



HAL
open science

Simulation moléculaire de fondus de polymères et d'élastomères par la méthode de la "Dynamique des Particules Dissipatives"

Lahmar Flavien

► **To cite this version:**

Lahmar Flavien. Simulation moléculaire de fondus de polymères et d'élastomères par la méthode de la "Dynamique des Particules Dissipatives". Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT: . tel-00408096

HAL Id: tel-00408096

<https://theses.hal.science/tel-00408096>

Submitted on 28 Jul 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY
n° d'ordre : 9059

THESE
présentée devant
l'UNIVERSITE PARIS-SUD 11
pour l'obtention
du DIPLOME DE DOCTORAT
soutenue publiquement le 27 juin 2008
par
Flavien LAHMAR

sujet :

**Simulation moléculaire de fondus
de polymères et d'élastomères par
la méthode de la « Dynamique des
Particules Dissipatives »**

Directeur de thèse : Bernard Rousseau

Devant le jury composé de :

Pr J. Baschnagel	Rapporteur, Université Louis Pasteur, Strasbourg
Dr M. Couty	Manufactures de pneumatiques Michelin, Clermont-Ferrand
Pr I. Demachy	Université Paris-Sud 11
Pr R. Everaers	Rapporteur, Ecole Normale Supérieure de Lyon
Dr B. Rousseau	Directeur de thèse, Université Paris-Sud 11

Remerciements :

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique, au sein de l'équipe Thermodynamique Expérimentale et Statistique de la Matière Condensée, dans le cadre d'un financement Cifre en collaboration avec les Manufactures de pneumatiques Michelin.

Je tiens à remercier les personnes qui ont participé à la bonne conduite de ce projet de recherche :

- Bernard Rousseau, qui a dirigé ce travail de thèse en me laissant une grande liberté dans la prise d'initiatives.
- Marc Couty et Laurent Petitjean, qui ont pris une part active dans l'élaboration de mes problématiques de recherche.
- Jean-Marie Teuler, pour ses conseils en programmation et pour sa parallélisation très efficace du code de dynamique que j'ai utilisé.
- Anne Boutin et Isabelle Demachy pour m'avoir donné l'opportunité de présenter mes problématiques devant un public étudiantin.
- Jörg Baschnagel et Ralf Everaers pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse.

Table des matières

Introduction	3
A Introduction générale	5
B La rhéologie des fluides et solides viscoélastiques	9
B.1 Les états de la matière	9
B.2 Généralités sur les solides hookéens et les fluides newtoniens	10
B.3 Les fluides viscoélastiques	11
B.4 Les solides viscoélastiques	16
I Du microscopique au mésoscopique	17
1 Propriétés statiques des fondus de polymères	19
1.1 Les fondus de polymères	19
1.2 Propriétés statiques	20
2 La méthode de la Dynamique de Particules Dissipatives	25
2.1 Méthodes de simulation moléculaire pour l'étude des fondus de polymères	25
2.2 La Dynamique de Particules Dissipatives	27
2.3 Simulations	32
3 Développement de potentiels	37
3.1 L'obtention de potentiels mésoscopiques	37
3.2 Construction de potentiels de force moyenne	40
3.3 Méthode d'inversion itérative de Boltzmann	46
3.4 Conclusion	52
II Modélisation des fondus de polymères	55
4 Théorie des Polymères	57
4.1 Propriétés dynamiques des polymères non enchevêtrés	57
4.2 Propriétés dynamiques des polymères enchevêtrés	64
4.3 Observations expérimentales	75
5 Influence des paramètres de la DPD sur les propriétés dynamiques	77
5.1 Systèmes étudiés	77
5.2 Influence des paramètres de la DPD sur les propriétés dynamiques . . .	78
5.3 Méthode de « scaling » sur le coefficient de friction	82
5.4 Coefficient de friction effectif	83
5.5 Relation entre friction monomérique et friction de la DPD	87
5.6 Conclusion	88

6	Le traitement des enchevêtrements	91
6.1	Fondus non enchevêtrés	91
6.2	Modélisation des enchevêtrements	95
6.3	Propriétés dynamiques et rhéologiques du fondu de polyéthylène enchevêtré	101
6.4	Analyses topologiques des configurations DPD	109
6.5	Potentiels optimisés	117
6.6	Influence du potentiel de pliage sur les dynamiques locales	120
6.7	Conclusion	122
III	Modélisation des élastomères	125
7	Théorie des élastomères	127
7.1	Les élastomères	127
7.2	Paramètres de structure du réseau	127
7.3	Propriétés élastiques	129
7.4	Modèles classiques d'élasticité	130
7.5	Modèles prenant en compte les interactions intermoléculaires	137
7.6	Comparaison des modèles aux données expérimentales	146
8	Modélisation des élastomères	149
8.1	Etude des élastomères en simulation moléculaire	149
8.2	Méthodes générales de simulation	150
8.3	Influence de la longueur des liens sur les propriétés élastiques	154
8.4	Influence du réseau sur les propriétés élastiques	163
8.5	Influence des contraintes topologiques sur les propriétés élastiques	165
8.6	Etudes des systèmes réticulés hors de l'équilibre	166
8.7	Etude de chaînes longues	169
8.8	Conclusion	170
	Conclusions et perspectives	171

Introduction

A

Introduction générale

La science des matériaux repose sur les relations entre les propriétés, la structure, les performances et les procédés de synthèse de systèmes toujours plus complexes. Le développement de produits plus performants et présentant les propriétés désirées est tributaire de la connaissance et de la maîtrise de phénomènes microscopiques tels que la diffusion, l'apparition de phases ou la relaxation d'éléments moléculaires. La simulation moléculaire peut apporter une aide précieuse à différents niveaux d'étude des matériaux, qu'il s'agisse de mieux comprendre ou interpréter le résultat de mesures expérimentales, d'affiner des modèles théoriques ou de procéder à des études prospectives sur de nouveaux systèmes.

L'étude, expérimentale ou numérique, des matériaux polymériques se révèle particulièrement délicate en raison du large spectre de temps et de tailles caractéristiques associés à ces systèmes. Ces différentes échelles sont représentées schématiquement sur la figure A.1 depuis le niveau atomique jusqu'à la représentation de différentes phases denses. Les interactions interatomiques et l'arrangement local des atomes dans un fondu de polymère s'étendent sur des distances de l'ordre de 0.1 nm jusqu'à 1 nm. L'orientation relative des liaisons entre monomères successifs peut prendre un certain nombre de valeurs déterminées par la nature chimique du polymère, caractérisant la mémoire de l'orientation des monomères. Cette mémoire persiste jusqu'à une longueur caractéristique, la longueur du segment de Kuhn, au-delà de laquelle les monomères prennent des orientations indépendantes. Cette longueur présente une grande variabilité, allant du nanomètre pour les polymères flexibles à plusieurs dizaines de nanomètres pour les polymères possédant un squelette plus rigide. La chaîne entière forme une pelote statistique dont la taille atteint une dizaine de nanomètres pour les poids moléculaires usuels dans le cas des polymères flexibles. Enfin, dans les polymères semi-cristallins, les différentes phases s'étendent sur des domaines mesurant de l'ordre du micromètre. La distribution de temps caractéristiques est encore plus étendue. Les modes de vibrations interatomiques ont ainsi des périodes de l'ordre 10 fs tandis que les temps associés aux changements locaux de conformation par rotation des liaisons sont de l'ordre de 10 ps. Les temps associés aux relaxations locales de portions de chaînes augmentent avec le nombre de monomères pris en compte. Les temps les plus longs, associés à la relaxation de la chaîne entière et à la diffusion de son centre de masse peuvent aller jusqu'à la milliseconde. D'autres phénomènes se déroulent sur des échelles de temps encore plus longues : la séparation de phases de mélanges de polymères, avec des temps caractéristiques de l'ordre de la seconde, ou les relaxations dans l'état vitreux proches de l'année.

La technique de modélisation la plus détaillée possible permet, en principe, lorsqu'elle est alliée à une puissance de calcul et à un temps infinis, de rendre compte de toutes

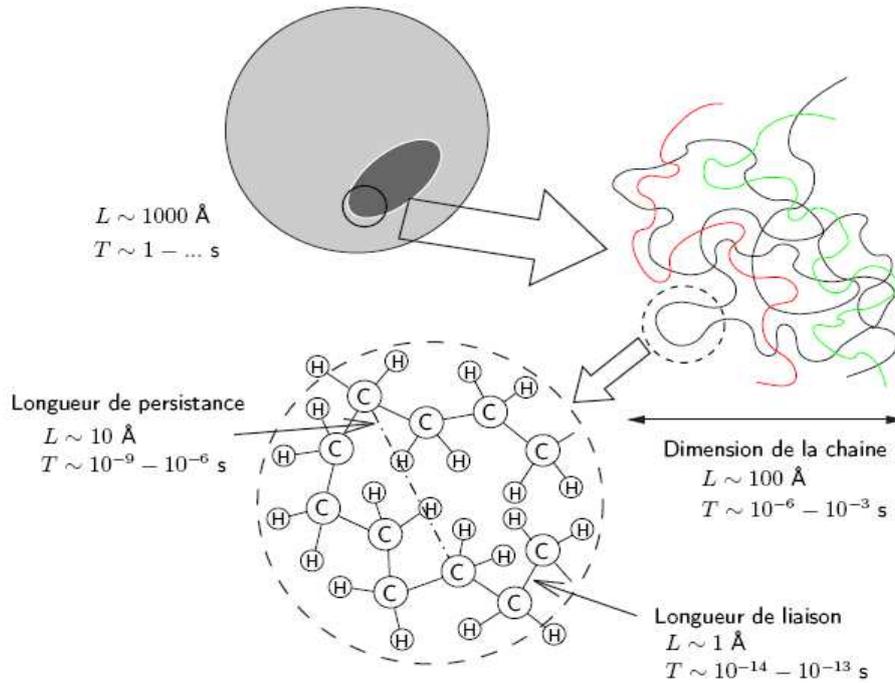


Fig. A.1: Illustration des différentes échelles de taille et de temps présentes dans les systèmes polymériques.

