

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Molécules et matériaux inorganique

**Présenté Par :
Mr. Guettaf mohammed elamine**

THEME

Simulation des interactions entre charge, matrice et solvant dans les nano-composites Silice/PMMA

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Mr .Guibadj Abdenaser</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Président</i>
<i>Mr .Taouti mohamed Bonabdallah</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. Hamdi Ahmed</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. Zoukal Abd Elhalime</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Encadreur</i>

Année Universitaire 2016/2017

Remerciements

Avant toute chose, je remercie ALLAH le tout puissant, de m'avoir donnée la force et la patience pour mener à terme ce travail.

J'exprime mes profondes reconnaissances et mes sincères remerciements à mon encadreur Mr. Abdelhalim Zoukel et son doctorant Djilali Boulerabaa pour l'orientation et l'élaboration de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à monsieur Hamdi Ahmad chef de département de sciences de la matière pour son aide précieux.

Je suis très honorés que et Monsieur Guibadj Abdenaser et monsieur Taouti mohamed Bonabdallah aient acceptés d'être membres de notre jury et nous tenons à leur exprimer notre reconnaissance pour l'attention qu'ils ont portés à notre travail.

Aux enseignants et personnels de Département de sciences de la matière de l'université de Laghouat.

Nous remercierons aussi nos collègues et nos amis pour les sympathiques moments qu'on a passés ensemble.

Enfin, nous ne saurions oublier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Après l'élaboration et l'achèvement de ma mémoire et la fin de mon deuxième cycle universitaire je tiens chaleureusement d'adresser mes sincères dédicaces à toutes les personnes méritant cette considération.

*Je dédie ma thèse en premier lieu à ma chère et défiant mère **BENHARZALLAH Fatma** (que dieu le tout puissant lui accorde sa miséricorde) qui a su et a pu me réorienter, après un passage à vide de ma part, car son insistance, son appui et son encouragement inconditionnée ont été les causes principales de la reprise et la réussite dans mes études et l'obtention du diplôme.*

*A mon père **GUETTAF Ben ferhat** que m'a soutenu matériellement et surtout moralement durant tout ce cycle.*

*A mes sœurs **LEILA, SARAH et REGUIA** de leur soutien combien moral et ce, malgré leur jeune âge.*

A toutes les connaissances et mes amis, et à toute ma famille sans exception.

A tous les professeurs et les cadres de notre département science de la matière.

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Image de nanoparticule de silice SiO_2 par MET.....	3
Figure I.2 : (a) Nanocluster de silice(SiO_2) (b) Poudre de nanosilice (SiO_2).....	4
Figure I.3 : Principales catégories de silices de synthèse.....	5
Figure I.4: Tétraèdre de silice (SiO_2).....	7
Figure I.5 : Différents groupements en surface de la silice (SiO_2)	8
Figure II.1: chaîne de polymère PMMA	16
FigureII.2: nanocluster de SiO_2 de type siloxanes	16
Figure II.3 : représente la structure de nanoclustre de particule $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ de type silanols isolés.	17
Figure II.4: nanoclustre de $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$	17
Figure II.5 : nanocluster de $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^1}$	17
Figure II.6 : Agent de couplage 2 (triméthoxysilane).....	17
Figure II.7 : nanocluster de $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^2}$	18
Figure II.8 : Agent de couplage 2 (chloropropil-demiméthoxysilane)	18
Figure II.9 : structure de l'acetone	18
Figure II.10: structure de l'acétonitrile.....	19
Figure II.11: structure de chloroforme.....	19
Figure II.12: structure de Toluène.....	19
Figure II.13: BIOVIA Materials Studio Forcite Plus vous permet de calculer par la simulation dynamique moléculaire sur une large gamme de systèmes.....	20
Figure II.14 : Image illustre les étapes nécessaires pour la construction de polymère	21
Figure II.15: image illustre les étapes nécessaires pour construction de SiO_2	21
Figure II.16 : image illustre les étapes nécessaires pour construction de (polymère amorphe ou silice amorphe).	22
Figure II.17 : image illustre l'assemblage de deux surfaces.	22
Figure II.18 : Image illustre les étapes nécessaire pour calculer la géométrie de l'optimisation.	23
Figure II.19 : Image illustre les étapes nécessaire pour Calcule dynamique.	23
Figure II.20 : Image illustre les étapes nécessaire pour calculer l'énergie d'interaction.	24
Figure III.1: Module de surface, a) $\text{SiO}_2/ \text{PMMA}$, b) $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}/\text{PMMA}$, c) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^1}/\text{PMMA}$, d) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^2}/\text{PMMA}$	26
Figure III.2: graph d'énergie d'interaction charge/PMMA.	26

Figure III.3: Module de surface. a) $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$, b) $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}/(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$, c) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^1}/(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^1}$, d) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^2}/(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^1}$	27
Figure III.4: graph d'énergie d'interaction charge/charge.	27
Figure III.5 : Modèle de surface. a) PMMA/Ac, b) PMMA ₂ /AcN, c) PMMA/Clf, d) PMMA/Tol.....	28
Figure III.6: graph d'énergie d'interaction PMMA/Solvant.....	28
Figure III.7 : Modele de surface. a) SiO_2/Ac , b) SiO_2/AcN , c) SiO_2/Clf , d) SiO_2/Tol	29
Figure III.8: graph d'énergie d'interaction $\text{SiO}_2/\text{Solvant}$	29
Figure III.9: Modele de surface. a) $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}/\text{Ac}$, b) $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}/\text{Ac N}$, c) $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}/\text{Clf}$, d) $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}/\text{Tol}$	30
Figure III.10: graph d'énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}/\text{Solvant}$	30
Figure III.11: Modele de surface. a) $(\text{SiO}_2)\text{Ag}_2/\text{Ac}$, b) $(\text{SiO}_2)\text{Ag}_2/\text{Ac N}$, c) $(\text{SiO}_2)\text{Ag}_2/\text{Clf}$, d) $(\text{SiO}_2)\text{Ag}_2/\text{Tol}$	31
Figure III.12: graph d'énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^1}/\text{Solvant}$	31
Figure III.13: Modele de surface. a) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^1}/\text{Ac}$, b) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^1}/\text{Ac N}$, c) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^1}/\text{Clf}$, d) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^1}/\text{Tol}$	32
Figure III.14: graph d'énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}^2}/\text{Solvant}$	32

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : quelques organoalkoxysilanes greffés à la surface de nanoparticules de silice.	13
Tableau II.1: propriétés de PMMA.....	16
Tableau II.2: propriétés d'acétone.	18
Tableau II.3: propriétés d'acétonitrile.	19
Tableau II.4: propriétés Chloroforme.	19
Tableau II.5: propriétés de Toluène.....	19
Tableau III.1: l'énergie d'interaction entre charge/ PMMA	26
Tableau III.2: l'énergie d'interaction entre charge / charge	27
Tableau III.3: l'énergie d'interaction entre PMMA /solvant.....	28
Tableau III.4: l'énergie d'interaction entre SiO ₂ / solvant.....	29
Tableau III.5: l'énergie d'interaction entre (SiO ₂) ^{OH} /solvant	30
Tableau III.6: l'énergie d'interaction entre (SiO ₂) ^{Ag1} /solvant.....	31
Tableau III.7: l'énergie d'interaction entre (SiO ₂) ^{Ag2} / solvant.....	32

Liste des abréviations

Ac : Acétone

AcNt : Acétonitrile

Ag₁ : Agent de couplage 1 (triméthoxysilane)

Ag₂ : Agent de couplage 2 (chloropropil-déméthoxysilane)

Clf : Chloroforme

CMO : Les composites à matrice organique.

CMM : Les composites à matrice métallique.

CMC : Les composites à matrice céramique.

MET Microscopie électronique à transmission

Nm : Nanomètre

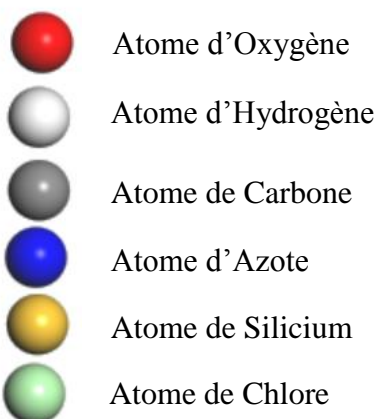
PMMA : Poly (méthacrylate de méthyle).

TEOS : TEOS Tétrahéoxysilan.

Tol : Toluène.

UV : Ultra-violet.

µm : Micromètre= 10^{-6} m.



SOMMAIRE

SOMMAIRE

Remerciements	i
Dédicace	ii
Liste de Figure	iii
Liste de Tableaux	vi
Liste des abréviations.....	vii
Sommaire.....	viii
Introduction.....	1

PARTIE I : Recherche bibliographique

I.1 Généralités sur Les nanoparticules.....	3
I.1.a Nanoparticules inorganiques	3
I.1.b Nanoparticules organiques.....	4
I.2 Les nanoparticules de silices	4
I.2.a Les silices naturelles.....	5
I.2.b Les silices synthétiques	5
I.3 Préparation des silices amorphes	5
I.3.a Les silices synthétisées par voie sol-gel.....	6
I.3.b Les silices de précipitation	6
I.3.c Les fumées de silice	6
I.4 Paramètres caractéristiques des nanosilices.....	6
I.4.a La structure de SiO ₂	6
I.4.b La surface spécifique	7
I.4.c L'activité chimique de surface :	7
I.5 Propriétés physiques des silices	8
I.5.a Surface et chimie de surface des silices	8
I.5.b Groupements chimiques de surface	8

I.6 Le poly (méthyle méthacrylate) PMMA	9
I.7 Les nanocomposites	9
I.7.a Les nanocomposites à matrice organique (CMO).....	10
I.7.b Les nanocomposites à matrice métallique (CMM)	10
I.7.c Les composites à matrice céramique(CMC)	10
I.8 Les nanocomposites PMMA/Silice	10
I.9 Méthodes d'élaboration des nanocomposites PMMA/Silice.....	10
I.9.a Polymérisation in situ	11
I.9.b Mélange à l'état fondu.....	11
I.9.c Voie solvant.....	11
1.10 Les organosilanes.....	11
1.11 Les organosilanes	14

PARTIE II : simulation et calcul

II.1. Matériaux Utilisés	16
II.1.1. La matrice(PMMA)	16
II.1.2. Les nanocharges	16
II.1.2.1 La charge de type siloxanes	16
II.1.2.2La charge de type silanols isolés	17
II.1.2.3 La charge modifiée par l'agent de couplage 1 (triméthoxysilane)	17
II.1.2.4La chargemodifié par l'agent de couplage 2 (chloropropildemiméthoxysilane).....	18
II.2 Les solvants utilisés	18
II.3. Logiciels de simulation	20
II.3.1 BIOVIA Materials Studio	20
II.3.2 forcite pluse	20
II.4. Les étapes suivis dans pour la simulation	21
II.4.1 Construction de polymère.....	21

II.4.2 Construction de SiO ₂	21
II.4.3 Construction de (polymère amorphe et silice amorphe).....	22
II.4.4 L'assemblage de deux molécules	23
II.4.5 L'optimisations de la géométrie	23
II.4.6 Calcule dynamique	24
II.4.7 Calcule de l'énergie d'interaction	24
II.4.8 Calcule de l'énergie d'interaction	25
III Résultats obtenus	26
III.1 Interaction particule/ PMMA	26
III.2 Interaction particule/ particule.....	27
III.3 Interaction PMMA/solvant	28
III.4 Interaction SiO ₂ /solvant.....	29
III.5 Interaction (SiO ₂)OH/solvant.....	30
III.6 Interaction (SiO ₂)Ag ₁ /solvant	31
III.7 Interaction (SiO ₂)Ag ₂ /solvant	32
IV Discussions et conclusion	34
Référons bibliographique.....	36

INTRODUCTION

GENERAL

Introduction générale :

L'incorporation de charges inorganique dans les polymères est une pratique industrielle courante. Ces composés sont souvent indispensables afin de conférer au matériau des propriétés optiques (opacité, couleur), mécaniques (résistance aux chocs, à l'abrasion) ou encore chimiques (propriétés de barrière : anti-feu, anti-corrosion, anti-UV, etc.....). Cependant, la plupart des pigments et charges minérales ne sont pas compatibles avec les polymères. Ainsi, l'adjonction de composés inorganiques dans des matrices organiques requiert en général des opérations de mise en œuvre coûteuses en énergie et parfois préjudiciables aux propriétés finales du matériau. C'est pourquoi depuis de nombreuses années, les chimistes s'intéressent à la fonctionnalisation des particules par des groupements organiques, afin d'en moduler les propriétés physiques et/ou chimiques de façon contrôlée. La silice est une charge inorganique fréquemment utilisée industriellement pour obtenir un renforcement efficace de matrices polymers. Les nanocomposites décrit un matériau présentant une phase comportant des charges de taille nanométrique dispersées dans une matrice qui peut être métallique, céramique ou polymère [1].

Ce mémoire est structuré en deux parties: 1) La première partie de ce travail est consacrée à la recherche bibliographique qui contient une rappelle sur les nanoparticules inorganique spécialement les nanoparticules de silice, les matrice polymérique spécialement le poly (méthyle méthacrylate) PMMA et les nanocomposite spécialement ceux qui sont élaborés par la matrice PMMA et la charge silice. En plus, une discussion sur les nouvelles techniques de synthèse de ces nanocomposites par voie solution en utilisant différents solvant. Ainsi que les méthodes de fonctionnalisation de la surface de particule SiO_2 par l'agent de couplage ou par les organosilanes

2) La deuxième partie de ce travail est consacrée au travail de calcul et de simulation. Cela est réalisé par le logiciel de simulation BIOVIA "Materials Studio Forcite Plus". L'objectif est le calcul de l'énergie d'interaction entre charge/charge, polymère/charge, polymère/solvant et charge/solvant. Cette énergie d'interaction va nous permettre de proposer les meilleures conditions expérimentales pour synthétiser un matériau nanocomposite de type PMMA/Silice avec des propriétés physico-chimiques améliorées.

