conditions ambiantes. La structure de l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un système cristallin hexagonal constitué d'atomes de fer entourés par six atomes d'oxygène. L'absorption forte de photons jaunes aux UV dans la région visible et la transmission d'orange aux photons infrarouges donnent à l'hématite sa couleur rouge

caractéristique. Cependant, sa réflectivité assez uniforme en fonction de la longueur d'onde de la lumière visible donne à l'hématite spéculaire un aspect métallique. Dans l'hématite, les atomes de fer et d'oxygène sont disposés dans une structure corindon, qui est une scalénoèdre trigonale-hexagonale avec un groupe d'espace R-3c, des paramètres de maille $a = 5,0356$ nm, $c = 13,7489$ nm, et six unités de formule par maille unitaire.

Dans l' α -Fe₂O₃, les ions oxyde (O²⁻) sont disposés le long du plan (001) d'une maille hexagonale compacte, tandis que les deux tiers des interstices octaédriques sont occupés par les cations (Fe³⁺) dans les plans basaux (001). Les sites tétraédriques sont non occupés. Cet arrangement cationique génère des paires d'octaèdres FeO₆, dont les arêtes sont partagées par trois octaèdres voisins dans le même plan et une face avec un octaèdre dans un plan adjacent dans la direction (001). L'hématite présente une symétrie C_{3v} (**figure 1.13**) [73], et il existe deux longueurs de liaison Fe-O différentes. L'hématite est antiferromagnétique à des températures inférieures à 260 K et est un faible ferromagnétique (parasite) à température ambiante.

Bien que les propriétés magnétiques de l'hématite ne dépendent pas particulièrement de sa performance photoélectrochimique, la configuration de spin du fer influence les propriétés optoélectroniques et de transport de porteurs de l'hématite. L'absorption de photons par l'hématite commence dans la région spectrale du proche infrarouge où de faibles bandes d'absorption (avec des coefficients d'absorption, a , de l'ordre de 10^3 cm⁻¹) sont dues à des états de transition électron entre deux niveaux d'énergie orbitale d de l'ion Fe³⁺, qui sont divisés par un champ cristallin intrinsèque [74]. L'analyse au moyen d'un diagramme de Tauc montre la nature indirecte de la bande interdite pour l' α -Fe₂O₃ impliquant des transitions orbitales d à orbitales d et une transition directe de O (2p) à Fe (3d), qui se produit uniquement pour des bandes interdites >3,2 eV [75]. L'hématite (α -Fe₂O₃), un semi-conducteur de type n respectueux de l'environnement ($E_g = 2,1$ eV), est largement utilisée dans de nombreux domaines tels que les batteries lithium-ion [76], les capteurs de gaz [77], la photocatalyse [78], le traitement de l'eau et la division de l'eau pour la production d'H₂[79].

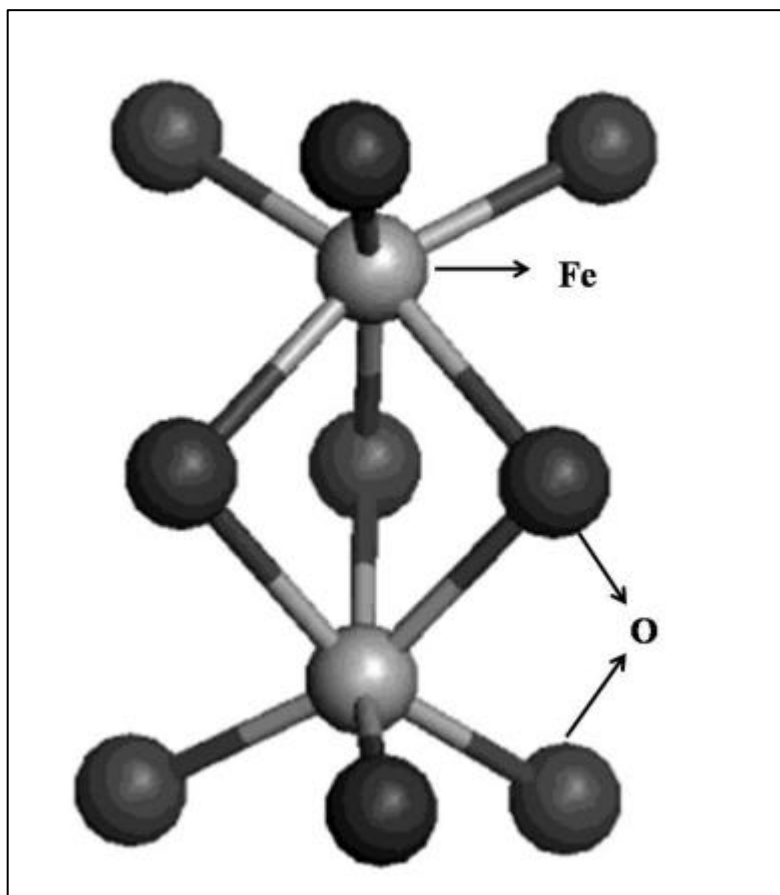


Figure 1.13 structure cristalline de la nanoparticule de Fe_2O_3

I.9.1.7 Applications des IONPs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Les IONPs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont également de bons photocatalyseurs pour la conversion d'aniline en azobenzène et la polymérisation de l'acrylamide. Le mécanisme de formation de l'acrylamide est une réaction de photopolymérisation, qui commence par la formation de trous dans la bande de valence des molécules d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, suivie de la formation de radicaux d'acrylamide. Cette étape est suivie par la recombinaison subséquente des macro-radicaux en croissance. Les IONPs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont de nombreuses applications potentielles dans différents domaines en raison de leurs propriétés uniques. Voici quelques exemples d'applications potentielles des nanoparticules d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

I.9.1.7.1 Catalyse

Les nanoparticules d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont une grande surface spécifique et peuvent être utilisées comme catalyseurs dans des réactions chimiques telles que l'oxydation, la réduction et l'hydrogénation [80].

I.9.1.7.2 Applications magnétiques

Les nanoparticules d' α -Fe₂O₃ ont des propriétés magnétiques et peuvent être utilisées dans la séparation magnétique et le stockage de données magnétiques, par exemple, dans les disques durs [81].

I.9.1.7.3 Applications biomédicales

Les nanoparticules d' α -Fe₂O₃ ont une biocompatibilité et peuvent être utilisées comme agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) et dans le traitement du cancer par hyperthermie. Lorsqu'elles sont exposées à un champ magnétique alternatif, les nanoparticules chauffent et peuvent être utilisées pour tuer les cellules cancéreuses en les chauffant au-dessus d'une certaine température [82].

I.9.1.7.4 Applications environnementales

Les nanoparticules d' α -Fe₂O₃ peuvent être utilisées pour éliminer les métaux lourds et autres polluants de l'eau en raison de leur capacité à adsorber les polluants et de leur stabilité dans les environnements aqueux [83].

I.9.1.7.5 Applications optiques

Les nanoparticules d' α -Fe₂O₃ ont de bonnes propriétés optiques et peuvent être utilisées dans les photovoltaïques, les capteurs et les cellules solaires [84].

I.9.1.7.6 Applications céramiques

Les nanoparticules d' α -Fe₂O₃ peuvent être utilisées dans les céramiques comme agent de renforcement en raison de leur haute stabilité thermique et de leur point de fusion élevé [85].

I.9.1.7.7 Cosmétiques

Les nanoparticules d' α -Fe₂O₃ peuvent être utilisées comme matériaux bloquant les UV dans les cosmétiques et les écrans solaires [86].

I.10 Le choix des modèles

Le choix des nanoparticules d'oxyde métallique, telles que les NPs d'oxyde de fer Fe₂O₃ et le PHPMA étudiées dans notre étude en raison de leurs propriétés et compatibilité. Lorsque l'on compare les NPs Fe₂O₃ avec des NPs couramment utilisées comme les NPs de silice, il est important de tenir compte des exigences spécifiques de l'application et des améliorations souhaitées des propriétés. Le choix entre ces NPs dépend de plusieurs facteurs. Les NPs Fe₂O₃ présentent des propriétés magnétiques uniques, offrant des fonctionnalités supplémentaires au système nanocomposite. Ce comportement magnétique est avantageux dans les applications où des matériaux magnétiquement réactifs sont souhaités, comme les systèmes de délivrance de médicaments ciblés ou les capteurs magnétiques [87]. En revanche, les nanoparticules de silice ne répondent pas aux champs magnétiques externes en raison de leur nature diamagnétique et peuvent ne pas offrir le même niveau de fonctionnalité dans ces applications particulières. La chimie de surface

des NP est cruciale pour leur compatibilité avec la matrice polymère. Les NPs Fe_2O_3 peuvent avoir des chimies de surface variées selon les méthodes de synthèse utilisées, permettant des interactions adaptées avec les chaînes polymères. En revanche, les nanoparticules de silice ont une nature hydrophile et peuvent nécessiter une modification de surface supplémentaire pour améliorer leur compatibilité avec les matrices polymères hydrophobes comme le PHPMA [88]. Zdenek et al. [89] ont préparé des nanoparticules Fe_2O_3 traitées au citrate et un nouveau revêtement de surface à base de PHPMA pour garantir une immunogénicité minimale, une biocompatibilité et fournir des groupes fonctionnels réactifs pour une conjugaison chimique ultérieure avec un médicament particulier (figure 1.14).

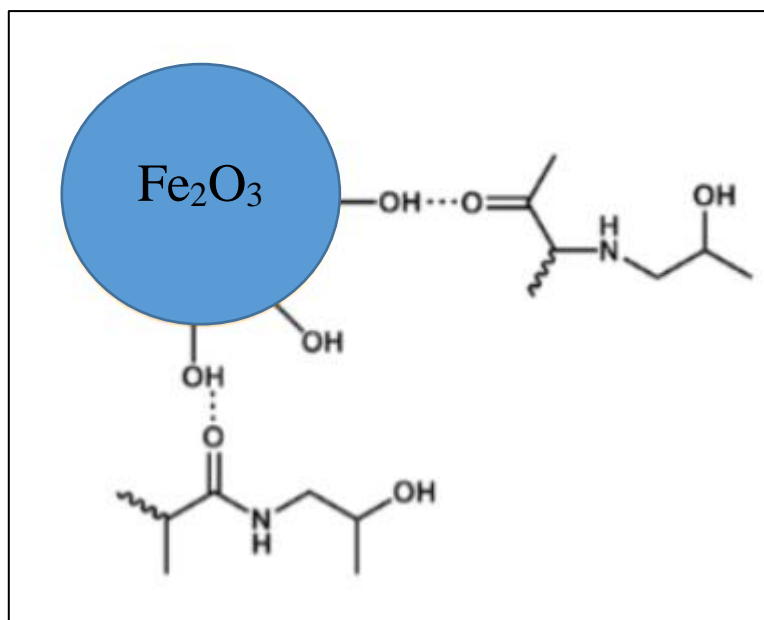


Figure 1.14 Illustration schématique de l'interaction entre le PHMPA et une nanoparticule d'oxyde de fer Fe_2O_3 [89]

I.11 Références

- [1] M. Carrega, Aide-mémoire-Matières plastiques-2ème édition. Dunod, 2009.
- [2] P. WEISS, “La chimie des polymères,” Société Francoph. Biomatériaux Dent. umvf. univnantes. fr/odontologie/enseignement, pp. 2009–2010, 2010.
- [3] P. Combette and I. Ernoult, “Physique des polymeres-Tome 1: Structure, fabrication, emploi,” Collect. Enseign. des Sci. Hermann éditeurs, 2005.
- [4] H.-H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, and P. Decroly, Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques, vol. 14. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [5] A. E. Taouil, “Effets des ultrasons haute fréquence sur l'électrosynthèse des polymères conducteurs.” Université de Franche-Comté, 2011.
- [6] M. Moudoud, “Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants.” Université Mouloud Mammeri, 2010.
- [7] S. SOFIANE, “MATERIAUX AVANCES,” 2007.
- [8] M. G. Fleming and W. A. Maillet, “Photopolymerization of composite resin using the argon laser,” Journal-Canadian Dent. Assoc., vol. 65, pp. 447–452, 1999.
- [9] M. Fontanille, Y. Gnanou, and M. J.-L. Six, Chimie et physico-chimie des polymères-4e éd. Dunod, 2021.
- [10] A. Gandini and M. N. Belgacem, “La chimie des substances renouvelables,” Actual. Chim., no. 11/12, pp. 6–14, 2002.
- [11] J. Michel, “Histoire industrielle des polymères,” Actual. Chim., vol. 300, p. 7, 2006.
- [12] J.-F. Agassant and J.-M. Haudin, “Mise en forme des polymères thermoplastiques.” Dunod/L'Usine Nouvelle, 2012.
- [13] M. COULIBALY and M. El Rhazi, “Les polymères conducteurs,” Les Technol. Lab., vol. 3, no. 12, 2008.
- [14] W. Ghorzi, “Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acrylique.” 2012.
- [15] M. Dupeux, “Aide Mémoire-Science des Matériaux, Dunod,” Repub. Alger. Democr. Pop. Minist. L'ENSEIGNEMENT Super. LA Rech. Sci. Repub. Alger. Democr. Pop. Minist. L'ENSEIGNEMENT Super. LA Rech. Sci., 2004.
- [16] C. Paris, “Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice thermodurcissable.” 2011.
- [17] J.-P. Arlie, Caoutchoucs synthétiques: procédés et données économiques. Éditions

- Technip, 1980.
- [18] P. Paniez, A. Weill, and A. Schiltz, "Polymères thermostables et microélectronique," *Matériaux Tech.*, vol. 70, no. 7–8, pp. 237–242, 1982.
- [19] A.-F. Gourgues-Lorenzon and J.-M. Haudin, *Matériaux pour l'ingénieur*. Presses des mines, 2006.
- [20] K. Ito and Y. Yamashita, "Copolymer composition and microstructure," *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.*, vol. 3, no. 6, pp. 2165–2187, 1965.
- [21] G. Book, "Compendium of chemical terminology," *Int. Union Pure Appl. Chem.*, vol. 528, 2014.
- [22] J. Wastiels, X. Wu, S. Faignet, and G. Patfoort, "Mineral polymer based on fly ash," *J Resour Manag. Technol*, vol. 22, no. 3, pp. 135–141, 1994.
- [23] H. R. Allcock, "Inorganic—organic polymers," *Adv. Mater.*, vol. 6, no. 2, pp. 106–115, 1994.
- [24] E. N. Fung and E. S. Yeung, "High-speed DNA sequencing by using mixed poly (ethylene oxide) solutions in uncoated capillary columns," *Anal. Chem.*, vol. 67, no. 13, pp. 1913–1919, 1995.
- [25] B. R. Lentz, "Polymer-induced membrane fusion: potential mechanism and relation to cell fusion events," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 73, no. 1–2, pp. 91–106, 1994.
- [26] Y. Agari, A. Ueda, and S. Nagai, "Thermal conductivity of a polymer composite," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 49, no. 9, pp. 1625–1634, 1993.
- [27] N. Chandrakanthi and M. A. Careem, "Thermal stability of polyaniline," *Polym. Bull.*, vol. 44, pp. 101–108, 2000.
- [28] P. Pissis, A. Kyritsis, D. Daoukaki, G. Barut, R. Pelster, and G. Nimitz, "Dielectric studies of glass transition in confined propylene glycol," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, no. 28, p. 6205, 1998.
- [29] M. S. Gaur, P. Shukla, R. K. Tiwari, A. Tanwar, and S. P. Singh, "New approach for the measurement of glass transition temperature of polymer," 2008.
- [30] Z. Wang, H. Pang, G. Li, and Z. Zhang, "Glass transition and free volume of high impact polystyrene/TiO₂ nanocomposites determined by dilatometry," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 45, no. 5, pp. 689–697, 2006.
- [31] S. Affolter, A. Ritter, and M. Schmid, "Interlaboratory tests on polymers by differential scanning calorimetry (DSC): determination of glass transition temperature (T_g)," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 286, no. 10, pp. 605–610, 2001.

- [32] A. Papon, H. Montes, M. Hanafi, F. Lequeux, L. Guy, and K. Saalwächter, “Glass-transition temperature gradient in nanocomposites: evidence from nuclear magnetic resonance and differential scanning calorimetry,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 6, p. 65702, 2012.
- [33] Y. Wada, “Mechanical dispersions and transition phenomena in semicrystalline polymers,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 16, no. 6, pp. 1226–1234, 1961.
- [34] D. Richter, M. Monkenbusch, A. Arbe, and J. Colmenero, “Neutron scattering and the glass transition in polymers—present status and future opportunities,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 287, no. 1–3, pp. 286–296, 2001.
- [35] J. Serrano Gutiérrez, “The Role of Chain Length in Nonergodicity Factor and Fragility of Polymers,” 2010.
- [36] M. Najafi, E. Hebels, W. E. Hennink, and T. Vermonden, “Poly (N-isopropylacrylamide): physicochemical properties and biomedical applications,” *Temp. Polym. Chem. Prop. Appl.*, pp. 1–34, 2018.
- [37] Z. Novy et al., “Head-To-head comparison of biological behavior of biocompatible polymers poly (ethylene oxide), poly (2-ethyl-2-oxazoline) and poly [N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide] as coating materials for hydroxyapatite nanoparticles in animal solid tumor model,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, p. 1690, 2020.
- [38] X. Yang et al., “Synthesis and self-seeding behavior of oligo (p-phenylene vinylene)-b-poly (N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide),” *Polym. Chem.*, vol. 10, no. 34, pp. 4718–4731, 2019.
- [39] L. W. Seymour, R. Duncan, J. Strohmalm, and J. Kopeček, “Effect of molecular weight (M_w) of N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide copolymers on body distribution and rate of excretion after subcutaneous, intraperitoneal, and intravenous administration to rats,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 21, no. 11, pp. 1341–1358, 1987.
- [40] S. Mohanraj and S. Rajiv, “Preparation and characterization of camptothecin-loaded alginate/poly [N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide] hydrogel beads for anticancer treatment,” *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 66, no. 15, pp. 781–790, 2017.
- [41] R. M. Al-Nakashli, C. Cao, R. Raveendran, H. Lu, and M. H. Stenzel, “Increased Drug-Loading Enhances the Activity of Ellipticine in Poly (N-(2-hydroxypropyl) Methacrylamide) PHPMA-Based Polymeric Micelles in 2D and 3D Cancer Cell Models,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 224, no. 1, p. 2200179, 2023.
- [42] C. W. Scales, Y. A. Vasilieva, A. J. Convertine, A. B. Lowe, and C. L. McCormick, “Direct, controlled synthesis of the nonimmunogenic, hydrophilic polymer, poly (N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide) via RAFT in aqueous media,” *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 4, pp. 1846–1850, 2005.

- [43] C. Marlière, “Étude des transferts hydriques en milieu poreux en présence de polymères rétenteurs d’eau: Application au mortier.” Paris Est, 2013.
- [44] Q. Yu et al., “Synthesis of poly (ethylene glycol)-b-poly (N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide) block copolymers with well-defined structures and their influence on in vivo circulation and biodistribution,” *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 19, pp. 5617–5627, 2014.
- [45] B. Friederich, “Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l’environnement,” Univ. Paul Verlaine Metz, 2011.
- [46] P. Palmero, “Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders’ synthesis methods,” *Nanomaterials*, vol. 5, no. 2, pp. 656–696, 2015.
- [47] H. Liu and L. C. Brinson, “Reinforcing efficiency of nanoparticles: A simple comparison for polymer nanocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 6, pp. 1502–1512, 2008.
- [48] T. Zimmermann, E. Pöhler, and P. Schwaller, “Mechanical and morphological properties of cellulose fibril reinforced nanocomposites,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 7, no. 12, pp. 1156–1161, 2005.
- [49] L. Cauvin, D. Kondo, M. Brieu, and N. Bhatnagar, “Mechanical behavior of a PP platelet-reinforced nanocomposite: Experimental characterization and two scale modeling of linear and non-linear response,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 4–5, pp. 1102–1108, 2010.
- [50] A. Astefanei, O. Núñez, and M. T. Galceran, “Characterisation and determination of fullerenes: a critical review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 882, pp. 1–21, 2015.
- [51] K. S. Ibrahim, “Carbon nanotubes-properties and applications: a review,” *Carbon Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 131–144, 2013.
- [52] A. Aqel, K. M. M. Abou El-Nour, R. A. A. Ammar, and A. Al-Warthan, “Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation,” *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–23, 2012.
- [53] J. A. Elliott, Y. Shibuta, H. Amara, C. Bichara, and E. C. Neyts, “Atomistic modelling of CVD synthesis of carbon nanotubes and graphene,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 15, pp. 6662–6676, 2013.
- [54] K. Saeed and I. Khan, “Preparation and characterization of single-walled carbon nanotube/nylon 6, 6 nanocomposites,” *Instrum. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 4, pp. 435–444, 2016.
- [55] J. M. Ngoy, N. Wagner, L. Riboldi, and O. Bolland, “A CO₂ capture technology using multi-walled carbon nanotubes with polyaspartamide surfactant,” *Energy Procedia*, vol.

- 63, pp. 2230–2248, 2014.
- [56] R. C. Berwick, P. Pietroski, B. Yankama, and N. Chomsky, “Poverty of the stimulus revisited,” *Cogn. Sci.*, vol. 35, no. 7, pp. 1207–1242, 2011.
- [57] S. C Thomas, P. Kumar Mishra, and S. Talegaonkar, “Ceramic nanoparticles: fabrication methods and applications in drug delivery,” *Curr. Pharm. Des.*, vol. 21, no. 42, pp. 6165–6188, 2015.
- [58] S. Ali et al., “Electrocatalytic performance of Ni@ Pt core–shell nanoparticles supported on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 795, pp. 17–25, 2017.
- [59] T. Hisatomi, J. Kubota, and K. Domen, “Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7520–7535, 2014.
- [60] J. P. Rao and K. E. Geckeler, “Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 887–913, 2011.
- [61] N. H. Abd Ellah and S. A. Abouelmagd, “Surface functionalization of polymeric nanoparticles for tumor drug delivery: approaches and challenges,” *Expert Opin. Drug Deliv.*, vol. 14, no. 2, pp. 201–214, 2017.
- [62] M. Samaneh, J. Tayebeh, K. Gijse, and M. Alireza, “Lipid nanotechnology,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, pp. 4242–4282, 2013.
- [63] G. Priyadarshana, N. Kottegoda, A. Senaratne, A. de Alwis, and V. Karunaratne, “Synthesis of magnetite nanoparticles by top-down approach from a high purity ore,” *J. Nanomater.*, vol. 2015, 2015.
- [64] M. Gujrati, A. Malamas, T. Shin, E. Jin, Y. Sun, and Z.-R. Lu, “Multifunctional cationic lipid-based nanoparticles facilitate endosomal escape and reduction-triggered cytosolic siRNA release,” *Mol. Pharm.*, vol. 11, no. 8, pp. 2734–2744, 2014.
- [65] X. Pan, J. E. Redding, P. A. Wiley, L. Wen, J. S. McConnell, and B. Zhang, “Mutagenicity evaluation of metal oxide nanoparticles by the bacterial reverse mutation assay,” *Chemosphere*, vol. 79, no. 1, pp. 113–116, 2010.
- [66] A. D. Maynard et al., “Safe handling of nanotechnology,” *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 267–269, 2006.
- [67] B. Fahmy and S. A. Cormier, “Copper oxide nanoparticles induce oxidative stress and cytotoxicity in airway epithelial cells,” *Toxicol. Vitr.*, vol. 23, no. 7, pp. 1365–1371, 2009.
- [68] K. M. Tyner, S. R. Schiffman, and E. P. Giannelis, “Nanobiohybrids as delivery vehicles

- for camptothecin,” *J. Control. Release*, vol. 95, no. 3, pp. 501–514, 2004.
- [69] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*, vol. 664. Wiley-vch Weinheim, 2003.
- [70] H. L. Karlsson, Å. Holgersson, and L. Möller, “Mechanisms related to the genotoxicity of particles in the subway and from other sources,” *Chem. Res. Toxicol.*, vol. 21, no. 3, pp. 726–731, 2008.
- [71] A. H. Faraji and P. Wipf, “Nanoparticles in cellular drug delivery,” *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 17, no. 8, pp. 2950–2962, 2009.
- [72] P. Gould, “Nanomagnetism shows in vivo potential,” *Nano Today*, vol. 1, no. 4, pp. 34–39, 2006.
- [73] L. X. Chen, T. Liu, M. C. Thurnauer, R. Csencsits, and T. Rajh, “Fe₂O₃ nanoparticle structures investigated by X-ray absorption near-edge structure, surface modifications, and model calculations,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 34, pp. 8539–8546, 2002.
- [74] A. I. Galuza, A. B. Beznosov, and V. V Eremenko, “Optical absorption edge in α -Fe₂O₃: The exciton–magnon structure,” *Low Temp. Phys.*, vol. 24, no. 10, pp. 726–729, 1998.
- [75] N. C. Debnath and A. B. Anderson, “Optical spectra of ferrous and ferric oxides and the passive film: a molecular orbital study,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 10, p. 2169, 1982.
- [76] B. Wang, J. S. Chen, H. Bin Wu, Z. Wang, and X. W. Lou, “Quasiemulsion-templated formation of α -Fe₂O₃ hollow spheres with enhanced lithium storage properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 43, pp. 17146–17148, 2011.
- [77] J. Chen, L. Xu, W. Li, and X. Gou, “ α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 582–586, 2005.
- [78] G. Liu et al., “Micro/nanostructured α -Fe₂O₃ spheres: synthesis, characterization, and structurally enhanced visible-light photocatalytic activity,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 19, pp. 9704–9713, 2012.
- [79] C.-Y. Cao, J. Qu, W.-S. Yan, J.-F. Zhu, Z.-Y. Wu, and W.-G. Song, “Low-cost synthesis of flowerlike α -Fe₂O₃ nanostructures for heavy metal ion removal: adsorption property and mechanism,” *Langmuir*, vol. 28, no. 9, pp. 4573–4579, 2012.
- [80] T. S. Kang, “Sustainable preparation of sunlight active α -Fe₂O₃ nanoparticles using iron containing ionic liquids for photocatalytic applications”.
- [81] M. Pourmadadi, M. J. Ahmadi, H. S. Dinani, N. Ajalli, and F. Dorkoosh, “Theranostic applications of stimulus-responsive systems based on Fe₂O₃,” *Pharm. Nanotechnol.*, vol.

- 10, no. 2, pp. 90–112, 2022.
- [82] C. Fu, “Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, characteristics, magnetic behavior, and biomedical applications,” 2012.
- [83] M. F. Al-Hakkani, G. A. Gouda, and S. H. A. Hassan, “A review of green methods for phyto-fabrication of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles and their characterization, properties, and applications,” *Heliyon*, vol. 7, no. 1, p. e05806, 2021.
- [84] M. Chirita, I. Grozescu, L. Taubert, H. Radulescu, and E. Princz, “Fe₂O₃–nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications,” *Chem. Bull.*, vol. 54, no. 68, pp. 1–8, 2009.
- [85] D. Sharma and K. Vadehra, “Advancements and Potential Prospects of Polymer/Metal Oxide Nanocomposites: From Laboratory Synthesis to Commercialization,” in *Biocomposites*, Jenny Stanford Publishing, 2018, pp. 27–63.
- [86] S. P. Singh, *Nanotechnology Applications & Biomedical Effects for Future Perspectives: Toxic Effects of Metal Oxide Nanoparticles*. Exceller Books.
- [87] K. E. Albinali, M. M. Zagho, Y. Deng, A. A. Elzatahry, A perspective on magnetic core–shell carriers for responsive and targeted drug delivery systems. *Int J Nanomedicine*. 1707-1723 (2019).
- [88] Z. Plichta, Y. Kozak, R. Panchuk, V. Sovolova, M. Epple, L. Kobilynska, D. Horák, Cytotoxicity of doxorubicin-conjugated poly [N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide]-modified γ -Fe₂O₃ nanoparticles towards human tumor cells. *Beilstein J. Nanotechnol.* 19(1), 2533-2545(2018).
- [89] N. Frone, M. S. Popa, C. D. Usurelu, D. M. Panaitescu, A. R. Gabor, C. A. Nicolae, E. Alexandrescu, Bio-based poly (lactic acid)/poly (butylene sebacate) blends with improved toughness. *14.19 : 3998* (2022).