les propriétés des systèmes polymériques. Dans la réalité, une technique de simulation particulière ne donne accès qu'à une fenêtre temporelle et spatiale limitée. Il est donc nécessaire, si l'on veut embrasser l'ensemble des phénomènes physico-chimiques impliqués dans la caractérisation d'un matériau polymérique, de développer des approches multi-échelles. Ces approches se décomposent en plusieurs niveaux, chaque niveau s'adressant plus spécifiquement à un type de phénomène, dans une certaine fenêtre de temps et d'espace. Le passage d'un niveau de modélisation à un niveau supérieur constitue une des problématiques majeures des approches multi-échelles. Ce passage est assuré par des procédures de nivellement, au cours desquelles l'on augmente significativement la taille du plus petit détail pris en compte dans la modélisation. Ces procédures de nivellement soulèvent encore un certain nombre de questions : chaque niveau de modélisation étant basé sur des concepts différents, la connexion entre les différentes échelles n'est pas toujours évidente. La mécanique quantique constitue le niveau le plus détaillé de modélisation. Partant de la composition chimique, elle fournit des données sur la géométrie de l'enchaînement des liaisons ainsi que sur les propriétés électroniques des éléments considérés. Ces données peuvent se révéler très utiles pour le développement des potentiels caractérisant les interactions atomiques utilisés à l'échelle supérieure, c'est-à-dire en simulation moléculaire. Les techniques de simulation à l'échelle moléculaire, qu'il s'agisse de dynamique moléculaire ou de Monte Carlo, sont fondées sur la mécanique statistique. Elles permettent d'obtenir des estimations de grandeurs thermodynamiques ou dynamiques (dans le cas de la dynamique moléculaire), ainsi que des informations sur les équations d'état et sur les relations constitutives gouvernant le comportement des matériaux, que ce soit à l'équilibre ou hors de l'équilibre. Elles permettent également de caractériser quantitativement l'organisation structurale à l'échelle moléculaire. Si la dynamique moléculaire donne accès à la dynamique des systèmes polymériques, les temps de calcul s'avèrent

souvent prohibitifs. Il est ainsi difficile d'aborder des systèmes dépassant en taille la dizaine de nanomètres sur des temps excédant la centaine de nanosecondes. Les simulations mésoscopiques permettent de pallier cette limitation. Ces techniques utilisent des potentiels développés grâce à des données obtenues à l'échelle microscopique ou macroscopique et simulent la dynamique d'entités regroupant un certain nombre d'entités microscopiques. La discrétisation des degrés de liberté les plus rapides permet de simuler des systèmes dont la taille dépasse la dizaine de nanomètres et donne accès à la dynamique des systèmes sur des temps dépassant la microseconde. Les données issues des différents niveaux de description fournissent des paramètres d'entrée à des modèles développés à l'échelle macroscopique. L'utilisation combinée des différentes techniques de simulation fournit une vision générale des phénomènes physico-chimiques caractérisant les matériaux et aide à la compréhension des comportements observés, à la prédiction de performances et au développement de nouveaux matériaux.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans un projet global d'approche multi-échelle mené par l'entreprise Michelin. Cette démarche vise à développer des outils performants à tous les niveaux de modélisation pour aider à l'amélioration de produits existants et au développement de nouveaux matériaux. Plus précisément, à l'échelle mésoscopique, le projet vise à développer un outil permettant de prédire certaines propriétés comme le module élastique ou la viscosité d'un mélange quelconque de polymères. Les résultats fournis au niveau mésoscopique seront ensuite intégrés dans un logiciel d'éléments finis permettant de reproduire le comportement d'un pneu entier. Ce travail traite de la simulation mésoscopique de fondus de polymères et d'élastomères par la méthode de la « Dynamique de Particules Dissipatives » (abrégé en DPD). Il fait suite à la thèse de Xavier Guerrault qui s'est intéressé plus particulièrement au cas des fondus de polymères, et a développé des potentiels mésoscopiques pour deux polymères, le polyéthylène et le 1,4cis-polybutadiène et ce pour différents degrés de nivellement. La validité de l'approche mésoscopique a été éprouvée au travers de l'étude de la dynamique et des propriétés viscoélastiques des deux polymères. Nous poursuivons donc ce travail, en nous restreignant à l'étude du polyéthylène, et nous nous intéressons en particulier à la dynamique des fondus enchevêtrés et aux propriétés élastiques de réseaux réticulés. Les approches mésoscopiques présentent un inconvénient majeur : elles ne permettent pas de faire apparaître directement les contraintes topologiques qui mènent au phénomène d'enchevêtrement. L'étude des systèmes enchevêtrés nécessite donc la mise en place de méthodes spécifiques de non-croisement des chaînes qui permettent d'introduire des contraintes topologiques dans les systèmes étudiés. Nous utilisons ce type de méthode pour reproduire la dynamique d'un système enchevêtré et en déduire les propriétés rhéologiques. L'étude de ce genre de système se rattache aux problématiques industrielles liées à la mise en forme des matériaux fluides. L'étude des systèmes réticulés se rattache à des problématiques plus proches des produits finis. La connaissance des liens entre la structure microscopique des élastomères et leurs propriétés élastiques demeure parcellaire. La DPD permet d'équilibrer aisément un grand nombre de systèmes réticulés, et ouvre la voie à une étude systématique d'une grande variété d'élastomères. On peut en particulier s'attacher à l'influence de la longueur des ponts de réticulation et à celle du type de réseau considéré sur les modules de cisaillement.

Dans la deuxième partie de l'introduction nous donnerons quelques rappels concernant les fluides et les solides viscoélastiques, et nous préciserons les problématiques d'intérêt concernant la rhéologie des matériaux utilisés pour la fabrication des pneus.

Le corps du manuscrit est ensuite organisé en trois parties traitant respectivement, du passage de la description microscopique à la description mésoscopique, de

la modélisation des fondus de polymères et de la modélisation des élastomères par la méthode DPD. Dans les différentes parties, les chapitres théoriques, où sont présentés les concepts ayant trait aux propriétés étudiées, alternent avec les chapitres présentant les résultats.

La première partie s'ouvrira sur le chapitre 1, dans lequel nous rappellerons les concepts essentiels concernant les propriétés statiques des fondus de polymères. Nous nous intéresserons en particulier à la structure des chaînes à l'échelle mésoscopique et nous présenterons le modèle de la chaîne gaussienne. Dans le chapitre 2, nous présenterons la méthode de simulation que nous avons adoptée, la dynamique de particules dissipatives. Dans le chapitre 3, nous nous attacherons à la détermination de potentiels mésoscopiques pour le polyéthylène, à partir de données microscopiques obtenues grâce à des simulations Monte Carlo. Nous testerons l'efficacité de ces potentiels à rendre compte des propriétés structurales en comparant des données issues de simulations mésoscopiques et des données issues de simulations microscopiques.

La deuxième partie commencera, dans le chapitre 4, par une présentation des éléments essentiels de la théorie des polymères en fondus. Nous insisterons sur les lois d'échelles et les comportements rhéologiques obtenus grâce aux deux modèles historiques, le modèle de Rouse et le modèle du tube. Nous évoquerons également quelques développements plus récents et quelques résultats expérimentaux afin de confronter ces modèles aux comportements observés. Dans le chapitre 5, nous nous intéresserons à l'influence des paramètres ajustables de la DPD sur les propriétés dynamiques d'un fondu de polymère non enchevêtré. Nous déterminerons ainsi les lois d'échelles associées à ces paramètres et nous les comparerons aux lois d'échelles relatives au modèle de Rouse. Dans le chapitre 6, nous nous pencherons sur la question du traitement des enchevêtrements dans les simulations mésoscopiques de fondus de polymères. Nous présenterons la méthode que nous avons adoptée pour être en mesure de reproduire une dynamique réaliste. Nous comparerons cette dynamique à la dynamique de chaînes dites fantômes. Nous développerons des lois d'échelles pour différentes grandeurs dynamiques que nous confronterons aux modèles de la théorie des polymères. Nos résultats seront complétés par des analyses topologiques qui nous permettront de mieux faire le lien entre les propriétés statiques du réseau d'enchevêtrements et les propriétés dynamiques.

Enfin nous aborderons la dernière partie avec le chapitre 7, dans lequel nous présenterons les modèles les plus courants d'élasticité des élastomères. Dans le chapitre 8, nous nous pencherons sur la modélisation des élastomères. Nous montrerons qu'il est possible, en utilisant un formalisme proche de celui que nous avons adopté pour l'étude des fondus de polymères, d'étudier les propriétés élastiques de systèmes réticulés par la méthode DPD. Nous étudierons ces propriétés dans différentes conditions : pour différents degrés de réticulation, pour différentes longueurs de liens de réticulation, et pour différents types de réseaux.

B

La rhéologie des fluides et solides viscoélastiques

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière. Ce terme, qui avait à l'origine une acception assez large s'applique aujourd'hui plus spécifiquement aux fluides et solides dont le comportement représente un intermédiaire entre celui des liquides simples et des solides élastiques parfaits. Les systèmes polymériques auxquels nous nous intéressons appartiennent à cette catégorie de matériaux que l'on qualifie de *viscoélastiques*. Nous définirons dans ce chapitre quelques concepts et outils mathématiques généraux permettant de décrire, à l'échelle macroscopique, les comportements rhéologiques de tels matériaux. Nous donnerons également quelques rappels concernant la déformation des solides élastiques parfaits et l'écoulement des liquides simples. Une présentation plus détaillée des concepts abordés ici peut être trouvée dans la référence [1].

B.1 Les états de la matière

Si les chaînes de monomères constituent les éléments de base des élastomères et des fondus de polymères, ces types de matériaux présentent des propriétés rhéologiques radicalement différentes et se rattachent à deux états de la matière différents, l'état solide et l'état fluide dont nous donnons ici les caractéristiques principales.

B.1.1 L'état solide

À l'état solide, la matière conserve sa forme en l'absence de force appliquée. Un solide a la capacité de se déformer de manière réversible sous l'action de forces extérieures, tant que l'amplitude de ces forces n'excède pas une certaine valeur dépendant de la nature du solide considéré. Ce type de déformation est alors qualifié d'élastique. Cette notion d'élasticité est une des caractéristiques essentielles des solides. On associe à cette notion celle de module élastique sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

L'état solide recouvre une grande diversité de matériaux. On distingue habituellement les solides durs des solides mous, ces types de matériaux présentant des comportements rhéologiques très différents. Dans les solides durs, l'élasticité est d'origine enthalpique. Elle provient de la variation d'énergie de liaison entre les atomes ou les molécules formant le solide lors de la déformation. Les modules élastiques sont alors très élevés et la dissipation lors de la déformation est négligeable jusqu'à des fréquences de sollicitation de l'ordre du GHz. Les métaux et les minéraux appartiennent à cette catégorie. Dans les solides mous, les modules élastiques sont nettement moins élevés. Les élastomères, ainsi que les gels de polymères et les cristaux colloïdaux appartiennent

ment à cette catégorie. Les élastomères ont par exemple la particularité de pouvoir se déformer de manière réversible sur de grandes amplitudes. Leur élasticité est d'origine entropique. Elle provient de la perte d'entropie de configuration des chaînes de polymères lorsque celles-ci sont étirées ou comprimées. Dans ce type de matériaux, les effets dissipatifs sont beaucoup plus importants.