En fin, la partie discussion et conclusion synthétisera l'ensemble des principaux résultats obtenus et discutera la relation entre l'énergie d'interaction et les entités qui contient un nanocomposite Silice/PMMA.

[1] Lasmi .S, Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent comptabilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice, Magister, pp 36 ,2014.

PARTIE I

« Recherche bibliographique »

I.1 Généralités sur Les nanoparticules :

Les nanoparticules sont des éléments ayant une taille nanométrique, entre 1 et 100 nanomètres (1 nanomètre est 1000 millions de fois plus petit qu'un mètre). L'échelle est de l'ordre des molécules. Utilisées dans différents domaines depuis les années 90, les nanoparticules sont de plus en plus présentes dans notre quotidien (cosmétiques, peinture, électronique, informatique...) [1].

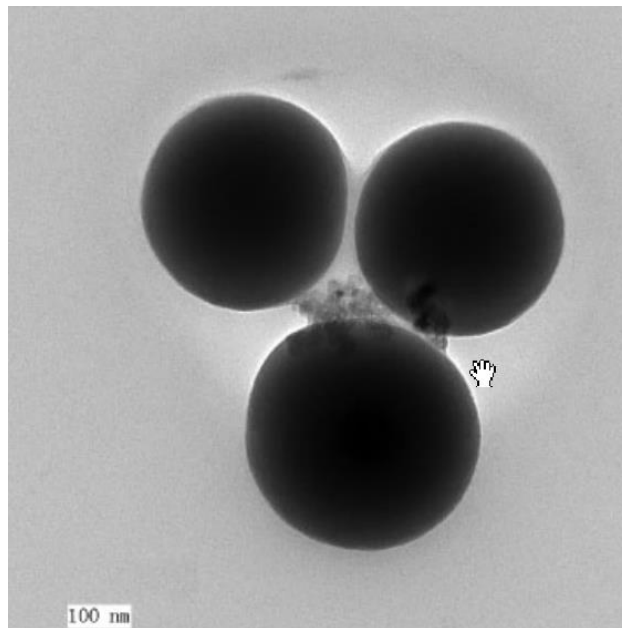


Figure 1 :Image de nanoparticule de silice SiO₂ par MET.

D'un point de vue chimique, il existe deux grandes catégories de nanoparticules qui diffèrent par leur composition : 1) les nanoparticules organiques à base d'atomes de carbone, telle le noir de carbone. 2) les nanoparticules inorganiques de composition métallique (Zn, Fe, Cu) telle les oxydes métalliques (TiO₂, ZnO, SiO₂) [2].

I.1.a Nanoparticules inorganiques :

Les nanoparticules ayant un diamètre ≤ 100 nm qui ont été faites à partir de différentes particules inorganiques donnent des propriétés améliorées aux matériaux composites.

Différents nanoparticules inorganiques ont été employées pour préparer les nanocomposites. On peut citer ici quelques exemples:

- Les nanoparticules des métaux (Al, Fe, Au, Ag, etc) ;

- Les nanoparticules des oxydes de métaux (ZnO, Al₂O₃, CaCO₃, TiO₂ etc.)
- Les nanoparticules non métalliques.

Le choix des nanoparticules dépend des propriétés thermiques, mécaniques, électriques et de l'application désirée des nanocomposites [2].

I.1.b Nanoparticules organiques :

Outre les nanoparticules inorganiques, de nombreuses nanoparticules organiques ont été aussi décrites dans la littérature: les nanostructures auto-organisées (les vésicules, les nano-somes, les liposomes), les nanoparticules à base de polymères et dendrimères et les nanoparticules à base de petites molécules.

I.2 Les nanoparticules de silices :

La silice ou dioxyde de silicium, de formule générale (SiO₂), est composée de l'enchaînement de tétraèdres SiO₄ liés entre eux. Elle peut être d'origine naturelle ou synthétique, amorphe ou cristalline.

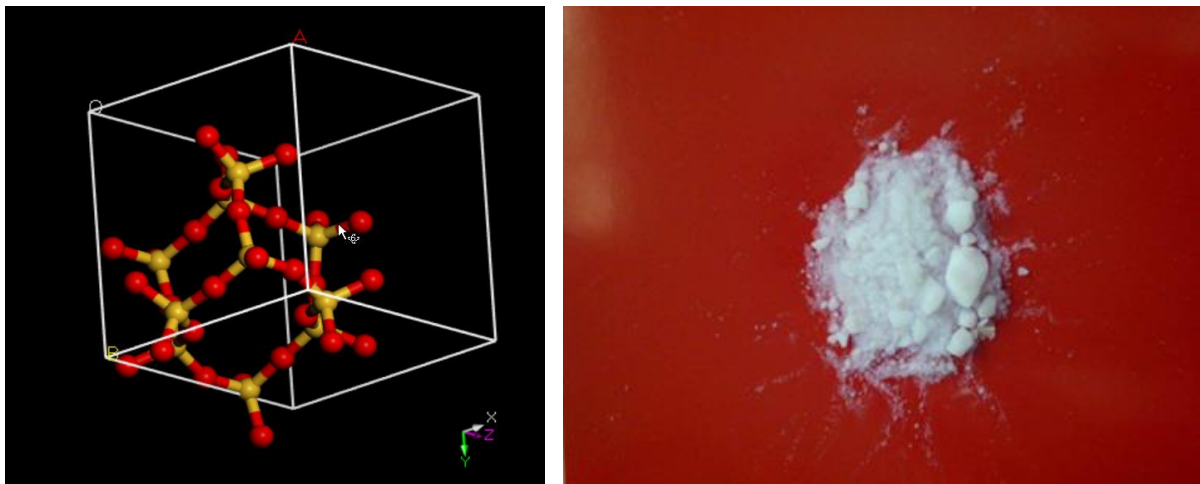


Figure 2 : (a) Nanocluster de silice (SiO₂) (b) Poudre de nanosilice (SiO₂)

I.2.a Les silices naturelles :

La silice se trouve sous forme naturelle dans des minéraux tels que le quartz, ou dans les végétaux. A l'état naturel, la silice se présente principalement sous forme cristalline. Plusieurs phases peuvent exister, en fonction de la température, de la pression et du degré d'hydratation. Ainsi, à pression atmosphérique la silice cristalline anhydre se présente sous quatre phases différentes en fonction de la température. Le quartz est la forme la plus stable en dessous de 1143K, la tridymite entre 1 143K et 1 743K, la cristobalite entre 1 743K et 1 973K. Au-dessus de 1 973K la cristobalite se transforme en verre de silice amorphe. La structure cristalline implique une structure ordonnée et dense, ainsi la surface active qui participe aux interactions chimiques ou physiques avec d'autres composés est limitée à la surface externe des particules cristallines. La surface spécifique est dans ce cas équivalente à la surface géométrique.

I.2.b Les silices synthétiques :

Les silices synthétiques amorphes et divisées conduisent à des surfaces spécifiques plus importantes en raison de leur géométrie (arrangement aléatoire des tétraèdres SiO_4) et de leur porosité. Ceci leur confère des propriétés de surface intéressantes, notamment en termes de réactivité ou d'interactions physico-chimiques [3].

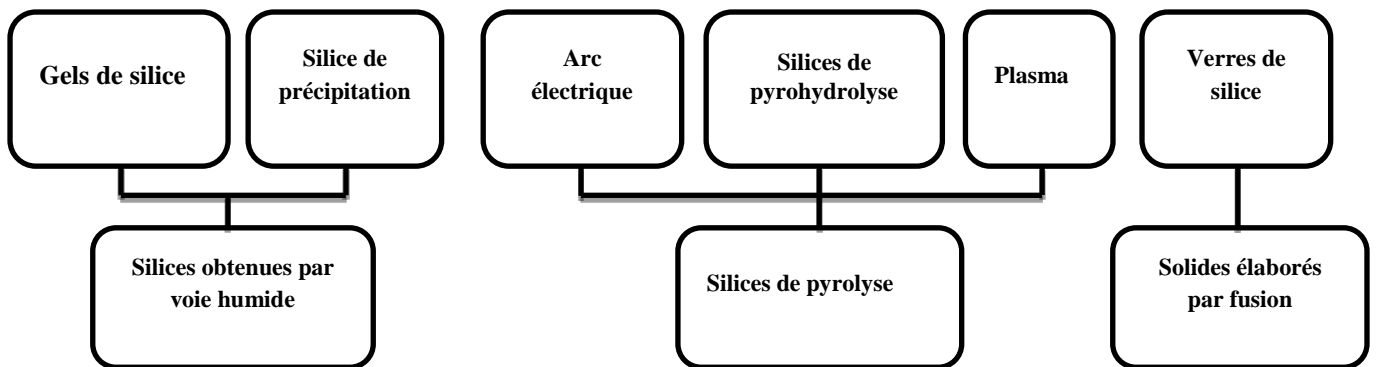


Figure 3 : Principales catégories de silices de synthèse.

I.3 Préparation des silices amorphes :

Il existe un large éventail de silices amorphes de synthèse, dont les propriétés sont liées au procédé de fabrication utilisé.

I.3.a Les silices synthétisées par voie sol-gel :

Ils sont les plus étudiées. L'une des voies de synthèse les plus usuelles consiste à faire l'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (TEOS). On obtient des sols de silice, c'est-à-dire des suspensions aqueuses stables de particules. Des gels de silice, dont la caractéristique physico-chimique essentielle est de présenter une surface spécifique élevée (de 300 à 1000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), sont alors formés.

I.3.b Les silices de précipitation :

Ils sont obtenues par acidification d'une solution de silicates de sodium. Ces silices sont caractérisées par une porosité importante et sont les plus répandues (40% de la production mondiale des silices amorphes). Ce sont ces silices qui constitueront le support de notre étude.

I.3.c Les fumées de silice :

Ils sont obtenus comme sous-produits de différents procédés, tels que la fabrication du silicium, du ferro-silicium et des silico-alliages, sans aucune purification ultérieure. Elles sont utilisées principalement pour le renfort des semelles de chaussures.

I.4 Paramètres caractéristiques des nanosilices :

I.4.a La structure de SiO_2 :

Disposition tétraédrique avec un silicium lié à ces atomes d'oxygène. La plupart des atomes d'oxygène seront liés à deux atomes de silicium, de sorte que deux tétraèdres sont joints à un coin (atomes de pontage).

L'orientation peut être aléatoire, conduisant à une structure amorphe. Certains atomes d'oxygène seront liés à un seul atome de silicium (atomes non-bloqués). Les quantités relatives de pontage vers un pontage déterminent la "qualité" de l'oxyde [4].

Si tous les atomes d'oxygène font un pont, une structure de cristal régulière résulte (quartz).

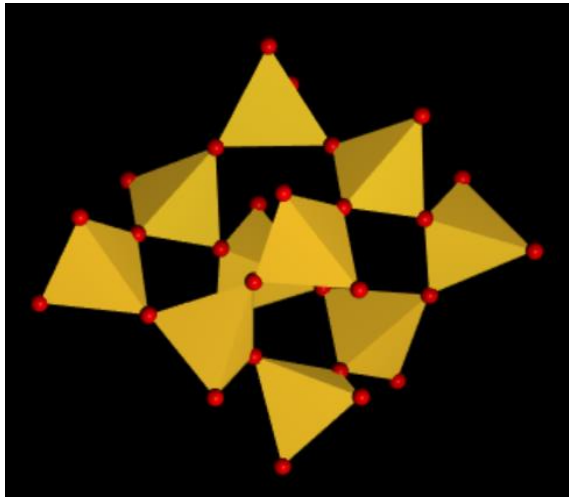


Figure 4:Tétraèdre de silice (SiO₂).

I.4.b La surface spécifique :

Correspond à la surface développée par unité de masse. Elle s'exprime en m²/g et est variable suivant le type de charge utilisée. Cette surface spécifique est en moyenne d'environ 150 m²/g pour les silices et peut atteindre 400 m²/g dans certains cas. Beaucoup d'études ont montré que la surface d'échange entre la charge et le polymère est un facteur important du renforcement mécanique. Les valeurs importantes du rapport surface/volume de ces charges permettent alors d'espérer des augmentations considérables de l'intensité des interactions entre les constituants [5].

I.4.c L'activité chimique de surface :

Elle permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formation d'interactions) entre la charge et la matrice. L'énergie de surface détermine les interactions charge /charge et polymère / charge [6.7].

Dans le cas de la silice, son incorporation au sein d'élastomères hydrocarbonés nécessite généralement l'utilisation d'un traitement de surface afin d'améliorer leur compatibilité. Un tel traitement peut être réalisé par greffage de chaînes alkyles par estérification en milieu alcoolique. On utilise souvent le greffage de molécules silanes qui peuvent jouer selon leur nature le rôle soit d'agents de recouvrement qui permettent de limiter les interactions, soit d'agents de couplage qui permettent l'établissement de liaisons covalentes avec la silice.

I.5 Propriétés physiques des silices :

Les propriétés physiques des silices dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration, que nous venons de décrire. Les caractéristiques physiques déterminantes sont en particulier la surface spécifique, la taille des particules primaires et des agrégats, ainsi que la porosité

I.5.a Surface et chimie de surface des silices :

Les particules de silice peuvent être considérées comme des polymères d'acide silicique, constitués de tétraèdres de SiO_4 interconnectés. A la surface plusieurs espèces chimiques sont présentes et jouent un rôle important dans les interactions de la silice avec d'autres composés, comme par exemple les chaînes de PDMS. L'étude de la surface de la silice consiste à déterminer le type d'espèces présentes en surface et à les quantifier, ainsi qu'à déterminer les quantités d'eau physisorbés. Ici nous présentons les caractéristiques physico-chimiques essentielles de la surface de la silice permettant d'étudier par la suite la chimie de modification de la silice[8].