CHAPITRE II

MODELISATION

MOLECULAIRE

II.1 Introduction

La modélisation moléculaire est devenue un enjeu majeur avec le développement exponentiel de la puissance informatique au cours de ces dernières années. Cette pratique repose sur la simulation informatique des structures, des dynamiques et des interactions entre les molécules à l'échelle atomique ou moléculaire. De nombreux chercheurs ont utilisé la modélisation moléculaire comme un outil puissant et polyvalent dans leurs recherches. Cette approche leur permet d'explorer une gamme variée de questions scientifiques et de relever des défis dans des domaines aussi divers que la biologie, la chimie, la pharmacologie, la physique et les matériaux. La modélisation moléculaire est largement utilisée pour étudier la structure et la dynamique des protéines, des acides nucléiques et d'autres biomolécules. Les chercheurs peuvent ainsi comprendre les mécanismes de fonctionnement des enzymes, des récepteurs cellulaires et des complexes macromoléculaires, ce qui ouvre la voie à la conception de médicaments plus efficaces et à la compréhension des processus biologiques fondamentaux tels que la signalisation cellulaire et la régulation génique. En physique, la modélisation moléculaire est employée pour étudier les propriétés thermodynamiques, structurales et dynamiques des matériaux à l'échelle atomique et moléculaire. Cela comprend des applications telles que la simulation des propriétés électroniques des semi-conducteurs, l'étude des transitions de phase dans les matériaux et la modélisation des interfaces entre matériaux. Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter les différentes méthodes de modélisation moléculaire, en particulier la dynamique moléculaire utilisée dans notre étude à l'aide du concept de champ de force. La Figure 2.1 illustre les liens entre les différentes méthodes utilisées en modélisation moléculaire.

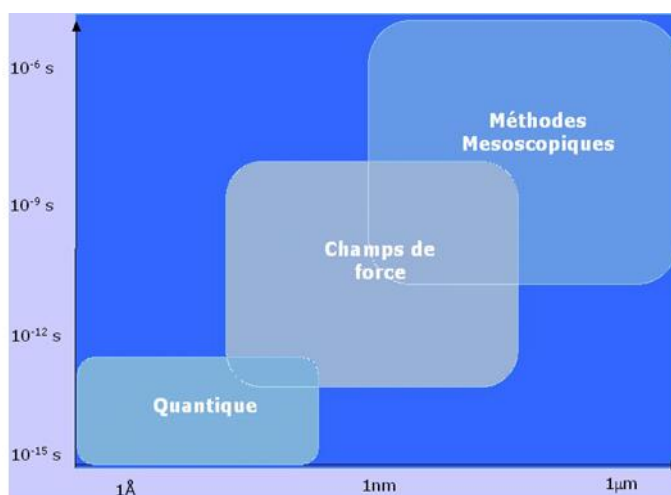


Figure 2.1 Les méthodes disponibles en modélisation et simulation moléculaire.

La modélisation moléculaire est un terme général qui comprend diverses techniques de graphisme moléculaire et de chimie computationnelle qui reposent sur la recherche d'un modèle de potentiel pour décrire un système moléculaire. Les propriétés des molécules peuvent être déterminées, analysées, calculées et stockées grâce à cette technologie. De plus, elle permet de représenter les interactions intermoléculaires et de manipuler les modèles de notre système étudié afin de mieux comprendre les phénomènes à l'échelle atomique. La simulation moléculaire est une excellente méthode pour étudier les propriétés et le comportement des matériaux dans diverses situations et circonstances, en particulier pour les matériaux polymères. Il est devenu de plus en plus important dans le secteur académique et les grandes entreprises de recherche et développement. Parfois, ces méthodes peuvent aider à compenser les expériences, en particulier celles qui sont trop lourdes et difficiles, ainsi qu'à éviter le gaspillage du temps et à réduire les essais-erreurs [1]. Trois types de méthodes de modélisation moléculaire peuvent être réparties sont quantiques, moléculaires et dynamiques.

II.2 Méthodes de la mécanique quantique (MQ)

Le computation des orbitales moléculaires (OM) est la base de la mécanique quantique pour déterminer l'énergie et la distribution électronique. Avec l'augmentation du nombre d'électrons, la difficulté et la complexité de cette méthode augmentent. Il est courant d'utiliser ces techniques dans les petites molécules ou qui nécessitent de nombreuses approximations, car elles nécessitent souvent un temps de calcul plus long. Ils sont particulièrement utiles pour le calcul des charges et des potentiels électrostatiques, la polarisabilité et l'approche des mécanismes réactionnels. De nombreuses propriétés physiques, telles que les propriétés chimiques des éléments et la création de liaisons chimiques, ont été expliquées par la mécanique quantique [2-5]. Pour les systèmes de petites échelles, les techniques quantiques sont utilisées. Ils incluent les techniques appelées ab-initio, telles que Hartree-Fock et la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), qui exprime l'énergie électronique E en fonction de la densité électronique ρ . La taille des systèmes traités par les méthodes quantiques est fortement influencée par les ressources machines et ne dépasse rarement la centaine d'atomes [6-7], contrairement à la méthode de Hückel qui permet d'interpréter une grande partie de la réactivité chimique [8]. La méthode de champ auto-cohérent utilise des calculs plus complexes que celui de Hückel. Il existe deux options différentes : les méthodes ab initio nécessitent beaucoup de temps de calcul, tandis que les méthodes semi-empiriques nécessitent des données expérimentales pour calculer les termes énergétiques les plus difficiles.

Les méthodes de modélisation basées sur la mécanique quantique (Leach, 1996) visent à décrire le système étudié par une fonction d'onde, qui peut théoriquement être déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger (Schrödinger, 1926), qui décrit le mouvement de n électrons et de N noyaux dans un système moléculaire. La relation suivante fournit une description de cette équation à l'état stationnaire :

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.1)$$

Ψ : la fonction d'onde du système.

E : l'énergie du système.

r et R : les positions des électrons et des noyaux respectivement.

\hat{H} : l'opérateur hamiltonien non relativiste du système

II.3 La mécanique moléculaire (MM)

L'une des techniques les plus efficaces pour manipuler des systèmes énormes, tels que ceux que l'on trouve dans les systèmes biologiques et polymères, qui ne peuvent pas être manipulés à l'aide de techniques quantiques. la MM est considérée comme l'une des techniques empiriques qui utilise le champ de force moléculaire [9] - également connu sous le nom de méthode du champ de force - pour identifier les molécules intriquées et leurs caractéristiques est la mécanique moléculaire. Cette technique est basée sur les idées fondamentales de la spectroscopie vibrationnelle, thermodynamique, les forces initiales excessives qui conduiraient à une trajectoire anormale sont diminuées afin de prévoir et de limiter l'énergie associée à une configuration spécifique d'une molécule[10]. Les liaisons covalentes entre les atomes sont modélisées dans les méthodes de mécanique moléculaire comme des ressorts avec une distance d'équilibre fixe, et les atomes non liés sont supposés interagir via des interactions électrostatiques et de van der Waals. Les atomes sont modélisés comme des particules sphériques avec un rayon et une charge électrique constants.

II.3.1 Champ de forces (FF)

Un champ de force est un ensemble de potentiels et de caractéristiques utilisés en mécanique moléculaire pour expliquer la structure de l'énergie potentielle d'un système de particules, généralement mais pas toujours des atomes. Ainsi, le mot "champ de force" est utilisé différemment en chimie et biologie numériques qu'en physique, où il désigne souvent un potentiel scalaire avec un gradient négatif. Les potentiels et les propriétés d'un champ de force particulier peuvent être calculés avec précision à l'aide de la mécanique quantique et de données

expérimentales. En général, un champ de force est créé et appliqué dans l'approximation de Born-Oppenheimer[11]. Les interactions entre atomes liés ou les interactions entre molécules qui correspondent aux énergies de liaison, d'angle de valence et de torsion des angles dièdres constituent les fonctions d'énergie potentielle qui constituent un champ de force. La relation suivante peut être utilisée pour déterminer les interactions entre des non-atomes liés ou intramoléculaires, y compris les interactions électrostatiques et de Van der Waals, ainsi que l'énergie des liaisons hydrogène. [12-13].

$$E_{total} = E_{liante} + E_{non-liante} \quad (2.2)$$

Où les composants des contributions covalentes pour les atomes liés et non covalentes pour les atomes non-liés peuvent être écrite comme suit :

$$E_{liante} = E_{liaison} + E_{flexion} + E_{torsion} \quad (2.3)$$

$E_{liaison}$: Énergie décrivant l'élongation sur les liaisons.

$E_{flexion}$: Énergie décrivant la déformation angulaire.

$E_{torsion}$: Énergie décrivant la torsion.

$$E_{non-liante} = E_{électrostatique} + E_{VDM} \quad (2.4)$$

$E_{électrostatiques}$: Énergie décrivant les interactions électrostatiques.

$E_{Van\ der\ Waals}$: Énergie décrivant les interactions de Van der Waals.

D'autres termes peuvent intervenir pour compléter la description d'un champ de forces tel que :

- Un potentiel pour représenter les termes croisés (liaison – liaison, liaison – angle, angle – angle, liaison – torsion, angle – torsion, ...).
- Un potentiel pour décrire la déformation en dehors du plan.
- Un potentiel représentant les liaisons hydrogènes (Les ponts hydrogène ne sont pas toujours décrits explicitement dans les champs de forces).

II.3.1.1 Energie d'élongation (liaison)

L'interaction entre deux atomes liés par une liaison covalente est similaire à celle de deux "boules" liées par un ressort car les liens entre les atomes d'une structure moléculaire ont souvent tendance à s'étendre ou à se contracter [14],[1] (Figure 2.2)

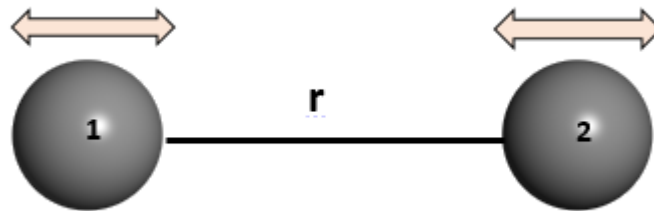


Figure 2.2 Elongation entre deux atomes.

La loi de " Hooke " de l'allongement du ressort se rapproche de la façon dont cette déformation est contrôlée. Ainsi, elle peut être reliée à une énergie d'élongation de la forme suivante :

$$E_{liaison} = \sum K_{liaison}(r - r_0)^2 \quad (2.5)$$

$K_{liaison}$ représente la constante d'élongation pour la liaison ou bien de raideur considérée (en $\text{kcal.mol}^{-1}\text{\AA}^{-1}$).

r est la distance de séparation entre deux atome.

r_0 est la longueur de liaison d'équilibre.[1]

II.3.1.2 Energie de flexion (bending)

La distorsion des angles de valence est causée par le mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre (figure 2.3).

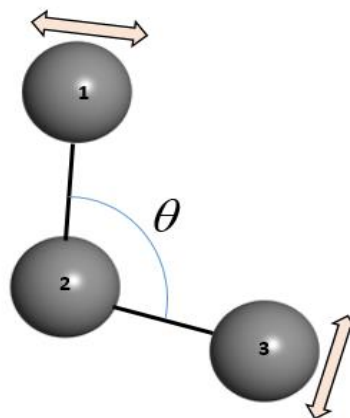


Figure 2.3 angle de valence entre trois atomes

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

$$E_{flexion} = \sum K_{flexion}(\theta - \theta_0)^2. \quad (2.6)$$

$K_{flexion}$ est la constante de force de flexion (en kcal.mol⁻¹).[2]

θ : l'angle séparés par les trois atomes 1, 2 et 3,

θ_0 : l'angle à l'équilibre

II.3.1.3 Energie de torsion (déformation des angles dièdres)

Le terme de rotation autour des liaisons est représenté par l'énergie de torsion (ou d'étirement).

1, 2, 3 et 4 sont quatre atomes successifs distants de trois liaisons. Il explique notamment la structure tridimensionnelle de la molécule (figure 2.4). [17]

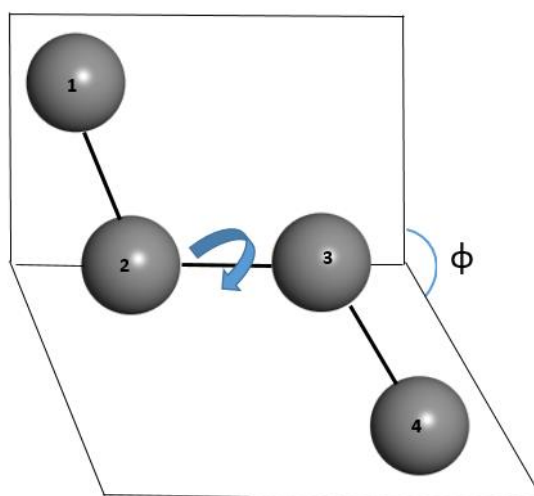


Figure 2.4 Interactions à quatre corps (angles dièdres –torsion)

Le terme de torsion, qui est le terme principal pour la mobilité des chaînes moléculaires, est important au sein des polymères [18]. Le terme décrit comment une liaison BC tourne par rapport à l'angle dièdre créé par quatre atomes successifs. 1, 2, 3 et 4 sont exprimés sous la forme d'une fonction périodique créée à l'aide de la série de Fourier. L'équation suivante donne la définition du terme de torsion :

$$E_{torsion} = \sum_{n=0} \frac{V_n}{2} [1 - \cos(n\varphi - \gamma)] \quad (2.7)$$

V_n est un terme d'énergie (kcal.mol⁻¹).

φ représente l'angle de torsion.

γ est le facteur de phase qui représente l'angle où l'énergie de torsion passe par un minimum.

n est le terme de multiplicité qui détermine le nombre de minima de la fonction lorsque l'angle tourne de 360° .

Étant donné qu'il y a quatre atomes impliqués, l'énergie de torsion explique déjà certaines des interactions entre les atomes non liés. Par conséquent, ces interactions devront avoir plus de poids lors de l'expression des termes d'énergie entre les atomes non liés [19].

II.3.1.4 Energie d'angles dièdres impropres

Le terme énergétique de torsions impropres $E_{\text{impropres}}$ décrit la contribution énergétique des torsions impropres créées par trois liaisons qui se déforment. L'angle créé par les plans ABC et BCD dans la figure 5 est une torsion impropre.

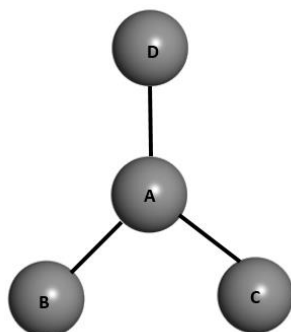


Figure 2.5 L'angle dièdre impropre ω est défini comme l'angle entre les plans ABC et BCD.

Les torsions impropres sont ainsi nommées, Parce que les quatre atomes impliqués ne sont pas connectés linéairement. Cette expression est employée pour garder certains groupes plats, en particulier le groupe carbonyle.

$$E_{\text{impropres}} = \sum_{i=1}^n K\omega (\omega_i - \omega_0)^2 \quad (2.8)$$

$K\omega$ représente la constante de torsion.

ω est l'angle dièdre impropre.

ω_0 représente l'angle dièdre idéal.

II.3.1.5 Energie d'interaction de Van Der Waals

Les interactions de Van Der Waals sont des interactions faibles entre deux atomes qui ne sont pas liés entre eux ou un atome commun à une certaine distance [20]. Les interactions à longue portée sont caractérisées par une composante attractive du potentiel de Van der Waals, tandis qu'une autre composante est répulsive. Le terme "attractif" fait référence aux forces

créées par des changements dans la distribution des charges au sein d'un atome, y compris les forces dipolaires, de Debye et de dispersion. Les forces les plus fortes et les plus localisées sont celles qui se repoussent ; leur portée est aussi la plus courte. Une fonction de Lennard Jones représente l'énergie de van der Waals :

$$E_{VDW} = \sum_{ij} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

ε_{ij} : la profondeur du puits de Van Der Waals.

r_{ij} : la distance entre l'atome i et j.

r_0 : la distance de Van Der Waals.

La dispersion attractive de London entre deux atomes est représentée par l'expression à la puissance 6. D'autre part, comme deux noyaux ne peuvent pas être dans la même position en même temps, le terme à la puissance 12 correspond aux paramètres du terme répulsif. En physique des polymères, ce phénomène de superposition atomique est connu sous le nom de volume exclu. Les interactions entre les atomes se renforcent au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'autre. Et lorsque les atomes se rapprocheront, cette croissance deviendra de plus en plus essentielle.

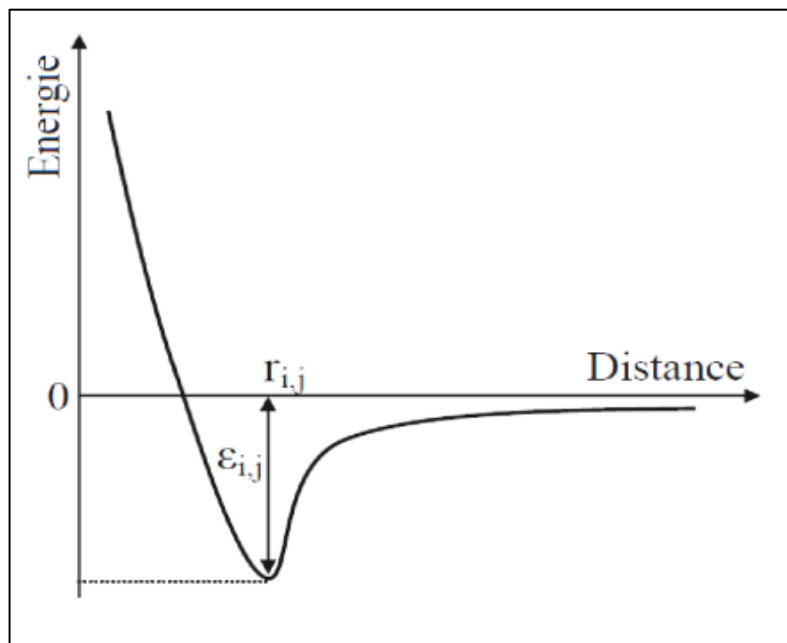


Figure 2.6 courbe de l'énergie de Van Der Waals[21]

II.3.1.6 Energie électrostatique

Toutes les interactions appelées interactions polaires et interactions ion-ion, dans lesquelles les atomes ont des charges formelles, sont appelées électrostatiques (ou coulombiennes). L'importance des interactions électrostatiques ne peut être surestimée. Dans ce dernier scénario, les atomes ont des charges partielles ou ponctuelles. Selon des calculs de mécanique quantique *ab initio*, ces charges peuvent être modifiées pour s'adapter au potentiel électrostatique de surface ou au moment dipolaire de la molécule. L'équation suivante peut être utilisée pour expliquer ce type d'interaction.

$$E_{\text{électrostatiques}} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \quad (2.10)$$

q_i et q_j : la charge partielle des atomes i et j .

r_{ij} : la distance séparant les atomes i et j .

ϵ_0 : la constante diélectrique.

La sommation d'Ewald est utilisée pour calculer les interactions électrostatiques. Pour appliquer la méthode d'Ewald, le système doit être électriquement neutre (d'où la nécessité de contre-ions) et des circonstances périodiques doivent être utilisées [14,1,22].

II.3.1.7 Energie des termes croisés

Ces expressions sont également appelées étirement-flexion, torsion-étirement et flexion-flexion, car ce sont des termes croisés qui décrivent les interactions entre les trois concepts précédents. Le couplage allongement-flexion (étirement-flexion), qui se traduit par la relation suivante.

$$E(l, \theta) = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\theta} (l_{i,j} - l_{0i,j}) (\theta_{i,j} - \theta_{0i,j}) \quad (2.11)$$

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

II.3.1.8 Énergie de liaison hydrogène

Un atome d'hydrogène lié de manière covalente à un atome donneur fortement électronégatif, tel que l'azote (électronégativité = 3), l'oxygène (électronégativité = 3,5) ou le fluor (électronégativité = 4), et un atome accepteur similaire qui peut ou non être un composant de la molécule donneuse interagit de manière attractive pour former des liaisons hydrogène (voir figure 2.7). La distance entre les centres de ces deux atomes, X et Y, est ce qui est utilisé

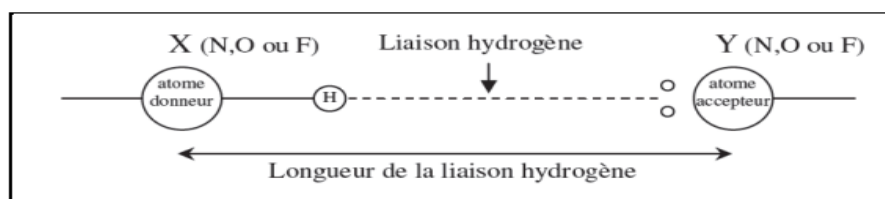


Figure 2.7 Représentation schématique de la liaison hydrogène [24]

pour mesurer la longueur de la liaison hydrogène. Il est alors à peu près équivalent au total des rayons de Van der Waals de ces deux atomes.

Dans les molécules biologiques les longueurs de liaisons hydrogènes sont comprises entre 2,8 et 3,1 Å, La distance H---O est par exemple d'environ 1,9 Å dans le complexe $>N-H\cdots O=C<$, et pour La liaison covalente H-O est par contre d'environ 1,0 Å [3][4].

À l'heure actuelle, les interactions de Lennard-Jones liées à la loi de Coulomb sont couramment utilisées pour calculer les interactions de liaison hydrogène [14][26]. Une liaison de Van der Waals a une énergie comprise entre 1 et 4 kJ/mol et plusieurs centaines de kJ pour les liaisons covalentes, mais une liaison hydrogène a une énergie de quelques dizaines de kJ/mol seulement. Pour un dimère d'eau, l'énergie de la liaison hydrogène est d'environ 22,5 kJ/mol [24].

II.3.2 Différents champs de forces en mécanique moléculaire

De nombreux champs de force différents ont été publiés dans la littérature; ils se distinguent les uns des autres par le langage employé pour créer des expressions d'énergie moléculaire. Étant donné que chaque champ de force a un domaine d'application spécifique, le choix d'un champ dépend du système étudié et de ses caractéristiques. (Complexe métallique, un glucide) Type de composé. (Gaz, solution) Environnement. Étudier les interactions d'un certain type (liaisons hydrogène, etc.) Les champs de force les plus répandus sont :

- COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) est un champ de force de classe II qui a été développé à partir de données ab initio et utilisé pour l'étude des matériaux organiques, alors qu'il a maintenant élargi son champ d'application pour inclure l'étude des matériaux inorganiques [27][13].
- PCFF (Polymer Consistent Force field), Le champ de force CFF93[28],[29] a servi de base au développement du PCFF. Il est conçu pour être utilisé sur des matériaux polymères, organiques et inorganiques afin de déterminer leurs caractéristiques structurelles et mécaniques.
- CVFF (Central Valence Force Field), Le champ de force central de valeur (CVFF) a été créé par HAGLER [43] et a été utilisé pour rechercher les fréquences de vibration appliquées sur

les systèmes biologiques. C'est le précurseur du champ de force CFF et de ses dérivés, tels que le champ de force PCFF (Polymer Consistent Force Field) et COMPASS[30-32].

- MM2 : c'est le premier champ de force créé par Allinger [27]. Au départ, il a été créé pour traiter des molécules simples telles que les alcènes, les amines et les alcalins, but maintenant, grâce à ses versions améliorées (deuxième génération) MM3 [26] et MM4 [33], il peut traiter des molécules organiques de plus en plus complexes.
- BIOSYM (MSD): Il a été conçu au début pour les protéines et les molécules organiques [5].
- OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations): champ de force pour les protéines et certain types de molécules organiques [35].
- UFF (Universal Force Field) : ce champ de force est adapté à le logiciel Cerius utilise des molécules organométalliques [36].
- CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) Un ensemble de champs de force couramment utilisés en dynamique moléculaire est connu sous le nom de CHARMM, tout comme le programme utilisé pour simuler et analyser la mécanique moléculaire. CHARMM a été créé par KARPLUS et est utilisé pour la recherche sur les protéines.[37]
- SPASIBA (Spectroscopie Potentiel Algorithm For Simulating Biomolecular Conformational Adaptability) Le champ de force empirique SPASIBA a été introduit dans le logiciel CHARMM après avoir été créé par le groupe du Pr Vergoten pendant plus de trente ans [38]. Les définitions des termes pour les saccharides et les lipides des biomembranes ont été ajoutées à la base de données des paramètres. Il combine le champ de force spectroscopique de l'Urey-Bradly-Shimanouchi modifié.
- AMBER: (Assisted Model Building with Energy Refinement) créé par Kollman et al.[39] et était initialement destiné aux polymères de protéines et d'acides nucléiques.

II.3.2.1 Description du champ de forces DREIDING

DREIDING, peut être utilisé pour prévoir les structures et la dynamique des molécules du groupe principal qui sont organiques, biologiques et inorganiques. Contrairement aux constantes de force individuelles et aux paramètres géométriques qui dépendent de la combinaison spécifique d'atomes impliqués dans les termes de liaison, d'angle ou de torsion, la philosophie de DREIDING utilise des constantes de force génériques et des paramètres géométriques basés sur des considérations d'hybridation directes. Il n'y a qu'une force constante pour les liaisons, les angles et les inversions et seulement six valeurs distinctes pour les barrières de torsion, ce qui signifie que toutes les distances de liaison sont obtenues à partir des rayons

atomiques. Toutes les combinaisons d'atomes imaginables ont des paramètres décrits, et des atomes supplémentaires peuvent être facilement ajoutés au champ de force [40][41].

II.3.2.2 Le champ de forces COMPASS

COMPASS [42] est l'abréviation anglaise de Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies. COMPASS [42] a quatre types de potentiels différents : covalent, ionique, semi-ionique et métallique. Ceux-ci dépendent des types d'atomes impliqués.