B.1.2 L'état fluide

A l'état fluide, la matière finit toujours par épouser la forme du récipient dans lequel elle est contenue, et ce au bout d'un temps qui sera d'autant plus long que le fluide est visqueux. Cette notion de viscosité est une des caractéristiques essentielles des fluides. La notion d'élasticité peut cependant être définie dans certains types de fluides tels que les fondus de polymères. Ceux-ci ont en effet un comportement élastique ou visqueux selon l'échelle de temps sur laquelle a lieu la déformation. Aux temps courts, leur réponse est élastique, tandis qu'elle sera visqueuse aux temps longs.

B.2 Généralités sur les solides hookéens et les fluides newtoniens

Les solides élastiques hookéens et les fluides visqueux newtoniens représentent des modèles idéaux de comportements rhéologiques grâce auxquels on peut facilement définir les notions de module élastique et de viscosité. Les fluides et les solides viscoélastiques présentent des comportements rhéologiques similaires à ceux de ces cas idéaux à condition que l'on se place à une certaine échelle de temps.

B.2.1 Loi de Hooke

La loi de Hooke décrit le comportement d'un solide élastique parfait. Elle relie la contrainte appliquée à un solide, σ , à la déformation, γ , comme représenté sur la figure B.1.

$$\sigma = G\gamma \tag{B.1}$$

G est le module élastique. La contrainte se mesurant en Pa, il en est de même pour le module élastique. La loi de Hooke est caractéristique d'une transformation réversible. Elle suppose implicitement que le solide répond instantanément à une sollicitation mécanique. Elle s'applique aux liquides viscoélastiques, aux temps courts, et aux solides viscoélastiques, aux temps longs.

Le module élastique présente une très grande variabilité. Pour un métal, il est de l'ordre de 10^{10} ou 10^{11} Pa, alors qu'il est de l'ordre de quelques dizaines de Pa pour un gel de polymère très dilué.

B.2.2 Loi de Newton

La loi de Newton s'applique aux fluides visqueux. Elle relie la contrainte appliquée au gradient de vitesse $\dot{\gamma} = \partial_y V_x$, défini sur la figure B.2 :

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \tag{B.2}$$

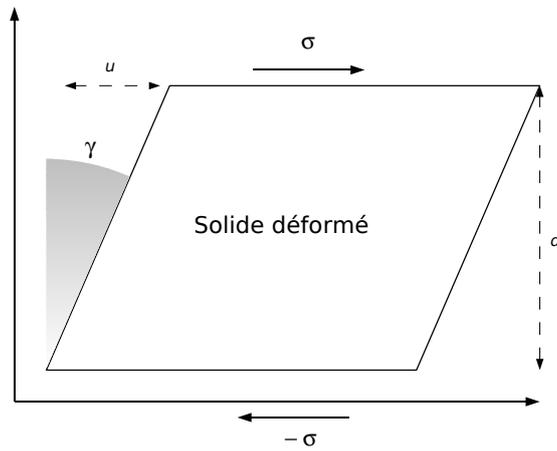


Fig. B.1: Déformation de cisaillement d'un solide élastique sous l'action d'une contrainte σ .

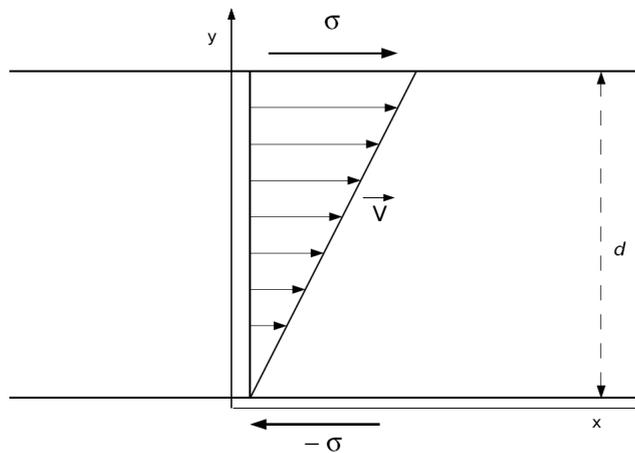


Fig. B.2: Fluide sous cisaillement continu.

η est la viscosité dynamique. Elle se mesure en Pa.s ou en poiseuille. Comme précédemment le fluide newtonien répond instantanément à une sollicitation mécanique. Cette loi s'applique aux liquides viscoélastiques, aux temps longs, et aux solides viscoélastiques, aux temps courts.

La viscosité est également soumise à une très grande variabilité. L'eau à température ambiante a une viscosité de l'ordre de 10^{-3} Pa.s tandis que les huiles silicone peuvent avoir des viscosités de plusieurs millions de Pa.s.

B.3 Les fluides viscoélastiques

Le comportement des fluides viscoélastiques présente un régime élastique et un régime visqueux. Nous présentons ici quelques modèles permettant de rendre compte, de manière macroscopique, du comportement de ces fluides en s'appuyant sur les lois de Hooke et de Newton. Les fluides viscoélastiques sont, entre autres, caractérisés par l'existence d'un temps de relaxation viscoélastique τ , qui représente le temps que met le fluide déformé à recouvrer sa configuration d'équilibre après la cessation brutale de la contrainte. Ce temps joue un rôle très important en rhéologie et permet de fixer les

limites entre le régime linéaire et le régime non linéaire.

B.3.1 Régime linéaire et régime non linéaire

Les notions de régime linéaire et non linéaire sont essentielles en rhéologie. Dans cette thèse, nous nous intéresserons seulement au régime linéaire. Dans ce régime les objets formant la structure du matériau se déforment proportionnellement à la contrainte appliquée. Cela suppose que ces contraintes restent peu importantes. Si ce n'est pas le cas, les déformations n'augmentent plus proportionnellement aux contraintes, ce qui se traduit par l'apparition de termes non linéaires dans la loi de comportement du matériau. Pour un mouvement oscillatoire, on restera dans le régime linéaire si la déformation γ est inférieure à une valeur limite γ_C , de l'ordre de l'unité dans les polymères fondus. Pour un mouvement de cisaillement continu, c'est la taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ qui sera déterminant. Celui-ci doit être inférieur à γ_C/τ pour que l'on reste dans le régime linéaire.

B.3.2 Le Modèle de Maxwell

Le modèle de Maxwell permet de modéliser le cas d'un matériau décrit par un seul temps de relaxation, soumis à une déformation de cisaillement simple. Dans ce cas, le matériau se comporte comme un ressort, représentant un solide hookéen, en série avec un amortisseur visqueux, représentant un liquide newtonien.

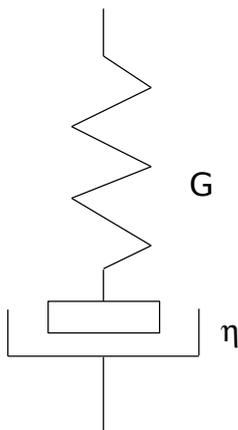


Fig. B.3: Modèle de Maxwell à un temps de relaxation.

Dans ce modèle, les taux de déformation s'ajoutant, on obtient :

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{B.3})$$

Ce qui donne l'équation différentielle suivante :

$$\sigma + \tau \dot{\sigma} = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{B.4})$$

où τ est le temps de relaxation de Maxwell. Dans le cas d'un cisaillement soudain à $t = 0$, on obtient donc :

$$\sigma(t) = \eta \dot{\gamma} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (\text{B.5})$$

Cette équation permet d'illustrer simplement les remarques faites précédemment à propos des fluides viscoélastiques. On peut simplement montrer en développant l'exponentielle que cette expression est similaire à la loi de Hooke pour les temps courts devant τ et à la loi de Newton pour les temps longs devant τ .

On peut montrer facilement que la solution générale de l'équation différentielle du modèle de Maxwell peut se mettre sous la forme intégrale :

$$\sigma(t) = \frac{\eta}{\tau} \int_{-\infty}^t \exp[-(t-t')/\tau] \dot{\gamma}(t') dt' \quad (\text{B.6})$$

La plupart des matériaux ne peuvent être décrits par ce modèle trop simple. Il est cependant possible de le généraliser pour prendre en compte la complexité des fluides viscoélastiques.

B.3.3 Le Modèle de Maxwell généralisé

En plaçant en parallèle un nombre fini d'éléments de Maxwell, on obtient un modèle généralisé schématisé sur la figure B.4.

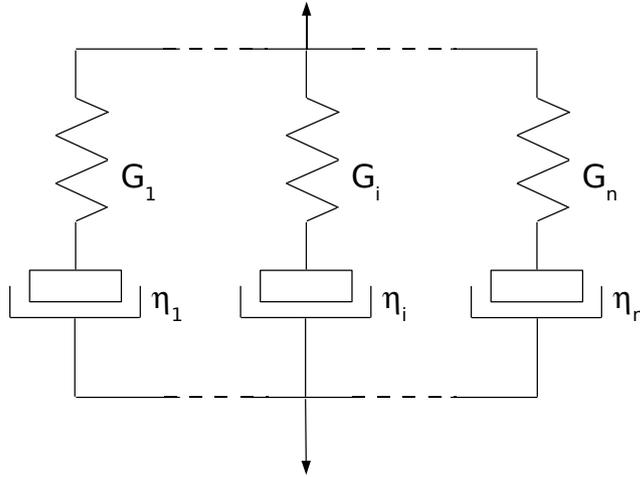


Fig. B.4: Modèle de Maxwell généralisé.

On montre alors que la contrainte peut être facilement mise sous la forme intégrale suivante :

$$\sigma(t) = \sum_1^n \frac{\eta_i}{\tau_i} \int_{-\infty}^t \exp[-(t-t')/\tau_i] \dot{\gamma}(t') dt' \quad (\text{B.7})$$

où $\tau_i = \eta_i/G_i$ est le temps de relaxation associé à l'élément i .

B.3.4 Le Modèle de Maxwell continu

On peut généraliser le modèle de Maxwell au cas d'une distribution continue de temps de relaxation. On définit $H(\tau)$, fonction de distribution des temps de relaxation. La contrainte peut alors être exprimée sous la forme intégrale suivante :

$$\sigma(t) = \int_0^t \frac{H(\tau)}{\tau} \left[\int_{-\infty}^t \exp[-(t-t')/\tau_i] \dot{\gamma}(t') dt' \right] d\tau \quad (\text{B.8})$$

On introduit le module de relaxation des contraintes de cisaillement, noté généralement $G(t)$:

$$G(t) = \int_0^\infty H(\tau) \exp(-t/\tau) \frac{d\tau}{\tau} \quad (\text{B.9})$$

La contrainte s'écrit alors :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (\text{B.10})$$

B.3.5 Signification du module de cisaillement

Afin de mieux comprendre la signification du module de relaxation, on peut imposer à un échantillon une déformation soudaine telle que :

$$\gamma(t < 0) = 0 \quad \text{et} \quad \gamma(t > 0) = \gamma_0 \quad (\text{B.11})$$

Cette déformation étant appliquée en un temps court devant le temps le plus court de la distribution de Maxwell, on peut écrire :

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \delta(t) \quad (\text{B.12})$$

où $\delta(t)$ est la fonction de Dirac. L'intégration de la fonction de Dirac donne donc :

$$\sigma(t < 0) = 0 \quad \text{et} \quad \sigma(t > 0) = \gamma_0 G(t) \quad (\text{B.13})$$

On vérifie facilement dans le cas du modèle discret :

$$G(t) = \sum_1^n G_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (\text{B.14})$$

Aux temps courts, le matériau répond donc comme un solide élastique de module de cisaillement $G(0) = \sum_1^n G_i$. Aux temps longs la contrainte tend vers 0.