I.5.b Groupements chimiques de surface :

A la surface, la structure de la silice se termine soit par un groupement siloxane Si-O-Si où l'oxygène est à la surface, soit par un groupement silanol Si-OH . Il existe trois types de silanols, représentés à la Figure 5.

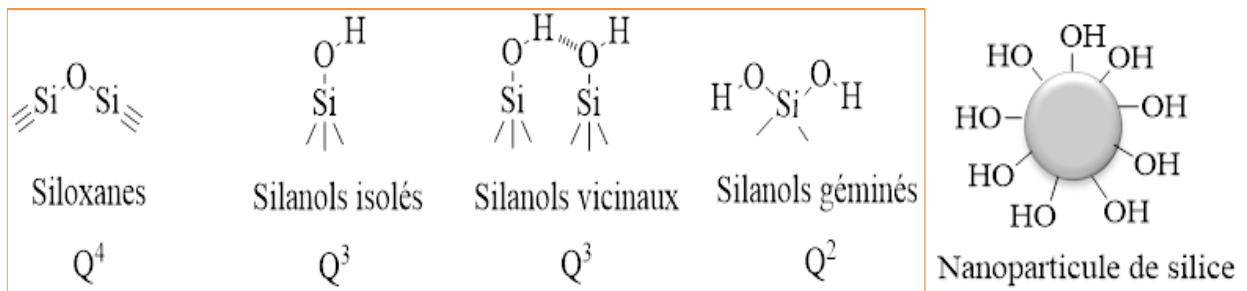


Figure 5 Différents groupements en surface de la silice (SiO_2) [9].

- Hormis les ponts *siloxanes* Si-O-Si , on distingue trois types de groupements silanols de surface (Figure 1) qui posséderont des réactivités différentes [9.10]

- les groupements *silanols isolés* ou *libres*, pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de coeur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.

- les groupements *silanols vicinaux* ou *pontants*, où deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaisons hydrogène.

- les groupements *silanols géminés*, où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène. Ces silanols sont minoritaires [8].

I.6 Le poly (méthyle méthacrylate) PMMA :

Le poly (méthyle méthacrylate), plus souvent appelé PMMA, est un polymère thermoplastique à faible coût couramment utilisé avec des applications illimitées pour la vie quotidienne. Le PMMA est le polymère acrylique le plus important du commerce et est vendu sous plusieurs noms commerciaux, y compris Plexiglas et Acrylate. Une haute transparence fait du PMMA un remplacement idéal pour le verre où l'impact ou le poids est une préoccupation sérieuse. Le PMMA est compatible avec les tissus humains, ce qui en fait un matériau important pour les transplantations et les prothèses, en particulier dans le domaine de l'ophtalmologie en raison de ses propriétés transparentes

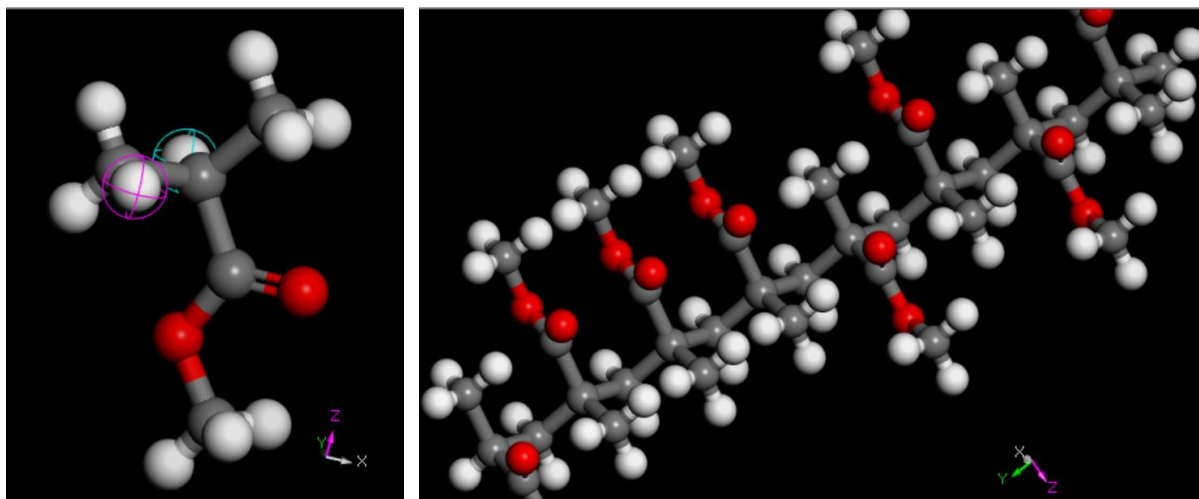


Figure 6: Le poly (méthyle méthacrylate) PMMA.

I.7 Les nanocomposites :

Le terme nanocomposites décrit un matériau présentant une phase comportant des charges de taille nanométrique dispersées dans une matrice qui peut être métallique, céramique ou polymère.

Le facteur de forme (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre de la charge) est utilisé comme paramètre pour différencier les différents types de nanocomposites suivant leurs propriétés. Ces différents nanocomposites, composés de matrices organiques thermoplastiques ou thermodurcissables, peuvent être répartis suivant la nature des nanocharges utilisées. Il est

ainsi possible de distinguer les nanocomposites à charges lamellaires, fibrillaires, tubulaires, sphériques [5].

I.7.a Les nanocomposites à matrice organique (CMO) :

Aussi appelés composites à matrice polymère, ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C [12].

I.7.b Les nanocomposites à matrice métallique (CMM) :

Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés CMM pour métal-matrice composites se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût, leur domaine de température peut aller jusqu'à 600 degrés.

I.7.c Les composites à matrice céramique(CMC) :

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température (jusqu'à 1000 degrés) comme des oxydes, des carbures ou des nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques, pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution [13].

Les propriétés des nanocomposites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants, mais aussi de l'interface et de la morphologie de l'ensemble. Les nanocomposites lamellaires sont des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans le domaine de l'aérospatial, de l'automobile, en biotechnologie, électronique, énergie, médecine et en industrie optique.

I.8 Les nanocomposites PMMA/Silice :

Le développement des nanocomposites à matrice polymère peut être considéré comme un avancement technologique significatif dans l'industrie de plastiques au cours de ces dernières années.

Depuis, de nombreuses caractérisations structurales, principalement par le biais d'analyses thermiques, ont montré l'avantage d'utiliser un agent de couplage pour préparer des matériaux

hybrides. Ainsi, Huang et coll. [14], [15] ont étudié les propriétés thermiques de matériaux hybrides PMMA-SiO₂ synthétisés en réalisant simultanément la polymérisation organique et la polycondensation inorganique. Ils ont en particulier montré que le taux d'hydrolyse du TEOS, la teneur en silice ainsi que celle en amorceur thermique (pour la polymérisation organique) n'induisent pas d'augmentation significative des propriétés thermiques de tels matériaux. L'introduction de MPTMS ou méthacryloxypropyltriméthoxysilane a permis d'obtenir des verres monolithiques transparents alors que le simple mélange du PMMA et de la silice conduit à des matériaux opaques (la fraction molaire de MPTMS introduite est comprise entre 10% et 50%). Le caractère hybride de l'agent de couplage permet un mélange intime des espèces organiques et minérales et évite ainsi la séparation de phases [16].

I.9 Méthodes d'élaboration des nanocomposites PMMA/Silice :

Il existe trois méthodes principales pour synthétiser un nanocomposite à matrice polymère :

I.9.a Polymérisation in situ :

Cette méthode consiste à synthétiser des nanocomposites par polymérisation du monomère (méthacrylate de méthyle dans le cas du PMMA) après dispersion des charges dans celui-ci.

I.9.b Mélange à l'état fondu :

L'incorporation directe dans le polymère fondu repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec les charges. Le domaine de température de mise en œuvre du polymère chargé doit être choisi en-dessous des températures de dégradation du polymère et des charges. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel.

I.9.c Voie solvant

Cette méthode repose sur la possibilité de disperser les charges retardatrices de flammes dans un solvant dans lequel le polymère est soluble : le PMMA est d'abord solubilisé dans un solvant, puis les RF sont ajoutés et dispersés par agitation mécanique ou par ultrasons et le solvant est finalement évaporé [17].

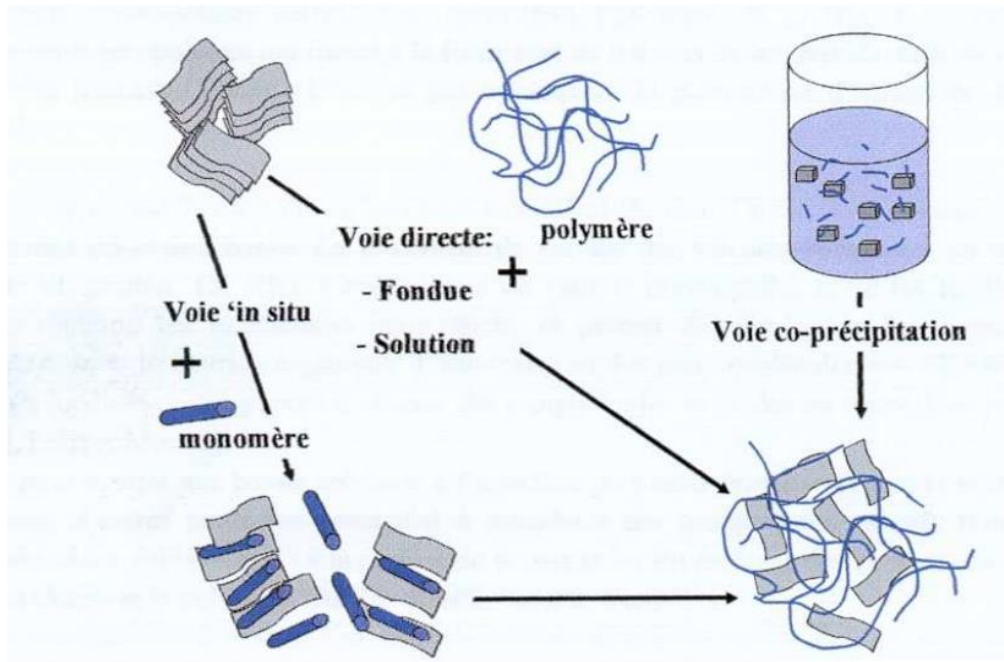


Figure 7 : Modes les plus utilisés pour la réalisation des nanocomposites

1.10 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de silice :

La modification chimique de la surface des nanoparticules de silice présente un grand intérêt puisqu'elle apporte de nouvelles propriétés physico-chimiques aux particules de silice. La fonctionnalisation de la silice peut se faire de différentes façons :

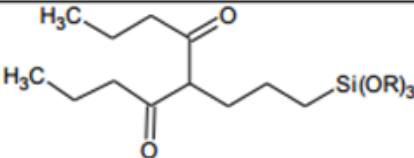
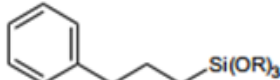


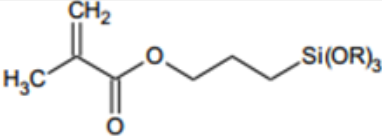

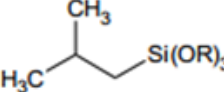

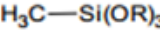
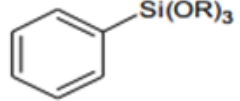
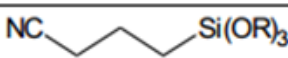
- Par la co-condensation d'organosilanes lors de la formation des nanoparticules de silice. Au début de la réaction, les deux précurseurs sont mélangés, par exemple le TEOS et le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). L'avantage de cette méthode est que le taux de fonctionnalisation est élevé mais l'inconvénient est que l'essentiel des groupements fonctionnels ne sont pas situés à la surface des nanoparticules de silice.
- Par des réactions de greffage en faisant réagir les groupements silanol de la surface de la silice avec des molécules capables de réagir avec eux.

Parmi les deux méthodes présentées, les réactions de greffage semble plus intéressantes pour fonctionnaliser la silice. De plus, dans l'idée de coupler différentes propriétés de surface à la luminescence des nanoparticules [7].

1.11 Les organosilanes :

Un organosilane est un composé organo fonctionnel de formule générale $R_nSiX_{(4-n)}$ ($n=1, 2, 3$) où X désigne un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate $R'CO_2^-$), et R un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur d'une fonction potentiellement intéressante pour interagir avec le milieu d'application. Le terme de fonctionnalité de l'organosilane désigne le nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule. Par la suite, nous nous focaliserons principalement sur les organoalkoxysilanes de formule $R_nSi(OR')_{(4-n)}$ [7].

Table 1: quelques organoalkoxysilanes greffés à la surface de nanoparticules de silice [7]

Organoalkoxysilanes	Type de particules	Domaines d'application
	Aerosil® 12, 40 nm	Greffage d'organosilanes
	Silice précipitée 500 nm	Nano-composites
		
	Aerosil® 12, 40 nm	Charge - Amélioration de propriétés mécaniques
		
	Aerosil® 12, 40 nm	Nano-composites
		
		
		
	Stöber 60-100 nm	Fonctionnalisation
	Stöber 60-100 nm	Fonctionnalisation

PARTIE II

« Simulation et calcule »

II. Matériaux et techniques :

Dans la partie II, à l'aide du programme de simulation matériel studio pour on a calculé l'énergie d'interaction entre charge/charge, polymère/charge, polymère/solvant et charge/solvant. L'objectif est de trouver les interactions fortes polymères-charge-solvant. Dans ce travail on a utilisé comme matrice le polyméthyl_méthacrylate (PMMA) et comme charge le dioxyde de silicium (SiO_2). En plus, l'acétone, l'acétonitrile, chloroforme et le toluène comme des solvants ainsi que le Triméthoxysilane et le Chloropropyl de Diméthoxysilane comme des agents de couplage.