II.3.2.2.1 Le potentiel covalent

Il permet la modélisation de molécules avec des liaisons covalentes. Cela suggère que les liaisons simples, doubles, triples ou de résonance des atomes individuels - ou d'autres types de liaisons - sont connues. Le potentiel covalent utilisé par le champ de force COMPASS [42] a la forme mathématique suivante :

$$\begin{aligned}
 V = & \sum_R K_1 (R - R^0)^2 + K_2 (R - R^0)^3 + K_3 (R - R^0)^4 + \sum_{\theta} K_4 (\theta - \theta^0)^2 + K_5 (\theta - \theta^0)^3 \\
 & + K_6 \left(\theta - \theta^0 \right)^4 + \sum_{\varphi} K_7 [1 - \cos(\varphi)] + K_8 [1 - \cos(2\varphi)] + K_9 [1 - \cos(3\varphi)] \\
 & + \sum K_{10} \chi^2 + \sum_{R,R'} K_{11} (R - R^0)(R' - R'^0) + \sum_{R,\theta} K_{11} (R - R^0)(\theta - \theta^0) \\
 & + \sum_{R,\varphi'} (R - R^0) [K_7 [1 - \cos(\varphi)] + K_8 [1 - \cos(2\varphi)] + K_9 [1 - \cos(3\varphi)]] \\
 & + \sum_{\theta,\varphi'} (\theta - \theta^0) [K_7 [1 - \cos(\varphi)] + K_8 [1 - \cos(2\varphi)] + K_9 [1 - \cos(3\varphi)]] \\
 & + \sum_{\theta,\theta'} K_{11} (\theta - \theta^0) (\theta' - \theta'^0) \\
 & + \sum_{\theta,\theta',\varphi} K_{11} (\theta - \theta^0) (\theta' - \theta'^0) \cos \varphi \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\varepsilon R_{ij}} \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{R_{ij}^0}{R_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{R_{ij}^0}{R_{ij}} \right)^6 \right]
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Les quatre premières sommes représentent respectivement les énergies d'allongement, de flexion, de torsion et de distorsion. Les termes croisés sont les six montants suivants. La dernière somme est le potentiel de van der Waals, qui est représenté par un potentiel "9-6" de type Lennard Jones, tandis que l'avant-dernière somme est le terme énergétique de Coulomb.

II.3.2.2.2 Les potentiels ionique, semi ionique et métallique

Il n'existe pas de technique spécifique pour simuler la liaison ionique. Nous déduisons simplement toute la partie de liaison du potentiel du potentiel covalent. Ainsi, le potentiel de van der Waals et le potentiel de Coulomb sont les deux seuls qui restent. En conséquence, un système mixte composé d'ions et de molécules liés de manière covalente peut être modélisé. Les charges formelles qui composent les charges partielles des ions correspondent généralement à leur état d'oxydation. Les liaisons iono-covalentes peuvent être modélisées grâce au potentiel semi-ionique. Les interactions entre atomes qui ne sont pas directement en contact sont représentées par le potentiel de van der Waals et le potentiel de Coulomb. D'autre part, l'énergie d'interaction entre deux atomes en contact est représentée par un terme de Coulomb et une fonction de dispersion de type Morse.

$$V_{M...O} = \varepsilon \left\{ \exp[-2\alpha(R - R_m)] - 2\exp[-\alpha(R - R_m)] \right\} f_s + \frac{C}{R^6} (1 - f_s) \quad (2.13)$$

Avec

$$f_s = \frac{1}{1 + \exp(R - R_m)} \quad (2.14)$$

La fonction Morse à courte portée peut être convertie en une fonction de dispersion à longue portée à l'aide de la fonction f_s . La description plausible de la liaison métallique est compliquée. Pour ce type d'interaction en masse, COMPASS utilise essentiellement un potentiel "9-6" de type Lennard Jones. Les paramètres et R_0 utilisés pour décrire les atomes sont propres à ce potentiel. En conséquence, il est impossible de construire un système contenant à la fois des atomes métalliques et des atomes liés par des liaisons covalentes. Les interactions de Van der Waals entre ces différentes sortes d'atomes ne peuvent être prises en compte par les lois des mélanges. Les paramètres de ces trois potentiels sont issus de structures qui ont été calculées ab initio à 0K pour optimiser. En conséquence, la température a été ignorée.

II.4 Algorithmes de minimisation

La fonction qui doit être minimisée pour une molécule à N atomes a $3N$ variables. Un minimum global et des minima locaux sont généralement inclus dans une telle fonction. Nous recherchons l'ensemble de coordonnées cartésiennes qui minimise le total de toutes les contributions d'énergie compte tenu de la géométrie de départ. En théorie, il suffit de localiser l'emplacement sur l'hypersurface d'énergie où $(dE/dr_i) = 0$ pour chaque coordonnée r_i en prenant la dérivée première de l'énergie stérique par rapport à chacun des degrés de liberté de la molécule. Il existe deux méthodes différentes pour atteindre cet objectif : l'une utilise

simplement la pente de la surface (dérivée première), tandis que l'autre utilise à la fois cette pente et la courbure de la surface (dérivées première et seconde).

Les différentes méthodes de minimisation intégrées dans le module forcite du Materials Studio 7.0 et les plus utilisés sont :

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

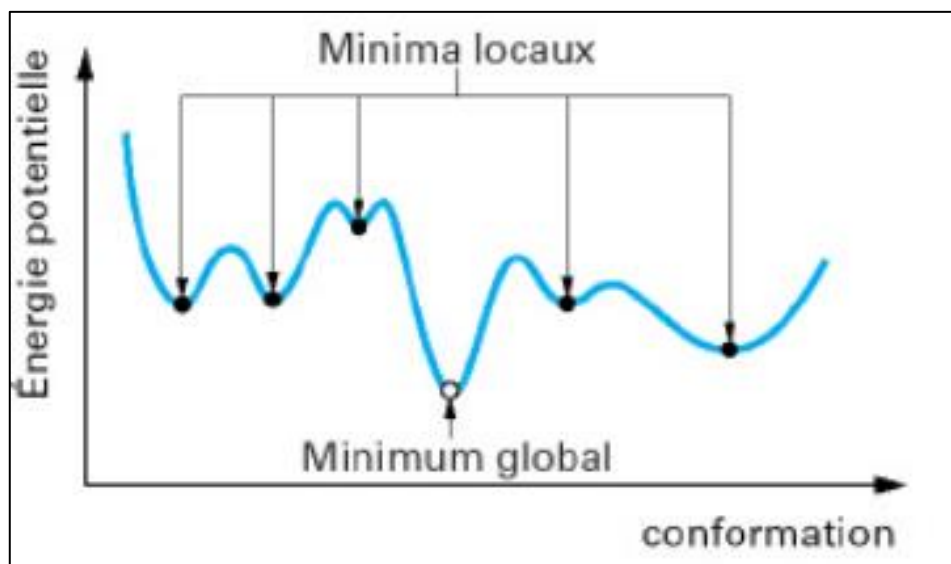


Figure 2. 8 Représentation des minima locaux et du minimum global

II.4.1 Méthode de la pente abrupte « Steepest descent »

Wiberg applique la technique de la "Steepest descent " en 1965 [43]. En rapprochant progressivement le système du minimum, cette technique modifie les coordonnées des atomes. Chaque atome est déplacé individuellement selon ses trois coordonnées cartésiennes, et l'énergie est recalculée après chaque mouvement. Ensuite, tous les atomes sont déplacés sur une distance qui dépend du gradient (dE/dr), et ainsi de suite. Ce processus commence par le calcul de l'énergie liée à une géométrie initiale. La direction du gain d'énergie est indiquée par le gradient, qui est un vecteur.

L'énergie augmente avec r si le gradient est positif, et diminue avec r s'il est négatif. En conséquence, l'énergie diminue dans la direction opposée au gradient. Ensuite, dans un effort pour atteindre rapidement le minimum, nous essayons de descendre rapidement.[14],[1]. Bien que cette stratégie soit assez efficace pour éliminer tout problème stéréochimique potentiel de la structure de départ, sa convergence ultime est très lente car le gradient s'affaiblit rapidement à mesure qu'il se rapproche du minimum [44].

II.4.2 Méthode du gradient conjugué

Le gradient d'énergie potentielle sert de critère de convergence dans cette technique, qui fonctionne sur le même principe que l'approche de la méthode de la plus grande pente (McCammon et Harvey, 1987 ; Jacoby et al., 1972). La distinction fondamentale entre ces deux approches est que l'approche du gradient conjugué considère à la fois le gradient estimé et les gradients précédents à chaque étape. La convergence vers le minimum le plus proche peut être accélérée en prenant les deux en considération. L'efficacité de cette méthode est grandement améliorée lorsqu'elle est utilisée à proximité d'un minimum local. C'est pourquoi, après quelques étapes de l'approche de la pente la plus raide, il est généralement utilisé pour affiner la minimisation.

II.5 La dynamique moléculaire

Une technique quasi-déterministe assez simple mais efficace pour déterminer les caractéristiques d'équilibre des systèmes traditionnels à plusieurs corps est la dynamique moléculaire (MD). Attribuer aux particules un vecteur positionnel initial, $\sim r(x, y, z)$, et leur permettre d'interagir à l'aide d'un hamiltonien, tel que $H = K + V$ ($\sim r_1, \sim r_2, \dots \sim r_n$, sont les idées derrière cela. méthode. Ensuite, pour déterminer les trajectoires des particules individuelles qui reflètent avec précision la dynamique, l'équation classique du mouvement de Newton est intégrée. L'ensemble du processus d'exécution des simulations MD présente en fait des similitudes avec l'expérience du monde réel. Par exemple, le système est mis en place, équilibré et mesuré dans une expérience. D'une manière similaire à MD, le système est modélisé numériquement, équilibré en résolvant les équations de mouvement de Newton, puis examiné.

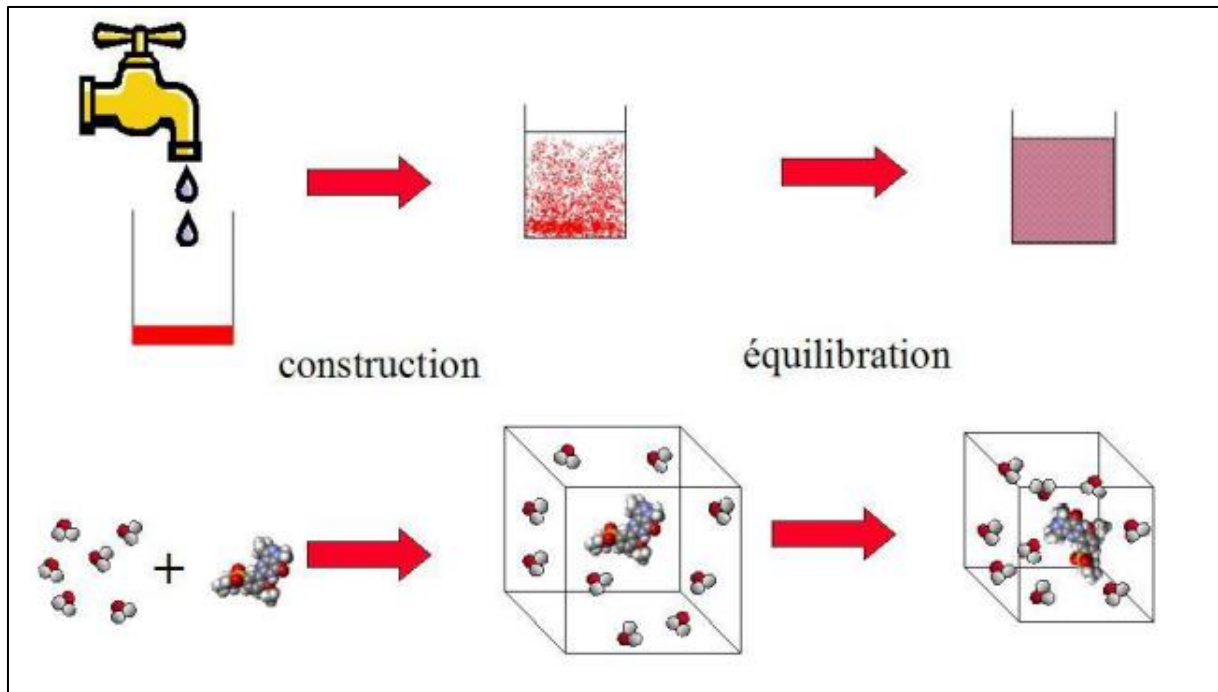


Figure 2.9 Illustration d'une phase d'équilibration

Si l'on applique les équations de Newton de la mécanique classique à un système constitué de N atomes, à chaque instant t et sur chacun des atomes i du système, une force F s'applique ; son expression est la suivante :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} \quad (2.15)$$

F_i : la force s'exerçant sur l'atome i de masse m_i ,

a_i : l'accélération agissant sur l'atome i .

L'accélération agissant sur chaque atome dépend de sa masse et de la force qu'il va subir. Or la force F_i est le gradient de l'énergie potentielle de l'atome i :

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla} E = -\frac{\partial E}{\partial \vec{r}} \vec{u}_r \quad (2.16)$$

La connaissance de l'énergie d'un atome permet de déterminer sa vitesse et, par conséquent, sa position en résolvant numériquement les équations pour chaque atome dans le système étudié.

II.5.1 Techniques numériques de dynamique moléculaire :

Étant donné que l'équation du mouvement est une équation différentielle du second ordre difficile à résoudre analytiquement, une solution discrétisée peut être obtenue à l'aide de méthodes d'intégration. L'algorithme de Verlet et l'algorithme Verlet Leap-frog sont deux exemples d'algorithmes numériques permettant d'intégrer les équations du mouvement de Newton [45, 46, 47].

II.5.1.1 Algorithme de Verlet :

Cet algorithme prend en compte les positions et accélérations aux temps $t - \Delta t$ et t pour calculer les positions au temps $t + \Delta t$.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) + a(t) \frac{\Delta t^2}{2} \quad (2.17)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t) + a(t) \frac{\Delta t^2}{2} \quad (2.18)$$

En additionnant les deux équations, on obtient alors la position au temps $t + \Delta t$:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) + r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 \quad (2.19)$$

L'algorithme de Verlet n'emploie pas les vitesses dans le calcul des nouvelles positions. Cette méthode de résolution numérique offre des temps de calcul rapides, est incroyablement stable et n'utilise pas beaucoup d'espace mémoire.

II.5.1.2 Algorithme de Verlet Leap-frog (saute mouton) :

Le pas d'intégration dans cette méthode est divisé par deux afin d'être plus précis dans le calcul des nouvelles coordonnées. Les vitesses sont calculées au temps $t + 1/2\Delta t$ et utilisées pour calculer les positions au temps $t + \Delta t$.

$$r(t) = r\left(t + \frac{\Delta t}{2} - \frac{\Delta t}{2}\right) = r\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) - v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \frac{\Delta t}{2} \quad (2.20)$$

$$r(t + \Delta t) = r\left(t + \frac{\Delta t}{2} + \frac{\Delta t}{2}\right) = r\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \frac{\Delta t}{2} \quad (2.21)$$

L'expression de la position à l'instant $t + t$ est donc obtenue en sommant les deux équations (II.19 et II.20) :

$$(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (2.23)$$

Les vitesses à l'instant $t + t/2$ sont calculées à partir des vitesses à l'instant $t - t/2$ et des accélérations à l'instant t :

$$\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + a(t)\Delta t \quad (2.24)$$

La réversibilité et la stabilité sont deux caractéristiques de cette méthode. De plus, en utilisant moins d'étapes d'intégration, il est possible de calculer des positions avec une plus grande précision, bien

que ce compromis puisse entraîner une perte de la corrélation entre les positions et les vitesses et, par conséquent, des divergences de calcul.

II.5.2 Durée du pas d'intégration :

Il suffit d'intégrer les équations du mouvement de manière répétée jusqu'à l'intervalle de temps souhaité pour produire les trajectoires du système moléculaire. Les intervalles de temps de chaque cycle dynamique - environ 1 fs (10⁻¹⁵ s) - sont suffisamment courts [48]. Un pas de temps trop grand peut conduire à une divergence de simulation et produire de graves erreurs dans l'évaluation énergétique. Le temps de simulation global est significativement influencé par le choix du pas de temps, t . Le mouvement d'étirement des liaisons (C-H) de l'ordre de (1014s = 10 fs) provoque la fréquence de vibration la plus élevée dans la majorité des composés organiques.

II.5.3 Conditions initiales :

L'algorithme d'intégration nécessite les coordonnées (x, y, z) et les vitesses (v_x, v_y, v_z) de tous les atomes au temps $t = t_0$ pour commencer à simuler un système. Les emplacements atomiques initiaux " $v_i(t=t_0)$ " sont souvent déterminés par l'expérience (à partir d'une structure de RMN ou de diffraction des rayons X). La température de simulation T est la seule information disponible sur les vitesses initiales. Si nous n'avons pas de vitesses initiales, nous attribuons de manière aléatoire les vitesses $v_i(t=t_0)$ à tous les atomes du système en utilisant une distribution de Maxwell-Boltzmann centrée sur la température T, ce qui nous permet de calculer les densités de probabilité $f(v_i)$ (49).

$$f(v_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T}\right) \quad (2.25)$$

Il y a un déséquilibre dans la distribution initiale des vitesses. La simulation doit être stable pendant un temps d'équilibrage du système.

II.5.4 Conditions aux limites périodiques :

Un nombre énorme d'atomes - de l'ordre de $N = 6\,022,1023$ - sont présents dans un système authentique. Le nombre d'interactions à calculer devrait, en théorie, être proportionnel au carré du nombre de particules. Si l'on souhaite conserver un temps de simulation réaliste, tenter de calculer plus d'interactions que quelques milliards est illusoire. Quelques molécules pour la taille du système entraîneraient également des effets de bord indésirables [49]. La plupart des auteurs utilisent une boîte de simulation avec quelques molécules périodiquement dupliquées dans toutes les directions pour contourner ce problème. En conséquence, les molécules de la boîte source semblent être au centre d'un système dense car elles sont entourées de doubles d'elles-mêmes (Figure 2.10).

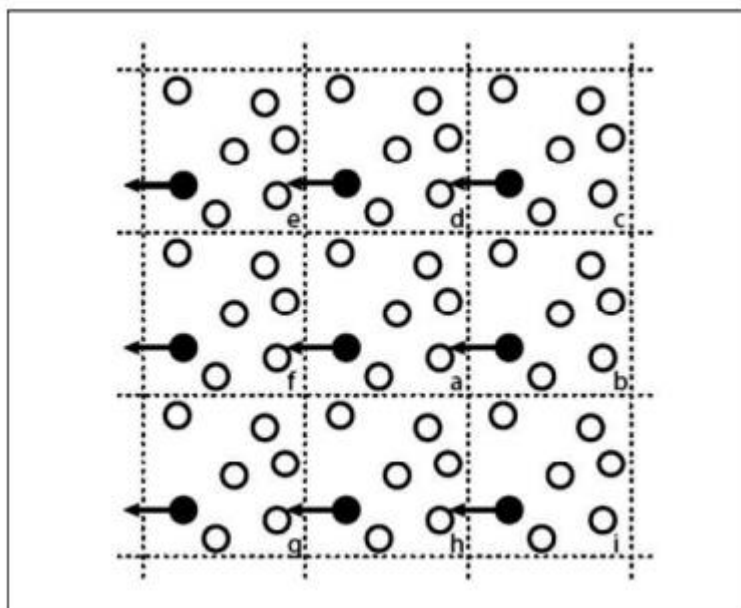


Figure 2.10 Conditions périodiques illustrés en 2 dimensions avec une boîte cubique

Par conséquent, cette technique permet de calculer un plus petit nombre d'interactions tout en limitant les effets négatifs. Les surfaces impliquent que la boîte ne se répète que dans deux directions. Chaque boîte d'image copie les mouvements des atomes dans la boîte centrale. Par conséquent, si une particule quitte la boîte centrale pendant que la simulation est en cours, elle est remplacée par une particule image d'une boîte voisine du côté opposé. En conséquence, il y a toujours le même nombre d'atomes dans la boîte du milieu. Sur les molécules de la case centrale, les calculs d'énergie sont effectués. Les molécules de solvant virtuelles des boîtes voisines sont utilisées pour déterminer les interactions non liées des molécules de solvant proches des limites de la boîte centrale. Cependant, jusqu'à ce que la taille de la boîte soit agrandie, l'approche des conditions aux limites périodiques ne peut pas être utilisée pour examiner les fluctuations avec

des amplitudes supérieures à les dimensions de la boîte [49]. Dans ce cas, à mesure que le nombre d'atomes du système augmente, le nombre d'interactions estimées augmente également.

II.5.5 Simulations dans différents ensembles thermodynamiques :

La simulation de dynamique moléculaire peut commencer lorsque les potentiels d'interaction, les conditions aux limites et les circonstances de départ sont tous fixés. Les quantités : nombre d'atomes N , température T , pression P , volume V et énergie E changeront ensuite au fil du temps, tout comme le système. Il existe différents systèmes thermodynamiques, chacun définissant un ensemble représentatif, avec trois variables indépendantes (NPT , NVT , NVE , etc.) qui définissent le système. Nous utilisons des méthodes de contrôle des paramètres T et P pour exécuter des simulations plus étroitement liées à l'expérience. Les ensembles NVT et NPT ont été utilisés dans notre enquête.

II.5.5.1 Ensemble canonique : système NVT :

N , V et T sont respectivement le nombre de particules, le volume et la température constante. Contrôler la température et la pression du système changeant tout en effectuant des calculs jusqu'à ce qu'une valeur d'équilibre soit obtenue est souvent beaucoup plus faisable. L'ensemble conventionnel (NVT), où le système est en équilibre thermodynamique et échange de l'énergie avec un réservoir externe appelé thermostat, peut être utilisé pour exécuter des simulations de dynamique moléculaire, comme démontré par Nosé [50]. Il s'assure que la température interne moyenne du système reste autour de la température externe spécifiée. L'énergie interne du système change et la quantité conservée dans le temps est l'énergie libre de Helmholtz, qui est le produit de l'énergie interne microcanonique (ENV) et de l'énergie fournie par le thermostat [51].

II.5.5.2 Ensemble isobare-isotherme NPT :

N , P et T sont respectivement le nombre de particules, la pression et la température. D'autres fois, lors de la simulation dans la condition isotherme-isobare (NPT), il peut être préférable de simuler à pression constante plutôt qu'à volume constant. Il s'agit d'un ensemble thermodynamique qui simule les paramètres expérimentaux réels trouvés dans les laboratoires.

Un barostat, second réservoir relié à l'ensemble canonique, permet de maintenir la pression externe nécessaire. En raison de la pression appliquée, le volume V du système change de manière isotrope [52]. Une autre version de cet ensemble, connue sous le nom d'ensemble NT [53], modifie les dimensions de la boîte de simulation de manière anisotrope (la taille et la forme de la boîte changent) tout en respectant la contrainte ext (voir Figure 2.11).

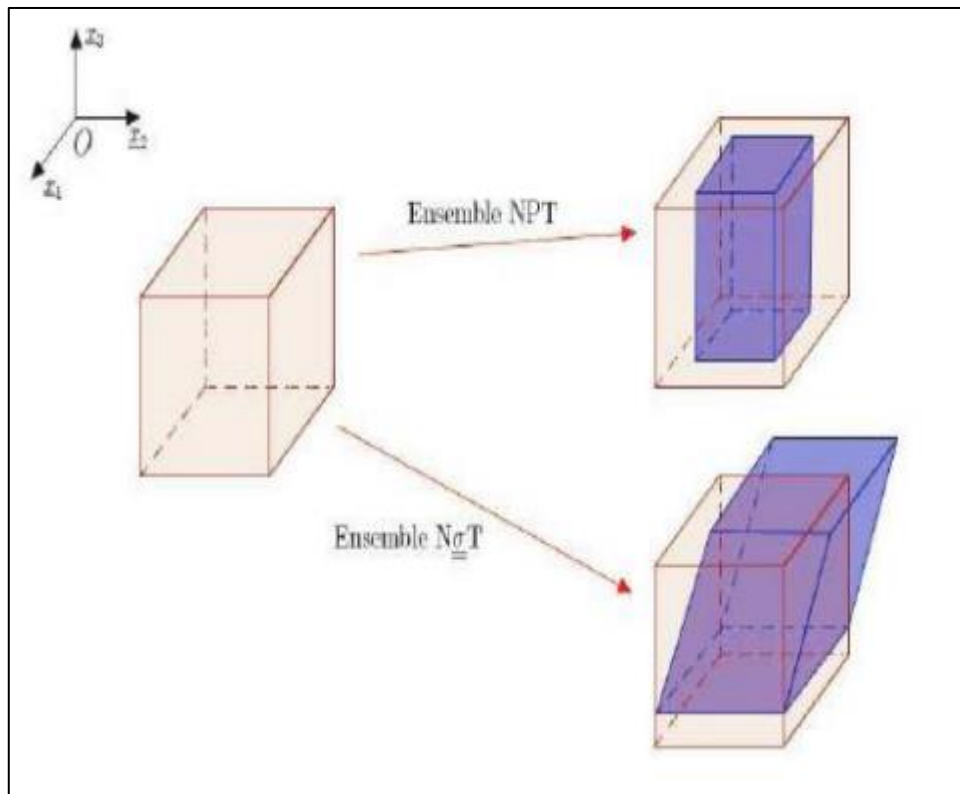


Figure 2.11 Déformation d'une boîte de simulation dans les ensembles NPT et NσT.

Les ensembles NVT et NPT, en revanche, présentent un intérêt pratique en raison de leur ressemblance avec les systèmes expérimentaux. Les deux ensembles utilisés dans notre enquête sont NVT et NPT.

II.5.6 Contrôle de la température et de la pression

Dans une simulation de dynamique moléculaire, le système étudié doit être couplé à un thermostat pour maintenir une température constante. Ce dernier part du principe de changer les vitesses du système pendant la simulation pour rendre son énergie cinétique moyenne égale à l'énergie cinétique correspondant à la température cinétique souhaitée T_0 . Pour cela, la température cinétique à l'instant t sera définie comme suit :

$$T_{(t)} = \frac{2E_{cin.(t)}}{k_B 3N} \quad (2.26)$$

- $3N$: le nombre de degrés de liberté d'un système de N particules sans contrainte. Ce nombre doit être ajusté si des contraintes sont appliquées,
- E_{cin} : l'énergie cinétique,
- K_b : la constante de Boltzmann

En faisant la moyenne de la température instantanée, la température thermodynamique peut être déterminée. Le thermostat Andersen, le thermostat Berendsen, le thermostat Nosé-Hoover, le thermostat 53 Langevin ou la renormalisation stochastique des vitesses ne sont que quelques-unes des méthodes proposées pour maintenir la température du système. Le thermostat fabriqué par Nosé-Hoover. Parce qu'elle permet une exploration précise de l'ensemble canonique, c'est peut-être la méthode la plus fréquemment utilisée dans la littérature, que ce soit pour des simulations de champ de force ou des simulations ab initio. Ainsi, les fluctuations précises de l'énergie cinétique de l'ensemble canonique peuvent être recréées à l'aide du thermostat d'Andersen. Cependant, la dynamique obtenue est discontinue dans le temps, ce qui empêche entre autres le calcul de fonctions de corrélation.

II.5.6.1 Contrôle de la pression :

Pour contrôler la pression, il existe de nombreuses méthodes. Il existe des techniques de contrôle de la pression comparables à celles utilisées pour gérer la température d'un système, notamment le barostat Berendsen ou le couplage du système à un barostat. En utilisant cette technique, il est possible de modifier la taille de la boîte de simulation pour modifier la pression à l'intérieur. Les longueurs du système simulé sont multipliées par une quantité déterminée par l'équation suivante pour faire graviter la pression P vers une pression fixe P^* :

$$\mu' = \sqrt[3]{1 - \frac{\Delta t}{\tau_p} (p^* - p)} \quad (2.27)$$

- P : la pression souhaitée,
- P^* : la pression du système,
- τ_p : la constante de temps de couplage entre le système et le barostat,
- μ' : le facteur du couplage.