Supposons maintenant que l'échantillon est soumis à une déformation avec un taux de cisaillement constant $\dot{\gamma}_0$ et ce depuis un temps très long devant le temps le plus long associé à l'échantillon. On montre alors facilement que :

$$\sigma(t) = \eta_0 \dot{\gamma}_0 \quad (\text{B.15})$$

où η_0 est la viscosité sous cisaillement continu en régime stationnaire définie telle que :

$$\eta_0 = \int_0^{+\infty} G(u)du \quad (\text{B.16})$$

Aux temps longs, le matériau répond donc comme un liquide newtonien de viscosité η_0 .

B.3.6 Cisaillement oscillatoire

Les propriétés rhéologiques des fluides viscoélastiques sont accessibles le plus souvent grâce à des expériences de cisaillement oscillatoire. On suppose qu'un échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale d'amplitude γ_0 et de pulsation ω :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{B.17})$$

En régime linéaire, la contrainte s'écrit donc :

$$\sigma(t) = i\omega\gamma_0 \int_{-\infty}^t G(t-t') \exp(i\omega t') dt' \quad (\text{B.18})$$

Le changement de variable $u = t - t'$ permet d'obtenir :

$$\sigma(t) = i\omega\gamma_0 \exp(i\omega t) \int_0^{\infty} G(u) \exp(-i\omega u) du \quad (\text{B.19})$$

que l'on peut également écrire :

$$\sigma(t) = G^*(\omega)\gamma(t) \quad (\text{B.20})$$

où G^* est le module de cisaillement complexe que l'on décompose en général sous la forme :

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{B.21})$$

G' est le module en phase avec la déformation, on parle souvent de module de conservation, G'' est le module en quadrature de phase avec la déformation, on parle souvent de module de perte. G' caractérise la réponse élastique à la sollicitation alors que G'' caractérise la réponse visqueuse.

Un matériau pneumatique doit satisfaire un certain nombre de critères dont la résistance au roulement et l'adhérence au sol. Le phénomène d'adhérence du pneu à la route fait intervenir deux composantes :

- L'adhésion du caoutchouc : celle-ci est due aux interactions polymère-route, la gomme est ainsi étirée puis relaxe. Ces sollicitations sont la cause d'une certaine dissipation d'énergie.
- L'indentation du caoutchouc sur les rugosités : ceci concerne la bande de roulement du pneumatique. La gomme épouse les aspérités du sol, ce qui est dû à sa nature visqueuse sur une certaine gamme de fréquence.

Ainsi, la bonne tenue de route d'un véhicule, traduisant la qualité d'un pneumatique, nécessite que la gomme soit très dissipative. Cependant, une dissipation importante implique une forte résistance au roulement. Il faut donc trouver un compromis entre l'adhérence et la résistance au roulement. La connaissance des modules G' et G'' permet de caractériser ce compromis.

B.4 Les solides viscoélastiques

Le modèle le plus simple pour rendre compte du comportement rhéologique d'un solide viscoélastique est le modèle de Kelvin-Voigt [1]. Le matériau se comporte comme un ressort, représentant un solide hookéen, mis en parallèle avec un amortisseur visqueux représentant un liquide newtonien. La contrainte peut alors s'écrire :

$$\sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (\text{B.22})$$

On voit donc apparaître un temps de relaxation viscoélastique $\tau = \eta/G$. Il représente le temps typique que met un matériau à se déformer lorsque qu'une contrainte est soudainement appliquée. La plupart des concepts définis dans le cadre des liquides viscoélastiques peuvent être utilisés pour décrire les solides viscoélastiques. Le temps caractéristique τ marque le passage entre le régime visqueux (pour les temps courts), et le régime élastique (pour les temps longs). On notera que dans le cas des solides viscoélastiques, le module de relaxation de contrainte en cisaillement ne tend pas vers 0 pour les temps longs.

partie I

Du microscopique au mésoscopique

Chapitre 1

Propriétés statiques des fondus de polymères

Nous nous intéresserons dans ce chapitre aux théories qui traitent des propriétés structurales des fondus de polymères. Ces théories font intervenir des entités à une échelle intermédiaire entre l'échelle microscopique liée aux atomes, et l'échelle macroscopique liée à un volume fini de polymère. Cette notion de nivellement sera détaillée dans les chapitres suivants et reprise dans notre approche de simulation.

1.1 Les fondus de polymères

Le terme *polymère* regroupe une grande variété de matériaux aux propriétés structurales et dynamiques radicalement différentes. Un polymère peut se trouver ou non en présence d'un solvant. Il peut exister des contraintes permanentes entre les chaînes de polymères, comme dans le cas des élastomères. On peut distinguer deux types de polymères utilisés communément :

- les polymères dont la structure est amorphe, quelle que soit la température.
- les polymères dont la structure est semi-cristalline, dans une certaine plage de température. Dans ce cas, une partie du polymère cristallise localement tandis que la partie complémentaire reste amorphe.

Dans les deux cas, il existe une température au-dessus de laquelle le matériau se comporte comme un liquide viscoélastique. Dans les matériaux de structure amorphe, cette température est la température de transition vitreuse. Dans les polymères semi-cristallins, il s'agit de la température de fusion de la partie cristalline, la température de transition vitreuse de la phase amorphe étant en général plus basse. Au-dessus de ces températures, on parlera donc de *fondus de polymères*. Il s'agit de matériaux denses, de structure amorphe. Ils se distinguent des élastomères, que nous aborderons ultérieurement, par l'absence de liaisons permanentes entre les chaînes.

Dans les systèmes polymériques, les interactions entre les chaînes peuvent être de différentes natures : électrostatiques, hydrodynamiques ou d'origine entropique. L'impossibilité pour les chaînes de se croiser donne naissance à des contraintes dites *topologiques*. Dans les fondus de polymères, toutes ces interactions existent mais n'ont pas la même importance. Les interactions hydrodynamiques sont ainsi écrantées. De même, les forces attractives de Van der Waals entre des monomères appartenant à différentes chaînes et les forces répulsives, de type volume exclu, s'annulent sur des distances relativement courtes. On pourra donc, en se plaçant à une échelle de taille suffisamment élevée, ne prendre en compte que la connectivité des chaînes pour déduire les propriétés statiques des fondus.

1.2 Propriétés statiques

1.2.1 Marche aléatoire

Dans le cas le plus simple, une chaîne de polymère est composée d'une succession régulière de monomères reliés par des liaisons chimiques plus ou moins flexibles. Il existe ainsi une distance caractéristique au-delà de laquelle deux monomères peuvent prendre des orientations quelconques. Cette distance dépend de la nature chimique du polymère considéré. Il est donc possible, à une certaine échelle, de représenter la chaîne comme une marche aléatoire, c'est-à-dire comme une succession de segments rigides pouvant prendre des orientations arbitraires. Ces éléments constitutifs de la chaîne sont appelés segments statistiques de Kuhn. Notons b la longueur de ces segments. Cette longueur dépendra de la nature chimique du polymère. Cette notion de segment statistique de Kuhn est similaire à la notion de longueur de persistance qui caractérise la longueur au-delà de laquelle on peut considérer que la chaîne est flexible.

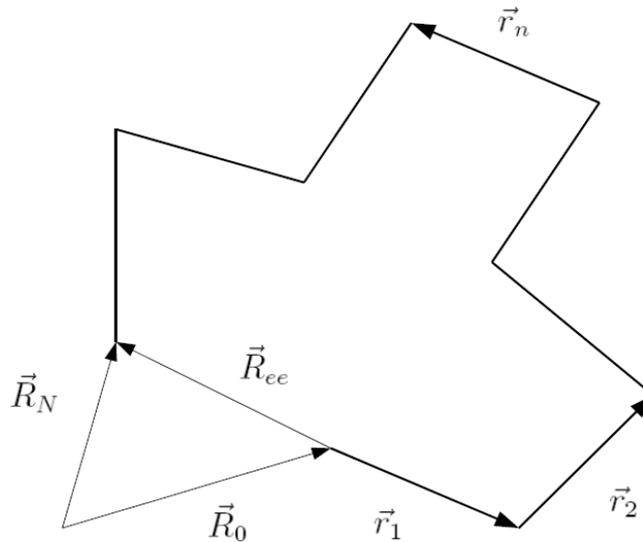


Fig. 1.1: Représentation d'une chaîne de polymère dans le modèle de la marche aléatoire. Chaque segment représente le segment statistique de Kuhn.

Nous considérons donc une chaîne constituée de N segments de Kuhn. Le n -ième segment est représenté par son vecteur directeur \vec{r}_n , les positions des extrémités étant notées \vec{R}_n et \vec{R}_{n-1} . La fonction de distribution des vecteurs \vec{r}_n est donnée par l'équation :

$$\Psi(\{\vec{r}_n\}) = \prod_{n=1}^N \psi(\vec{r}_n) \quad (1.1)$$

où $\psi(\vec{r}_n)$ désigne la probabilité que le vecteur \vec{r}_n ait une orientation quelconque :

$$\psi(\vec{r}_n) = \frac{1}{4\pi b^2} \delta(\|\vec{r}_n - b\|) \quad (1.2)$$

On définit le vecteur bout-à-bout, \vec{R}_{ee} de la chaîne par :

$$\vec{R}_{ee} = \vec{R}_N - \vec{R}_0 = \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \quad (1.3)$$

Ce vecteur donne accès à une longueur caractéristique du système définie par :

$$\bar{R} = \langle \vec{R}_{ee}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \langle \vec{r}_n^2 \rangle + 2 \sum_{n>m} \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle \quad (1.4)$$

L'orientation des segments étant décorrélée, on obtient simplement :

$$\langle \vec{R}_{ee}^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{N} b \quad (1.5)$$

La fonction de distribution du vecteur bout-à-bout $\Phi(\vec{R}_{ee}, N)$, qui donne la probabilité $\Phi d\vec{R}$ que l'extrémité du vecteur \vec{R}_{ee} se trouve dans l'élément de volume $d\vec{R}$ est donnée par l'expression :

$$\Phi(\vec{R}_{ee}, N) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \delta\left(\vec{R}_{ee} - \sum_{n=1}^N \vec{r}_n\right) \Psi(\{\vec{r}_n\}) \quad (1.6)$$

L'égalité $\delta(\vec{r}_n) = (2\pi)^{-3} \int d\vec{k} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ permet de réécrire l'expression :

$$\Phi(\vec{R}_{ee}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_{ee}) \left(\frac{\sin(kb)}{kb}\right)^N \quad (1.7)$$

Dans la limite des grands N , un développement limité permet d'obtenir :

$$\Phi(\vec{R}_{ee}, N) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\vec{R}_{ee}^2}{2N b^2}\right) \quad (1.8)$$

La distribution du vecteur bout-à-bout est donc gaussienne, centrée sur 0 et de largeur $\sqrt{3N}b/3$.