II.1. Matériaux Utilisés :

II.1.1. La matrice(PMMA) :

Les propriétés du PMMA sont présentées dans le Tableau II 1. La structure chimique du polymère est illustrée dans la Figure II.1.

Tableau 1: propriétés de PMMA.

Propriétés	PMMA
Densité	1.08
Masse molaire Mn	1500

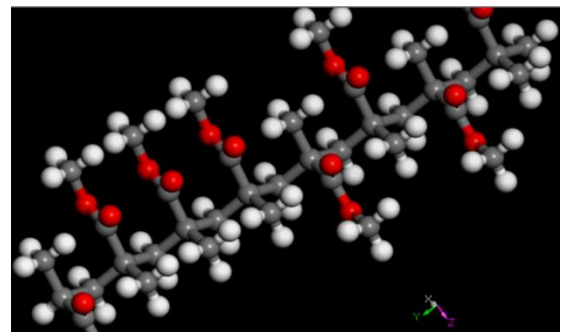
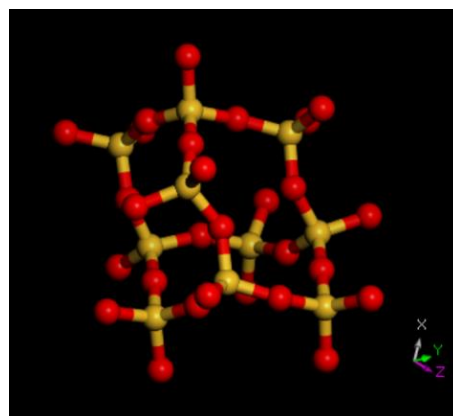


Figure II.1: chaîne de polymère PMMA

II.1.2. Les nanocharges :

II.1.2.1 La charge de type siloxanes :

La Figure II.2 représente la structure de nanocluster de particule (SiO_2) de type siloxanes.



FigureII.2: nanocluster de SiO_2 de type siloxanes

II.1.2.2La charge de type suanois isoies :

La Figure II.3 représente la structure de nanoclustre de particule $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ de type silanols isolés.

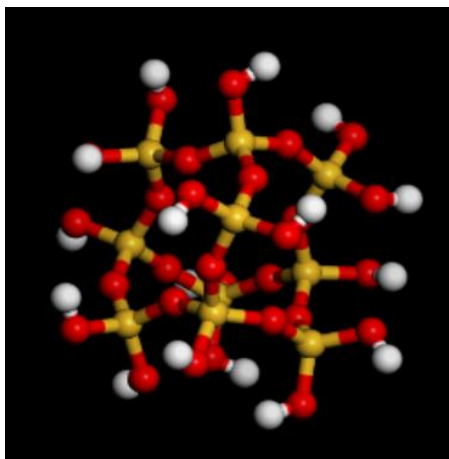


Figure II.4: nanoclustre de $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$

II.1.2.3 La charge modifiée par l'agent de couplage 1 (triméthoxysilane) :

Les images ci-dessous représentent la structure de l'agent de couplage Ag_1 de formule chimique $\text{SiH}(\text{OCH}_3)_3$

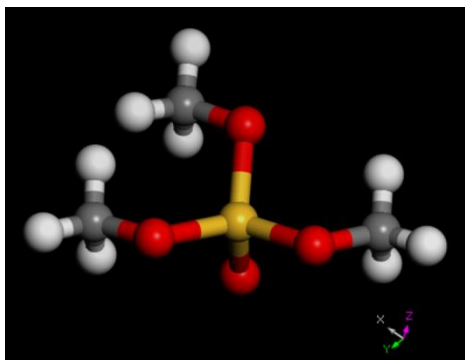


Figure II.6 : Agent de couplage 2 (triméthoxysilane)

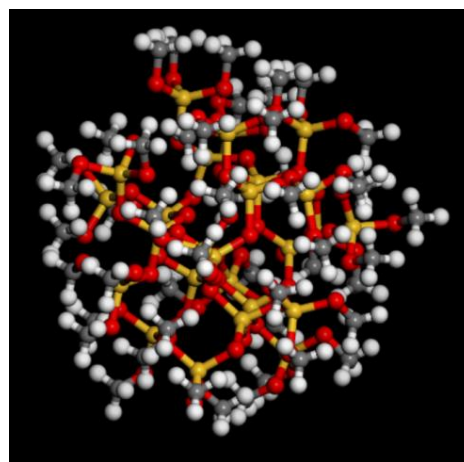


Figure II.5 : nanocluster de $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}_1}$

II.1.2.4 La charge modifiée par l'agent de couplage 2 (chloropropildemiméthoxysilane) :

Les images ci-dessous représentent la structure de l'agent de couplage Ag₂ de formule chimique Cl(C₃H₆)-(CH₃O)₂SiH.

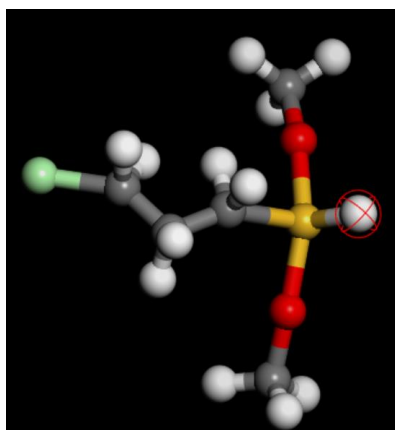


Figure II.8 : Agent de couplage 2 (chloropropil-demiméthoxysilane)

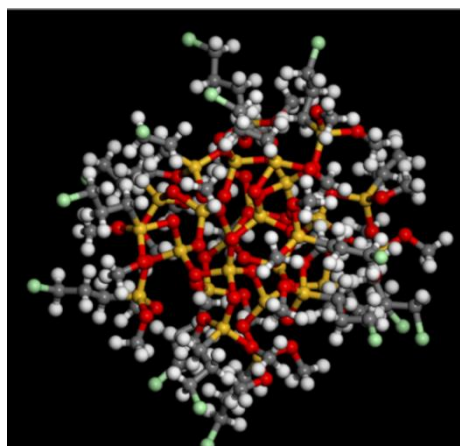


Figure II.7 : nanocluster de (SiO₂)^{Ag2}

II.2 Les solvants utilisés :

II.2.1 Acétone :

Le Tableau II.2 représente les propriétés de l'acétone et la Figure II.9 représente la structure de l'acétone de formule chimique C₃H₆O.

Tableau II.3: propriétés d'acétone.

Propriétés	Acétone
densité	0.791 g/m ³
Point d'ébullition	56 °C

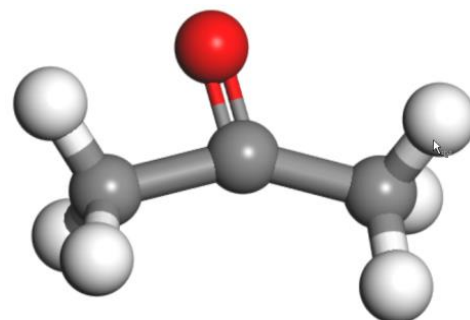


Figure II.9 : structure de l'acétone

II.2.2 Acétonitrile :

Le Tableau II.3 représente les propriétés de l'acétonitrile et la figure II.8 représente la structure de l'acétonitrile de formule chimique C_2H_3N .

Tableau II.4: Propriétés d'acétonitrile.

propriétés	Acétonitrile
densité	0.786 g/m ³
Point d'ébullition	82 °C

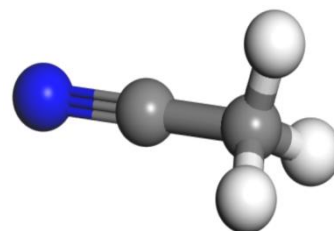


Figure II.10 :structure de l'acétonitrile

II.2.3 Chloroforme :

Le Tableau II.4 représente les propriétés de chloroforme ou trichlorométhane est un composé chimique organochloré de formule brute $CHCl_3$ et la Figure II.8 représente la structure de chloroforme.

Tableau II.5:propriétés Chloroforme.

Propriétés	Chloroforme
densité	1.470 g/m ³
Point d'ébullition	62 °C

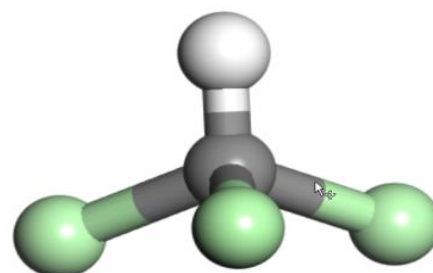


Figure II.11: structure de chloroforme.

II.2.4 Toluène :

Le Tableau II.5 représente les propriétés de toluène également appelé méthylbenzène ou phénylméthane, de formul chimique $C_6H_5-CH_3$ et la Figure II.9 représente la structure de toluène

Tableau II.6:propriétés de Toluène.

propriétés	Toluène
densité	0.867 g/m ³
Point d'ébullition	110.58 °C

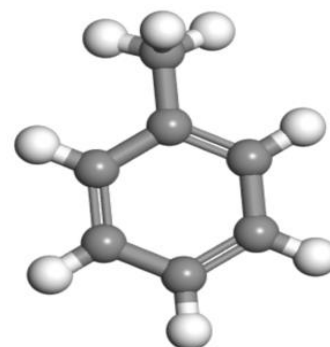


Figure II.12: structure de Toluène.

II.3. Logiciels de simulation :

II.3.1 BIOVIA Materials Studio :

Materials Studio est un environnement complet de modélisation (22 modèles de calcul) et de simulation conçu pour permettre aux chercheurs en sciences des matériaux et en chimie de prédire et de comprendre les relations de la structure atomique et moléculaire d'un matériau avec ses propriétés et son comportement. Utilisation de Materials Studio, Les chercheurs de nombreuses industries fabriquent des matériaux performants de tous types, Y compris les produits pharmaceutiques, Catalyseurs, polymères et composites, les métaux et les alliages, les piles et les piles à combustible, et plus encore.

II.3.2 forcite plus :

Forcite Plus est un outil de mécanique classique avancé qui permet les calculs de l'énergie, de l'optimisation de la géométrie et de la simulation dynamique. Il effectue toutes ces tâches sur une grande variété de structures, de molécules simples de surfaces 2D aux structures périodiques 3D, comme les cristaux. Une gamme complète d'outils d'analyse permet aux modélistes d'analyser une gamme de propriétés, des variations de densité aux paramètres de diffusion et de solubilité.

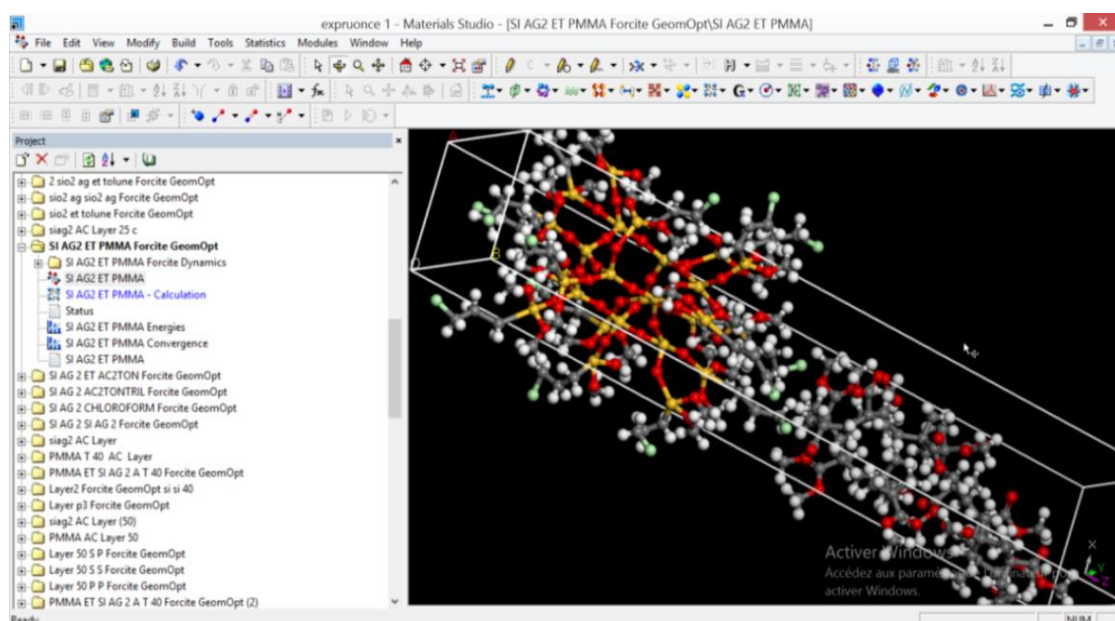


Figure II.13: BIOVIA Materials Studio Forcite Plus vous permet de calculer par la simulation dynamique moléculaire sur une large gamme de systèmes

II.4. Les étapes suivis dans pour la simulation :

Les Figures ci-dessous représentent les différentes étapes pour d'introduire les données dans le programme biova materials studio forcite pluse pour calculer les énergies d'interaction charge/charge, polymère/charge, polymère/solvant, charge/solvant. Ainsi pour construire les structures de PMMA, (SiO_2) , $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$, $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$ et $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}$.

II.4.1 Construction de polymère :

| Build | Build polymer | Homopolymer | library:

Current | Repectunt :methyl_methacrylateTacticity : atactic | chainlength : 15 | Build | .