Avec la technique de Berendsen, le système et un barostat peuvent être couplés, un peu comme dans le cas de la température. L'équation suivante donne le facteur d'ajustement pour la position et le volume :

$$\mu' = \sqrt[3]{1 - \frac{\Delta t}{\tau_p} (p - p_{south})} \quad (2.28)$$

- P_{south} : la pression souhaitée,
- P : la pression du système,
- Γ_p : la constante de temps de couplage entre le système et le barostat,
- μ' : le facteur de correction.

II.6 Principaux programme utilisés

II.6.1 Materials Studio (MS)

Materials Studio (MS) [54] est un logiciel de pointe utilisé dans le domaine de la modélisation et de la simulation des matériaux. Développé par la société Dassault Systèmes, il offre une gamme d'outils puissants pour la conception, la caractérisation et l'analyse des propriétés des matériaux à l'échelle atomique et moléculaire.

Le logiciel MS est largement utilisé par les chercheurs, les scientifiques et les ingénieurs dans divers domaines, tels que la chimie, la physique des matériaux, la science des polymères, la science des surfaces et interfaces, la catalyse et bien d'autres. Il permet d'étudier des systèmes complexes et de prédire les propriétés et les comportements des matériaux avant même de les synthétiser ou de les fabriquer.

L'une des fonctionnalités principales de MS est sa capacité à effectuer des simulations moléculaires et atomistiques. Il utilise des méthodes de dynamique moléculaire et de mécanique quantique pour simuler le comportement des molécules et des atomes dans des systèmes réels. Cela permet de comprendre les processus fondamentaux qui se produisent à l'échelle atomique, tels que la diffusion, les réactions chimiques, les propriétés mécaniques, les propriétés électroniques, etc.

En complément des simulations, MS propose également des outils de visualisation avancés afin d'analyser et de représenter graphiquement les structures moléculaires, les propriétés des matériaux, ainsi que les résultats obtenus des simulations. Il met également à disposition des fonctionnalités pour la modélisation de surfaces, la prédiction de structures cristallines, la conception de nouveaux matériaux, la recherche de molécules actives, l'optimisation de structures, et bien d'autres encore.

II.6.2 Quelques modules utilisés sur MS Modeling

Materials Studio comprend plusieurs modules spécialisés qui offrent des fonctionnalités spécifiques pour la modélisation et la simulation des matériaux. Voici quelques-uns des modules les plus couramment utilisés :

- **Amorphous Materials** : Ce module est dédié à l'étude des matériaux amorphes, tels que les verres. Il permet de générer des structures amorphes réalistes, d'analyser leurs propriétés structurales et de prédire leurs propriétés physiques.
- **CASTEP** : CASTEP est un module basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet la modélisation et la simulation des propriétés électroniques des

matériaux. Il peut être utilisé pour prédire les structures électroniques, les bandes d'énergie, les densités d'états, les spectres de phonons, etc.

- **DMol3** : Ce module est également basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et se concentre sur la simulation des propriétés électroniques et structurales des matériaux. Il offre des fonctionnalités avancées pour la modélisation de systèmes moléculaires, la recherche de structures énergétiquement stables et l'analyse des propriétés électroniques.
- **Forcite** : Forcite est un module spécialisé dans la simulation de dynamique moléculaire classique. Il permet de modéliser et de simuler les mouvements atomiques, les interactions intermoléculaires, les processus de réaction et les propriétés dynamiques des systèmes moléculaires complexes.
- **Conformers**: Fournit des algorithmes de recherche de conformation de caractériser la conformation moléculaire et de la flexibilité, et avoir un aperçu des propriétés géométriques et dynamiques
- **Compass**: Le premier champ de force ab initio qui a été paramétré et validé en utilisant les propriétés condensées en phase, et des données empiriques pour les molécules dans l'isolement
- **Conformers**: Fournit des algorithmes de recherche de conformation de caractériser la conformation moléculaire et de la flexibilité, et avoir un aperçu des propriétés géométriques et dynamiques
- **Discover**: Un programme de simulation atomistique pour l'étude des systèmes moléculaires et des matériaux
- **DPD**: Un programme de simulation à méso-échelle utilisés pour simuler le mouvement des particules dans des conditions différentes Equilibria: Utilisé par les ingénieurs chimistes et de techniciens pour résoudre les problèmes équilibres de phases
- **Forcite Plus**: Prolonge les outils classiques des simulations de Forcite d'inclure la dynamique moléculaire et des outils d'analyse semi-conducteurs et de nanotubes, pour soutenir la mécanique moléculaire, champs de forces pour les systèmes covalents

II.7 Conclusion

La prédiction du comportement des matériaux polymériques peut être réalisée à l'aide de méthodes de dynamique moléculaire, qui consistent à résoudre les équations de la mécanique

de Newton. Les potentiels d'interaction utilisés contiennent toutes les informations nécessaires sur la physique et la chimie des atomes. En associant une résolution temporelle à un ensemble thermodynamique, il est possible de prédire la cinétique d'évolution du polymère. Chaque étape de cette évolution peut être analysée en prenant en compte des aspects tels que l'organisation du polymère (amorphe, semi-cristallin) et les différentes composantes de son énergie interne (cinétique, distances, angles de liaison, dièdres, interactions de van der Waals). Ces données ne peuvent généralement pas être obtenues expérimentalement de manière individuelle. C'est en prédisant simultanément cet ensemble de propriétés que l'on peut les confronter à des résultats expérimentaux obtenus par diverses méthodes indépendantes. De plus, ces méthodes de simulation fournissent directement des informations qui, expérimentalement, peuvent être indirectes ou disponibles uniquement sous forme de moyennes. Pour déterminer la température de transition vitreuse des polymères, une approche basée sur la mécanique moléculaire (champs de forces) est utilisée dans le logiciel MS Modeling. Un protocole similaire à la dilatométrie est mis en œuvre pour cette analyse.

Dans Notre étude, Les différentes structures pour toutes les chaînes polymères initiales, les modèles Fe₂O₃ NP et PNC ont été créées en utilisant le module Amorphous Cell, et Pour assurer l'exactitude et la fiabilité de nos résultats, nous avons utilisé un certain nombre de techniques et de méthodes avancées dans nos simulations. Celles-ci comprenaient l'utilisation de l'approche du gradient conjugué dans le module Forcite pour effectuer 5000 étapes de minimisation de l'énergie avec un seuil de convergence énergétique de 0,001 kcal/mol pour toutes les configurations initiales, ainsi que l'utilisation du champ de force DREIDING et de la sommation basée sur les atomes. approche pour gérer Van der Waals et les interactions électrostatiques à chaque étape de la simulation, et Pour relâcher d'éventuelles tensions, nous avons équilibré tous les systèmes pour des ensembles 200 ps sous NVT et 200 ps sous NPT (p = 1 bar) avec un pas de temps de 1 fs Ces mesures ont permis d'assurer la robustesse et la validité de nos résultats

II.8 Références

- [1] A. SOLDERA, "Modélisation moléculaire des polymères linéaires," Tech. l'ingénieur. Sci. Fondam., no. AF6042, pp. AF6042-1, 2003.
- [2] P. A. M. Dirac, Lectures on quantum mechanics, vol. 2. Courier Corporation, 2001.
- [3] W. Heisenberg, The physical principles of the quantum theory. Courier Corporation, 1949.
- [4] L. Landau and E. Lifschitz, "Mécanique Quantique: Théorie NonRelativists," Ed. MIR, Moscou, p. 443, 1967.
- [5] C.-M. Marle, "De la mécanique classique à la mécanique quantique: pourquoi et comment quantifier," Dans Feuilletages-Quantification géométrique, textes des journées d'étude des, vol. 16, pp. 1–18, 2003.
- [6] B. Minisini, "Modélisation et simulation moléculaire d'un matériau nanocomposite à base de polypropylène chargé de nanoparticules lamellaires." 2004.
- [7] M. B. M. Ouassini, "Étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire," p. Univ. des Sci. la Technol. d'Ora, 2015.
- [8] A. E. Dorigo and K. N. Houk, "The origin of proximity effects on reactivity: a modified MM2 model for the rates of acid-catalyzed lactonizations of hydroxy acids [Erratum to document cited in CA107 (1): 6606b]," J. Am. Chem. Soc., vol. 110, no. 14, p. 4874, 1988.
- [9] J. E. Williams, P. J. Stand, and P. von R. Schleyer, "Physical organic chemistry: quantitative conformational analysis; calculation methods," Annu. Rev. Phys. Chem., vol. 19, no. 1, pp. 531–558, 1968.
- [10] M. Baaden, "Outils pour étudier la structure et la dynamique des peptides et des protéines," Paris Inst. Biol. Physico-Chimique, 2003.
- [11] T. Azumi and K. Matsuzaki, "What does the term 'vibronic coupling' mean?," Photochem. Photobiol., vol. 25, no. 3, pp. 315–326, 1977.
- [12] A. Soldera and N. Metatla, "Study of the glass transition temperatures of stereoregular PMMAs using different force fields," Inter Electron J Mol Des., vol. 4, pp. 721–736, 2005.
- [13] F. Jensen, "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory." John Wiley & Sons, Chichester, 1999.

- [14] N. L. Allinger, "Calculation of molecular structure and energy by force-field methods," in *Advances in physical organic chemistry*, vol. 13, Elsevier, 1976, pp. 1–82.
- [15] K. N. N. Unni, A. K. Pandey, and J.-M. Nunzi, "N-channel organic field-effect transistors using N, N'-ditridecylperylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimide and a polymeric dielectric," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 407, no. 1–3, pp. 95–99, 2005.
- [16] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986.
- [17] S. Belaidi, "Nouvelle approche de la stéréosélectivité dans les macrolides antibiotiques dissymétriques, par la modélisation moléculaire." Batna, Université El Hadj Lakhder. Faculté des sciences, 2002.
- [18] A. Warshel, P. K. Sharma, M. Kato, and W. W. Parson, "Modeling electrostatic effects in proteins," *Biochim. Biophys. Acta (BBA)-Proteins Proteomics*, vol. 1764, no. 11, pp. 1647–1676, 2006.
- [19] J. I. Intermolecular, "Surface Forces Academic Press," San Diego, 1992.
- [20] N. L. Allinger, X. Zhou, and J. Bergsma, "Molecular mechanics parameters," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 312, no. 1, pp. 69–83, 1994.
- [21] W. F. Van Gunsteren and H. J. C. Berendsen, "Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications, and perspectives in chemistry," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 29, no. 9, pp. 992–1023, 1990.
- [22] N. L. Allinger and U. Burkert, "Molecular Mechanics, ACS Monograph 177." American Chemical Society: Washington, DC, 1982.
- [23] D. Hadzi, *Theoretical treatments of hydrogen bonding*. John Wiley & Sons Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1997.
- [24] N. BERRAHOU, "Diplôme de Doctorat en Sciences." Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2016.
- [25] S. W. Lovesey, "Theory of neutron scattering from condensed matter," 1984.
- [26] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J. H. Lii, "Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 23, pp. 8551–8566, 1989.

- [27] A. Soldera, "Energetic analysis of the two PMMA chain tacticities and PMA through molecular dynamics simulations," *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 15, pp. 4269–4275, 2002.
- [28] H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, and A. T. Hagler, "Ab initio calculations on small molecule analogs of polycarbonates," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 16, pp. 5873–5882, 1995.
- [29] M. J. Hwang, T. P. Stockfish, and A. T. Hagler, "Derivation of class II force fields. 2. Derivation and characterization of a class II force field, CFF93, for the alkyl functional group and alkane molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 6, pp. 2515–2525, 1994.
- [30] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, and D. R. Bloch, *Polymer handbook*, vol. 89. Wiley New York, 1999.
- [31] H. Sun, "Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes," *Macromolecules*, vol. 28, no. 3, pp. 701–712, 1995.
- [32] O. Ermer, "Calculation of molecular properties using force fields. Applications in organic chemistry," in *Bonding forces*, Springer, 1976, pp. 161–211.
- [33] N. L. Allinger, K. Chen, and J. Lii, "An improved force field (MM4) for saturated hydrocarbons," *J. Comput. Chem.*, vol. 17, no. 5-6, pp. 642–668, 1996.
- [34] M. J. Kotelyanskii, N. J. Wagner, and M. E. Paulaitis, "Molecular dynamics simulation study of the mechanisms of water diffusion in a hydrated, amorphous polyamide," *Comput. Theor. Polym. Sci.*, vol. 9, no. 3–4, pp. 301–306, 1999.
- [35] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, "The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, no. 6, pp. 1657–1666, 1988.
- [36] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff, "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 25, pp. 10024–10035, 1992.
- [37] Y. Zhou, D. Vitkup, and M. Karplus, "Native proteins are surface-molten solids: application of the Lindemann criterion for the solid versus liquid state," *J. Mol. Biol.*, vol. 285, no. 4, pp. 1371–1375, 1999.

- [38] P. Derreumaux, M. Dauchez, and G. Vergoten, "The structures and vibrational frequencies of a series of alkanes using the SPASIBA force field," *J. Mol. Struct.*, vol. 295, pp. 203–221, 1993.
- [39] P. K. Weiner and P. A. Kollman, "AMBER: Assisted model building with energy refinement. A general program for modeling molecules and their interactions," *J. Comput. Chem.*, vol. 2, no. 3, pp. 287–303, 1981.
- [40] S. L. M. B. D. O. W. A. Goddard, "Suffix III (1990)," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, p. 8897.
- [41] K. Boudraa, T. Bouchaour, and U. Maschke, "Thermal analysis of interpenetrating polymer networks through molecular dynamics simulations: a comparison with experiments," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 140, no. 4, pp. 1845–1857, 2020.
- [42] H. Sun et al., "COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases," *J. Mol. Model.*, vol. 22, no. 2, pp. 1–10, 2016.
- [43] K. B. Wiberg, "A scheme for strain energy minimization. Application to the cycloalkanes1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, no. 5, pp. 1070–1078, 1965.
- [44] S. Aci, "Etude par simulation de dynamique moléculaire de la variabilité conformationnelle du dimère de la séquence SL1 du génome de VIH-1." Université d'Orléans, 2004.
- [45] Verlet, L, "Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules," *Phys. Rev.* 159, 98. (1967),
- [46] M. P Allen, D. J Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Clarendon(1989),
- [47] R. W. Hockney, S. P. Goel, J. W. Eastwood, *J. Comput. Phys.*(2), (1974).
- [48] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Pearson Education Limited, Second Edition, (2001).
- [49] D. Poger, *Structure, dynamique moléculaire et sélectivité de métallochaperones à cuivre et à mercure*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, (2005).
- [50] N.L. Allinger, in *Physical Advances in Organic Chemistr* , Academic Press,London,(13) p82(1976).
- [51] M. Solar, *simulations numériques de dynamique moléculaire du contact normal et tangentiel sur surfaces de polymères amorphes linéaires : vers une meilleure compréhension de la physique locale du contact*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2010).

- [52] K. Anoukou, Modélisation multi-échelle du comportement mécanique de nanocomposites polymères à renforts d'argile de type montmorillonite-approche micromécanique et simulation de dynamique moléculaire, thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2012).
- [53] J. R. Ray, Molecular dynamics equations of motion for systems varying in shape and size, *Journal of Chemical Physics*, 79(10), (1983).
- [54] Accelrys, "Accelrys Materials Studio," Accelrys Inc., San Diego, California, 2014; Version

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Introduction :

Ce chapitre regroupe nos résultats de modélisation moléculaire effectués par FORCITE, qui est un module de calcul implémenté dans Accelrys MS-Modeling. La simulation de dynamique moléculaire (MD) est utilisée pour étudier l'effet des nanoparticules de Fe_2O_3 (NPs) sur les propriétés structurales et thermomécaniques des nanocomposites de Poly(N-(2-hydroxypropyl)méthacrylamide) (PHPMA). Cinq modèles moléculaires de PHPMA pure et de nanocomposites PHPMA/ Fe_2O_3 avec différentes tailles et concentrations de NPs ont été construits et analysés. La modélisation des différents modèles a été étudiée à l'aide du déplacement quadratique moyen (MSD), et leur température de transition vitreuse (T_g) a été estimée à l'aide de méthodes d'évaluation de la densité-température et du MSD. Cette étude vise à analyser les variations dans des propriétés cruciales, notamment la mobilité des chaînes polymères, la stabilité thermique, les propriétés mécaniques telles que le module de Young, le module de cisaillement et le module volumique ainsi que les paramètres thermodynamiques de chaque système. De plus, l'énergie d'interaction entre les chaînes polymères et les nanoparticules de Fe_2O_3 est examinée, en se concentrant spécifiquement sur l'effet de la surface interfaciale des nanoparticules de Fe_2O_3 sur cette interaction.

Nous allons présenter en premier temps les détails des simulations suivies par les résultats et les discussions.

III.2 Détails des simulations :

III.2.1 Modèle polymère :

La sélection d'une longueur de chaîne appropriée est un facteur crucial lors de la réalisation de simulations de dynamique moléculaire (MD) de polymères. Si la chaîne est trop courte, la simulation peut ne pas représenter exactement les systèmes réels, tandis qu'une chaîne longue peut poser des défis computationnels [1-2]. Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé les outils de construction de polymères et de cellules amorphes dans Materials Studio (MS) pour construire des chaînes de PHPMA de différentes longueurs allant de $n=5$ à $n=60$.

Pour générer des chaînes de polymères dans Material Studio, nous procédons comme suit :

En premier lieu, nous construisons l'homopolymère selon les instructions fournies dans la figure 3.1, en commençant par l'unité répétée HPMA (monomère) telle qu'illustrée dans la figure 3.2 et 3.3.

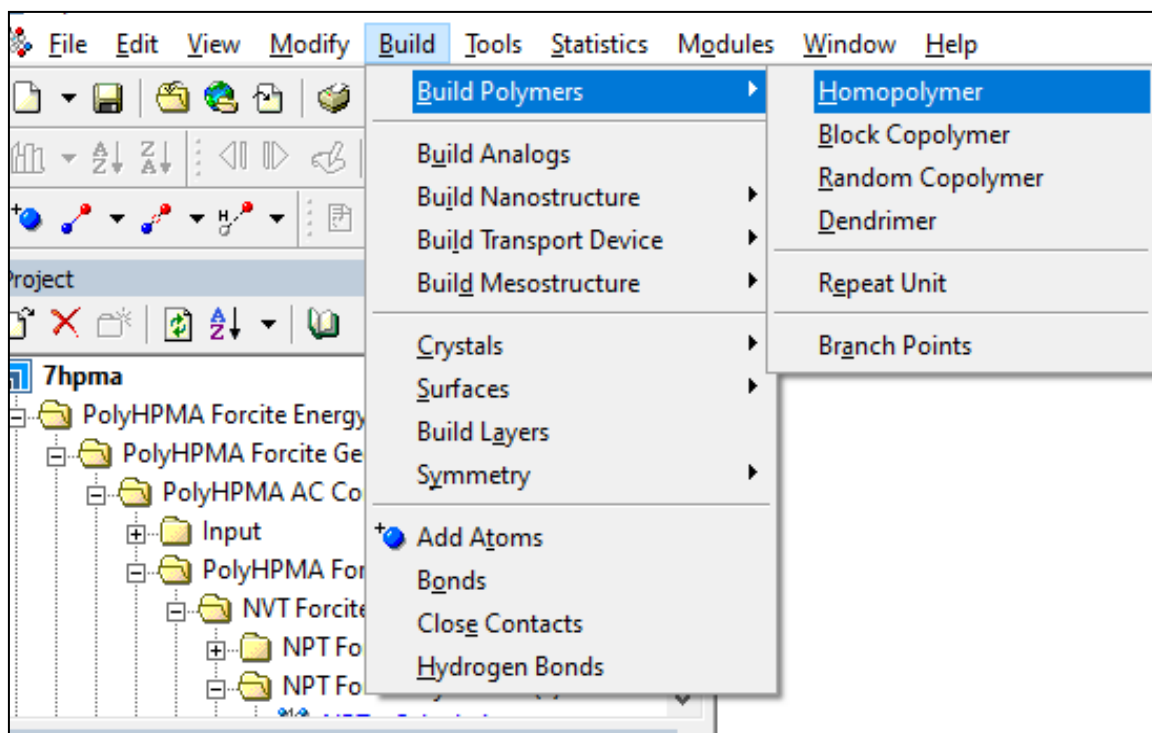


Figure 3.1 homopolymère

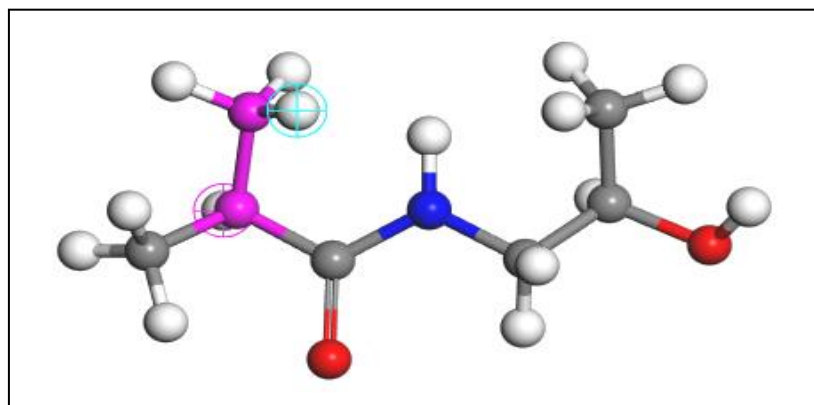


Figure 3.2 HPMA momomère H (blanc), O (rouge), C (gris) et N (bleu)

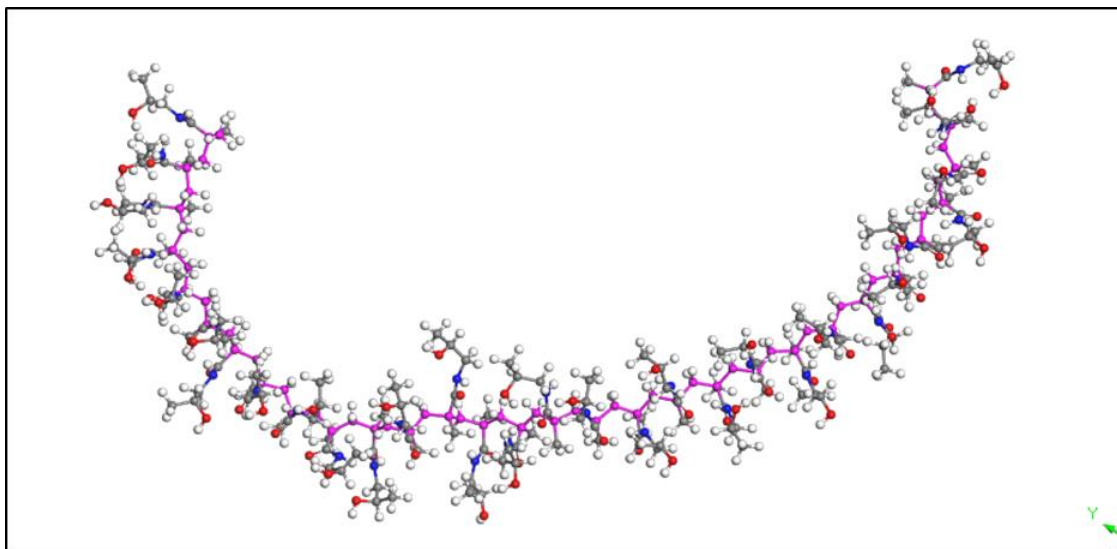


Figure 3.3 la construction de la chaîne polymère

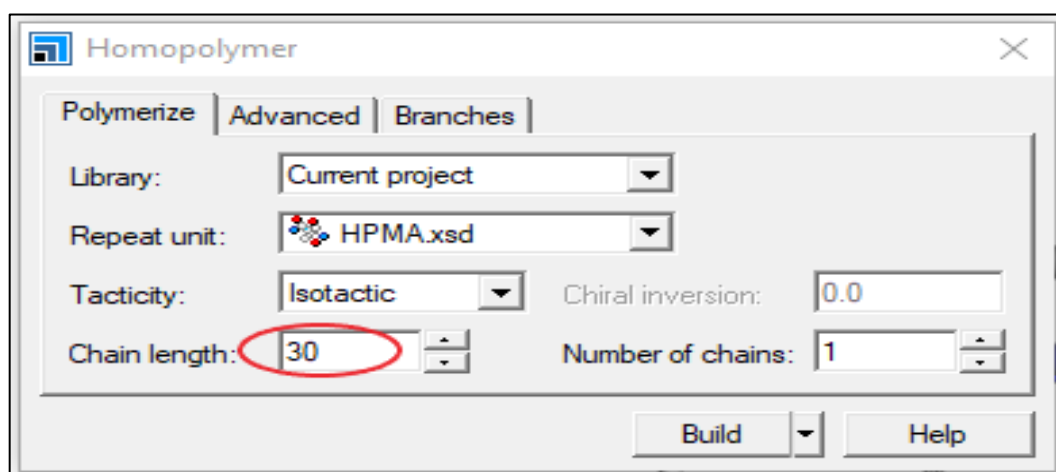


Figure 3.4 PHPMA Polymère (30 monomères)

Après avoir construit nos chaînes polymères de différentes longueurs, nous avons utilisé la boîte de dialogue Construction (Type de cellule) dans le constructeur de cellules amorphes, illustrée à la Figure 3.5, pour générer des modèles moléculaires de PHPMA pur, comme indiqué à la Figure 3.6.

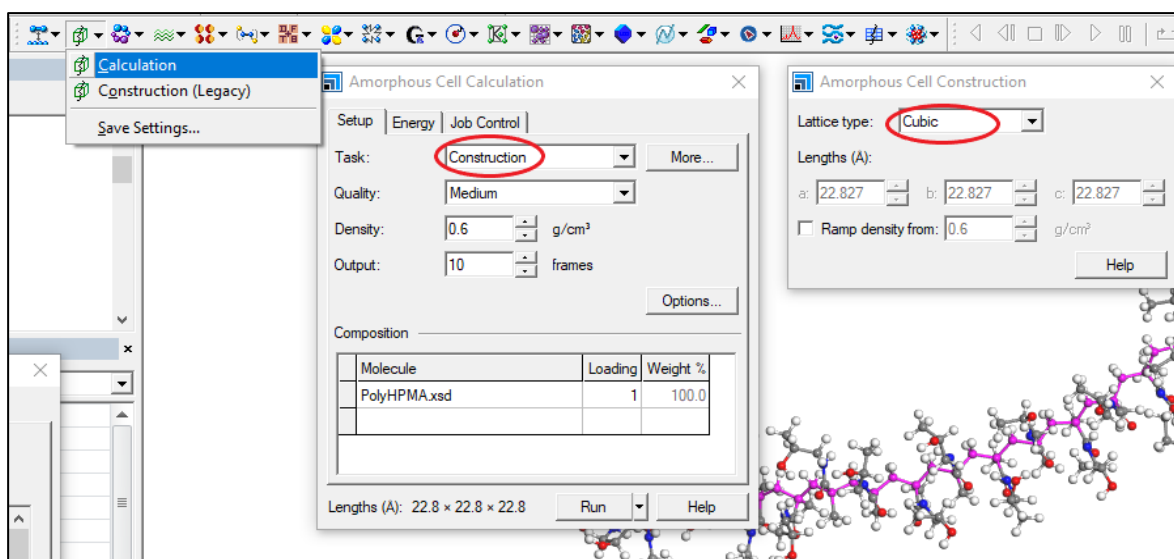


Figure 3.5 le constructeur des cellules amorphes

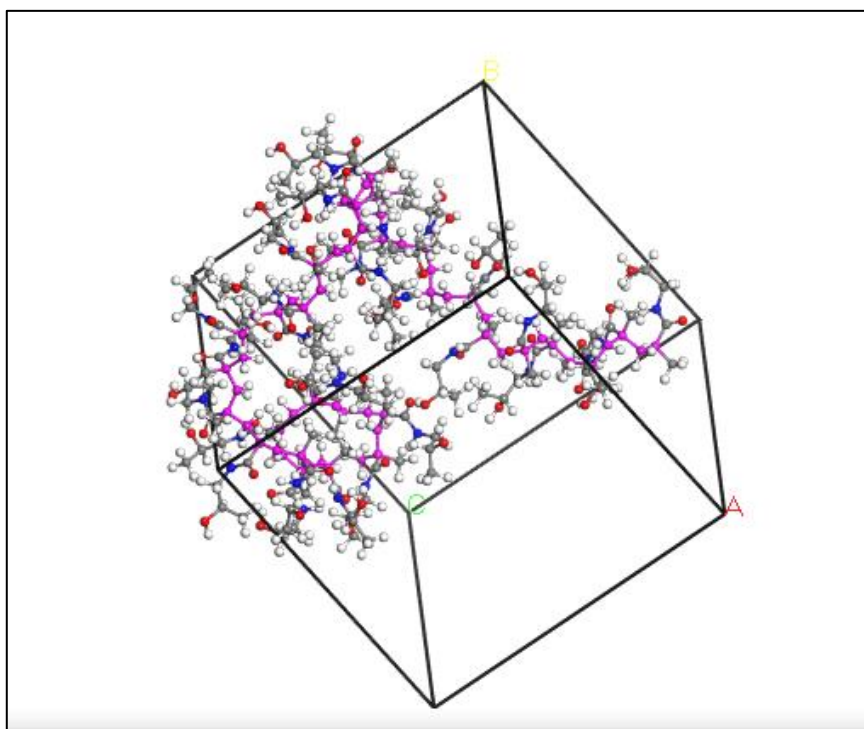


Figure 3.6 cellule amorphe de PHPMA

Nous avons ensuite utilisé le paramètre de solubilité de ces unités amorphes pures pour déterminer qu'une chaîne de 40 monomères était la plus appropriée pour notre étude (comme le montre la Fig. 3.7).

