

INTRODUCTION GÉNÉRALE

En 1922, le chimiste allemand Hermann Staudinger introduisit la notion de macromolécule, molécule comportant plusieurs milliers à plusieurs centaines de milliers d'atomes. Cette notion permet de poser les bases de l'étude des polymères, composants essentiels des matières plastiques et des élastomères.

En se substituant aux matériaux traditionnels tels que les métaux, le bois, le verre ou le textile, la production de plastiques est sans cesse croissante depuis pratiquement un siècle [1], parmi les plus connus on trouve: le polystyrène.

Le polystyrène est l'un des plastiques industriels les plus courants dans la vie quotidienne ; il a été découvert dès 1839, mais n'a été exploité à grande échelle en Allemagne et aux États-Unis qu'à partir des années 1930[2]. Sa fabrication industrielle commença en 1933 et le procédé utilisé fut perfectionné au cours des décennies suivantes.

Ce matériau aux multiples applications est notamment utilisé sous forme expansée pour l'emballage et l'isolation.

L'énergie d'activation généralement nécessaire pour induire les réactions chimiques peut être apportée soit sous forme de chaleur soit sous forme de rayonnement (lumière, faisceau d'électrons, micro-ondes,...). Alors que l'homme sait maîtriser depuis très longtemps les réactions chimiques par voie thermique, l'utilisation industrielle des réactions induites par une source lumineuse n'est apparue qu'au cours de la deuxième moitié du 20^{ème} siècle[3]. Désormais, en particulier grâce à l'essor technologique des sources lumineuses, les procédés par voie photochimique ont acquis une grande importance, qui ne cesse d'ailleurs d'augmenter aujourd'hui encore.

Les réactions de polymérisation permettent notamment de transformer un mélange liquide, plus ou moins visqueux en un matériau solide dont le taux de réticulation dépend notamment de la fonctionnalité des monomères employés [4-7]. Le principe d'une réaction de photopolymérisation consiste à produire les espèces actives pour amorcer la polymérisation des monomères considérés en exposant la formulation à un rayonnement lumineux. La nature de ces espèces actives dépend directement de la fonctionnalité du monomère (acrylique, vinylique ou époxy par exemple). La création de ces espèces actives n'a pas lieu

par excitation directe du monomère mais par l'intermédiaire d'un additif contenu dans la formulation photosensible, le photoamorceur.

Il est difficile de trouver un domaine qui n'utilise pas les photopolymères, par exemple:

- Les revêtements [8-13] (vernis et peintures, qui assurent une protection efficace pour des matériaux aussi divers que le bois, les plastiques, les métaux et les textiles);
- Les arts graphiques [14 .15] (fabrication de plaques d'impression selon un processus photolithographique, séchage quasi instantané des encres d'impression et des vernis de finition [16]);
- La microélectronique [14-17] (création des circuits imprimés, processeurs...);
- Les nanotechnologies [18-20];
- Les adhésifs [14.21-23], le photodurcissement de ciment dentaire [5.13.14]...;

C'est pourquoi les procédés de photopolymérisation connaissent de plus en plus un essor très important.

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques et biochimiques sont aujourd'hui souvent associés à une étude par modélisation moléculaire.

Les techniques de la modélisation moléculaire ont débuté dans les années 1970 [24] sous l'impulsion de quelques pionniers tous américains tels que Peter Kollman, William Jorgensen, Martin Karplus ou Norman Allinger. Trente ans plus tard cette technique de calcul est devenue routinière pour n'être considérée (au moins pour sa partie routine) que comme une technique analytique au même titre que la RMN ou d'autres techniques spectroscopiques (IR, UV, dichroïsme...). En d'autres termes cette technique est en train de devenir une des techniques analytiques les moins coûteuses du marché [25].

La méthode de mécanique moléculaire a été développée par combinaison de deux approches distinctes [26]. Les cristallographes cherchaient à déterminer l'empilement des molécules, et ont donc développé des termes d'interactions intermoléculaires de type Van der Waals et électrostatiques. Les spectroscopistes

cherchaient à simuler les vibrations moléculaires, et ont pour leur part développé des termes d'énergie interne de la molécule, décrivant la déformation par rapport à un état d'équilibre. Ils touchent habituellement les déformations de liaisons de valence, d'angles de valence, d'angles de torsion ou dièdres, des termes de déformation hors plan et certains termes croisés tenant compte de l'effet d'une déformation d'un élément de géométrie sur l'autre, et permettant de s'approcher au mieux des valeurs expérimentales des fréquences de vibration.

La visualisation en trois dimensions de molécules constitue une partie importante de la stéréochimie. Depuis maintenant près de deux siècles, les chimistes à la suite des cristallographes ont rivalisé d'imagination afin de représenter molécules et cristaux pour les besoins de l'enseignement et de la recherche. Pour juger de l'importance que les chimistes ont toujours accordé à la modélisation rappelons que c'est en partie grâce à des modèles construits avec du fil de fer [27].

La mécanique moléculaire permet la détermination de la géométrie, la représentation graphique et les propriétés physicochimiques de la structure étudiée [28].