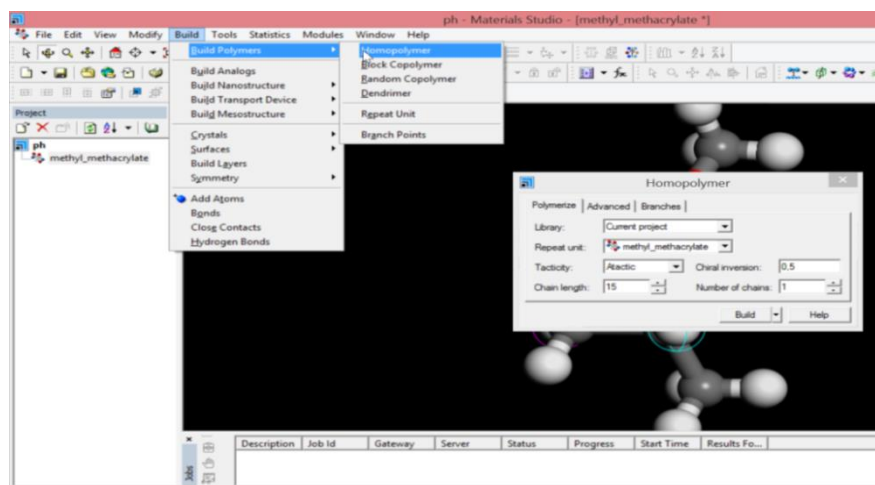


Figure II.14 : Image illustre les étapes nécessaires pour la construction de polymère

II.4.2 Construction de SiO_2 :

| Build | Build Nanostructure | Nanostructure | Shape : Sphere | Radius : 5Å | Build | .

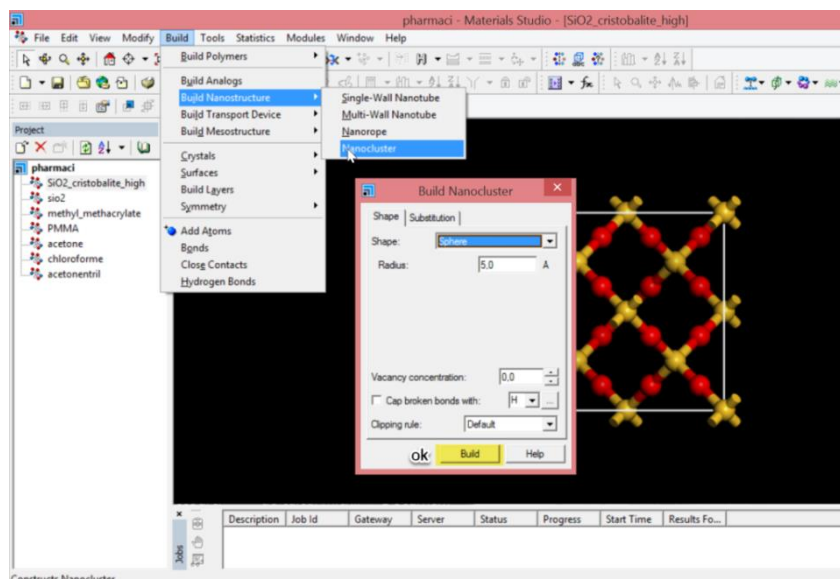


Figure II.15: image illustre les étapes nécessaires pour construction de SiO_2

II.4.3 Construction de (polymère amorphe et silice amorphe) :

| Modules | AmorphousCell | Calculation | Task : confindLayer | molécule : choisiss molécule | .

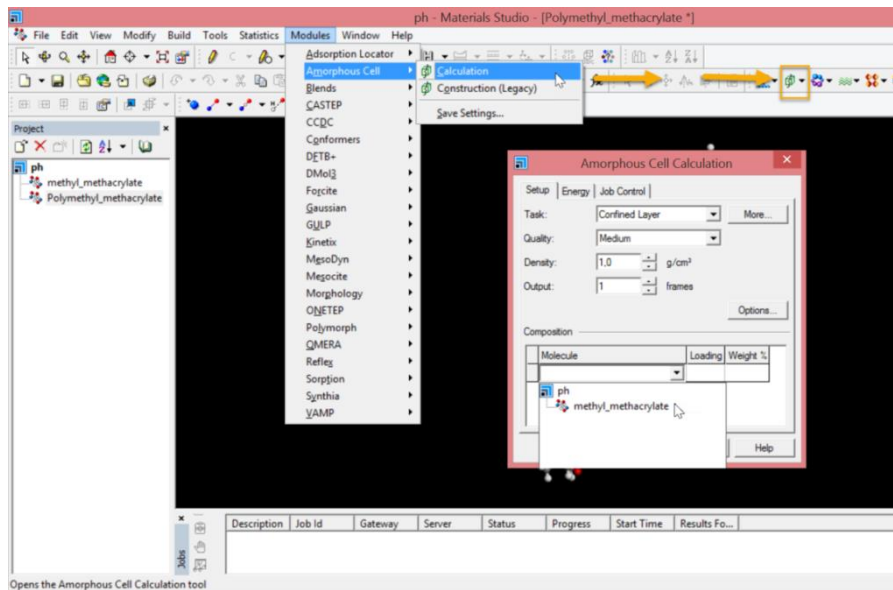


Figure II.16 : image illustre les étapes nécessaires pour construction de (polymère amorphe ou silice amorphe).

II.4.4 L'assemblage de deux molécules :

| build | buildlayers | define layers |

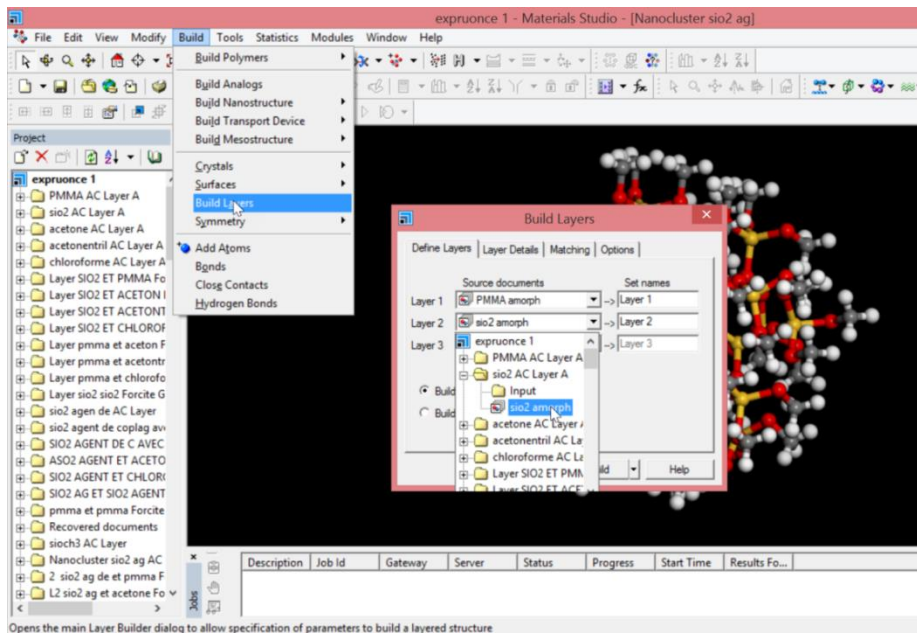


Figure II.17 :image illustre l'assemblage de deux surfaces.

II.4.5 L'optimisations de la géométrie :

| modules | calculation | setup | task :géométrieOptimisations | énergie | compass | Run. |

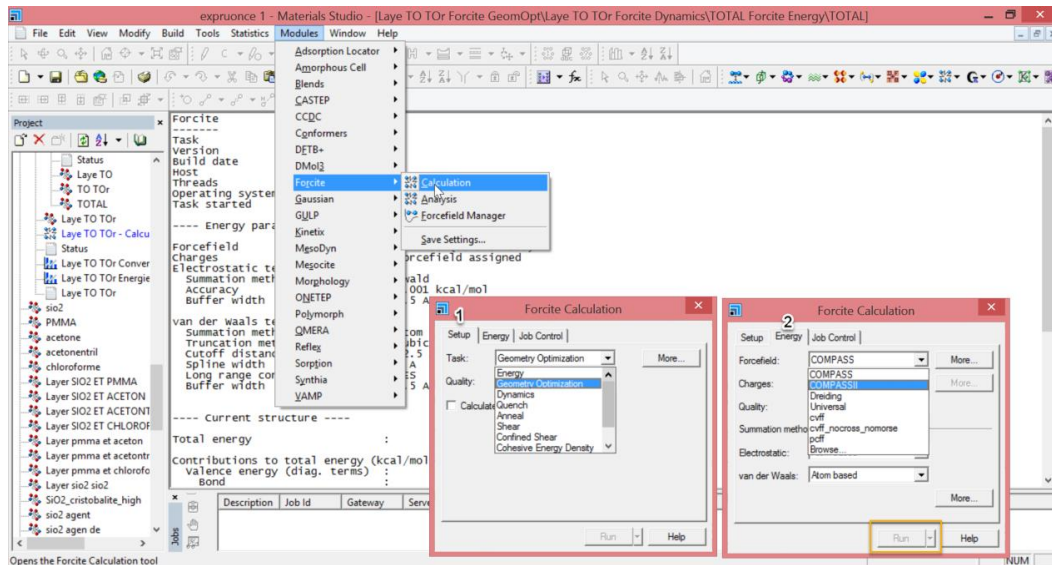


Figure II.18 : Image illustre les étapes nécessaire pour calculer la géométrie de l'optimisation.

II.4.6 Calcule dynamique :

| modules | Forcite Plus | calculacion | setup | task :dynamique | Run.

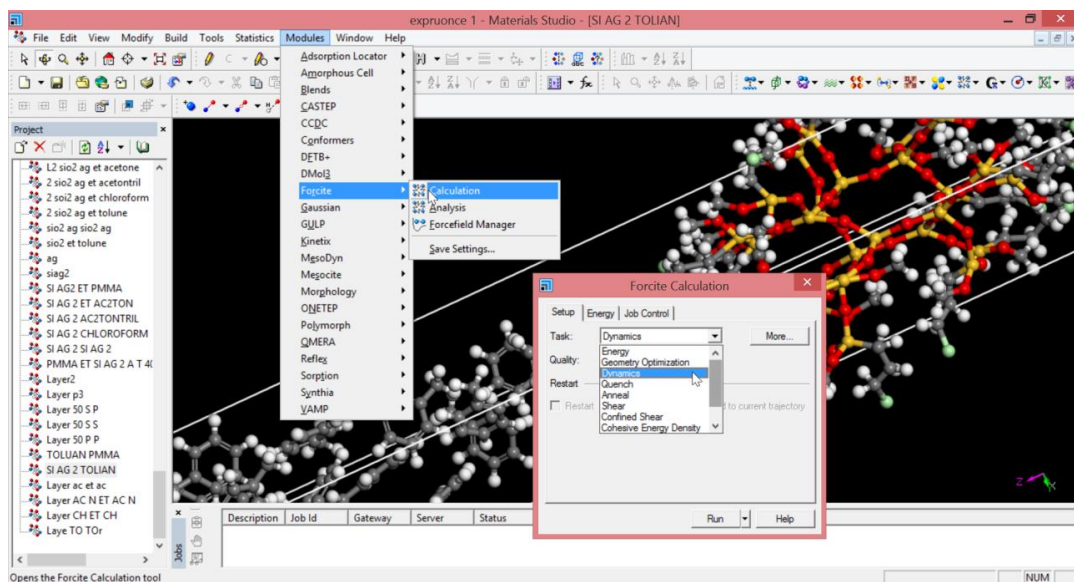


Figure II.19 : Image illustre les étapes nécessaire pour Calcule dynamique.

II.4.7 Calcule de l'énergie d'interaction :

| modules | Forcite Plus | calcul | setup | task : energie

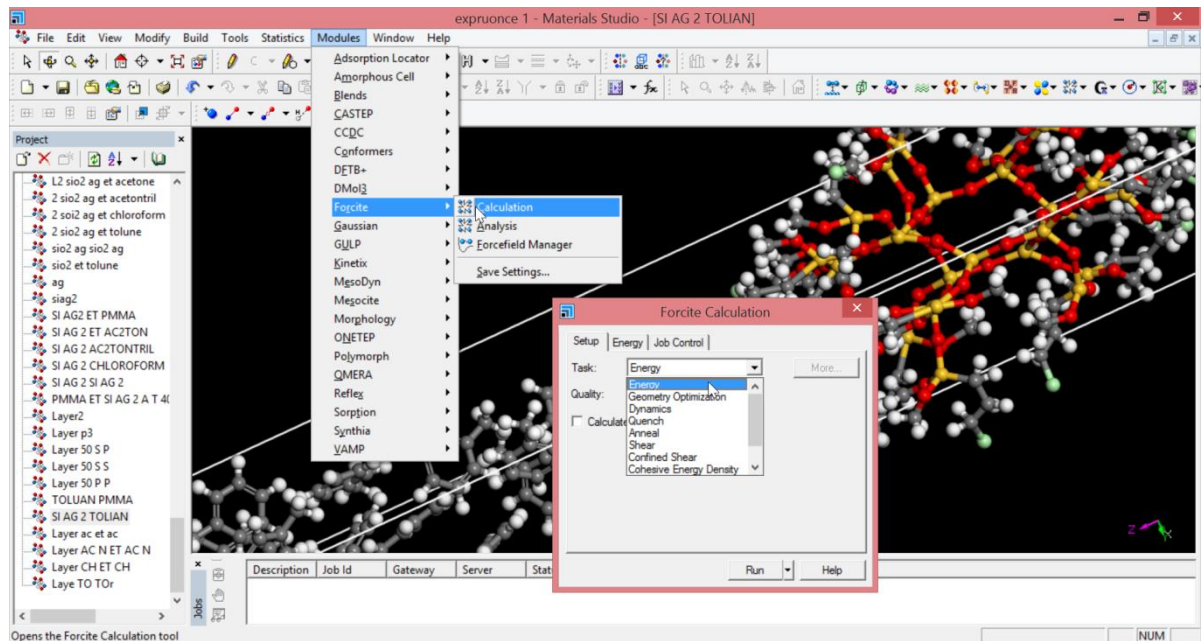


Figure II.20 : Image illustre les étapes nécessaire pour calculer l'énergie d'interaction.