1.2.2 Chaîne gaussienne

Le modèle de la chaîne gaussienne est un modèle analytique permettant de retrouver la distribution précédente. On considère ainsi une chaîne dont la fonction de distribution d'un segment est donnée par :

$$\psi(\vec{r}_n) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\vec{r}_n^2}{2b^2}\right) \quad (1.9)$$

de sorte que :

$$\langle \vec{r}_n^2 \rangle = b^2 \quad (1.10)$$

La fonction de distribution de conformation de l'ensemble des segments est ainsi donnée par :

$$\Psi(\{\vec{r}_n\}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3N/2} \exp\left[-\sum_{n=1}^N \frac{3\vec{r}_n^2}{2b^2}\right] \quad (1.11)$$

La chaîne gaussienne est souvent représentée, comme sur la figure 1.2, comme une série de ressorts de longueur nulle au repos joignant des billes fictives. L'énergie de la chaîne gaussienne est alors donnée par :

$$U(\{\vec{r}_n\}) = \frac{3k_B T}{2b^2} \sum_{n=1}^N \vec{r}_n^2 \quad (1.12)$$

Il est possible de calculer la fonction de distribution du vecteur $\vec{R}_n - \vec{R}_m$ joignant deux monomères de la chaîne :

$$\Phi(\vec{R}_n - \vec{R}_m, n - m) = \left[\frac{3}{2\pi b^2 |n - m|}\right]^{3/2} \exp\left[-\frac{3(\vec{R}_n - \vec{R}_m)^2}{2b^2 |n - m|}\right] \quad (1.13)$$

Cette expression redonne la fonction de distribution bout-à-bout de la chaîne entière pour $n = 0$ et $m = N$. Elle montre également que le modèle de la chaîne gaussienne forme une pelote de statistique gaussienne à toutes les échelles.

Expérimentalement, on ne mesure pas directement la distance bout-à-bout \bar{R} , mais le rayon de giration R_g des chaînes. Celui-ci est défini par la relation :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left\langle (\vec{R}_n - \vec{R}_G)^2 \right\rangle \quad (1.14)$$

où \vec{R}_G désigne le centre de gravité de la chaîne. En développant cette expression, on trouve que :

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{n,m=1}^N \left\langle (\vec{R}_n - \vec{R}_m)^2 \right\rangle \quad (1.15)$$

La statistique de la chaîne étant gaussienne à toutes les échelles, on obtient :

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N |n - m| b^2 \quad (1.16)$$

On obtient en passant à la limite continue :

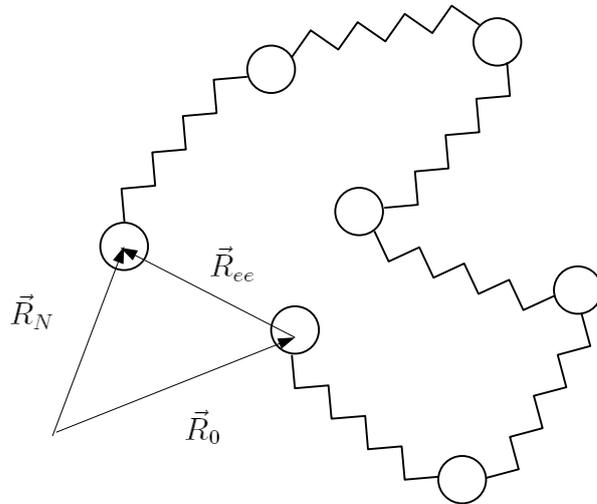


Fig. 1.2: Représentation d'une chaîne de polymère dans le modèle de la chaîne gaussienne.

$$R_g = \sqrt{\frac{N}{6}}b = \frac{\bar{R}}{\sqrt{6}} \quad (1.17)$$

La diffusion de neutrons a permis de mesurer le rayon de giration dans les polymères fondus. Il a donc été possible de vérifier que celui-ci varie bien comme la racine carrée de la masse molaire, donc de N . Ce résultat a constitué la première preuve directe du comportement idéal des chaînes de polymères en fondu [2].

Chapitre 2

La méthode de la Dynamique de Particules Dissipatives

L'application des méthodes classiques de simulation aux fondus de polymères se révèle délicate en raison de la taille des objets considérés et de la large distribution de temps caractéristiques impliqués dans les processus physico-chimiques. Les méthodes de simulation adoptées pour l'étude de ces systèmes doivent donc être adaptées aux problématiques abordées et il convient d'en connaître les limites. Nous présenterons dans un premier temps quelques techniques de simulation employées pour l'étude des fondus de polymères, et nous préciserons les grandeurs auxquelles elles permettent d'avoir accès. Dans un deuxième temps, nous exposerons les principes de la Dynamique de Particules Dissipatives ainsi que les méthodes mises en œuvre dans nos simulations pour l'obtention de données dynamiques et viscoélastiques.

2.1 Méthodes de simulation moléculaire pour l'étude des fondus de polymères

2.1.1 Méthodes microscopiques

Les simulations à l'échelle microscopique s'efforcent de modéliser les objets chimiques avec une granularité de l'ordre des atomes. Elles décrivent ainsi les propriétés dynamiques et statiques avec un maximum de détails. Ces simulations utilisent des champs de forces dérivant de modèles quantiques ou semi-empiriques ajustés sur des données expérimentales. Nous présentons ici brièvement les simulations Monte Carlo et les simulations de Dynamique Moléculaire.

Simulations Monte Carlo

Les simulations de type Monte Carlo visent à échantillonner l'espace des configurations accessibles à un système, conformément aux probabilités d'existence de chacun de ses micro-états. On passe d'un point à l'autre de cet espace par des mouvements qui sont autorisés en fonction du critère de Metropolis [3]. Lorsque les mouvements ont permis le parcours complet de l'espace des configurations et que la condition d'ergodicité du système est remplie, les moyennes d'ensemble calculées sur les observables fournissent les valeurs moyennes des grandeurs physiques d'intérêt. En pratique, les simulations ayant une durée limitée, l'ergodicité est simplement constatée au bout d'un temps fini, en utilisant comme critère la convergence de grandeurs macroscopiques.

L'application de cette méthode aux systèmes denses de polymères s'avère délicate en raison de la complexité des surfaces d'énergie de ces systèmes. La mise au point

de mouvements ingénieux a cependant permis d'étudier des systèmes de chaînes relativement longues reflétant des situations réalistes. Alors qu'au début des années 1980, seules les chaînes courtes comprenant moins d'une centaine d'atomes de carbone pouvaient être abordées, le développement des méthodes de Monte Carlo spécifiques au cas des polymères a permis de simuler des systèmes polymériques dépassant le millier d'atomes de carbone par chaîne [4]. Les quantités physiques auxquelles ces simulations donnent accès restent cependant statiques. Même si des efforts sont faits pour étendre ces méthodes à des grandeurs dynamiques, il reste difficile de faire le lien entre le pas Monte Carlo, les mouvements les plus élaborés et un temps explicite.

Dynamique Moléculaire

Les méthodes de dynamique moléculaire simulent la trajectoire d'un système au sein de l'espace des phases par intégration des équations du mouvement. Les valeurs moyennes des grandeurs physiques sont accessibles par l'intermédiaire des moyennes temporelles calculées au cours de la simulation. On peut ainsi avoir accès aux propriétés statiques et dynamiques du système.

L'application de cette méthode à l'étude des fondus de polymères est bien entendu limitée par les capacités de calcul actuelles. Il reste difficile d'obtenir des données dynamiques comme le temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout ou le coefficient d'autodiffusion pour des chaînes dépassant la centaine d'atomes de carbone. Les travaux de Harmandaris *et al.*[5] ont cependant permis de mesurer des coefficients de diffusion dans des fondus de polyéthylène pour des chaînes comprenant jusqu'à 250 atomes de carbone. Une transition dynamique du régime de Rouse vers le régime de reptation a ainsi pu être observée pour ces coefficients. Dans ce cas, une technique utilisant des pas de temps variables a été mise en place, permettant de réduire de manière importante le temps de calcul. Les simulations de fondus de polymères en dynamique moléculaire ne donnent cependant accès qu'à des systèmes de chaînes relativement courtes, et sur des fenêtres de temps trop restreintes pour permettre de décrire correctement des propriétés macroscopiques, comme le comportement rhéologique. Cette limitation a motivé le développement de méthodes se situant à un degré de description supérieur, l'échelle mésoscopique.

2.1.2 Méthodes mésoscopiques

Le principe général des méthodes de simulation mésoscopiques consiste à s'affranchir d'un certain nombre de degrés de liberté liés à des temps de relaxation rapides. Chaque particule du modèle mésoscopique représentant un certain nombre d'entités microscopiques, on réalise un gain d'une part sur la taille du système simulé et d'autre part sur les temps accessibles. Parmi les modélisations mésoscopiques, on distingue celles qui modélisent la dynamique de systèmes modèles et pour lesquels la réduction des degrés de liberté est symbolique, et celles qui maintiennent un lien explicite avec la réalité microscopique sous-jacente.

La réduction des degrés de liberté peut se faire, par exemple, par le biais de la discrétisation de l'espace des configurations. C'est le principe des simulations sur réseau qui peuvent être utilisées dans le cadre des systèmes polymériques. La technique de simulation mise en œuvre dans ce cas est de type Monte Carlo. Dans le cadre du modèle des liens fluctuants, mis au point par Carmesin et Kremer [6], chaque monomère est ainsi représenté par un cube incluant huit points du réseau cubique, les liaisons sont représentées par des liens de longueur fluctuante entre les cubes. Les simulations Monte Carlo réalisées sur ces objets utilisent des mouvements simples, rendant possible le lien entre pas de Monte Carlo et temps caractéristiques de la dynamique. Cette méthode a

donné de bons résultats pour les chaînes courtes, non enchevêtrées, ainsi que pour les systèmes enchevêtrés [7]. Les systèmes abordés par cette approche restent cependant des systèmes modèles.