Ce travail entre dans le cadre thématique développée dans le programme de collaboration entre Lille (LCM) et Tlemcen (LRM), «Elaboration et caractérisation des réseaux de polymères à base de polystyrène de différentes architectures dans des solvants isotropes », le travail fait suite aux travaux entrepris dernièrement par d'autres membres de l'équipe [29-31].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'étude de cinétique de gonflement de quelques réseaux de polymères dans le monomère de styrène, ensuite l'élaboration des réseaux à base de polystyrène et de faire une étude conformationnelle de ces réseaux à l'aide de la mécanique moléculaire et des outils d'informatiques.

La première partie est une bibliographie sur les polymères, les réactions de polymérisation, le paramètre de solubilité et enfin une petite bibliographie sur le polystyrène.

La deuxième partie est consacrée à la description du protocole expérimental utilisé pour la synthèse des réseaux choisis pour l'évaluation du taux de gonflement et un calcul du paramètre de solubilité, dans cette partie nous avons aussi exploité les résultats du gonflement par un modèle mathématique et discuté les résultats obtenus.

Dans la troisième partie, nous avons décrit la modélisation moléculaire, quelques notions sur l'analyse conformationnelle et les différents algorithmes permettant la minimisation de l'énergie des molécules.

Enfin la quatrième partie, on présente le modèle de calcul conformationnel utilisé et les résultats obtenus par la mécanique moléculaire concernant les réseaux de polystyrène.

REFERENCES :

- [1]:S. Jouenne, thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, (Octobre 2005).
- [2]: "Différents types de matières plastiques"
[http://: cap-sciences.net/upload/differents_plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents_plastiques).
- [3]:J.P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring*, Hanser Publisher, New-York, (1995).
- [4] :D.J. Lougnot, *Techniques d'utilisation des photons*, chap.5, collection Electra. Dopee, 85, Paris, 245, (1992).
- [5]:C. Decker, *Progr. Polym. Sci.*, 21, 593 (1996).
- [6]:C. Decker, *Materials Science and Technology*. Vol. 18, Meiser (H.E.H., éd), VCH Verlag Weinheim (1997).
- [7]: C. Roffey, *Photodegradation of reactive species for UV-curing*, John Wiley, Chichester (1997).
- [8]:C. Mallein C., *Thèse de doctorat*, Université de Mulhouse (2003).
- [9]:C. Decker, *Chemical reactions in polymers*, ACS Symp. Series, 364, Washington DC, 201 (1988).
- [10]:C. Decker., *Polymer International* 45, 133 (1998).
- [11]:I. Sideridou; V. Tserki., G. Papanastasiou., *Biomaterials*, 23 (8), 1819 (2002).
- [12]:E. Andrzejewska., *Progress in Polymer Science*, 26 (4), 605 (2001).
- [13]:H. J. Assumption, L.J .Mathias, *Polymer*, 44 (18), 5131 (2003).
- [14]:J. P. Fouassier, X. Allonas, D. Burget, *Progress in Polymer Coatings*, 47, 16 (2003).
- [15]:O. Soppera, C. Barghorn., M. Chevallier, C. Carré, *Proc. SPIE*, 4924, 126, (2002).
- [16]:A.M. Horton, *Radiation Curing: Science and Tecnology*, Vol. 4, Fouassier J.-P. Rabek J.F., Plenum Press, 1, (1992).
- [17]:C. Decker, B. Elzaouk, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 833 (1997).
- [18]:S.A. Bateman, K.M.Dean, R.Simons, *Polymer*, 48 (8), 2231 (2007).

- [19]:L. Keller, C. Decker, K. Zahouily, S. Benfarhi, *le Meins J. M.*, Mieh-Brendle J., *Polymer*, 45, 7437 (2004).
- [20]:C. Decker, L. Keller, K. Zahouily, S. Benfarhi, *Polymer*, 46, 6640 (2005).
- [21]:C. Decker, K. Moussa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 359 (1995).
- [22]:C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, H. Le Xuan, *Europ. Polym. J.*, 32, 549 et 559 (1996).
- [23]:C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, *Polym. Mater. Sci. Eng*, 74, 327 (1996).
- [24]:OM. Becker, AD .MacKerell, B. Roux, *Computational biochemistry and biophysics*. New York, Basel: Marcel Dekker, (2001).
- [25] :M. Laguerre, *Modélisation moléculaire et conception de nouvelles molécules*, Institut européen de chimie et biologie, UMR 5144 CNRS, (septembre2007).
- [26]:S.W. Bunte, H. Sun, *J. Phys. Chem. B*104, 2477 (2000)
- [27]:48èmes Journées Nationales de l'Union des Physiciens Atelier A 6: Molécules & Internet Gérard Dupuis - Lycée Faidherbe de Lille, (Octobre 2000).
- [28]:J.S. Lomas, *Act.chim*, 1, 16, (1986).
- [29]:Y. Meghraoui, *Mémoire magister*, Option: Physique des polymères, Département de physique, UABB Tlemcen, (Septembre 2005).
- [30]:K. Boudraa, *Mémoire magister*, Option: Physique des polymères, Département de physique, UABB Tlemcen, (Juillet 2006).
- [31]:O. Bélaïdi, *Mémoire magister*, Option: Physique des polymères, Département de physique, UABB Tlemcen, (Novembre 2007).