II.4.8 Calcule de l'énergie d'interaction :

On utilise l'équation ci-dessous pour calculer l'énergie d'interaction entre charge/charge, polymère/charge, polymère/solvant, charge/solvant

$$E_I = E_T - (E_S + E_M)$$

E_I : Energie d'interaction.

E_T : Energie totale.

E_S : Energie de surface.

E_M : Energie de polymère ou de solvant.

Résultats obtenus

III Résultats obtenus :

III.1 Interaction particule/ PMMA :

On remarque que l'énergie d'interaction entre la particule de silice fonctionnalisée (avec l'agent de couplage 1 triméthoxysilane) et le PMMA est la plus importante en comparaison avec les autres types de surface de la silice.

Tableau III.1: L'énergie d'interaction entre charge/ PMMA

Molécule	SiO ₂ -PMMA	(SiO ₂) ^{OH} -PMMA	(SiO ₂) ^{Ag1} -PMMA	(SiO ₂) ^{Ag2} -PMMA
Energie (kcal/mol)	14,66	6,61	31,95	15,46

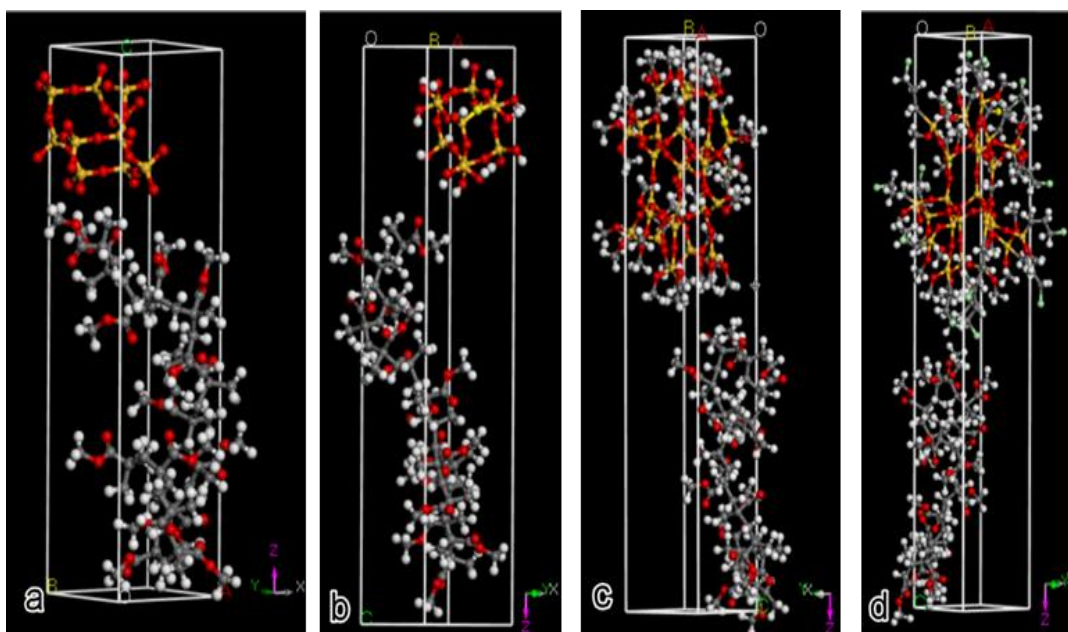


Figure III.1: Module de surface, a) SiO₂/ PMMA, b) (SiO₂)^{OH}/PMMA, c) (SiO₂)^{Ag1}/PMMA, d) (SiO₂)^{Ag2}/PMMA.

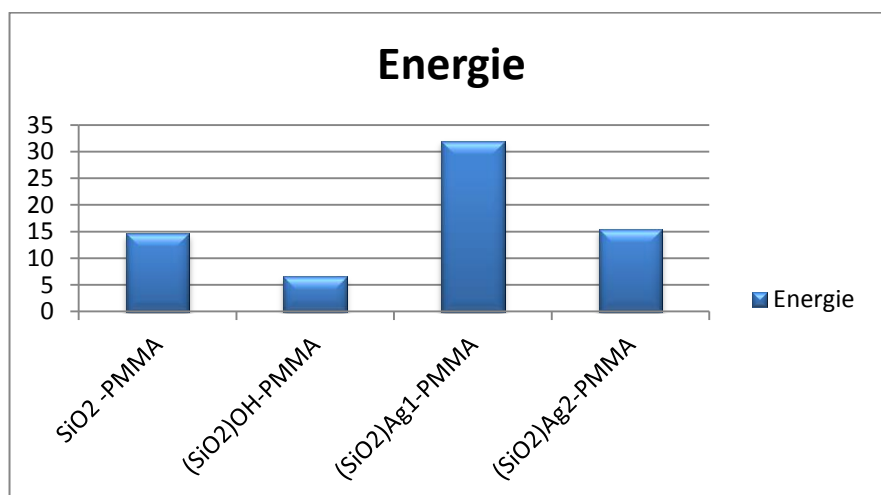


Figure III.2: Graphe d'énergie d'interaction charge/PMMA.

III.2 Interaction particule/ particule :

On constate que l'énergie d'interaction entre la particule/particule de silice de type siloxane est la faible en cimportante en comparaison avec les autres types de surface de la silice fonctionnalisée.

Tableau III.2: L'énergie d'interaction entre charge / charge

Molécule	$\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$	$(\text{SiO}_2)^{\text{OH}} - (\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$	$(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1} - (\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$	$(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2} - (\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}$
Energie (kcal/mol)	10,18	23,69	36,56	26,27

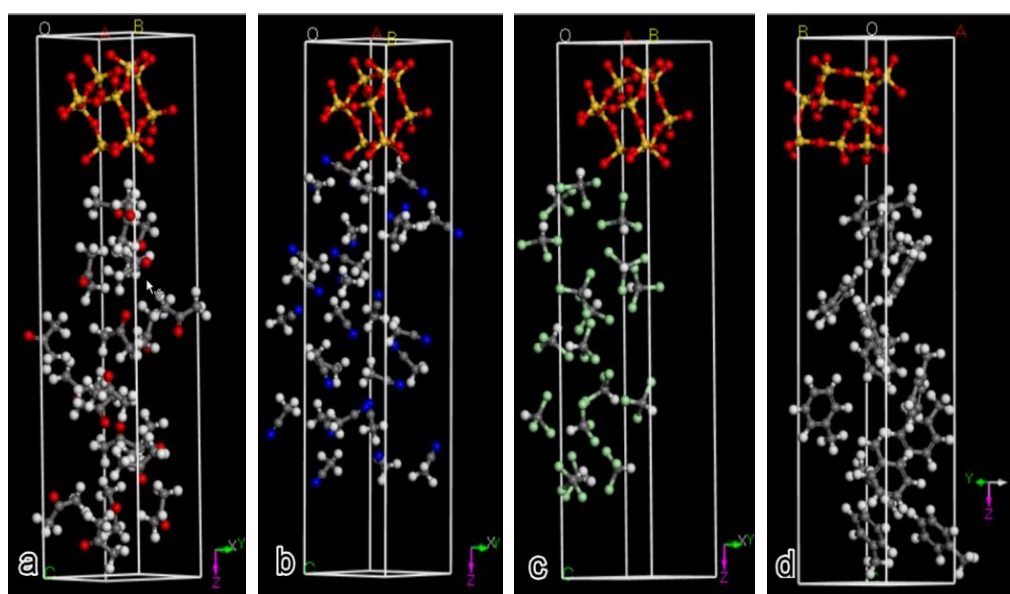


Figure III.3: Module de surface. a) $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$, b) $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}/(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$, c) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}/(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$, d) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}/(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$.

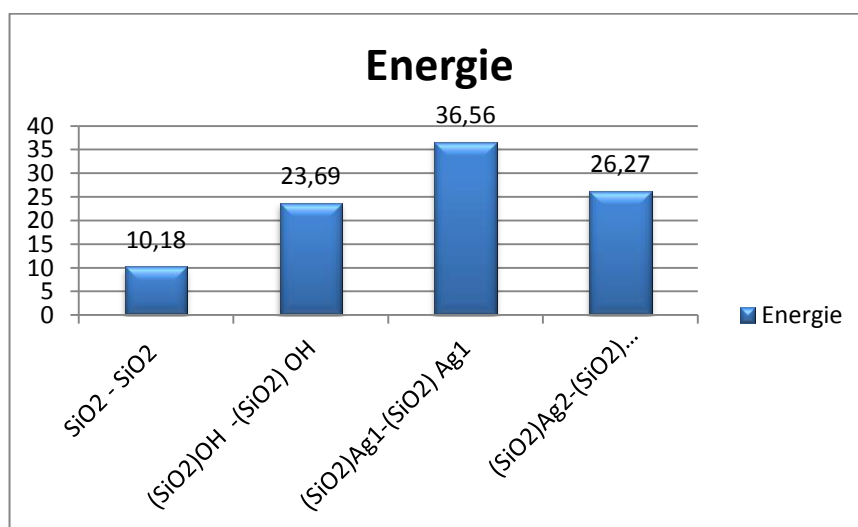


Figure III.4: Graph d'énergie d'interaction charge/charge.

III.3 Interaction PMMA/solvant :

On observe que l'énergie d'interaction entre le polymère PMMA et le solvant toluène est la plus importante en comparaison avec les autres énergies d'interactions.

Tableau III.3: L'énergie d'interaction entre PMMA /solvant.

Molécule	PMMA-AC	PMMA-AcN	PMMA-Clf	PMMA-Tol
Energie (kcal/mol)	30.00	30.59	32.52	36.42

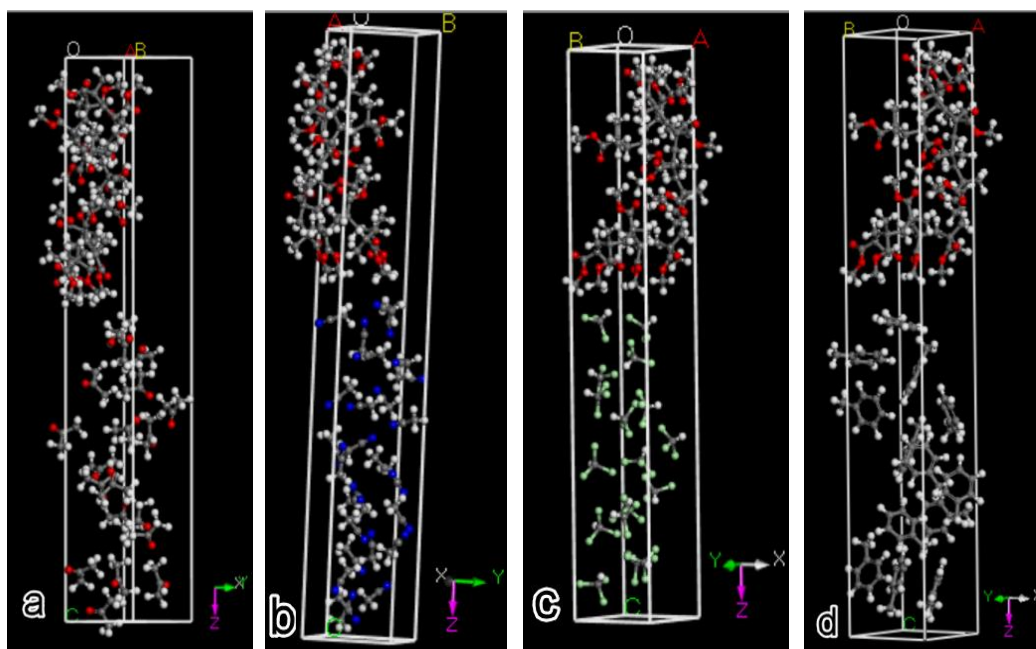


Figure III.4 : Modèle de surface. a) PMMA/Ac, b) PMMA/AcN, c) PMMA/Clf, d) PMMA/Tol

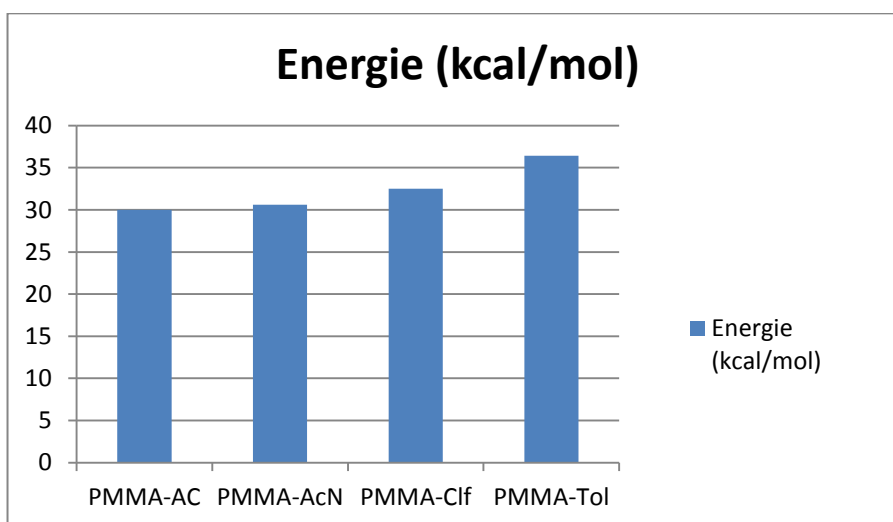


Figure III.5 : Graph d'énergie d'interaction PMMA/Solvant.