Les approches mésoscopiques hors-réseau des fondus de polymères utilisent en général le formalisme de la dynamique moléculaire. Les interactions entre les entités mésoscopiques présentent en général des variations plus faibles que celles utilisées dans le cadre de la dynamique moléculaire microscopique, ce qui permet d'augmenter le pas de temps et d'observer la dynamique des systèmes aux temps longs (de l'ordre de décorrélation du vecteur bout-à-bout et au-delà). Les premiers travaux pour ce type de simulations ont été réalisés dans le cadre de systèmes modèles. Les travaux de Kremer [8] sur des systèmes billes-ressorts ont ainsi permis de modéliser des systèmes enchevêtrés, et de retrouver les exposants caractéristiques des régimes dynamiques de Rouse et de reptation. Des efforts ont ensuite été faits pour dériver des potentiels mésoscopiques à partir de données microscopiques [9, 10, 11]. Enfin signalons les travaux de Briels et collaborateurs [12] qui se sont intéressés à la simulation par dynamique brownienne de polyéthylène dans une approche similaire à celle que nous avons adoptée, tant au point de vue de la dynamique adoptée que de la granularité de la représentation.

2.2 La Dynamique de Particules Dissipatives

Nous présentons ici la technique de Dynamique de Particules Dissipatives (DPD), que nous avons adoptée pour la simulation de fondus de polymère. Nous nous plaçons dans l'ensemble canonique. Le nombre de particules N , le volume V , ainsi que la température T sont maintenus constants.

2.2.1 Equations du mouvement

La méthode de la DPD a été introduite par Hoogerbrugge et Koelman [13] en 1992 pour simuler de manière efficace le comportement hydrodynamique de systèmes fluides. Conceptuellement, la DPD est une combinaison des techniques de dynamique moléculaire (MD), de « Lattice Gas Automata » [14], et de dynamique brownienne. Elle repose sur une intégration des équations du mouvement des particules du système, soumises à un ensemble de forces spécifiques. Les forces utilisées en DPD diffèrent de celles utilisées en MD : elles présentent des variations plus faibles, ce qui permet, à l'instar de la LGA, d'utiliser des pas de temps plus grands. Elle fait intervenir une combinaison de forces dissipatives et aléatoires ce qui rappelle la dynamique brownienne. La méthode de la DPD est construite de sorte qu'à la fois le nombre de molécules et la quantité de mouvement totale soient conservés. On peut donc écrire des équations de transport pour ces deux quantités, et le comportement macroscopique du fluide DPD n'est plus seulement diffusif, comme dans le cas du mouvement brownien où seul le nombre de particules est conservé, mais également hydrodynamique.

Les entités dont on simule les trajectoires en DPD ne sont plus des particules microscopiques, mais des billes qui représentent un certain nombre de centres de forces de la représentation microscopique. Les interactions entre ces billes sont régies par un ensemble de forces séparées en trois composantes : conservative, dissipative et aléatoire. Les équations du mouvement prennent la forme suivante :

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (2.1)$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \sum_{i \neq j} \left(\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R \right) \quad (2.2)$$

où \vec{F}_{ij}^C est la force conservatrice exercée par la bille j sur la bille i , \vec{F}_{ij}^D représente la partie dissipative et \vec{F}_{ij}^R la partie aléatoire.

2.2.2 Etude des forces mises en jeu

Forces conservatives

La nature des forces conservatives utilisées est la principale caractéristique de la DPD. Si l'on veut être en mesure d'accroître le pas de temps de manière significative, il ne faut pas choisir des forces trop répulsives à courte distance, comme la partie répulsive en $1/r^{12}$ du potentiel de Lennard-Jones. Les premières simulations en DPD ont été faites sur des systèmes modèles. On utilise alors les unités dites « DPD » : $m = 1, k_B T = 1$, et on parle de DPD classique. Les forces utilisées alors sont de nature empirique ; leur forme doit cependant rendre compte de la structure de la matière à l'échelle mésoscopique. Dans le cas des fluides simples, on utilise souvent la forme fonctionnelle ci-dessous [15, 16] :

$$\vec{F}_{ij}^{nb} = a_{ij}(1 - r_{ij}/r_c)\vec{e}_{ij} \quad (2.3)$$

où $r_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ est la distance entre les billes i et j et $\vec{e}_{ij} = (\vec{r}_i - \vec{r}_j)/r_{ij}$, \vec{r}_i représentant la position de la bille i . On introduit ici un rayon de coupure r_c tel que pour $r > r_c$, $\vec{F}_{ij} = \vec{0}$. Le terme de coupure impose donc une portée finie aux interactions conservatives et l'amplitude a_{ij} doit être choisie suffisamment petite pour que l'augmentation du pas d'intégration, par rapport aux valeurs communément utilisées en MD, soit possible.

Afin de modéliser la connectivité des monomères, il est nécessaire d'ajouter une force de rappel entre billes voisines au sein d'une même chaîne. La forme peut dériver d'un potentiel harmonique et s'écrire :

$$\vec{F}_{ij}^b = k_{ij}(r_{ij} - r_{eq})\vec{e}_{ij} \quad (2.4)$$

où r_{eq} est la distance d'équilibre entre les billes voisines et k_{ij} la constante de raideur du ressort modélisant la liaison.

Dans ce travail, nous nous sommes placés dans un cadre légèrement différent. Nous avons voulu garder un lien entre les forces et la nature microscopique sous-jacente des billes. Les détails de cette approche, ainsi que les forces que nous avons utilisées seront présentés dans le chapitre suivant. La philosophie de la DPD classique est tout de même conservée, les potentiels développés, comme nous le verrons, présentant également des variations faibles.

Forces dissipatives et aléatoires

La combinaison des forces dissipatives et aléatoires forme le thermostat du système : la force dissipative « refroidit » le système tandis que la force aléatoire le « réchauffe » en

réinjectant de l'énergie. La formulation de ces forces doit respecter deux principes : l'invariance galiléenne d'une part, et l'isotropie d'autre part. L'invariance galiléenne requiert que les forces ne dépendent que de variables relatives, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ et $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$. L'isotropie impose aux forces de se transformer comme des vecteurs sous l'effet d'une rotation. La force dissipative doit de plus varier linéairement en fonction de la quantité de mouvement et la force aléatoire en être indépendante. Un jeu de forces simples satisfaisant toutes ces contraintes peut s'écrire :

$$\vec{F}_{ij}^D = -\gamma\omega_D(r_{ij})(\vec{e}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})\vec{e}_{ij} \quad (2.5)$$

$$\vec{F}_{ij}^R = \sigma\omega_R(r_{ij})dW_{ij}\vec{e}_{ij} \quad (2.6)$$

$\omega_D(r_{ij})$ et $\omega_R(r_{ij})$ sont les fonctions de poids associées à chacune des deux forces, elles s'annulent pour $r > r_c$. γ est le coefficient de friction et σ l'amplitude du bruit. La partie aléatoire est comprise dans les incréments indépendants dW_{ij} d'un processus de Wiener. Ils décrivent un bruit blanc gaussien tel que : $dW_{ij} = dW_{ji}$ et $\langle dW_{ij} \rangle = 0$. L'interprétation de ce processus par la règle de calcul d'Itô prendre la forme suivante :

$$\langle dW_{ij}dW_{i'j'} \rangle = (\delta_{ii'}\delta_{jj'} + \delta_{ij'}\delta_{ji'})dt \quad (2.7)$$

Les forces mises en jeu dans ce modèle étant uniquement des forces de paire satisfaisant la troisième loi de Newton, la quantité de mouvement totale est conservée ce qui permet d'observer des comportements hydrodynamiques.

L'interprétation physique de l'action des forces dissipatives et aléatoires est la suivante. Lorsque deux billes i et j se rapprochent l'une de l'autre, on a $\vec{e}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij} < 0$ et les vecteurs \vec{F}_{ij}^D et \vec{e}_{ij} sont de même sens. Si les billes s'éloignent, ces vecteurs sont de sens opposé. Dans tous les cas la force dissipative est donc une force visqueuse s'opposant au mouvement relatif de chaque paire de billes. Les forces aléatoires modélisent les chocs subis par les billes. Ces forces sont à rapprocher du terme aléatoire, et du terme frictionnel des équations de Langevin. Si le coefficient γ était nul, les particules verraient leur énergie cinétique en constante augmentation, rendant l'atteinte de l'équilibre impossible. Si l'amplitude du bruit était nulle, on verrait un gel progressif des particules.

Adaptation à l'ensemble canonique

Dans l'article fondateur de la DPD [13], les fonctions de poids sont choisies de sorte que $\omega_R(r) = \omega_D(r)$. Español et Warren [17] ont cependant montré que ces fonctions de poids ne pouvaient pas être choisies de manière arbitraire. Ils ont développé l'équation de Fokker-Planck de la DPD qui s'écrit :

$$\partial_t \rho(r, p; t) = \mathcal{L}_C \rho(r, p; t) + \mathcal{L}_D \rho(r, p; t) \quad (2.8)$$

où $\rho(r, p; t)$ est la fonction de distribution des positions et des moments pour l'ensemble des particules. Les opérateurs étant définis de la sorte :

$$\mathcal{L}_C = - \left[\sum_i \frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} + \sum_{i,j \neq i} \vec{F}_{ij}^C \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right] \quad (2.9)$$

$$\mathcal{L}_D = \sum_{i,j \neq i} \vec{e}_{ij} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \left[\gamma\omega_D(r_{ij})(\vec{e}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij}) + \frac{\sigma^2}{2}\omega_R(r_{ij})^2 \vec{e}_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \right] \quad (2.10)$$

L'opérateur \mathcal{L}_C est l'opérateur de Liouville classique d'un système hamiltonien interagissant avec les forces conservatives. L'opérateur \mathcal{L}_D prend en compte les effets des forces dissipatives et aléatoires. La distribution d'équilibre pour le système conservatif, telle que $\mathcal{L}_C \rho = 0$ est donnée par :

$$\rho^{eq}(r, p) = \frac{1}{Z} \exp \left[- \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m} + V(r) \right) / k_B T \right] \quad (2.11)$$

où $V(r)$ est le potentiel correspondant à la force conservative. Si l'on satisfait en plus : $\mathcal{L}_D \rho^{eq} = 0$, cette distribution sera la solution d'équilibre pour le système DPD. Condition qui peut être réalisée en respectant :

$$\omega_R(r)^2 \sigma^2 = 2\omega_D(r) \gamma k_B T \quad (2.12)$$

En pratique, les deux égalités suivantes sont respectées :

$$\begin{cases} \omega_R(r)^2 & = \omega_D(r) = \omega(r) \\ \sigma^2 & = 2\gamma k_B T \end{cases} \quad (2.13)$$

Ces égalités sont les relations de fluctuation-dissipation pour le modèle de la DPD. Les paramètres des forces dissipatives et aléatoires ne peuvent donc être choisis indépendamment l'un de l'autre. Physiquement cela correspond simplement au fait que l'on doit en moyenne prélever autant d'énergie hors du système que l'on en réinjecte. Comme dans la majorité des études utilisant la DPD, le choix suivant a été fait :

$$\omega(r) = \begin{cases} (1 - r/r_C)^2 & \text{pour } r < r_C \\ 0 & \text{pour } r \geq r_C \end{cases} \quad (2.14)$$

2.2.3 Algorithme d'intégration

Les approches de type différences finies constituent les techniques standard d'intégration des équations du mouvement de la DPD. Ces méthodes supposent la donnée à un instant t des positions, vitesses et accélérations des particules. Ces données sont ensuite prédites à l'instant $t + \delta t$ en utilisant les équations de Newton. δt doit être suffisamment petit pour permettre de produire une dynamique réaliste du système. Ce pas d'intégration des équations de la dynamique est une donnée d'entrée du système. Les premières études en DPD ont utilisé l'algorithme d'Euler. Il s'agit uniquement d'un développement de Taylor tronqué à l'ordre 1 pour les positions et les vitesses. Les forces sont calculées par la suite. On peut l'écrire :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) \quad (2.15)$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{m} \vec{f}_i(t) \quad (2.16)$$

$$\vec{f}_i(t + \delta t) = \vec{f}_i(\vec{r}_i(t + \delta t), \vec{v}_i(t + \delta t)) \quad (2.17)$$

Ce schéma d'intégration comporte de graves défauts. De nombreuses études ont montré qu'il ne permettait d'obtenir ni une bonne conservation de la température, ni des fonctions de distribution radiale correctes lorsque l'on augmente le pas de temps [15, 18, 19, 20].