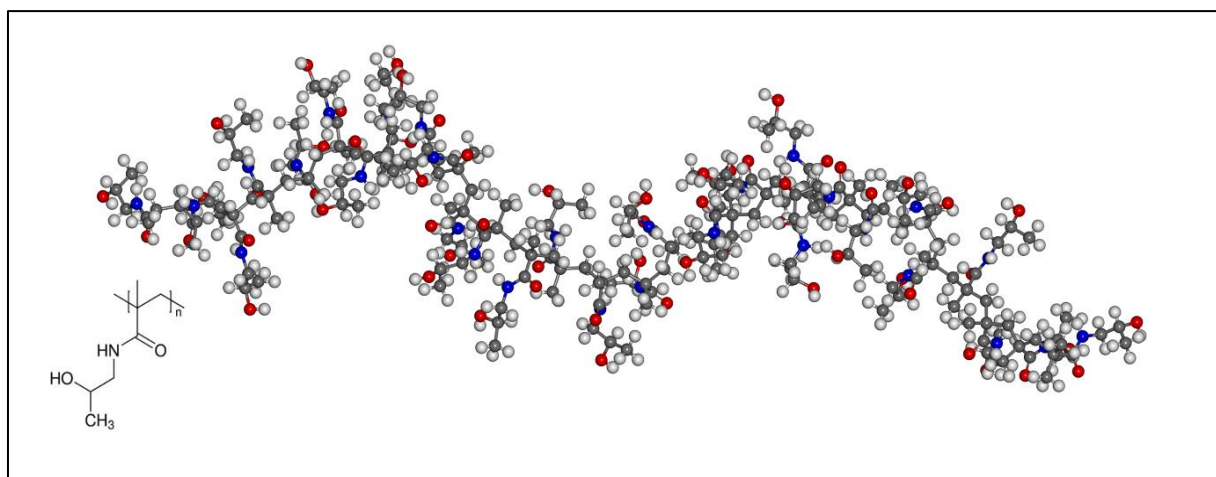


Figure 3.7 modèle moléculaire de chaîne PHPMA avec 40 monomères ; H (blanc), O (rouge), C (gris) et N (bleu)

III.2.2 Modèle de nanoparticules Fe_2O_3 :

La structure de la maille unitaire des oxydes métalliques est créée à l'aide du logiciel Material Studio. Les structures cristallines fournies expérimentalement sont utilisées, et les paramètres de maille sont ceux expérimentaux. La symétrie, le groupe spatial et les paramètres de maille de l'oxyde métallique étudié sont donnés dans le Tableau 3.1. La structure cristalline des nanoparticules de Fe_2O_3 , illustrée à la Figure 3.8(a), a été générée sous forme de nanoparticules sphériques de Fe_2O_3 avec différents rayons de 6,6 Å (Figure 3.8(b)), 7,5 Å, 8,8 Å et 10 Å selon la procédure représentée dans la figure 3.9. Afin d'éliminer l'effet de bord non saturé, nous avons ajouté un atome d'hydrogène aux atomes d'oxygène non saturés à la surface des nanoparticules de Fe_2O_3 , comme illustré à la Figure 3.8(c). La structure optimisée a été obtenue en utilisant le même minimiseur que la chaîne de PHPMA.

Tableau 3.1 Symétrie, groupe spatial et paramètres de maille de l'oxyde métallique étudié

Metal-oxide	Space Group	Symmetry	Lattice parameters	
			Lengths (Å)	Angles (degrees)
Fe_2O_3	R-3C	Hexagonal	A=b=5.03, c=13.72	$\alpha=\beta=90, \gamma=120$

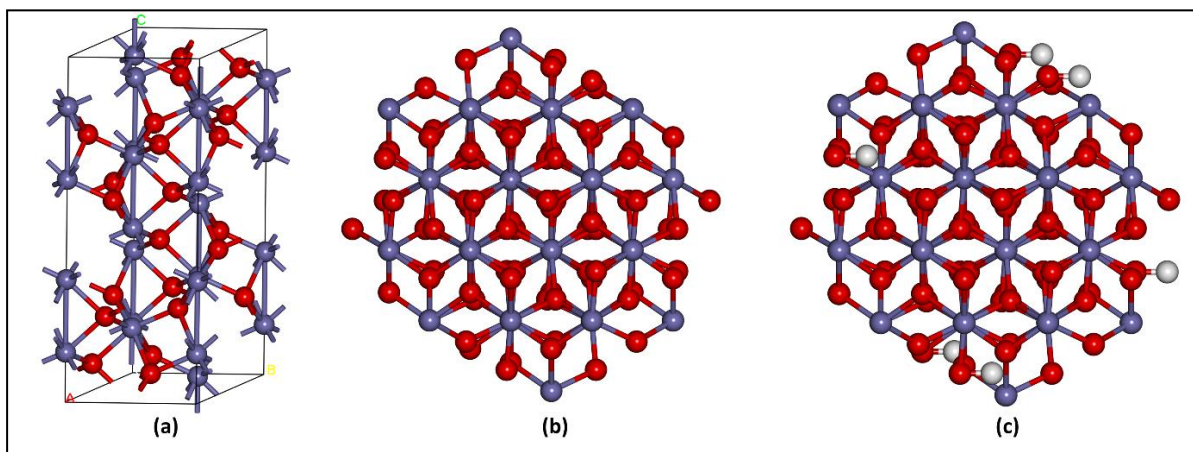


Figure 3.8 Modèles moléculaires de nanoparticules de Fe_2O_3 : (a) structure cristalline de la nanoparticule de Fe_2O_3 , (b) nanoparticule de Fe_2O_3 sphérique, (c) nanoparticule de Fe_2O_3 sphérique avec une surface saturée ; H (blanc), O (rouge) et Fe (bleu clair)

Nous obtenons de la flexibilité dans les positions atomiques relatives au sein de la nanoparticule en utilisant la boîte de dialogue "Modifier les contraintes". Plus précisément dans le logiciel Materials Studio, en désélectionnant la case à cocher "Fixer la position cartésienne" (figure 3.10), nous permettons des changements dynamiques dans les distances et les angles entre les atomes tout au long de la simulation. Cette approche reconnaît les interactions dynamiques entre les atomes, facilitant les ajustements de leurs positions et orientations au fil du temps.

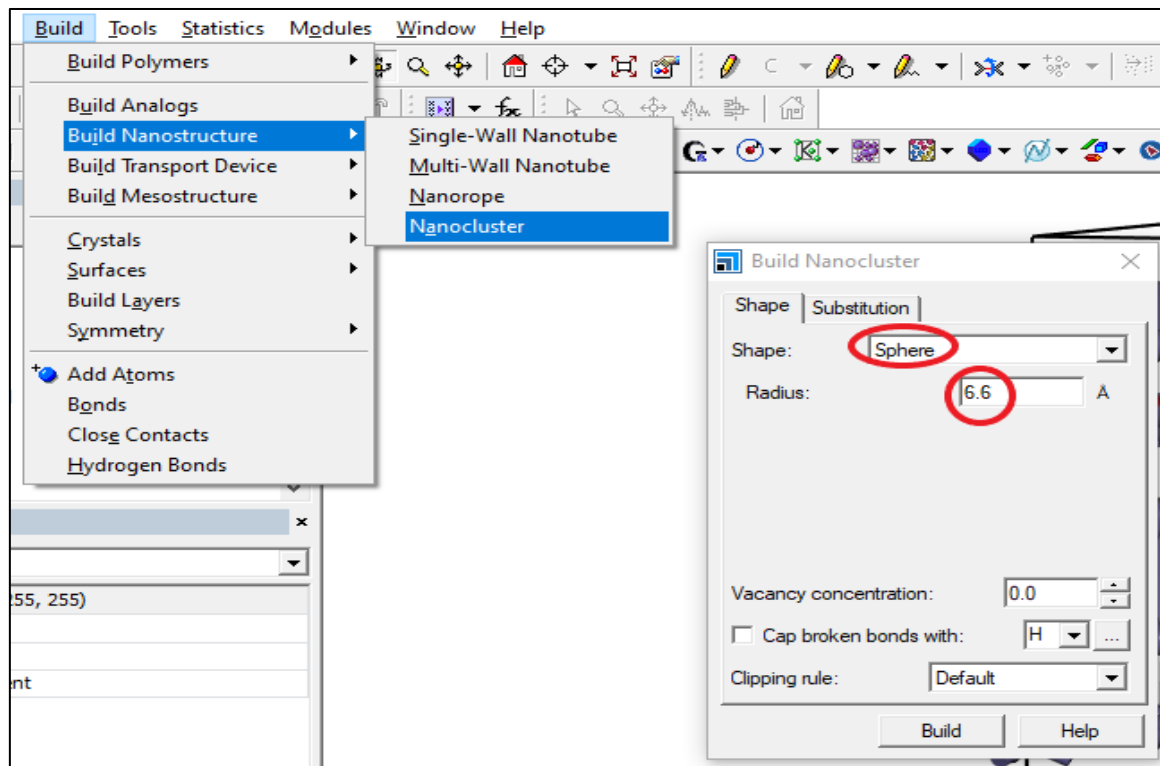


Figure 3.9 la nanoparticule sphérique de Fe_2O_3

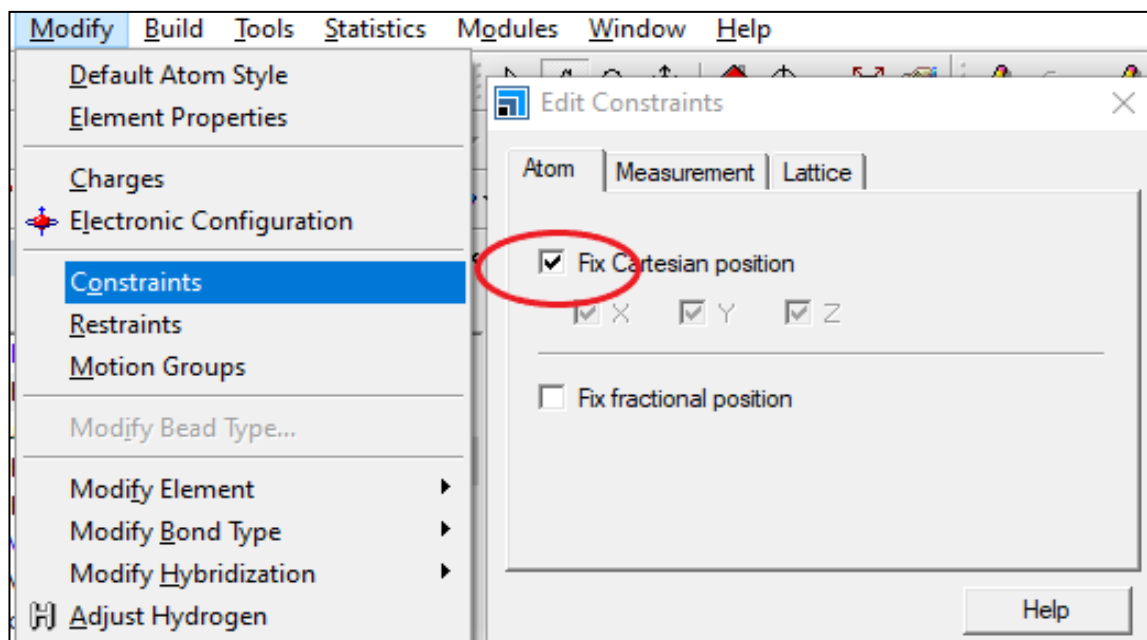


Figure 3.10 la position cartésienne

III.2.3 Cellule amorphe :

Nous avons utilisé la boîte de dialogue "Construction" dans le constructeur de cellules amorphes du logiciel Materials Studio pour créer des modèles moléculaires de PHPMA pur et de nanocomposites PHPMA/ Fe_2O_3 (figure 3.11).

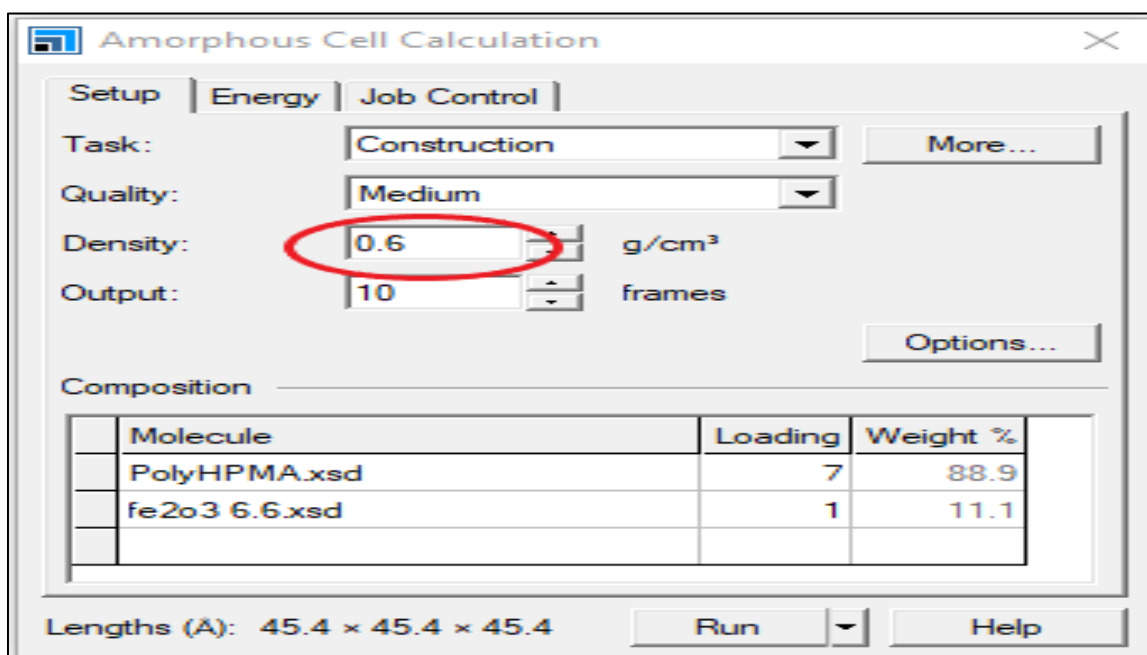


Figure 3.11 construction des modèles moléculaires

Cinq modèles ont été générés, chacun composé de sept chaînes de PHPMA et d'une nanoparticule de Fe_2O_3 avec des tailles de nanoparticules variables et des changements correspondants dans le niveau de chargement dans les nanocomposites de PHPMA, comme illustré dans la Figure 3.12. Les systèmes simulés avaient un nombre atomique compris entre environ 4800 et 5200, avec une densité initiale de $0,6 \text{ g/cm}^3$ pour garantir que les chaînes moléculaires avaient suffisamment d'espace pour se détendre et éviter les chevauchements et les enchevêtrements, et les conditions périodiques aux limites (CPL) ont été appliquées dans les trois directions principales. Le Tableau 3.2 fournit un résumé des propriétés de ces modèles, y compris les sept chaînes de PHPMA dans chaque système.

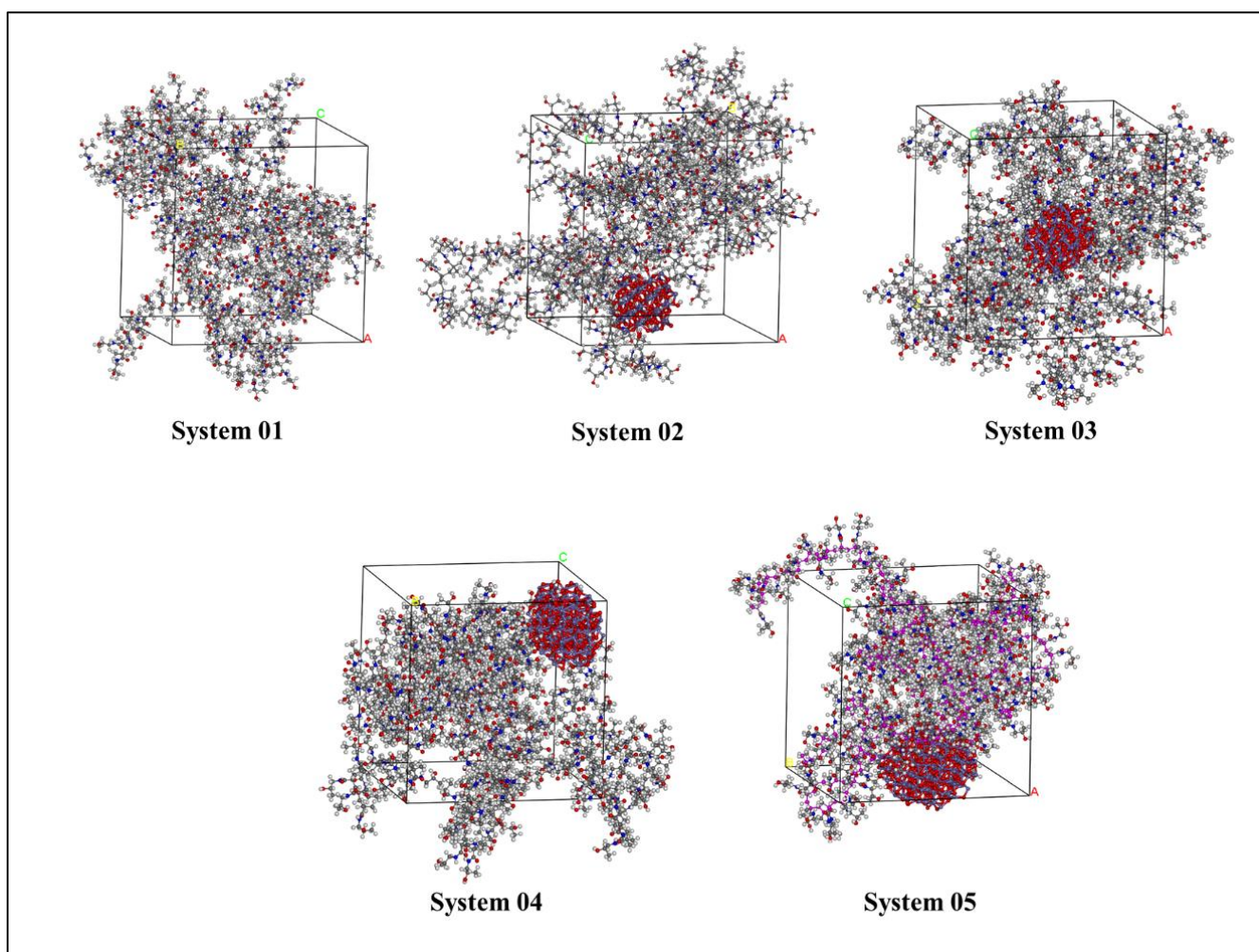


Figure 3.12 Modèles d'équilibre de PHPMA pur et de nanocomposite PHPMA/ Fe_2O_3 avec différents diamètres de Fe_2O_3 et chargements.

Tableau 3.2 Paramètres des systèmes de simulation

System	Cell component	Particle size (Å)	Weight fraction of component	
			PHPMA%	Fe ₂ O ₃ %
1	7PHPMA/0Fe ₂ O ₃	Non	100	0
2	7PHPMA/1Fe ₂ O ₃	6.6	88.9	11.1
3	7PHPMA/1Fe ₂ O ₃	7.5	83.7	16.3
4	7PHPMA/1Fe ₂ O ₃	8.8	77.2	22.8
5	7PHPMA/1Fe ₂ O ₃	10	69.2	30.8

III.2.4 Annealing et MD Simulation:

Nous avons utilisé le même minimiseur pour tous les modèles initiaux de chaînes polymères, de nanoparticules de Fe₂O₃ et de nanocomposites polymère-nanoparticules (PNCs). Notre simulation a incorporé un certain nombre de techniques et de méthodes avancées. Celles-ci comprenaient l'utilisation de l'approche du gradient conjugué dans le module Forcite pour effectuer 5000 étapes de minimisation d'énergie avec un seuil de convergence énergétique de 0,001 kcal/mol pour toutes les configurations initiales (figure 3.13).

Les simulations ont intégré le champ de force DREIDING (FF), réputé pour son efficacité dans

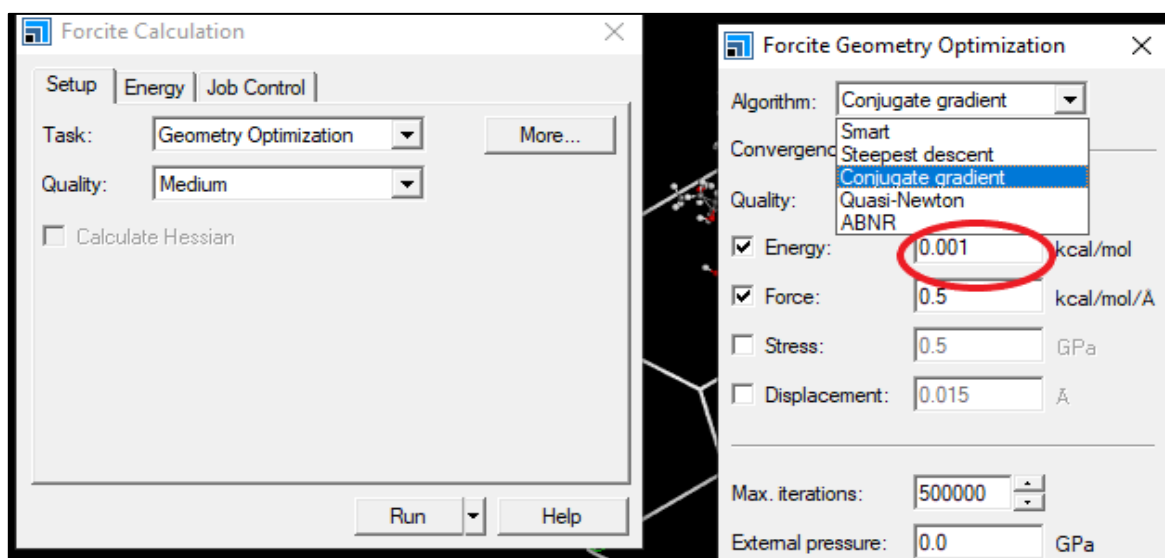


Figure 3.13 L'optimisation de la géométrie

la prédiction des structures et de la dynamique des molécules organiques, biologiques et inorganiques du groupe principal. Il utilise des constantes de force générales et des paramètres géométriques dérivés de considérations d'hybridation simples plutôt que de s'appuyer sur des valeurs individualisées dépendant de la combinaison spécifique d'atomes impliquée dans les termes de liaison, d'angle ou de torsion [3]. Plusieurs études trouvées dans la littérature, se

concentrant spécifiquement sur les simulations de dynamique moléculaire de polymères et de nanocomposites polymère-nanoparticules, montrent que le champ de force DREIDING offre une bonne concordance avec les expériences. Fereidoon et al [4]. Ont réalisé des simulations MD systématiques (en utilisant le logiciel Material Studio) pour étudier les propriétés mécaniques à la fois des nanoparticules pures et de leurs nanocomposites hybrides en utilisant différents champs de force. Ils ont constaté que les résultats de simulation du champ de force Dreiding pouvaient être en accord avec les données expérimentales. Benkhelifa et al. ont exploré les caractéristiques thermo-mécaniques et de mémoire de forme des copolymères dérivés du méthacrylate de 2-hydroxypropyle (HPMA) et de l'acrylate de n-isobornyle (n-IBoA). En utilisant le champ de force DREIDING, leurs simulations de dynamique moléculaire ont démontré une concordance remarquable avec les données expérimentales [5]. Les interactions de Van der Waals et électrostatiques non liées ont été tronquées en utilisant une approche de sommation atomique par une distance de coupure de 12,5 Å à chaque étape de la simulation (figure 3.14). Ces mesures ont contribué à assurer la robustesse et la validité de nos résultats.