III.4 Interaction SiO₂/solvant :

On remarque que l'énergie d'interaction entre la particule de silice SiO₂ et le solvant acétonitrile est la plus importante en comparaison avec les autres solvants.

Tableau III.4: L'énergie d'interaction entre SiO₂/solvant.

Molécule	SiO ₂ -Ac	SiO ₂ -AcN	SiO ₂ - Clf	SiO ₂ - Tol
Energie (kcal/mol)	9,59	14,99	12,99	10,65

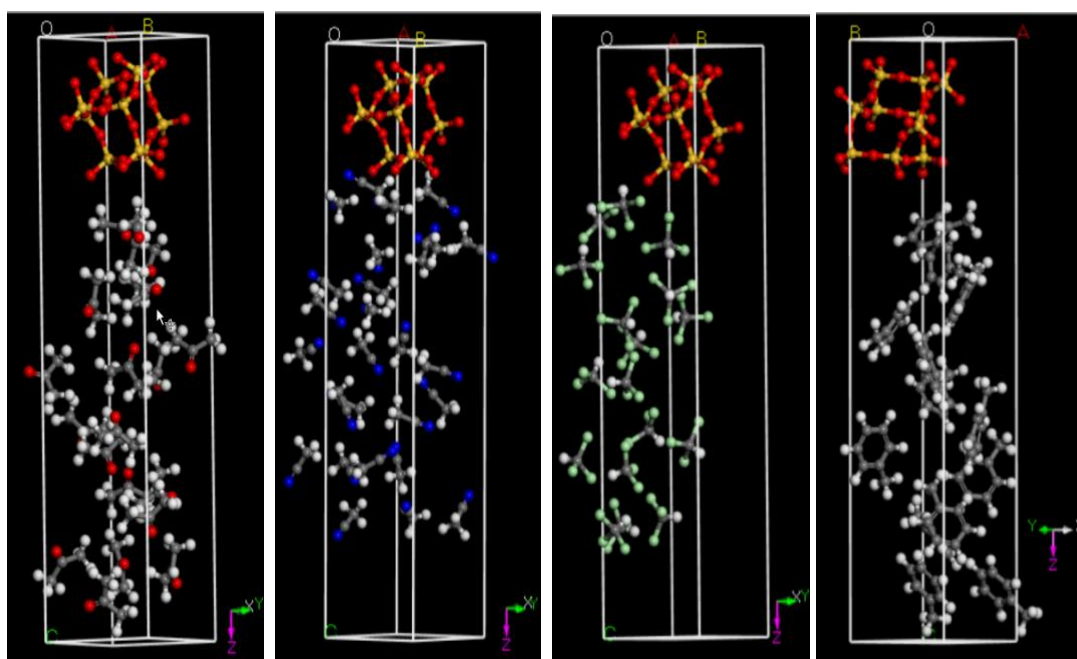


Figure III.6 : Modèle de surface. a) SiO₂/Ac, b) SiO₂/AcN, c) SiO₂/Clf, d) SiO₂/Tol

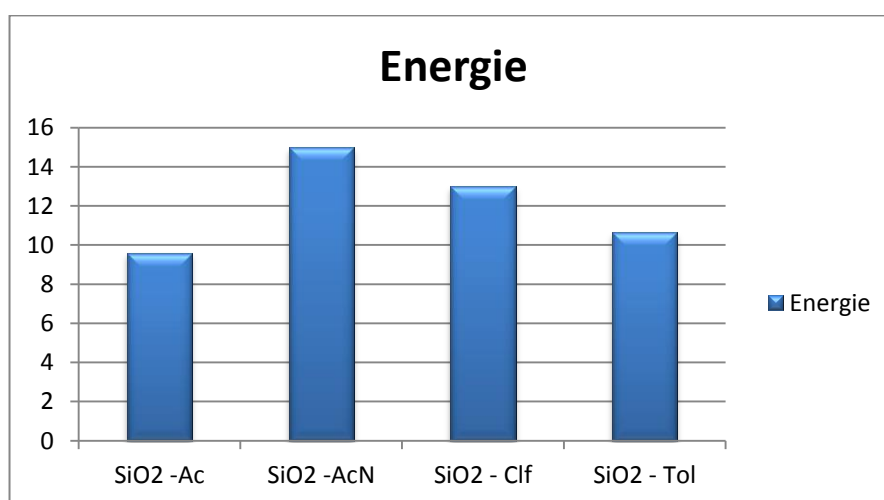


Figure III.7 : Graph d'énergie d'interaction SiO₂/Solvant.

III.5 Interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ /solvant :

On remarque que l'énergie d'interaction entre la particule de silice fonctionnalisée avec l'agent de couplage OH et le solvant chloroforme est la plus important en comparaison avec les autres solvants.

Tableau III.5 : l'energie d'interaction entre $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ /solvant

Molécule	$(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ - Ac	$(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ - AcNt	$(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ - Clf	$(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ - Tol
Energie (kcal/mol)	3,75	2,46	18,35	11,63

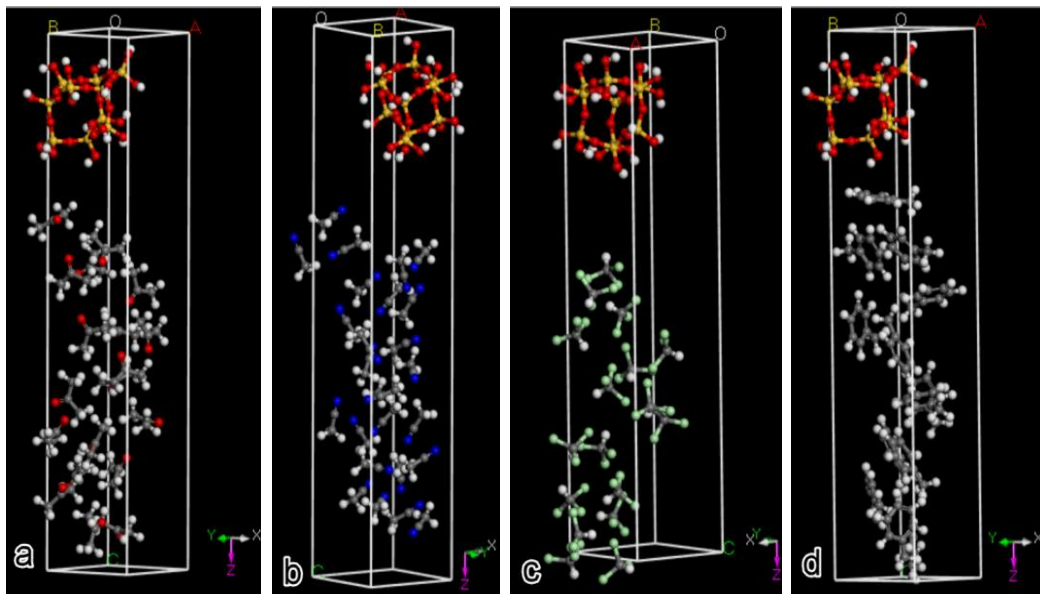


Figure III.9: Modèle de surface. a) $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ /Ac, b) $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ /Ac N, c) $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ /Clf, d) $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ /Tol.

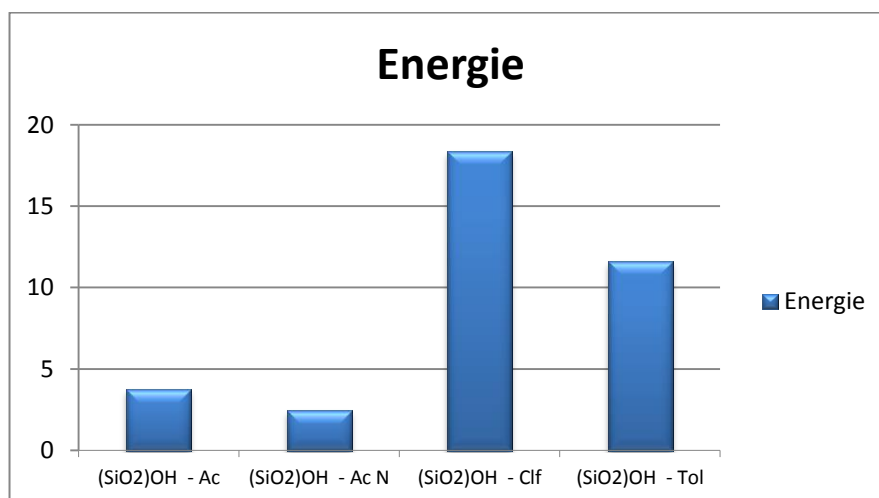


Figure III.10 : Graph d'énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ /Solvant.

III.6 Interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$ /solvant :

On constate que l'énergie d'interaction entre la particule de silice fonctionnalisée avec l'agent de couplage 1 (triméthoxysilane) et le solvant chloroforme est le plus important en comparaison avec les autres solvants.

Tableau III.5: L'énergie d'interaction entre $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$ /Solvant.

Molécule	$(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$ - Ac	$(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$ -AcN	$(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$ - Clf	$(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$ - Tol
Energie (kcal/mol)	23,35	22,85	27,43	26,84

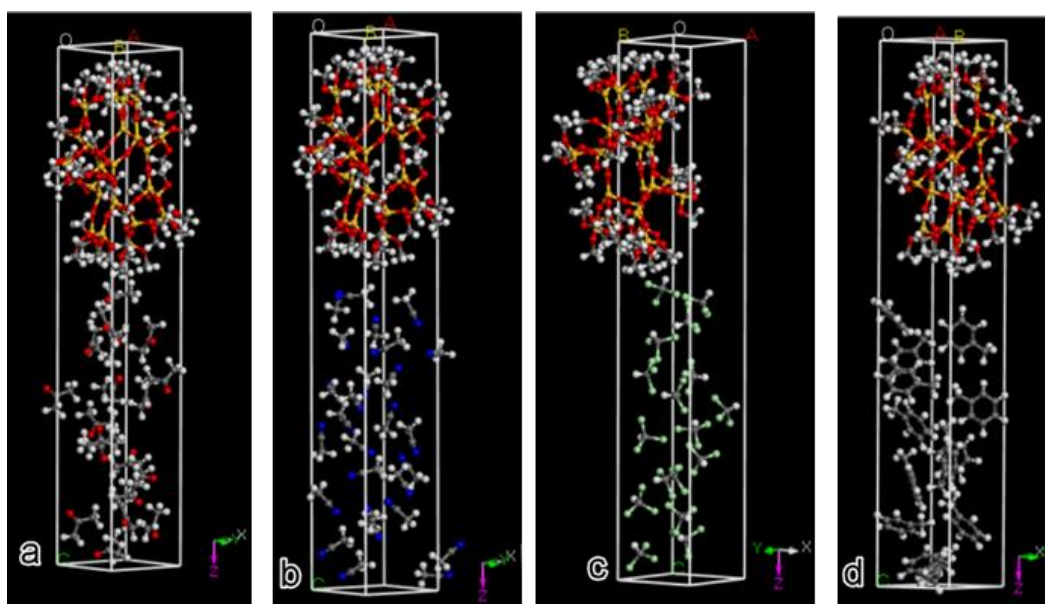


Figure III.11 : Modèle de surface. a) $(\text{SiO}_2)\text{Ag}_2/\text{Ac}$, b) $(\text{SiO}_2)\text{Ag}_2/\text{AcN}$, c) $(\text{SiO}_2)\text{Ag}_2/\text{Clf}$, d) $(\text{SiO}_2)\text{Ag}_2/\text{Tol}$.

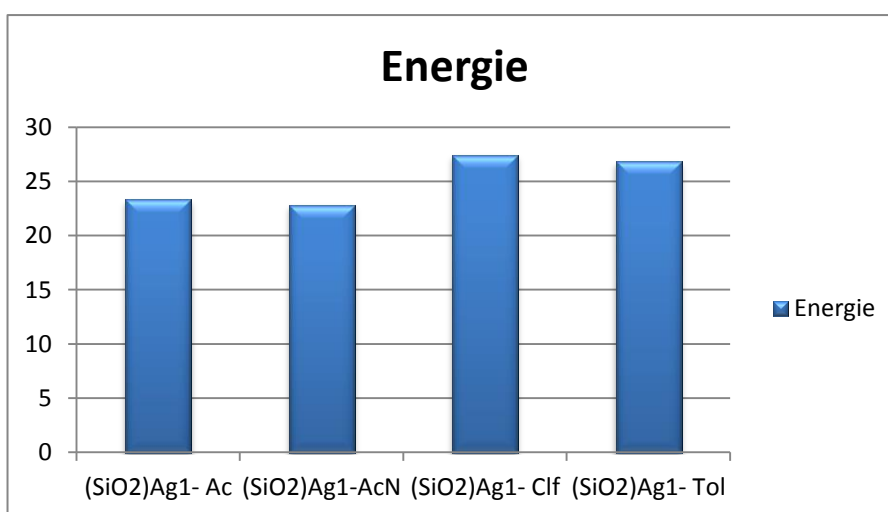


Figure III.12 : Graph d'énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$ /Solvant.

III.7 Interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}/\text{solvant}$:

On constate que l'énergie d'interaction entre la particule de silice fonctionnalisée avec l'agent de couplage 2 (Chloropropyl de Diméthoxysilane) et le solvant acétone est le plus important en comparaison avec les autres solvants.

Tableau III.6:l'énergie d'interaction entre $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}$ / solvant.