Pour remédier à ces défauts, Groot et Warren [15] ont proposé une version modifiée de l'algorithme de Verlet-Vitesse (DPD-VV) qui prend la forme :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{(\delta t)^2}{2m} \vec{f}_i(t) \quad (2.18)$$

$$\vec{v}_i^*(t + \delta t) = \vec{v}_i(t) + \lambda \frac{\delta t}{m} \vec{f}_i(t) \quad (2.19)$$

$$\vec{f}_i(t + \delta t) = \vec{f}_i(\vec{r}_i(t + \delta t), \vec{v}_i^*(t + \delta t)) \quad (2.20)$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2m} \left(\vec{f}_i(t + \delta t) + \vec{f}_i(t) \right) \quad (2.21)$$

Cet algorithme prend en compte le fait que les forces dépendent des vitesses. Les nouvelles vitesses, \vec{v}_i^* sont prédites et corrigées dans la dernière étape du schéma. Cette méthode permet une estimation plus exacte des forces dissipatives. Dans le cas où $\lambda = 1/2$ et où les forces sont indépendantes des vitesses, on retrouve l'algorithme de Verlet-vitesse habituel :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{(\delta t)^2}{2m} \vec{f}_i(t) \quad (2.22)$$

$$\vec{f}_i(t + \delta t) = \vec{f}_i(\vec{r}_i(t + \delta t)) \quad (2.23)$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2} (\vec{f}_i(t) + \vec{f}_i(t + \delta t)) \quad (2.24)$$

L'algorithme DPD-VV n'est cependant pas cohérent puisque la force calculée à $(t + \delta t)$ ne correspond pas à la vitesse à $(t + \delta t)$ qu'elle sert à obtenir. Pagonabarraga *et al.* [20] ont proposé un schéma permettant de surmonter cette difficulté. Dans le cadre de cette méthode (nommée SC-VV), les deux dernières étapes de l'algorithme DPD-VV sont répétées de manière autocohérente. L'algorithme proposé se révèle nettement supérieur à celui d'Euler en terme d'écart à la température désirée et de justesse des fonctions de distribution radiale. La confrontation entre cet algorithme et l'algorithme DPD-VV montre que ces deux méthodes sont également efficaces [21, 22, 23]. La méthode SC-VV réduit la présence d'artefacts dans les fonctions de distribution radiale alors que la méthode DPD-VV est plus performante pour le maintien de la température de consigne. Cette étude a été reprise par X. Guerrault [24]. Pour une valeur constante du coefficient de friction γ , il a été constaté que l'utilisation d'un pas de temps trop important avec l'algorithme DPD-VV induit une déformation des fonctions de distribution radiale pour les faibles valeurs de r alors que la méthode SC-VV corrige ce défaut. La méthode SC-VV implique cependant un surcoût en temps de calcul. La réduction de γ redonne par ailleurs des fonctions de distribution de paires correctes avec l'algorithme DPD-VV.

Les différentes études sur les techniques d'intégration des équations du mouvement dans le cadre de la méthode DPD nous ont donc conduits à utiliser l'algorithme DPD-VV avec $\lambda = 1/2$. Le schéma est donc le suivant :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{(\delta t)^2}{2m} \vec{f}_i(t) \quad (2.25)$$

$$\vec{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) = \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2m} \vec{f}_i(t) \quad (2.26)$$

$$\vec{f}_i(t + \delta t) = \vec{f}_i \left(\vec{r}_i(t + \delta t), \vec{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) \right) \quad (2.27)$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) + \frac{\delta t}{2m} \vec{f}_i(t + \delta t) \quad (2.28)$$

2.3 Simulations

Nous donnons ici quelques détails concernant les méthodes utilisées pour obtenir les grandeurs dynamiques et viscoélastiques des systèmes étudiés. Quelques détails sur la parallélisation du code sont également fournis.

2.3.1 Simulations à l'équilibre

Conditions périodiques aux limites

La plupart des simulations a été effectuée à l'équilibre. Des conditions périodiques aux limites sont mises en place comme dans les simulations de MD pour s'affranchir de la taille finie des systèmes [3]. La boîte de simulation est ainsi dupliquée à l'infini dans toutes les directions de l'espace. Une particule de la boîte de simulation n'interagit donc pas seulement avec ses voisins appartenant à la boîte de simulation mais aussi avec leurs images dans les boîtes dupliquées. Dans le cas des polymères il faut être particulièrement attentif à la taille des boîtes de simulation utilisées au regard de la taille des polymères considérés. Ainsi pour une boîte de simulation d'arête a , contenant N_c chaînes constituées de N_b billes, représentant un polymère de densité particulaire n , on a :

$$n = \frac{N_b N_c}{a^3} \quad (2.29)$$

On sait que la distance bout-à-bout de la chaîne suit la loi d'évolution $R_{ee} = \sqrt{N_b}b$. Pour éviter qu'une chaîne n'interagisse avec elle-même par le biais des conditions périodiques, il faut que cette distance soit inférieure à la moitié de l'arête de la boîte de simulation, ce qui donne une condition sur le nombre de chaînes à inclure dans la simulation :

$$N_c \geq 2\sqrt{N_b}b^3n \quad (2.30)$$

Ceci montre que lorsque que l'on voudra étudier des polymères de plus en plus longs, l'on augmentera la taille des systèmes d'une part par l'augmentation du nombre de billes par chaîne et d'autre part par l'augmentation du nombre de chaînes à prendre en compte. L'augmentation de la taille des systèmes est donc proportionnelle à $N_b^{3/2}$. A cela s'ajoute bien sûr l'accroissement des temps caractéristiques des systèmes.

Détermination des grandeurs dynamiques

Les grandeurs dynamiques sont déterminées au cours des simulations par l'intermédiaire de moyennes temporelles. Ainsi pour calculer le coefficient de diffusion des chaînes, on mesure le déplacement carré moyen des centres de masse des chaînes, l'expression du coefficient étant donnée par :

$$D_{CM} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left(\vec{R}_{CM}(t) - \vec{R}_{CM}(0) \right)^2 \right\rangle \quad (2.31)$$

Les modes de Rouse (*cf.* Ch. 4) et les vecteurs bout-à-bout sont également calculés au cours de la simulation, de même que leur fonction d'autocorrélation, ce qui donne accès au spectre de temps de relaxation du fondu.

Détermination des grandeurs viscoélastiques

Le tenseur de pression \mathcal{P} est également calculé au cours de la simulation. Rappelons son expression pour un système composé de N particules de masse m repérées dans l'espace des phases par les coordonnées (\vec{R}_i, \vec{P}_i) et soumises aux forces \vec{F}_i :

$$\mathcal{P}_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \frac{P_{i\alpha} P_{i\beta}}{m} + \sum_{i=1}^N R_{i\alpha} F_{i\beta} \quad (2.32)$$

où les indices α et β indiquent la projection sur un axe quelconque. Il nous reste à savoir quelles contributions doivent être prises en compte dans le calcul des tenseurs de contraintes. Cette question a été traitée dans la thèse de X. Guerrault [24]. Les contributions aléatoires et dissipatives sont ainsi écartées. Elles présentent en effet des temps de décorrélation extrêmement rapides ; leur prise en compte ne fait qu'ajouter du bruit dans le signal du $G(t)$. Ainsi, dans le cas de nos simulations, seules les interactions conservatives sont prises en compte. L'expression précédente peut être légèrement modifiée pour prendre en compte directement les forces de paires :

$$\mathcal{P}_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \frac{P_{i\alpha} P_{i\beta}}{m} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N R_{ij\alpha} F_{ij\beta}^C \quad (2.33)$$

avec $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$. Le tenseur de contrainte usuel σ est simplement défini par $\sigma = -\mathcal{P}$. Le module élastique et la viscosité du fondu sont calculés à partir de ces données de manière classique en utilisant les formules de Green-Kubo [25]. On a ainsi :

$$G(t) = \frac{V}{k_B T} \langle \mathcal{P}_{\alpha\beta}(t) \mathcal{P}_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (2.34)$$

$$\eta = \int_0^{+\infty} G(t) dt \quad (2.35)$$

Il est possible d'améliorer la statistique des informations extraites du tenseur de pression en utilisant l'autocorrélation de tous les éléments du tenseur symétrisé sans trace [26]. Cette approche revient à autoriser le flux de moment transverse à être le long d'une direction arbitraire et non pas seulement perpendiculaire au plan $\{xy\}$ ou $\{xz\}$ par exemple. On obtient ainsi l'expression suivante :

$$G(t) = \frac{V}{10k_B T} \left(\langle P_{xx}^{OS}(t) P_{xx}^{OS}(0) \rangle + \langle P_{yy}^{OS}(t) P_{yy}^{OS}(0) \rangle + \langle P_{zz}^{OS}(t) P_{zz}^{OS}(0) \rangle \right. \\ \left. + 2 \left(\langle P_{xy}^{OS}(t) P_{xy}^{OS}(0) \rangle + \langle P_{xz}^{OS}(t) P_{xz}^{OS}(0) \rangle + \langle P_{yz}^{OS}(t) P_{yz}^{OS}(0) \rangle \right) \right) \quad (2.36)$$

où

$$P^{OS} = \frac{1}{2} (\mathcal{P} + {}^t \mathcal{P}) - \frac{1}{3} Tr(\mathcal{P}) \mathcal{I} \quad (2.37)$$

Dans notre cas, la symétrie du tenseur est déjà assurée par l'utilisation de forces de paires.

2.3.2 Simulations hors équilibre

Nous utilisons une approche hors équilibre pour quelques problématiques, principalement dans le cadre des systèmes réticulés. Dans ce cas, les simulations ne permettent pas de calculer les grandeurs dynamiques et viscoélastiques par les méthodes exposées précédemment.