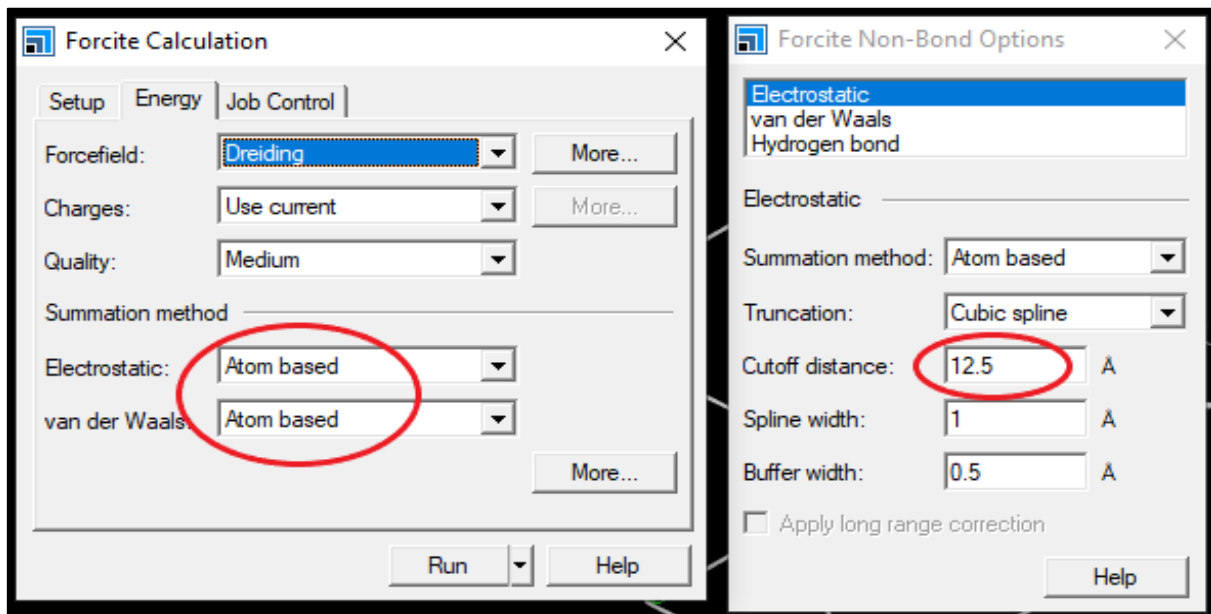


Figure 3.14 Les interactions de Van der Waals et électrostatiques

Pour atteindre la densité réelle de chaque système et libérer d'éventuelles tensions, nous avons réalisé une simulation de dynamique moléculaire (MD) classique avec un ensemble isotherme-isobare (NVT et NPT) pendant 200 ps sous les ensembles NVT et 200 ps sous les ensembles NPT avec un pas de temps de 1 fs à une température constante de 298 K et une pression de 0,0001 Gp (1 bar) (figure 3.15). Nous avons utilisé les thermostats et barostats de Nose et Berendsen pour contrôler la température et la pression. La procédure consistant à effectuer

d'abord des simulations sous l'ensemble NVT puis sous l'ensemble NPT a été adoptée pour atteindre l'équilibre thermodynamique afin d'extraire correctement les propriétés convergées [6]. Les densités finales et les longueurs des côtés des unités cubiques pour les cinq modèles sont présentées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 Densités finales et dimensions latérales des unités cubiques pour les cinq modèles.

System	Density (g/cm ³)	Density in Ref Length (Å)	Density (g/cm ³)
1	1.023	36.54	1.12 [7]
2	1.075	37.39	
3	1.109	37.74	
4	1.169	38.11	
5	1.191	39.27	

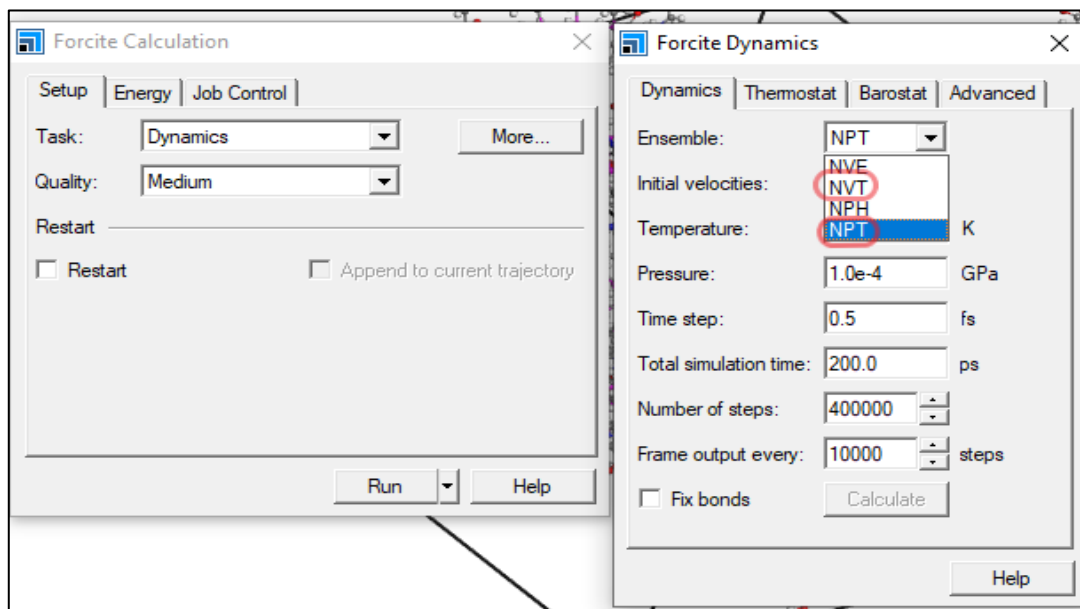


Figure 3.15 L'équilibrage des systèmes

Après l'équilibrage à 298 K, des simulations de recuit ont été effectuées pour extraire les informations sur la mobilité et la température de transition vitreuse pour chaque cellule unitaire de cinq types de modèles. La température de chaque système a été augmentée à 450 K et rééquilibrée à cette température à 0,001 Gp pendant 200 ps. Ensuite, une simulation de refroidissement progressif a été mise en œuvre à une vitesse de refroidissement constante de 25 K / 100 ps et une simulation MD en ensemble NPT de 100 ps a été réalisée après chaque

diminution de température de 25 K jusqu'à ce que la température de chaque cellule unitaire atteigne 250 K (figure 3.16).

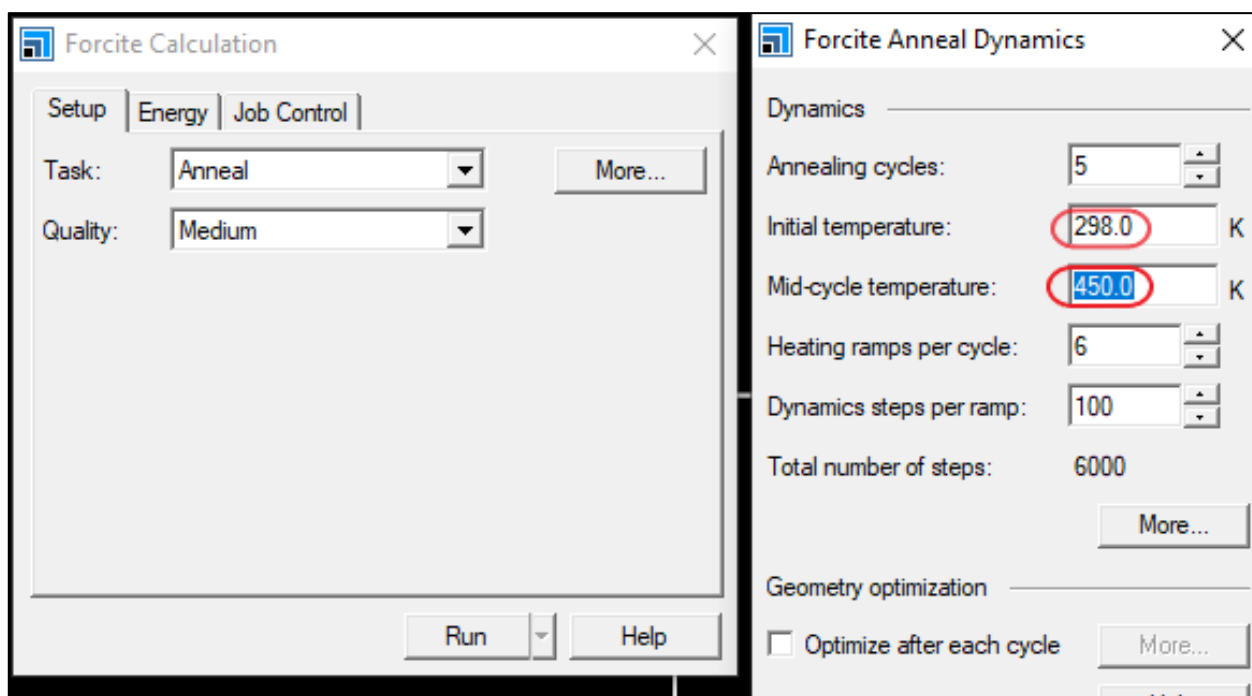


Figure 3.16 annealing process

III.2.5 Formes fonctionnelles avec le FF DREIDING :

En modélisation moléculaire, un champ de force décrit comment les atomes interagissent entre eux. Le champ de force est caractérisé par les expressions fonctionnelles régissant diverses interactions interatomiques et les paramètres associés. Le FF DREIDING adopte des formes fonctionnelles spécifiques, comme détaillé ci-dessous [8-9]. Les énergies sont généralement exprimées en kcal mol⁻¹, les longueurs et distances en angströms, et les angles en degrés (notez que les constantes de force d'angle sont représentées en radians au lieu de degrés). Les unités des paramètres du champ de force sont dérivées de ces conventions et des formes fonctionnelles uniques, mais pour plus de clarté, elles sont également fournies ci-dessous.

Étirement de liaison

Le potentiel harmonique d'étirement de liaison est donné par :

$$u_r = k_r(r - r_0)^2 \quad (3.1)$$

Où r_0 est la longueur de liaison d'équilibre exprimée en angströms et la constante d'étirement de liaison k_r est exprimée en kcal mol⁻¹ °A⁻².

Flexion d'angle

Le potentiel harmonique de flexion d'angle est donné par :

$$u_{\theta} = k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \quad (3.2)$$

Où θ_0 est l'angle d'équilibre exprimé en degrés et la constante de flexion d'angle k_{θ} est exprimée en kcal mol⁻¹ rad⁻².

Potentiel de flexion d'angle sous forme de cosinus :

$$u_{\theta} = k_{\theta}(1 - \cos(\theta - \theta_0)) \quad (3.3)$$

Ici, la constante de flexion d'angle a des unités de kcal mol⁻¹.

Potentiel de flexion d'angle sous forme de cosinus (style DREIDING) :

Pour $\theta \neq 180^\circ$

$$u_{\theta} = \frac{1}{2}c_{\theta}(\cos \theta - \cos \theta_0)^2 \quad (3.4)$$

Pour $\theta = 180^\circ$

$$u_{\theta} = k_{\theta}(1 + \cos \theta) \quad (3.5)$$

Où θ_0 est l'angle d'équilibre et

$$c_{\theta} = k_{\theta} / (\sin \theta_0)^2 \quad (3.6)$$

La constante de flexion d'angle a des unités de kcal/mol.

Torsion

Séries de cosinus pour le potentiel de torsion :

$$u_{\Phi} = V_0 + V_1(1 + \cos \Phi) + V_2(1 - \cos 2\Phi) + V_3(1 + \cos 3\Phi) \quad (3.7)$$

Les constantes de force V_0 , V_1 , V_2 et V_3 ont des unités de kcal mol⁻¹.

Potentiel de torsion sous forme de cosinus (style DREIDING) :

$$u_{\Phi} = \frac{1}{2}V_0[1 - \cos n(\Phi - \Phi_0)] \quad (3.8)$$

Où n et Φ_0 déterminent les angles d'équilibre. La constante de force V_0 a des unités de kcal/mol.

Inversion

Potentiel d'inversion pour les configurations planaires sous forme de cosinus (style DREIDING) :

$$u_{\Psi} = k_{\Psi}(1 - \cos \Psi) \quad (3.9)$$

La constante d'inversion u_{Ψ} est exprimée en kcal mol⁻¹.

Interactions de van der Waals

Lennard-Jones 12-6 :2: L'équation pour une forme alternative du potentiel de Lennard-Jones 12-6, utilisée par DREIDING, est donnée ci-dessous :

$$u(r_{ij}) = \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 - 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (3.10)$$

Où r_{ij} , ϵ_{ij} et σ_{ij} représentent la distance entre les sites interactifs, la profondeur du puits de Lennard-Jones et le paramètre de taille, respectivement, pour la paire d'atomes i et j.

Ici, r_{ij} et σ_{ij} sont tous deux exprimés en Å afin que la constante ϵ_{ij} ait des unités de kcal mol⁻¹. Pour les paramètres d'interaction entre des paires différentes, la règle de combinaison géométrique pour ϵ_{ij} est donnée :

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

Pour σ_{ij} , les règles de combinaison arithmétique et géométrique sont données par :

- La règle de combinaison arithmétique

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (3.12)$$

- La règle de combinaison géométrique

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

III.3 Résultats et Discussion :

III.3.1 Le paramètre de solubilité et la longueur de chaîne appropriée :

Le paramètre de solubilité est une mesure des forces intermoléculaires entre les molécules dans un matériau polymère. Il peut être calculé à l'aide de l'équation (3.14)[10].

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{v}} = \sqrt{CED} \quad (3.14)$$

Où v représente le volume mixte des matériaux, E_{coh} représente l'énergie cohésive, et CED est la densité d'énergie cohésive (figure 3.17).

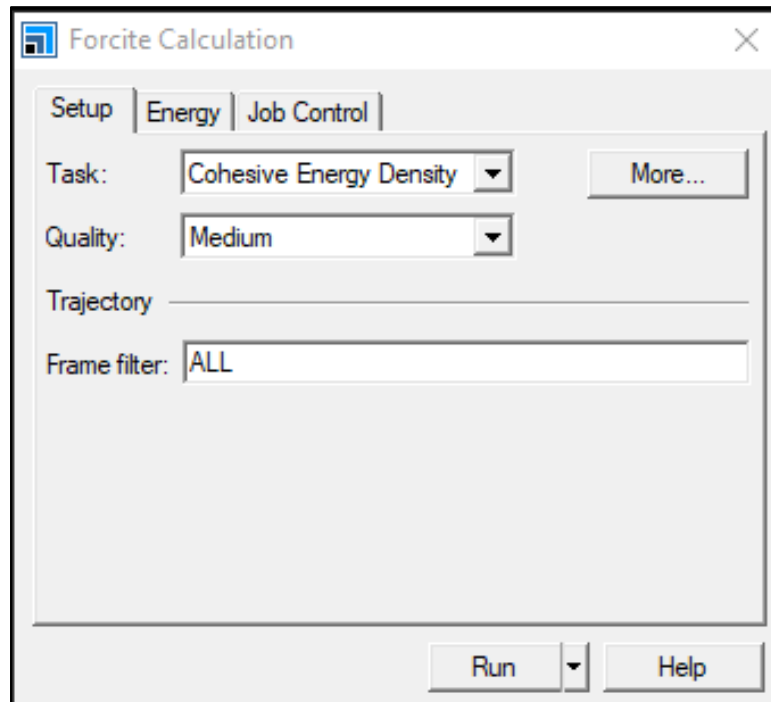


Figure 3.17 la densité d'énergie cohésive

Il existe une relation entre le paramètre de solubilité et la longueur de chaîne d'un polymère. À mesure que le nombre d'unités de répétition augmente, le paramètre de solubilité tend à avoir une valeur constante. Cela suggère que lorsque la valeur du paramètre de solubilité est stable, la chaîne polymère peut représenter avec précision le matériau polymère réel [10-11]. De nombreuses études ont confirmé de manière cohérente l'efficacité d'examiner les changements dans le paramètre de solubilité par rapport à la longueur de la chaîne polymère pour déterminer la longueur de chaîne minimale représentant le polymère réel. Par exemple, Yizheng et al. [12] ont mené une enquête sur le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polylactide (PLA), trouvant que 20 monomères servent de longueur de chaîne la plus courte pour un polymère réel. De même, Sarasua et al. [13] ont mené une étude similaire, déterminant que la longueur à laquelle le paramètre de solubilité se stabilise représente la taille moléculaire minimale caractérisant le polymère. Leurs résultats ont révélé que le poly(L-lactide) (PLLA) et le poly(DL-lactide) (PDLLA) atteignent des valeurs fixes à 20 unités, tandis que le poly(styrène) (PS) atteint 10 unités. Dans notre étude, la courbe représentée dans la figure 3.18 indique que le paramètre de solubilité du PHPMA devient relativement constant lorsqu'il y a plus de 40 unités de répétition. Cela suggère que 40 est le nombre minimum d'unités de répétition nécessaires pour représenter avec précision la matrice de PHPMA dans ce contexte.

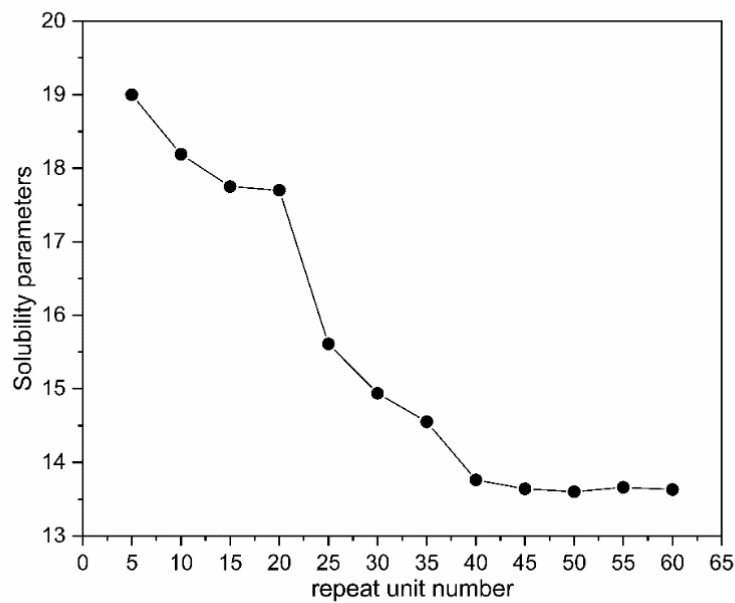


Figure 3.18 Paramètres de solubilité par rapport au nombre d'unités de répétition

III.4 Analyse de convergence du système :

L'analyse des profils de densité évoluant dans le temps, présentée dans la Figure 3.19, démontre que le système a atteint l'équilibre, comme indiqué par les fluctuations d'énergie et de température se situant entre 5 et 10% [14-15]. Il s'agit d'une étape cruciale dans le processus de simulation de dynamique moléculaire, car un système équilibré représente un échantillon stable et représentatif pouvant être utilisé pour prédire avec précision les propriétés du matériau dans différentes conditions. Les fluctuations d'énergie et de température observées dans la Figure 3.20 pour le système 2 après le processus d'équilibration confirment que le système a atteint un état d'équilibre, ce qui est essentiel pour garantir la validité des résultats de la simulation. En garantissant que le système est équilibré, nous pouvons avoir confiance en la fiabilité de nos résultats de simulation et les utiliser pour faire des prédictions significatives sur les propriétés du matériau. Le processus d'équilibration permet au système d'atteindre un état d'équilibre thermique, où la température et l'énergie sont uniformes dans tout le système. Cela est évident dans les profils de densité évoluant dans le temps du système 2, qui montrent que les fluctuations d'énergie et de température sont dans la plage attendue de 5 à 10% [16]. De plus, la confirmation de l'équilibre dans la Figure 3.20 et la densité simulée du polymère pur dans ce travail sont proches du résultat rapporté dans des recherches antérieures présenté dans le Tableau 3.3, ce qui vérifie la fiabilité des modèles construits et des méthodes utilisées [17].

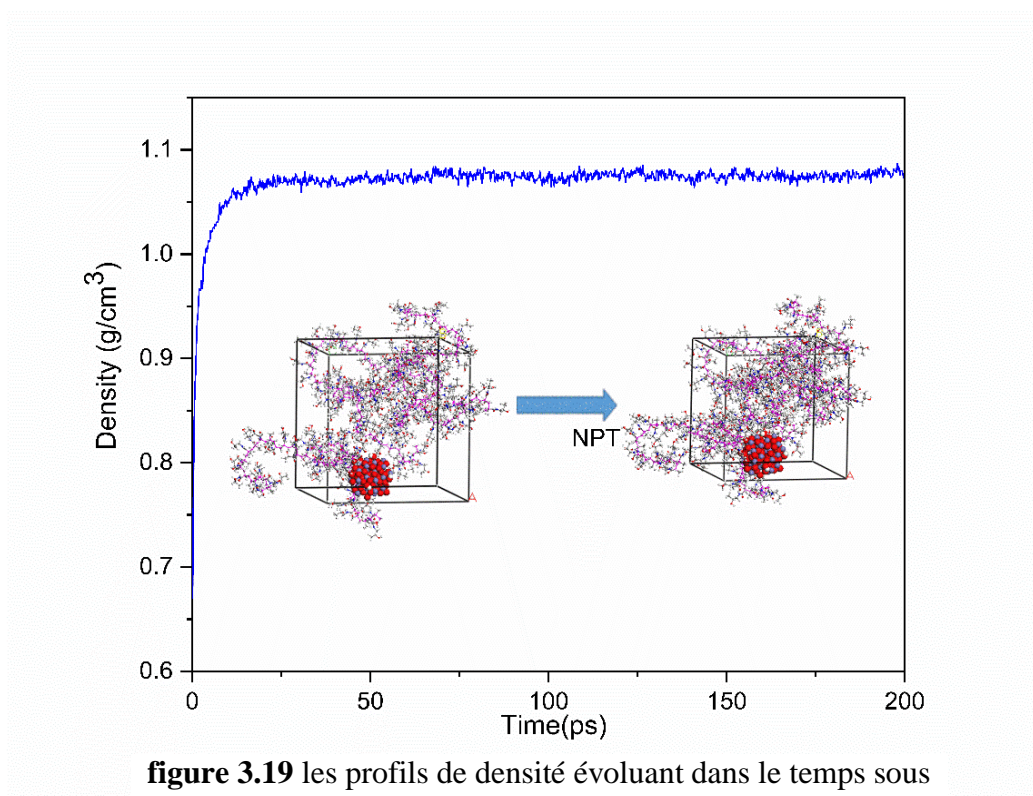


figure 3.19 les profils de densité évoluant dans le temps sous l'ensemble NPT des modèles d'équilibre final de phpma/Fe₂O₃ (6.6Å).

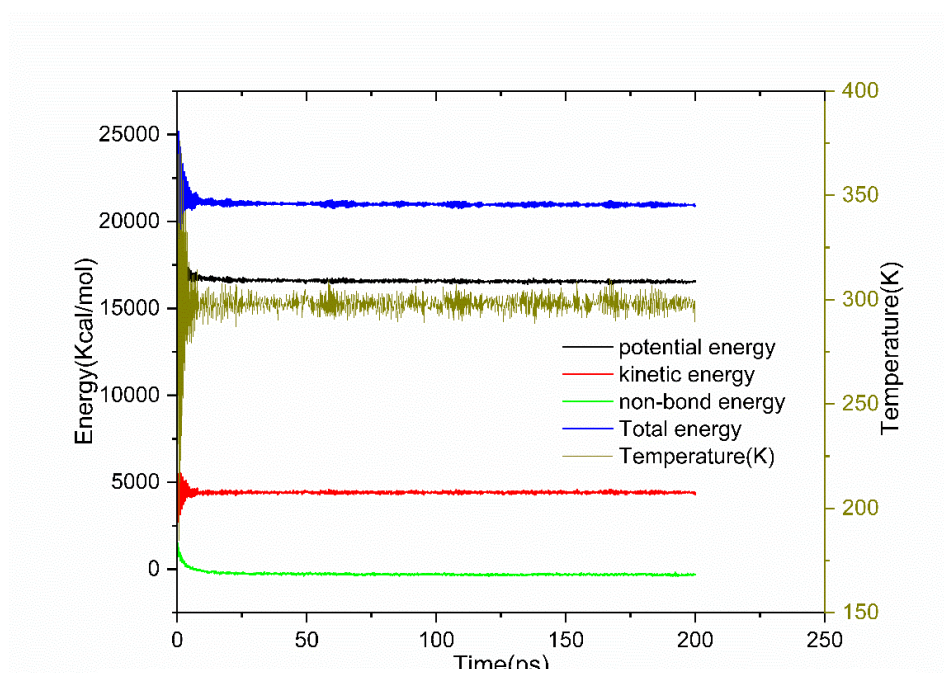


Figure 3.20 L'énergie totale, l'énergie potentielle, l'énergie non liée, les fluctuations d'énergie cinétique et les fluctuations de température des modèles d'équilibre final de PHPMA/Fe₂O₃ (6.6Å).

III.5 La mobilité de la chaîne :

L'impact des nanoparticules de Fe_2O_3 sur la mobilité des chaînes de PHPMA peut être étudié en utilisant le déplacement quadratique moyen (MSD) [18]. La boîte de dialogue Forcite Analysis dans le module Forcite permet d'extraire des informations sur la mobilité de chaque système selon la procédure représentée dans la figure 3.21.

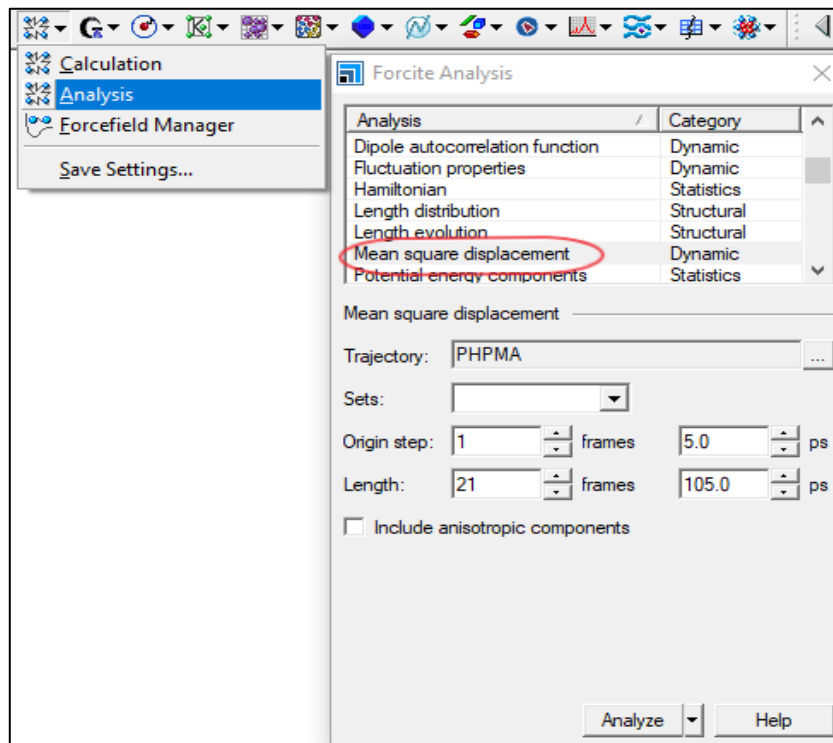


Figure 3.21 le déplacement quadratique moyen (MSD)

Le MSD peut être décrit comme suit (3.15) [18]:

$$\text{MSD} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (r_i(t) - r_i(0))^2 \quad (3.15)$$

Où N est le nombre d'atomes dans le système, $r_i(0)$ et $r_i(t)$ représentent les positions de n'importe quel atome i au temps initial et au temps t , respectivement. Le déplacement quadratique moyen (MSD) est une mesure utilisée en physique et en chimie pour quantifier le mouvement ou la diffusion des particules dans un système. Il représente la moyenne des carrés des distances parcourues par une particule au cours d'une période de temps donnée. Le MSD est calculé en mesurant la distance entre la position initiale de la particule et sa position à un instant ultérieur, en prenant le carré de cette distance, puis en moyennant ces valeurs sur toutes les particules et sur une période de temps spécifiée.

Les graphiques du MSD en fonction du temps pour les cinq systèmes sont représentés dans la figure 3.22. La courbe de MSD montre une augmentation en présence de nanoparticules de Fe_2O_3 par rapport au PHPMA pur. Les courbes de déplacement quadratique moyen (MSD) présentent une corrélation positive avec la taille et la concentration (fraction massique, chargement) des nanoparticules de Fe_2O_3 . Cette constatation suggère que l'incorporation de nanoparticules de Fe_2O_3 dans la matrice de PHPMA influence de manière significative et améliore la mobilité des chaînes. Cet effet devient plus prononcé avec l'augmentation de la taille et de la concentration des nanoparticules. Il convient de noter que la mobilité des matériaux est également influencée par la température, comme le montre la figure 3.23, qui montre que la dynamique du polymère augmente avec l'augmentation de la température. Cette tendance est due à l'augmentation du mouvement thermique des chaînes polymères. De plus, la variation des courbes de MSD du PHPMA pur est la plus prononcée dans la plage de [260k-270k], qui est associée à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère [19].