Molécule	$(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}$ - Ac	$(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}$ -AcN	$(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}$ - Chf	$(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}$ - Tol
Energie (kcal/mol)	34,38	20,37	17,36	23,66

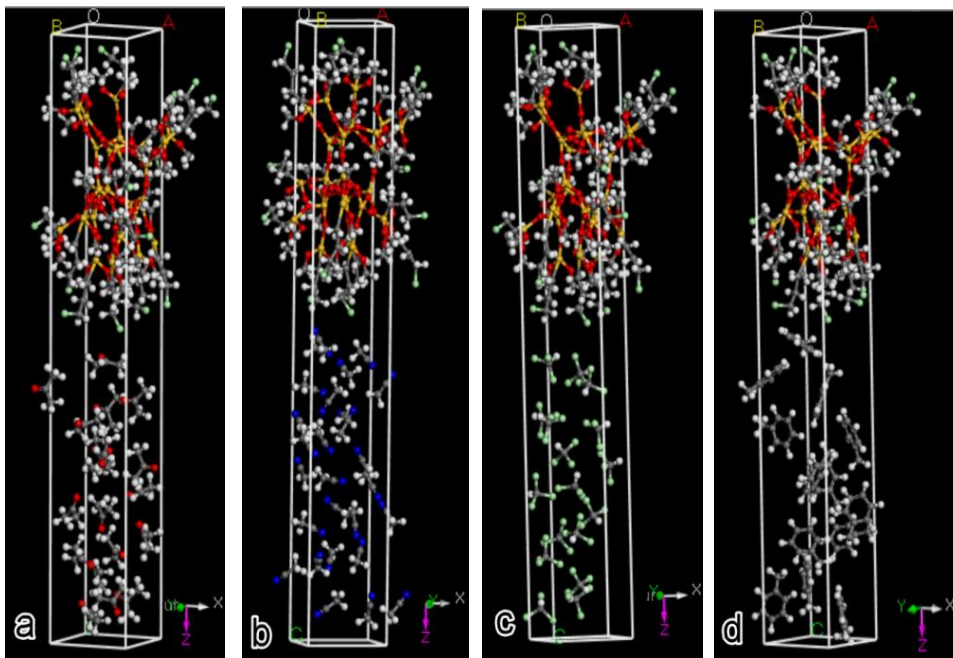


Figure III.13: Modèle de surface. a) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}/\text{Ac}$, b) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}/\text{Ac N}$, c) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}/\text{Chf}$, d) $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}/\text{Tol}$.

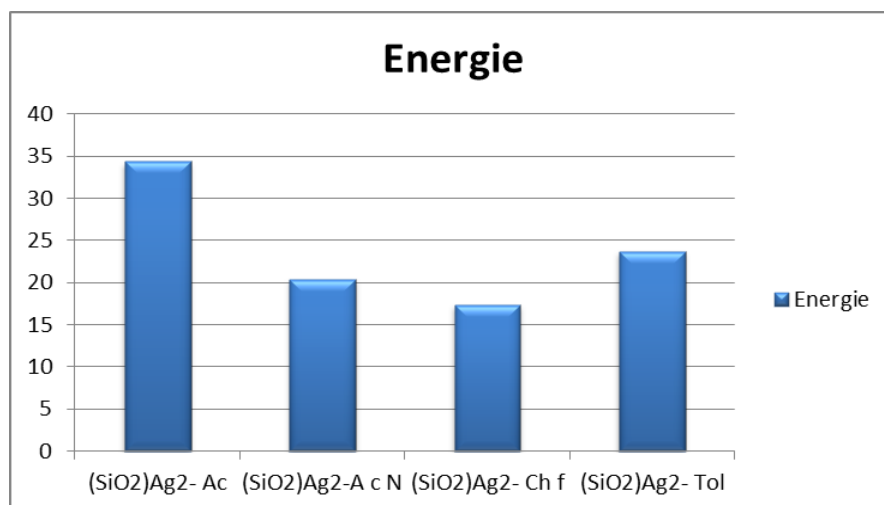


Figure III.21: Graphique d'énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}/\text{Solvant}$.

DISCUSSIONS ET CONCLUSION

IV Discussions et conclusion :

Lors de l'élaboration de nos nanocomposites par voie de synthèse solution, les entités du matériau hybride (charge, matrice et solvant) entrent forcément en interaction. L'énergie d'interaction entre ces entités a un effet important et très direct sur la structuration du produit final (nanostructuration de notre matériau). Pour avoir un nanocomposites avec des propriétés physico-chimiques améliorées, il faut que les interactions entre ces entités doivent respecter les conditions suivantes :

- 1) **Interaction Charge/Charge:** L'énergie d'interaction Charge/Charge doit être très faible pour que ces charges ne forment pas des agglomérats.
- 2) **Interaction Charge/Matrice:** Ces interaction doit être importantes et majoritaires pour une bonne nanostructuration.
- 3) **Interaction Charge/Solvant :** Le solvant ne doit pas trop interagir avec la surface de charge pour favoriser les interactions Charge/Matrice
- 4) **Interaction Solvant/Matrice:** Le solvant doit solubiliser le maximum la matrice mais ne doit pas présenter trop d'interaction avec la surface de la charge pour favoriser les interactions Charge/Matrice.

Interaction Silice/Silice

Les résultats de calcul de l'énergie d'interaction (Charge/Charge) pour les différents types de silice montrent que seule l'interaction $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ a une faible valeur d'énergie par rapport les autres charge modifiés. Ceci prouve que l'interaction $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ sans modification de surface favorise la bonne interaction SiO_2/PMMA .

Interaction Silice/PMMA

Les résultats de calcul de l'énergie d'interaction entre les différents types de silice et le PMMA montrent que la silice modifiée par l'agent de couplage 1 (triméthoxysilane) une meilleure interaction avec le PMMA.

Interaction Silice/Solvant

Les résultats de calcul de l'énergie d'interaction entre Silice/Solvant pour les différents types de silice et pour les différents types de solvant, on constate que :

- Pour la surface de type SiO_2 : seule le acétonitrile qui présent une énergie d'interaction $(\text{SiO}_2/\text{AcNt})$ plus forte que l'interaction $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$, cela assure une bonne dispersion et distribution des particules dans la matrice. En plus, cette énergie d'interaction est faible par rapport à l'interaction SiO_2/PMMA , pour favorise cette dernière.
- Pour la surface de type $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$: dans ce cas l'énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}/(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ est plus forte que toutes les énergies d'interactions de type $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}/\text{solvant}$. Donc, il n'y aucun solvant qui peut bien disperser ces particules. En plus, l'énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}/(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ plus fort que l'énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{OH}}/\text{PMMA}$, ce qui ne favorise pas l'interaction entre ce type de silice et le PMMA.
- Pour la surface de type $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$: dans ce cas l'énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}/(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$ est plus forte que toutes les énergies d'interactions de type $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}/\text{solvant}$. Donc, il n'y aucun solvant qui peu bien disperser ces particules. En plus, l'énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}/(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$ est plus fort que l'énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}/\text{PMMA}$, ce qui ne favorise pas l'interaction entre ce type de silice et le PMMA.
- Pour la surface de type $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}$: seule l'acétone qui présent une énergie d'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}/\text{Ac}$ plus forte que l'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}/(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}1}$, cela favorise l'interaction $(\text{SiO}_2)^{\text{Ag}2}/\text{Ac}$ et assure une bonne dispersion des particule

Interaction PMMA/solvant

Les résultats de calcule de l'énergie d'interaction entre PMMA/solvant montrent que les quatre solvants (acétone, acétonitrile, chloroforme, toluène.) présentent des énergies d'interactions plus forte que l'énergie d'interaction PMMA/PMMA. Cela empêche l'agrégation des chaînes de PMMA et prouve que l'interaction PMMA/solvant est favorisée par comparaison avec l'interaction PMMA/PMMA. En plus, selon les énergies d'interactions, le toluène est le meilleur solvant parce qu'il présente la plus forte énergie d'interaction avec le PMMA.

Référons bibliographique

- [1] TaliaBsaibess, Nanoparticules organiques ultra-brillantes pour l'imagerie biologique, Chimie organique, THESE, Université de Bordeaux, PP 7-9, **2015**.
- [2] Lasmi .S, Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent comptabilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice, Magister, pp 36 ,**2014**.
- [3] R.V. Kurahatti, A.O. Surendranathan, S. A. Kori et al, Defence applications of polymer nanocomposites. Def. Sci. J, Vol. 60, n°5, pp 551-563, **2010**.
- [4] Vansant E.F, Van Der Voort P, Vrancken K.C, Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, Amsterdam: Elsevier, p556, **1996**.
- [5] Nicolas .J, Nanocomposites Silice/Polymère, These, Université de Bretagne-Sud, pp16, **2009**.
- [6] H. Serisawa, T. Nakamura, M.Ito, Effects of Oxidation of Carbon Black on the properties of Carbon Black-Natural Rubber system, Polymer Journal, 15, 201, **1983**.
- [7] A.Tressaud, T.Shirasaki, G.Nanse, E.Papirer, Surface modifications of Carbon Black in CF4 radiofrequency plasmas, Third international conference on carbon black, Octobre **2000**.
- [8] M. Sophie, Interaction Organosilanes / Silice de précipitation du milieu hydro alcoolique au milieu aqueux, These de Docteur, l'Université Paris VI, pp 10-30,**2004**.
- [9] . R.K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley, New York, **1979**.
- [10]L.T. Zhuravlev, Colloïds and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 173, 1-38, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, **2000**.
- [11] R.L. Mozzi,B.E. Warren, The structure of vitreous silica, J. Appl. Cryst, Vol. 2 p. 164, **1969**.
- [12] B. JM, Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures, version 1 – **2012**.
- [13] E. Mikael, master, nanotechnologie, **2005**.
- [14] Z. H. Huang, K. Y. Qiu, Polymer 38-521, **1997**.
- [15] Y. Wei, D. Jin, C. Yang, M. C. Kels, K.-Y. Qiu, Mater. Sci. Eng. C 6- 91,**1998**.

[16] M. Fayna , Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel, THESE DOCTEUR, Université Paris VI, pp 36, 2003.

[17] B.A. Morrow, M.A. Farlen, J. Non-Cryst. Solids, 120, 61-71, Chemical reactions at silica

مواد نانوكومبوسيت البوليمر (PMMA) / الجسيم النانوي (SiO_2) لديها خصائص مهمة، وهو موضوع بحث مثيرة للاهتمام جدا ولهذا استعملنا محاكاة بالكمبيوتر لحساب طاقة التفاعل بين الجسيم النانوي/ الجسيم النانوي ، البوليمر / الجسيم النانوي ، البوليمر / المذيبات الجسيم النانوي/ و لقد قمنا بتعديل الكيميائي لسطح جزيئات ثنائي السليسيوم و هم (SiO_2)^{Ag1} (SiO_2)^{Ag2} (SiO_2)^{OH} . واستخدمنا في هذا الموضوع اربع مذيبات مختلفة هم الأسيتون، أسيتونتريل، الكلوروفورم والتولين. وبعد اجرا الحسابات استنتجنا ان أفضل طاقة تفاعل بين البوليمر (PMMA)/ الجسيم النانوي. هي عند استعمال الجسيم النانوي المعدلة من نوع سيلوكزان (SiO_2)، وان أفضل طاقة تفاعل بين مذيب/ SiO_2 هي ، أسيتونتريل ذلك.

الكلمات المميزة: نانوكومبوسيت، PMMA بولي ميثل ميثاكريلات ، SiO_2 سيليس، الأسيتون، أسيتونتريل، الكلوروفورم، التوليان، Ag 2 كلوروبروبيل متكسي سلان ثنائي، Ag1 متكسي سلان ثلاثي.

Résumé :

Notre sujet de recherche concerne les matériaux nanocomposites de type PMMA (matrice)/ Silice (charge) qui ont des propriétés importantes. On s'est intéressé par la simulation numérique on utilise le programme (BIOVIA Materials Studio Forcite Plus) pour but de calculer l'énergie d'interaction charge/charge, polymère/charge, polymère/solvant et charge/solvant. En Plus, la charge silice a été fonctionnalisée par différents agents de couplage (SiO_2)^{Ag1} (SiO_2)^{Ag2} et (SiO_2)^{OH} (SiO_2) non modifié. Ainsi, quatre différents solvants l'acétone, l'acétonitrile, le chloroforme et le toluène. D'après nos résultats de calcul on a trouvé que la meilleur interaction entre matrice et charge est quand on utilise la charge de silice non-modifié (type de siloxan). Le meilleur solvant pour disperser la charge de silice est l'acétonitrile.

Mote de clé : nanocomposites, PMMA (polyméthyl_méthacrylate), Silice (SiO_2), OH (silanol) , Ag1 (Trimethoxysilane), Ag2 (Chloropropyl de Dimethoxysilane), l'acétone, l'acétonitrile, le chloroforme, Toluène

Abstract:

Our research topic concerns nanocomposite materials "PMMA (matrix) /silica (filler)" which have very important properties. We were interested by the numerical simulation we use the program (BIOVIA Materials Studio Forcite Plus) to calculate the interaction energy between charge/charge, polymer/Charge, polymer/solvent and filler/ solvent. In addition, the silica filler has been functionalized by various coupling agents (SiO_2)^{Ag1} (SiO_2)^{Ag2} and (SiO_2)^{OH} (SiO_2) not modified. Thus, four different solvents are acetone, acétonitrile, chloroform and toluene. Based on our calculated results, it has been found that the best interaction between matrix and filler is when the silica filler not-modified is used (type siloxan). The best solvent for dispersing the silica filler is the acétonitrile.

Keywords : nanocomposites, PMMA (polyméthyl_méthacrylate), Silica (SiO_2), OH (silanol) , Ag1 (Trimethoxysilane), Ag2 (Chloropropyl de Dimethoxysilane), l'acétone, l'acétonitrile, le chloroforme, Toluène