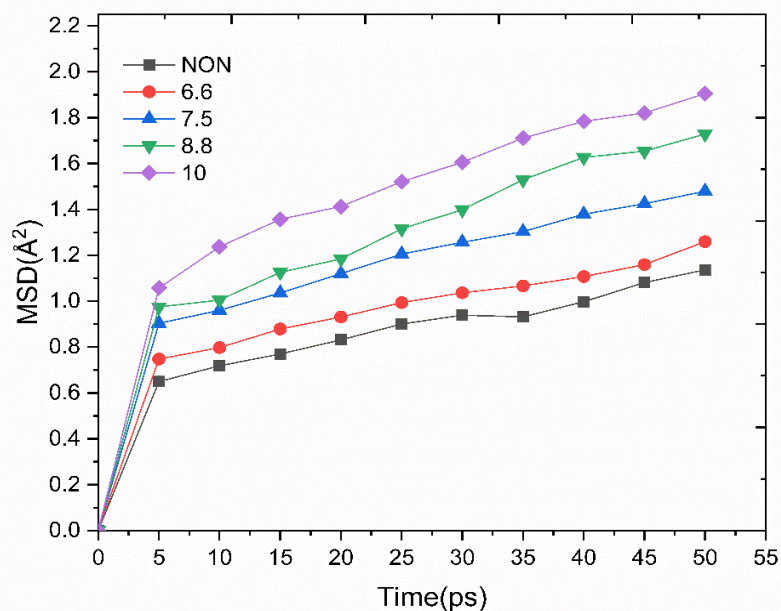
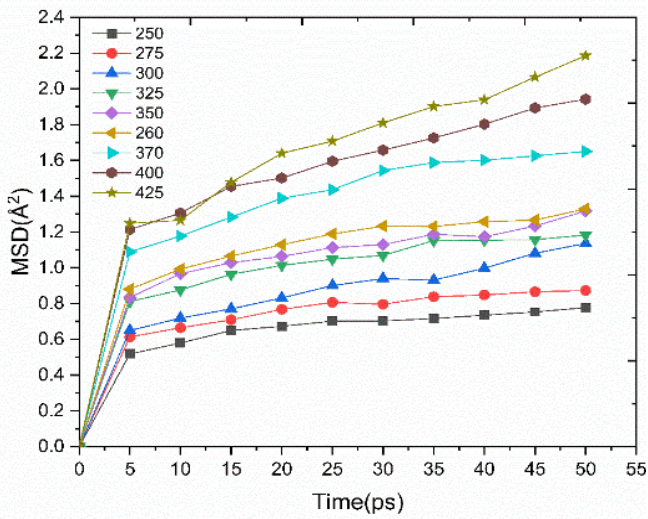
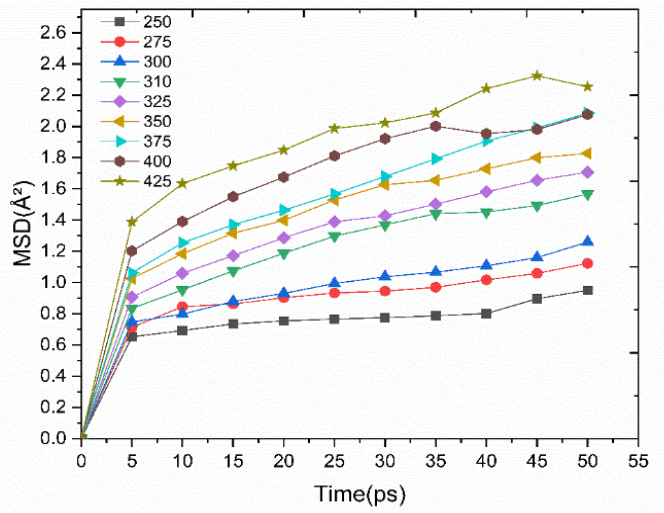


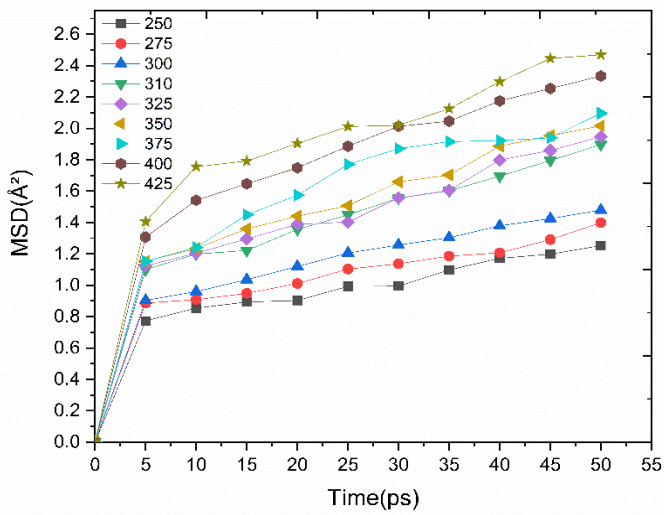
Figure 3.22 La variation des valeurs du déplacement quadratique moyen (MSD) en fonction du temps des cinq systèmes à 300 K.



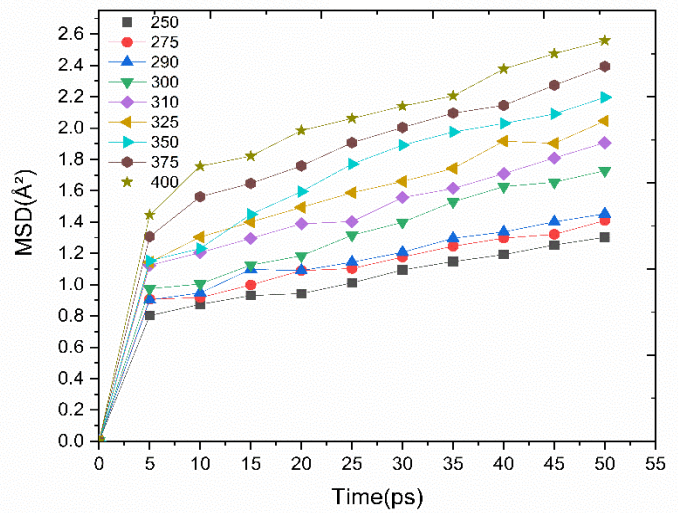
(a)



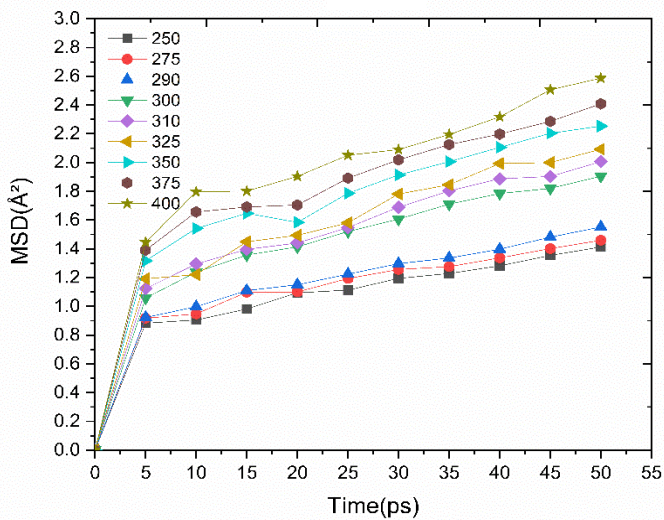
(b)



(c)



(d)



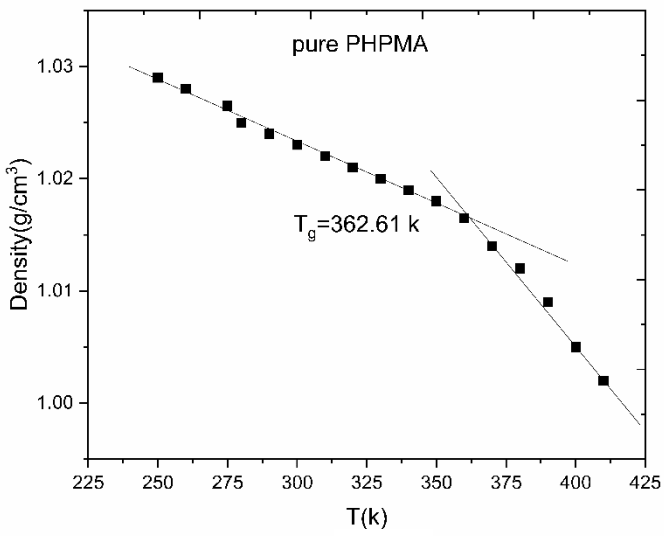
(e)

Figure 3.23 La variation des valeurs du déplacement quadratique moyen (MSD) avec le temps pour (a) PHPMA pur ; (b) PHPMA/Fe₂O₃ (6.6Å) ; (c) PHPMA/ Fe₂O₃ (7.5Å) ; (d) PHPMA/ Fe₂O₃ (8.8Å) et (e) PHPMA/ Fe₂O₃ (10Å) à différentes températures (K).

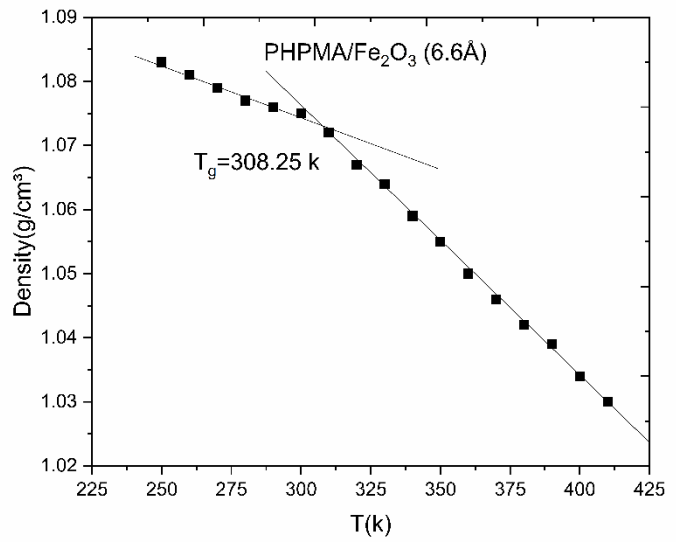
III.6 Température de transition vitreuse :

La température de transition vitreuse (T_g) est une propriété importante des polymères amorphes. Elle représente la température à laquelle un polymère amorphe passe d'un état vitreux, rigide et cassant, à un état caoutchouteux, plus souple et malléable. Plus précisément, la T_g correspond à la température à laquelle le polymère subit une transition de phase de l'état vitreux à l'état caoutchouteux en raison de la variation de la mobilité moléculaire. A des températures inférieures à la T_g , les polymères amorphes se trouvent dans un état vitreux où les chaînes polymères sont figées dans une structure désordonnée. À mesure que la température augmente et se rapproche de la T_g , les mouvements moléculaires deviennent de plus en plus importants, ce qui entraîne une transition de phase vers un état caoutchouteux où les polymères deviennent plus flexibles et peuvent subir une déformation significative sans se rompre. [20]. La T_g peut être déterminée à l'aide de diverses méthodes de simulation de dynamique moléculaire, telles que les caractéristiques du polymère comprenant l'expansion thermique, le volume, la conductivité thermique et la densité, ainsi que les caractéristiques microscopiques telles que la mobilité du polymère en utilisant le déplacement quadratique moyen (MSD), la fonction de distribution radiale (RDF), et l'énergie non liée[21]. Dans ce travail, la T_g de différents modèles a été estimée en utilisant des méthodes d'évaluation de la densité et du MSD. Les densités des cinq systèmes diminuent de manière linéaire avec l'augmentation de la température, comme le montre la Figure 3.24. La valeur de T_g peut être déterminée à partir de la courbe d'ajustement densité-température en trouvant le point d'inflexion de chaque courbe de densité par l'intersection des deux lignes linéaires qui représentent la transition du polymère amorphe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux, respectivement. Comme on peut le voir dans le Tableau 3.4, les valeurs de T_g déterminées par la courbe d'ajustement densité-température (Figure 3.24) et la plage de T_g déterminée par les méthodes d'évaluation du MSD (Figure 3.23) sont cohérentes entre elles.

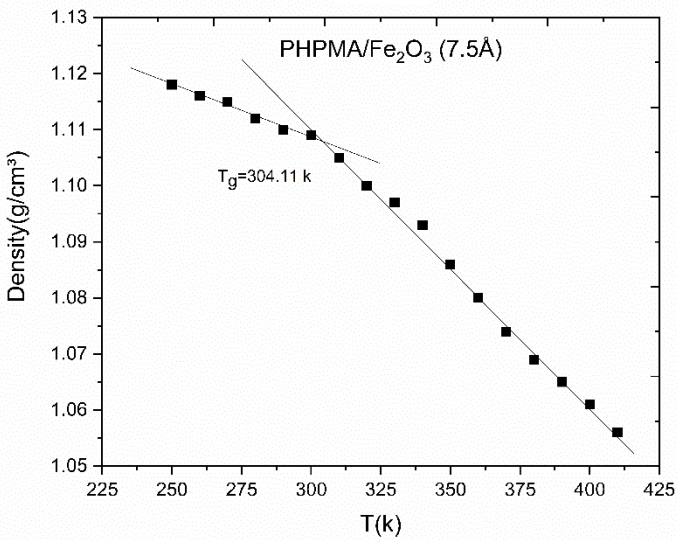
La valeur de T_g obtenue pour le PHPMA pur est de 361,12 K, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature [5]. Comme le montre le Tableau 3.4, la T_g diminue lorsque les nanoparticules de Fe_2O_3 sont introduites dans la matrice de PHPMA, et cette tendance à la baisse devient plus prononcée à mesure que la taille et la concentration des nanoparticules augmentent. L'incorporation de nanoparticules de Fe_2O_3 dans la matrice de PHPMA peut perturber la structure ordonnée des chaînes polymères, ce qui entraîne une diminution de la T_g du polymère.



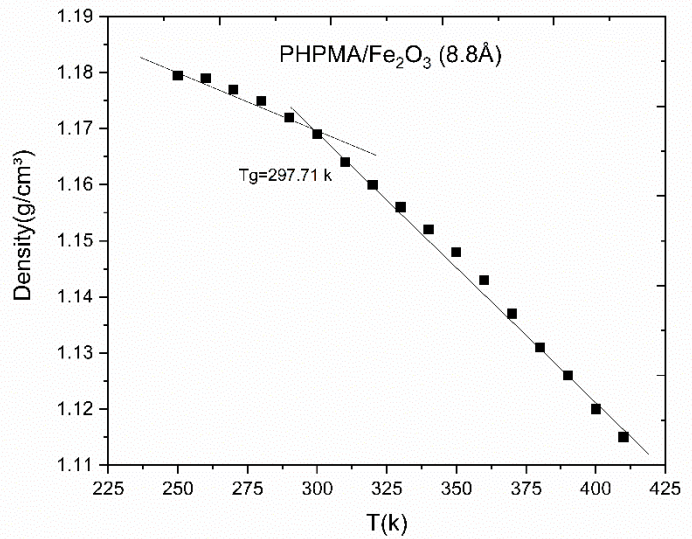
(a)



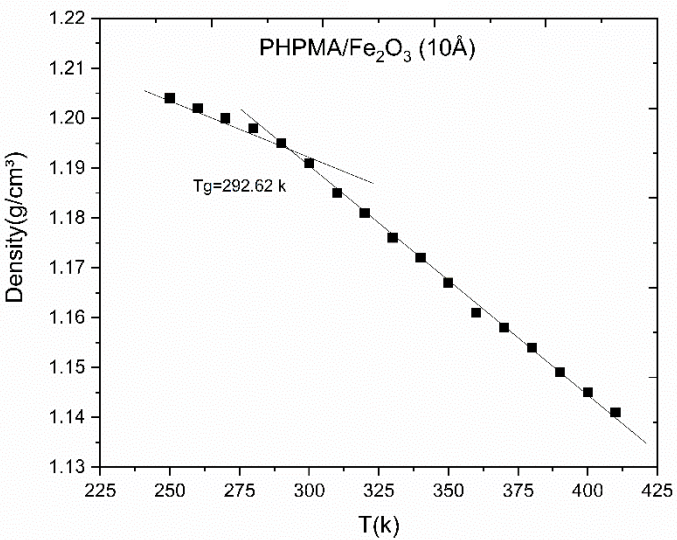
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 3.24 Densité en fonction de la température pour (a) PHPMA pur ; (b) PHPMA/Fe₂O₃ (6.6Å) ; (c) PHPMA/ Fe₂O₃ (7.5Å) ; (d) PHPMA/Fe₂O₃ (8.8Å) et (e) PHPMA/Fe₂O₃ (10Å)

Cette tendance devient plus prononcée à mesure que la taille et la concentration des nanoparticules augmentent. Ce phénomène peut affecter les propriétés physiques du polymère, telles que sa flexibilité et sa résistance, car la T_g d'un polymère peut influencer son module d'élasticité.

Tableau 3.4 La valeur de T_g des cinq modèles (unités : K)

system	Particl size(Å)	T_g by Fitting Curve Method (K)	T_g by MSD Evaluation Method (K)	T_g in Ref (K)
1	Non	361.12	360-370	355.15
2	6.6	308.25	300-310	
3	7.5	304.11	300-310	
4	8.8	297.71	290-300	
5	10	292.62	290-300	

Plusieurs chercheurs se sont concentrés sur la relation entre les propriétés structurales d'un polymère et sa température de transition vitreuse (T_g) [22]. Comme le montre la Figure 3.22 et le Tableau 3.4, la T_g et le déplacement quadratique moyen (MSD) des cinq systèmes montrent que plus la courbe MSD est élevée, plus la valeur de T_g du polymère est faible. Cela est dû au fait que la flexibilité de la chaîne est un facteur clé qui impacte la T_g d'un polymère. La T_g a tendance à augmenter lorsque la flexibilité de la chaîne diminue, de sorte qu'un polymère avec des chaînes flexibles aura souvent une T_g plus basse. Par conséquent, la présence de NPs peut abaisser la T_g du polymère en raison de leur capacité à améliorer la flexibilité des chaînes polymères.

III.7 Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques, telles que le module de Young, le module de compressibilité et le module de cisaillement, sont utilisées pour indiquer la rigidité des matériaux sous différentes conditions de contrainte.

III.7.1 Module de Young (ou Module d'Élasticité)

Le module de Young mesure la rigidité d'un matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte de traction ou de compression. Il représente la capacité du matériau à résister à la déformation longitudinale en réponse à une contrainte appliquée dans cette direction. Plus le module de Young est élevé, plus le matériau est rigide.

III.7.2 Module de compressibilité (ou Module de volume élastique) :

Le module de compressibilité mesure la résistance d'un matériau à une compression uniforme. Il quantifie la capacité du matériau à résister à une diminution de volume sous l'effet d'une force de compression. Plus le module de compressibilité est élevé, plus le matériau est difficile à comprimer.

III.7.3 Module de cisaillement (ou Module de rigidité transversale) :

Le module de cisaillement mesure la rigidité d'un matériau lorsqu'il est soumis à une force de cisaillement, c'est-à-dire lorsqu'il subit des contraintes qui tendent à le faire glisser le long d'un plan par rapport à un autre. Il est défini comme le rapport entre la contrainte de cisaillement et le taux de déformation de cisaillement. Plus le module de cisaillement est élevé, plus le matériau est résistant à la déformation par cisaillement.

III.8 Propriétés mécaniques

Dans ce travail, les propriétés mécaniques des cinq systèmes ont été calculées à l'aide de simulations de dynamique moléculaire (MD) avec le modèle de force de champ de DREIDING basé sur la méthode de contrainte statique [23] ,Pour la trajectoire du système à l'équilibre à température ambiante (300 K).

La Figure 3.25 illustre que les propriétés mécaniques du nanocomposite polymère/nanoparticules (PNC) sont notablement différentes de celles observées pour la phase de PHPMA pure. Plus spécifiquement, à la fois le module de Young et le module de compressibilité diminuent à mesure que la taille et la concentration des nanoparticules de Fe_2O_3 augmentent. Comme le montre la Figure 3.25, l'effet des nanoparticules de Fe_2O_3 d'une taille de 10 Å sur les propriétés mécaniques du nanocomposite de PHPMA est plus important que celui des autres tailles.

Sur la base de nos observations, l'incorporation de nanoparticules de Fe_2O_3 dans la matrice de PHPMA peut entraîner des modifications dans les propriétés mécaniques du système, notamment une diminution des modules de Young et de compressibilité. Cet effet semble être plus prononcé à mesure que la taille et la fraction massique des nanoparticules de Fe_2O_3 augmentent. La présence de nanoparticules de Fe_2O_3 améliore significativement la flexibilité et la mobilité moléculaire des chaînes, ce qui peut être attribué à l'effet perturbateur des nanoparticules de Fe_2O_3 sur les forces intermoléculaires au sein d'une matrice de PHPMA. Les nanoparticules, selon leur taille, leur niveau de chargement, leurs propriétés de surface et leur interaction avec le polymère, peuvent perturber leur structure ordonnée et créer des barrières physiques entre les chaînes polymères. Cet effet limite le rapprochement des chaînes polymères et réduit la force des interactions intermoléculaires. En conséquence, les chaînes polymères acquièrent plus de liberté de mouvement et présentent une flexibilité et une mobilité accrues. La relation observée entre un MSD plus élevé et une flexibilité et des propriétés mécaniques plus faibles et une rigidité des cinq systèmes est cohérente avec ces effets des nanoparticules de Fe_2O_3 sur les chaînes polymères.

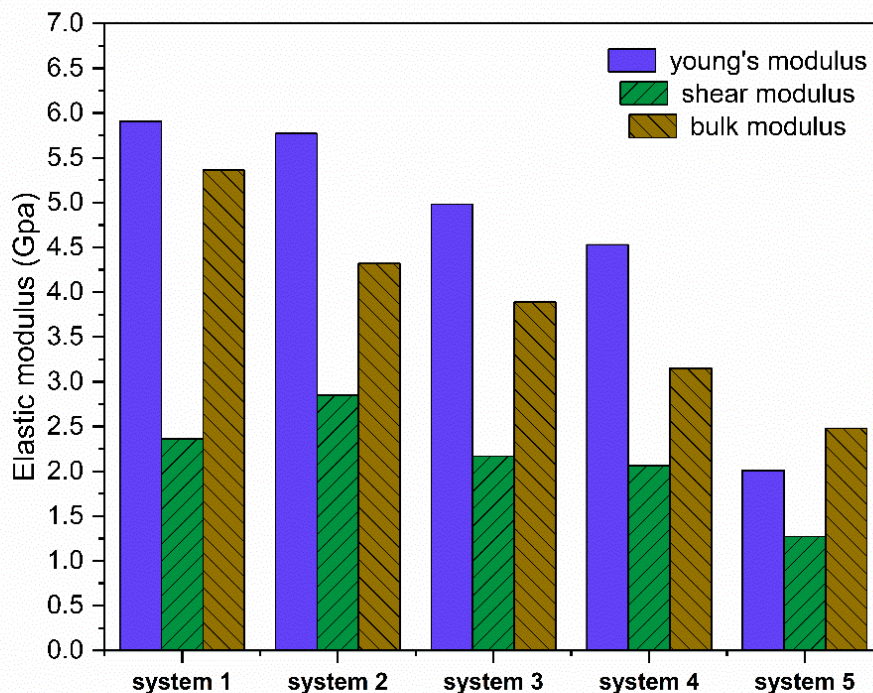


Figure 3.25 Les propriétés mécaniques des cinq modèles

III.9 Interaction du PHPMA avec la nanoparticule Fe₂O₃ :

L'interaction entre les nanoparticules (NPs) et une matrice polymère est un aspect crucial dans le domaine des nanocomposites polymères. Cette interaction peut influencer considérablement les propriétés physiques, mécaniques et thermiques du matériau composite résultant. Pour mieux comprendre ce processus, il est essentiel de calculer l'énergie d'interaction entre les NPs et le polymère. Des études antérieures ont démontré que l'énergie d'interaction entre les polymères et les NPs est fortement influencée par les propriétés de surface des NPs, comme observé dans les plans (h k l) des NPs de Fe₂O₃ [24-25], car la nature chimique et physique de la surface des nanoparticules, y compris leur rugosité, leur charge superficielle, et leur composition chimique, détermine l'énergie de surface. Ces caractéristiques influent sur l'affinité entre les polymères et les nanoparticules. Ainsi que les groupements fonctionnels présents à la surface des nanoparticules peuvent interagir chimiquement avec les groupes fonctionnels des polymères, ce qui peut renforcer ou affaiblir l'interaction entre les deux matériaux. Afin d'examiner l'effet de la surface interfaciale des NPs de Fe₂O₃ sur l'énergie d'interaction entre le PHPMA et les NPs de Fe₂O₃, nous avons choisi de nous concentrer sur les surfaces les plus prévalentes et stables de l'hématite : les plans (001) [26-27] et (012) [28]. Cette recherche fournira des informations précieuses sur les mécanismes derrière la physisorption des NPs de Fe₂O₃ sur la matrice polymère PHPMA, et pourrait avoir des implications significatives pour une large gamme d'applications.

La chaîne PHPMA se compose de 10 monomères et est assemblée dans une boîte de simulation avec la surface des NPs de Fe₂O₃. La dimension c de la boîte a été étendue à 30 angströms, comme indiqué dans la Fig. 3.26. L'énergie d'interaction entre les modèles PHPMA et Fe₂O₃ NPs peut être calculée à l'aide de l'équation (3.16) :

$$E_{\text{interaction}} = -E_{\text{bind}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{PHPMA}} + E_{\text{surface}}) \quad (3.16)$$

La relaxation et l'équilibre des NPs de Fe₂O₃ et du PHPMA impliquent de porter le système à un état d'énergie minimale et de s'assurer qu'il reste stable dans le temps. Ce processus est essentiel pour mesurer précisément l'énergie d'interaction entre le polymère et les NPs [29]. L'énergie de surface est une propriété intrinsèque qui quantifie l'énergie nécessaire pour créer ou maintenir une unité de surface d'un matériau. Dans le contexte de notre étude, l'énergie de surface joue un rôle crucial dans l'influence de l'interaction entre les nanoparticules et la matrice polymère. Lorsque les nanoparticules entrent en contact avec la surface du polymère, l'énergie de surface des deux composants devient critique pour déterminer leur affinité mutuelle et leur compatibilité. Une diminution de l'énergie de surface signifie en effet un renforcement de

l'interaction entre le polymère et les nanoparticules. Pour développer davantage, une diminution de l'énergie de surface implique que l'énergie nécessaire pour que les nanoparticules mouillent et se répandent sur la surface du polymère diminue. En d'autres termes, à mesure que l'énergie de surface diminue, les nanoparticules montrent une tendance accrue à interagir et à se disperser dans la matrice polymère. Ce phénomène peut être comparé au concept de tension de surface, où une diminution de la tension de surface entraîne une meilleure mouillabilité d'un liquide sur une surface solide [30]. Il est généralement observé que l'énergie d'interaction entre le polymère et les NPs augmente avec une diminution de l'énergie de surface des NPs. Les valeurs d'énergie de surface des NPs de Fe_2O_3 ont été mesurées à 4,24 joules par mètre carré pour la surface (001) et à 2,79 joules par mètre carré pour la surface (012). Malgré le fait que la surface (012) ait une énergie de surface plus faible que la surface (001), il a été constaté qu'elle présente une énergie d'interaction plus élevée avec le polymère. Cela peut être dû aux propriétés chimiques et physiques spécifiques de la surface (012), qui la rendent peut-être plus propice à des interactions fortes avec le polymère.

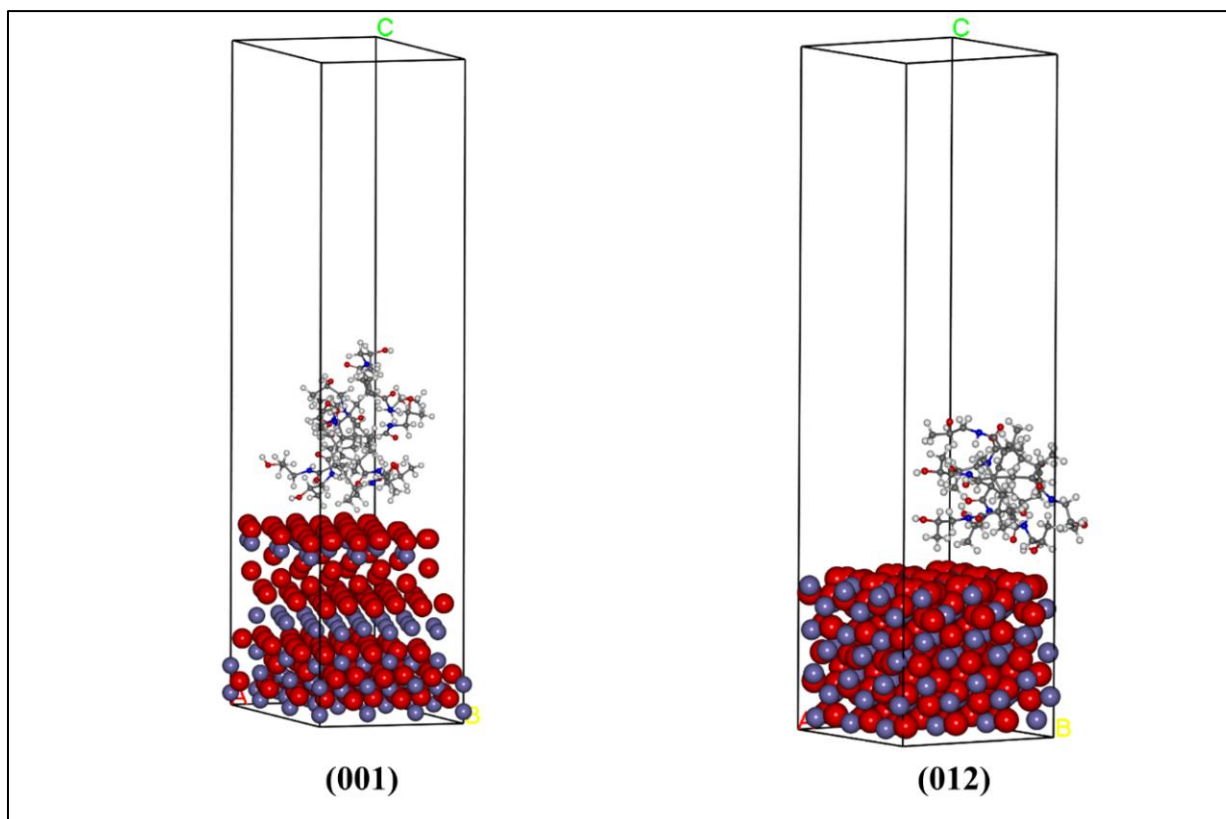


Figure 3.26 PHPMA et son interface avec la surface Fe_2O_3 (012) et (001)

De plus, nous pouvons confirmer davantage la surface la plus prévalente en calculant l'énergie d'interaction des systèmes (001) et (012). Les résultats de l'énergie de liaison et de l'énergie d'interaction sont présentés dans le Tableau 3.5. Les valeurs calculées de l'énergie d'interaction pour les deux surfaces sont négatives, ce qui indique que le polymère se lie à la surface des NPs de Fe_2O_3 . C'est un résultat souhaitable, car cela suggère que le polymère est capable de former des forces d'attraction plus élevées avec les NPs. La surface (012) a une énergie d'interaction plus élevée que la surface (001), comme indiqué dans le Tableau 3.5. Ceci est conforme au principe de l'énergie de surface interfaciale, qui stipule que l'énergie d'interaction entre deux matériaux est largement déterminée par l'énergie de surface des matériaux. En général, les matériaux avec une énergie de surface plus faible ont tendance à avoir une énergie d'interaction plus élevée, car ils sont plus enclins à former des forces d'attraction plus élevées avec d'autres matériaux. La surface (012), avec sa plus faible énergie de surface, semble être particulièrement efficace pour former des forces d'attraction plus élevées avec le polymère, comme le suggère son énergie d'interaction plus élevée. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour comprendre pleinement les mécanismes derrière ces observations.

Tableau 3.5 L'énergie de liaison et l'énergie d'interaction (kcal/mol)

system	E_{total}	E_{polymer}	E_{surface}	$E_{\text{interaction}}$	E_{bind}
PHPMA/ Fe_2O_3 (001)	-10450.78	87.5	-9429.14	-43.92	43.92
PHPMA/ Fe_2O_3 (012)	-11833.68	11.65	-11799.37	-145.96	145.96

III.10 Paramètres thermodynamiques :

Dans ce travail, l'effet de l'incorporation de nanoparticules de Fe_2O_3 sur le T_g du polymère PHPMA était lié non seulement à la densité et à la flexibilité des chaînes, mais aussi à l'interaction entre les NPs et le polymère [31]. Les paramètres thermodynamiques moyens des cinq systèmes sont présentés dans le Tableau 3.6. Comme indiqué dans le Tableau 3.6, les résultats montrent que l'énergie du nanocomposite PHPMA est inférieure à l'énergie totale du PHPMA pur. De plus, les paramètres thermodynamiques du nanocomposite PHPMA peuvent être significativement affectés par la caractérisation des NPs, car les valeurs des différents paramètres thermodynamiques moyens ont une corrélation négative avec la taille et la concentration des NPs, en particulier l'énergie non liante (interaction de van der Waals et électrostatique).

Tableau 3.6 paramètres énergétiques de cinq modèles

Energy(kcal/mol)	System 1	System 2	System 3	System 4	System 5
Total	2488.364	-60819.885	-100717.313	-158081.608	-246383.566
Non-bond	-552.752	-63966.717	-103832.281	-161071.724	-249409.842
van der Waals	-1036.759	-50199.654	-81854.831	-126851.226	-197239.911
Electrostatic	587.706	-13657.774	-21864.149	-34100.387	-52046.537
Diagonal	3494.533	3541.390	3517.921	3431.798	3476.996
Bond	2918.696	2923.528	2927.478	2907.587	2879.994
Angle	4194.302	4231.033	4215.542	4182.993	4220.446
Torsion	-3671.131	-3669.508	-3675.846	-3707.695	-3673.062
Inversion	52.666	56.337	50.747	48.913	49.618
Cross terms	-453.417	-394.559	-402.954	-441.682	-450.721

D'autre part, les calculs de l'énergie d'interaction du PHPMA avec les NPs de Fe₂O₃ et les paramètres thermodynamiques de chaque système suggèrent que la forte interaction entre le PHPMA et les NPs de Fe₂O₃ entraîne une diminution significative de l'interaction entre les chaînes dans le nanocomposite de PHPMA. Cette diminution de l'interaction entre les chaînes peut être attribuée à la présence de NPs perturbant la structure ordonnée des chaînes polymères et inhibant leur capacité à interagir les unes avec les autres. La diminution résultante de l'interaction entre les chaînes entraîne une augmentation du déplacement quadratique moyen (MSD) et de la flexibilité des chaînes, ainsi qu'une réduction de la température de transition vitreuse du polymère. Cet effet dépend de la présence et de la caractérisation des NPs, car la taille et la concentration des NPs peuvent influencer la force de l'interaction entre les NPs et les chaînes polymères.

III.11 Conclusion :

La simulation dynamique moléculaire est un moyen efficace d'analyser et d'étudier les propriétés thermiques et structurales des composites nanométriques polymère/nanoparticules. Dans ce travail, nous avons appliqué la méthode de simulation dynamique moléculaire pour étudier les propriétés du PHPMA pur et des nanocomposites PHPMA/Fe₂O₃. Les paramètres

de solubilité, l'analyse de convergence du système, la mobilité des chaînes, la température de transition vitreuse et les propriétés mécaniques, l'interaction du PHPMA avec les nanoparticules et les paramètres thermodynamiques de chaque système ont été étudiés, respectivement.

La simulation présentée dans cette étude démontre que l'incorporation de nanoparticules de Fe_2O_3 (NPs) dans une matrice polymère PHPMA a un impact significatif sur les propriétés physiques du matériau. La présence de NPs améliore la mobilité et la flexibilité des chaînes polymères, ce qui entraîne une réduction de la température de transition vitreuse (T_g) du matériau. Les NPs de Fe_2O_3 perturbent la structure ordonnée des chaînes polymères, inhibant leur capacité à interagir les unes avec les autres, ce qui conduit à une diminution des interactions entre les chaînes et à une augmentation du déplacement quadratique moyen (MSD) des chaînes. La taille et la fraction massique des NPs peuvent affecter la force de l'interaction entre les NPs et les chaînes polymères, et cette interaction également influencer les paramètres thermodynamiques du matériau, tels que l'énergie, la densité et l'énergie non liante.

En plus de ces effets sur la T_g et les paramètres thermodynamiques du matériau, la présence de NPs de Fe_2O_3 peut également entraîner une diminution des propriétés mécaniques et de la rigidité du polymère PHPMA. Cela est évident dans les changements observés dans les modules de Young et de cisaillement, qui ont diminué de manière significative par rapport à la phase polymère pure. Les NPs interagissent avec les chaînes polymères et perturbent leur structure ordonnée, ce qui affaiblit la force des interactions entre les chaînes et augmente la mobilité et la flexibilité des chaînes. La corrélation observée entre un MSD plus élevé et une flexibilité plus élevée, ainsi que des propriétés mécaniques et une rigidité plus faibles du matériau, confirme ces effets des NPs de Fe_2O_3 sur le polymère PHPMA. Dans l'ensemble, l'incorporation de NPs de Fe_2O_3 dans la matrice polymère PHPMA modifie significativement les propriétés physiques du matériau et a un impact important sur la mobilité, la flexibilité et la rigidité des chaînes polymères.

III.12 Références :

- [1] J. Yang, X. Gong, G. Wang, Compatibility and mechanical properties of BAMO–AMMO/DIANP composites: A molecular dynamics simulation. *Comput. Mater. Sci.* 102, 1-6(2015).
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.02.010>
- [2] K. Golzar, H. Modarress, S. Amjad-Iranagh, Effect of pristine and functionalized single-and multi-walled carbon nanotubes on CO₂ separation of mixed matrix membranes based on polymers of intrinsic microporosity (PIM-1): a molecular dynamics simulation study. *J. Mol. Model.* 23, 1-25 (2017).
<https://doi.org/10.1007/s00894-017-3436-3>
- [3] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *J. Phys. Chem.* 94(26), 8897-8909 (1990).
<https://doi.org/10.1021/j100389a010>
- [4] A.Fereidoon, S. Aleaghaee, I. Taraghi, Mechanical properties of hybrid graphene/TiO₂ (rutile) nanocomposite: A molecular dynamics simulation. *Comput. Mater. Sci.* 102, 220-227 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.02.044>
- [5] A.Benkhelifa, K. E. Boudraa, T. Bouchaour, Enhancement of shape memory properties of thermo-responsive copolymers-based 2-hydroxy propyl methacrylate and n-isobornyl acrylate. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1-16 (2022).
<https://doi.org/10.1007/s10973-022-11532-z>
- [6] H. J. C. Berendsen, J. P. M. van Postma, W. F. Van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* 81(8), 3684-3690(1984).
<https://doi.org/10.1063/1.448118>
- [7] E. Yildirim, D. Cimen, A. Zengin, T.Caykara, Synthesis of poly (N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide) brushes by interface-mediated RAFT polymerization. *RSC advances.* 6(51), 45259-45264 (2016).
<https://doi.org/10.1039/C6RA04189B>
- [8] S.L.Mayo, B.D.Olafson, W.A.Goddard,DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *J. Phys. Chem.* 94(26), 8897-8909(1990).
<https://doi.org/10.1021/j100389a010>
- [9] K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, Thermal analysis of interpenetrating polymer networks through molecular dynamics simulations: a comparison with experiments. *J. Therm. Anal. Calorim.* 140, 1845-1857(2020).

<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.061803>

- [10] Y. Wang, Q. Wei, S. Wang, W. Chai, Y. Zhang, Structural and water diffusion of poly (acrylamide)/poly (vinyl alcohol) blend films: Experiment and molecular dynamics simulations. *J. Mol. Graph. Model.* 71, 40-49 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2016.11.001>
- [11] J. A. Manson, L. H. Sperling, *Polymer blends and composites*. New York plenum press, New York (1976).
- [12] Y. Fu, L. Liao, L. Yang, Y. Lan, L. Mei, Y. Liu, S. Hu, Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations for prediction of miscibility in polyethylene terephthalate/poly lactide blends. *Mol Simul.* 39(5), 415-422 (2013).
<https://doi.org/10.1080/08927022.2012.738294>
- [13] I. M. Arenaza, E. Meaurio, B. Coto, J. R. Sarasua, Molecular dynamics modelling for the analysis and prediction of miscibility in polylactide/polyvinylphenol blends. *Polymer.* 51(19), 4431-4438 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.07.018>
- [14] V. M. Bouch Er, D. Cangialosi, A. Alegría, J. Colmenero, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, Physical aging of polystyrene/gold nanocomposites and its relation to the calorimetric T_g depression. *Soft Matter.* 7(7), 3607-3620 (2011).
<https://doi.org/10.1039/C0SM01326A>
- [15] J. Zhu, F. M. Uhl, A. B. Morgan, C. A. Wilkie, Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem. Mater.* 13(12), 4649-4654 (2001).
<https://doi.org/10.1021/cm010451y>
- [16] Y. Wang, Q. Wei, F. Pan, M. Yang, S. Wei, Molecular dynamics simulations for the examination of mechanical properties of hydroxyapatite/poly α -n-butyl cyanoacrylate under additive manufacturing. *Biomed. Mater. Eng.* 24(1), 825-833 (2014).
[10.3233/BME-130874](https://doi.org/10.3233/BME-130874)
- [17] A. Benkhelifa, K. E. Boudraa, T. Bouchaour, Enhancement of shape memory properties of thermo-responsive copolymers-based 2-hydroxy propyl methacrylate and n-isobornyl acrylate. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1-16 (2022).
<https://doi.org/10.1007/s10973-022-11532-z>

- [18] X. Michalet, Mean square displacement analysis of single-particle trajectories with localization error: Brownian motion in an isotropic medium. *Phys. Rev. E.* 82(4), 041914 (2010).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.041914>
- [19] N. Ajinkya, X. Yu, P. Kaithal, H. Luo, P. Somani, S. Ramakrishna, Magnetic iron oxide nanoparticle (IONP) synthesis to applications: present and future. *Materials (Basel)*. 13(20), 4644 (2020).
<https://doi.org/10.3390/ma13204644>
- [20] C.-C. Huang, M.-X. Du, B.-Q. Zhang, C.-Y. Liu, Glass transition temperatures of copolymers: molecular origins of deviation from the linear relation. *Macromolecules*. 55(8), 3189-3200 (2022).
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02287>
- [21] M. Mohammadi and J. Davoodi, The glass transition temperature of PMMA: A molecular dynamics study and comparison of various determination methods. *Eur. Polym. J.* 91, 121-133 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.03.056>
- [22] K. Fu, F. Lü, Q. Xie, H. Ruan, X. Yang, S. Liang, The effects of shape and mass fraction of nano-SiO₂ on thermomechanical properties of nano-SiO₂/DGEBA/MTHPA composites: A molecular dynamics simulation study. *AIP Adv.* 10(1), 015339 (2020).
<https://doi.org/10.1063/1.5135627>
- [23] P.W.TASKER, The stability of ionic crystal surfaces. *J. Phys. C Solid State Phys.* 12(22), 4977 (1979).
[10.1088/0022-3719/12/22/036](https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/22/036)
- [24] T. G. Cooper, N. H. de Leeuw, A computer modeling study of the competitive adsorption of water and organic surfactants at surfaces of the mineral scheelite. *Langmuir*. 20(10), 3984-3994 (2004).
<https://doi.org/10.1021/la049796w>
- [25] P.W.TASKER, The stability of ionic crystal surfaces. *J. Phys. C Solid State Phys.* 12(22), 4977 (1979).
[10.1088/0022-3719/12/22/036](https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/22/036)
- [26] N. M. Mahani, A Molecular Dynamics Study on Polycaprolactone-Metal Oxide Interactions. *Mater. Res.* 23 (2020).
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0188>

- [27] B. Prathab, V. Subramanian, T. M. Aminabhavi, Molecular dynamics simulations to investigate polymer–polymer and polymer–metal oxide interactions. *Polymer (Guildf)*. 48(1), 409-416 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.014>
- [28] A. A. Bruzzone, H. L. Costa, P. M. Lonardo, D. A. Lucca, Advances in engineered surfaces for functional performance. *CIRP annals*. 57.2 : 750-769 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.cirp.2008.09.003>
- [29] W. Cui, Y. Jiang, K. Mielonen, T. A. Pakkanen, The verification of icephobic performance on biomimetic superhydrophobic surfaces and the effect of wettability and surface energy. *Applied Surface Science*. 466, 503-514 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.042>
- [30] Y. Wang, Q. Wei, S. Wang, W. Chai, Y. Zhang, Structural and water diffusion of poly (acryl amide)/poly (vinyl alcohol) blend films: Experiment and molecular dynamics simulations. *J. Mol. Graph. Model*. 71, 40-49 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2016.11.001>
- [31] M. Mohammadi, J. Davoodi, M. Javanbakht, H. Rezaei, Glass transition temperature of PMMA/modified alumina nanocomposite: Molecular dynamic study. *Mater. Res. Express*. 6(3), 035309 (2018).
[10.1088/2053-1591/aaf6d5](https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf6d5)

Conclusion générale et perspectives :

Dans cette étude, nous avons exploré la compatibilité entre le polymère PHPMA et les nanoparticules d'oxyde de fer en analysant leurs comportements thermiques et structuraux. Nos résultats ont révélé une interaction significative entre les nanoparticules et les chaînes polymères, ce qui a conduit à une amélioration du mouvement du PHPMA et à une réduction de la température de transition vitreuse de la matrice polymère. Cette interaction a inhibé les réactions entre les chaînes, entraînant une diminution des propriétés mécaniques et rendant le système plus flexible et adouci.

Ces résultats sont prometteurs pour le développement de polymères intelligents ou stimuli-réactifs, en particulier ceux ayant des propriétés magnétiques et une mémoire de forme magnétique. La capacité du polymère à répondre à des stimuli externes ouvre la voie à de nombreuses applications potentielles dans divers domaines, tels que les dispositifs médicaux, les capteurs et les actionneurs.

Pour les perspectives futures, nous visons à approfondir notre compréhension des mécanismes sous-jacents à cette interaction entre le PHPMA et les nanoparticules d'oxyde de fer. Nous prévoyons également d'explorer d'autres systèmes polymères et nanoparticulaires pour identifier de nouvelles combinaisons prometteuses. En outre, nous envisageons de développer des prototypes fonctionnels basés sur ces matériaux pour démontrer leur potentiel dans des applications réelles.

Cette recherche constitue une étape importante vers la conception de nouveaux matériaux polymères avancés, capables de répondre à des stimuli externes et dotés de propriétés mécaniques et magnétiques optimisées.

"تصميم مادة بوليمرية جديدة ذكية مختلطة بجسيمات نانوية من الفيروفلويد"

الملخص:

إن البحث عن مواد تستجيب لمختلف المحفزات الخارجية مثل القوة الميكانيكية، ودرجة الحرارة، والمجال المغناطيسي أو الكهربائي يجذب اهتماماً متزايداً داخل المجتمع العلمي. تركز العديد من الدراسات التجريبية على المركبات البوليمرية/غير العضوية، التي تجمع بين الخصائص الميكانيكية والكهربائية والبصرية بشكل مفيد. تجد هذه المواد تطبيقات متنوعة، بدءاً من علم الأحياء وحتى الإلكترونيات، بما في ذلك الإلكترونيات الضوئية والموائع الدقيقة، لا سيما كأجهزة استشعار، أو روبوتات صغيرة، أو مشغلات صغيرة.

في هذه الدراسة، تم استخدام محاكاة الديناميكيات الجزيئية (MD) لدراسة تأثير الجسيمات النانوية Fe_2O_3 على الخواص الهيكلية والميكانيكية الحرارية للمركبات النانوية (PHPMA) Poly(N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide) باستخدام برنامج Materials Studio. تم إنشاء وتحليل خمسة نماذج جزيئية من المركبات النانوية PHPMA و Fe_2O_3 PHPMA/Fe₂O₃ النقية بأحجام وتركيزات NP مختلفة. تمت دراسة ديناميكيات النماذج المختلفة باستخدام متوسط الإزاحة المربعة (MSD)، وتم تقدير درجة حرارة التزجج (T_g) باستخدام طرق تقييم درجة حرارة الكثافة وMSD. أظهرت النتائج أن وجود جسيمات Fe_2O_3 النانوية في مصفوفة PHPMA يزيد من الحركة الجزيئية ومرونة سلاسل البوليمر، ويقلل T_g ويقلل التفاعل بين سلاسل البوليمر. انخفضت الخواص الميكانيكية مثل معامل يونج ومعامل الحجم ومعامل القص لبوليمر PHPMA بشكل كبير عن طريق إدخال جسيمات Fe_2O_3 النانوية. أشارت النتائج أيضاً إلى أن فعالية الجسيمات النانوية على خواص البوليمر يمكن أن تتأثر بشدة بتوصيف NP، تزداد الحركة الجزيئية والمرونة للمركبات النانوية PHPMA مع زيادة حجم وتركيز NP، بينما قيمة T_g والتفاعل بين سلاسل البوليمر وكذلك الخواص الميكانيكية للمركب النانوي PHPMA لها علاقة سلبية مع زيادة حجم وتركيز NP. توفر هذه النتائج نظرة ثاقبة لتأثير الجسيمات النانوية Fe_2O_3 على الخواص الهيكلية والميكانيكية الحرارية للمركبات النانوية PHPMA وقد تكون مفيدة لتحسين تصميمها وتطبيقها في مختلف المجالات.

كلمات مفتاحية: بولي (N-(2-هيدروكسي بروبيل) ميثاكريلاميد) (PHPMA)، المركبات النانوية، محاكاة الديناميكيات الجزيئية، جسيمات أكسيد المعادن النانوية.

« Conception d'un nouveau matériau polymère intelligent dopé avec des nanoparticules Ferrofluide »

Résumé :

La recherche de matériaux réactifs à divers stimuli externes tels que la force mécanique, la température, le champ magnétique ou électrique suscite un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique. De nombreuses études expérimentales se concentrent sur les composites polymères/matières inorganiques, combinant avantageusement des propriétés mécaniques, électriques et optiques. Ces matériaux trouvent des applications variées, de la biologie à l'électronique, en passant par l'optoélectronique et la microfluidique, notamment en tant que capteurs, microrobots, micro-pompes ou actionneurs.

Dans cette étude, une simulation de dynamique moléculaire (MD) est utilisée pour étudier l'effet des nanoparticules de Fe_2O_3 sur les propriétés structurales et thermomécaniques des nanocomposites de Poly(N-(2-hydroxypropyl)méthacrylamide) (PHPMA) en utilisant le logiciel Materials Studio. Cinq modèles moléculaires de PHPMA pure et de nanocomposites PHPMA/ Fe_2O_3 avec différentes tailles et concentrations de NP ont été construits et analysés. Les dynamiques des différents modèles ont été étudiées en utilisant le déplacement quadratique moyen (MSD), et leur température de transition vitreuse (T_g) a été estimée à l'aide de méthodes d'évaluation de la densité-température et du MSD. Les résultats ont montré que la présence de nanoparticules de Fe_2O_3 dans la matrice de PHPMA augmente la mobilité et la flexibilité moléculaires des chaînes polymères, diminue leur T_g et réduit l'interaction entre les chaînes polymères. Les propriétés mécaniques telles que le module de Young, le module volumique et le module de cisaillement du polymère PHPMA sont significativement diminuées par l'introduction de nanoparticules de Fe_2O_3 . Les résultats ont également indiqué que l'efficacité des nanoparticules sur les propriétés du polymère peut être fortement influencée par la caractérisation des NPs, la mobilité et la flexibilité moléculaires des nanocomposites PHPMA augmentant avec l'augmentation de la taille et de la concentration des NP, tandis que T_g et l'interaction entre les chaînes polymères, ainsi que les propriétés mécaniques du nanocomposite PHPMA, ont une corrélation négative avec l'augmentation de la taille et de la concentration des NP. Ces résultats offrent un aperçu de l'effet des nanoparticules de Fe_2O_3 sur les propriétés structurales et thermomécaniques des nanocomposites de PHPMA et peuvent être utiles pour optimiser leur conception et leur application dans divers domaines.

Mots clés : Poly(N-(2-hydroxypropyl)méthacrylamide) (PHPMA), Nanocomposites, Simulation de dynamique moléculaire, Nanoparticules d'oxyde métallique

« Designing a new intelligent polymer material doped with Ferrofluid nanoparticles. »

Abstract :

The search for materials reactive to various external stimuli such as mechanical force, temperature, magnetic, or electric fields is of increasing interest within the scientific community. Many experimental studies focus on polymer/inorganic material composites, advantageously combining mechanical, electrical, and optical properties. These materials find diverse applications, from biology to electronics, including optoelectronics and microfluidics, serving as sensors, microrobots, micro-pumps, or actuators.

In this study, molecular dynamics (MD) simulation is employed to investigate the effect of Fe_2O_3 nanoparticles on the structural and thermomechanical properties of Poly(N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide) (PHPMA) nanocomposites using Materials Studio software. Five molecular models of pure PHPMA and PHPMA/ Fe_2O_3 nanocomposites with different NP sizes and concentrations were constructed and analyzed. The dynamics of the various models were studied using mean square displacement (MSD), and their glass transition temperature (T_g) was estimated using density-temperature and MSD evaluation methods. The results showed that the presence of Fe_2O_3 nanoparticles in the PHPMA matrix increases the molecular mobility and flexibility of the polymer chains, decreases their T_g , and reduces the interaction between the polymer chains. Mechanical properties such as Young's modulus, bulk modulus, and shear modulus of PHPMA polymer are significantly decreased by the introduction of Fe_2O_3 nanoparticles. The results also indicated that the effectiveness of nanoparticles on polymer properties can be strongly influenced by nanoparticle characterization. Specifically, the molecular mobility and flexibility of PHPMA nanocomposites increase with

increasing NP size and concentration, while T_g and the interaction between polymer chains, as well as the mechanical properties of PHPMA nanocomposites, show a negative correlation with increasing NP size and concentration. These findings provide insight into the effect of Fe_2O_3 nanoparticles on the structural and thermomechanical properties of PHPMA nanocomposites and can be useful for optimizing their design and application in various fields.

Key words : Poly(N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide) (PHPMA), Nanocomposites, Molecular dynamics simulation, Metal oxide nanoparticles