Conditions périodiques de Lees-Edwards

L'utilisation de conditions périodiques de type Lees-Edwards [27] est un moyen de reproduire en simulation un flux de Couette. Au cours de la simulation les particules ressentent les forces provenant des interactions avec les particules de la boîte de simulation, mais également celles provenant des interactions avec les particules situées dans les boîtes répliquées. Le flux peut ainsi être imposé en contrôlant le réseau formé par ces boîtes images. Le mouvement des boîtes définira ainsi le taux de cisaillement :

$$\gamma = \frac{\partial u_x}{\partial y} \quad (2.38)$$

où u_x exprime le déplacement des boîtes les unes par rapport aux autres. Si une particule sort de la boîte de simulation vers les y négatifs, elle est remplacée par son image de coordonnées :

$$\vec{r}_i = (\vec{r}_i + \vec{e}_x \dot{\gamma} L t)_{\text{mod } L} \quad (2.39)$$

Si une particule sort de la boîte vers les y positifs, elle est remplacée par son image de coordonnées :

$$\vec{r}_i = (\vec{r}_i - \vec{e}_x \dot{\gamma} L t)_{\text{mod } L} \quad (2.40)$$

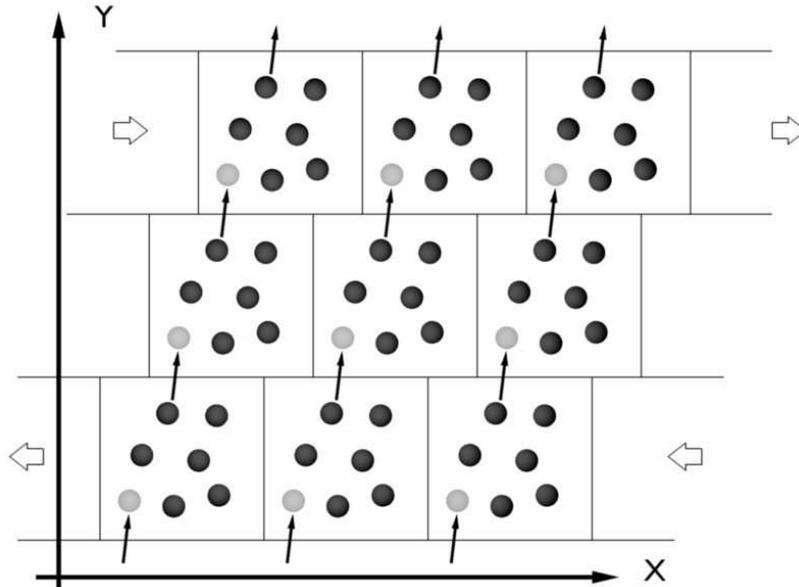


Fig. 2.1: Représentation des conditions périodiques de Lees-Edwards

Le désavantage majeur de cette approche réside dans le temps de réaction du système. Le flux est imposé par les conditions aux limites et le régime stationnaire est atteint

au bout d'un temps qui peut être de l'ordre des temps caractéristiques du système. Cette méthode ne s'applique donc pas forcément bien au cas des flux dépendant du temps. On peut dans ce cas utiliser les algorithmes SLLOD [27] ou p-SLLOD [28] (dans le cas des flux d'élongation) pour pallier cette difficulté. Dans notre cas nous sommes surtout intéressés à des configurations déformées (mais relaxées) de polymères réticulés, pour des temps grands devant le temps de relaxation de la contrainte. La seule modification des conditions périodique aux limites dans l'approche de Lees-Edwards est donc suffisante.

2.3.3 Parallélisation

Une partie des simulations à effectuer dans ce travail est relativement chronophage, particulièrement celles menées pour la détermination des modules de cisaillement des polymères enchevêtrés. Comme nous avons accès à des machines de calcul multi-processeurs, nous avons choisi de paralléliser le code de DPD, en utilisant le langage open-MP. Cette parallélisation a été réalisée par Jean-Marie Teuler. En premier lieu, un « profiling » a permis d'identifier la routine la plus consommatrice en ressources de calcul, en l'occurrence la boucle de calcul des interactions intermoléculaires.

La parallélisation avec open-MP consiste à distribuer le calcul des interactions sur les cœurs disponibles des processeurs. Il est nécessaire de s'assurer que deux calculs d'interactions exécutés en parallèle ne tentent pas d'avoir accès simultanément aux mêmes variables, ce qui pourrait déclencher des conflits. Il est ainsi important de traiter rigoureusement les variables dites de réduction comme l'énergie mais également la graine des forces aléatoires.

Une parallélisation efficace nécessite par ailleurs un bon équilibrage de la charge entre les différentes tâches de calcul. Les boucles étaient à l'origine triangulaires, ce qui ne permettait pas de garantir un bon équilibrage. Ces boucles ont donc été linéarisées rendant l'équilibrage de charge trivial.

Le travail de parallélisation permet d'obtenir une efficacité de 91% sur 4 nœuds sur les machines de l'IDRIS.

Chapitre 3

Développement de potentiels

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la méthode de simulation que nous avons adoptée, la Dynamique de Particules Dissipatives. Nous avons vu que la combinaison des forces dissipatives et aléatoires rendait compte des degrés de libertés discrétisés dans la représentation mésoscopique. Notre objectif étant d'étudier non pas un système modèle mais réellement un fondu présentant les caractéristiques du polyéthylène, il convient d'utiliser un champ de forces conservatives qui traduise la nature chimique des billes et permette ainsi de faire le lien entre les deux échelles, microscopique et mésoscopique. La construction d'un tel champ de forces est l'objet de ce chapitre. Nous présenterons, dans un premier temps, différentes approches permettant de développer des potentiels mésoscopiques, particulièrement dans le cas des polymères. Nous détaillerons ensuite la construction de nos potentiels pour le polyéthylène.

3.1 L'obtention de potentiels mésoscopiques

Un grand nombre de travaux a été consacré à la modélisation de polymères à l'échelle mésoscopique et ce pour des degrés de nivellement, c'est-à-dire des niveaux de discrétisation, variés. La littérature recouvrant le développement de potentiels mésoscopiques demeure donc assez riche. On peut distinguer deux types d'approches : les approches dites directes qui envisagent une construction de paramètres sans ajustement rétrospectif, et les approches avec ajustement. Les potentiels ainsi développés peuvent se présenter sous deux formes. Ils peuvent avoir une forme analytique fonctionnelle ou une forme tabulée.

3.1.1 Approches directes

Potentiel de force moyenne

Le concept de potentiel de force moyenne permet de relier directement le potentiel effectif de paire entre des entités mésoscopiques à la structure formée par ces entités, par l'intermédiaire de fonctions de distributions de paires. Ces fonctions de distributions peuvent être déterminées à partir de configurations issues de simulations microscopiques. Nous donnons ici une démonstration simple de l'expression de ce potentiel [29]. Considérons un système de N particules, parmi lesquelles on isole deux particules, la première fixée en \vec{r}_1 , la deuxième en \vec{r}_2 . On exprime la force exercée par la première particule sur la seconde, en effectuant la moyenne sur les configurations des $N - 2$ particules restantes. On peut ainsi obtenir les expressions suivantes :

$$\langle \vec{F}_1 \rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} = \frac{\int (-\vec{\nabla}_1 U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)) e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N}{\int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N} \quad (3.1)$$

$$= k_B T \vec{\nabla}_1 \left(\ln \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \right) \quad (3.2)$$

où $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ est l'énergie potentielle du système et où l'indice 1 indique que l'on dérive par rapport à la position de la particule 1. On peut réécrire cette expression de la manière suivante :

$$\langle \vec{F}_1 \rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} = k_B T \vec{\nabla}_1 \ln \left(\frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N}{\int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \right) \quad (3.3)$$

où ρ est la densité particulaire. Le terme entre parenthèses est la fonction de distribution de paire, ce qui nous donne :

$$\langle \vec{F}_1 \rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} = k_B T \vec{\nabla}_1 \ln g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.4)$$

$$= -\vec{\nabla}_1 w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.5)$$

Ainsi, dans un système isotrope, le potentiel de force moyenne est défini par :

$$w(r) = -k_B T \ln g(r) \quad (3.6)$$

Cette formule est parfois nommée théorème du travail réversible. Le potentiel peut en effet être interprété comme le travail réversible à fournir pour amener deux particules d'une distance relative infinie à une distance r [29].

Nous disposons ainsi d'un potentiel de paire, relié directement à une fonction de corrélation à deux points facilement accessible grâce à des simulations microscopiques. Cette approche, simple à mettre en œuvre, n'est cependant exacte que dans la limite des densités nulles. Dans le cas des systèmes denses, il s'agit seulement d'une approximation qui peut tout de même, dans un premier temps, donner des résultats satisfaisants.

L'approche de potentiel de force moyenne a été largement utilisée pour développer des potentiels pour les polymères, pour des degrés de nivellement variés. Tschöp *et al.* [9, 30] ont ainsi adopté cette démarche pour l'étude de différents polycarbonates. Dans ce cas, les chaînes mésoscopiques sont constituées d'une alternance de billes de type 1 et 2. Le type 1 est spécifique au polycarbonate étudié et le type 2 représente un groupe carbonate. Des fonctions de distributions P sont ainsi calculées au cours de simulations microscopiques pour les longueurs de liaison 1-2, les angles de pliage et les angles de torsion. Les potentiels sont ensuite déduits en utilisant la formule $w = -k_B T \ln P$. L'utilisation de ces potentiels permet d'obtenir de bons résultats concernant, par exemple, la viscosité. Padding *et al* [12, 31] ont également utilisé cette approche pour développer des potentiels pour le polyéthylène. Le degré de nivellement est cette fois plus important puisque chaque bille représente 10 monomères. Un monomère étant un groupe C_2H_4 , chaque bille représente 20 atomes de carbone et 40 atomes d'hydrogène. Des potentiels de force moyenne sont déterminés entre billes liées, et non liées. Des potentiels de pliage sont également établis. Cette approche est similaire à celle que nous avons adoptée dans un premier temps [24]. Fukunaga *et al* [32, 33] se sont également intéressés à la modélisation du polyéthylène par une

approche mésoscopique. Le degré de nivellement est plus faible puisqu'un segment effectif représente trois monomères. Des potentiels liés, de pliage et de torsion entre les segments sont déterminés en utilisant l'approche du potentiel de force moyenne. Les auteurs proposent une amélioration pour la détermination du potentiel effectif non lié. Ils tiennent ainsi compte, pour les grandes distances, de la contribution énergétique de toutes les conformations microscopiques internes aux segments.

Le modèle « Soft Ellipsoid »

Murat et Kremer [34] ont développé une approche de modélisation des polymères, à l'échelle mésoscopique, pour lesquels la détermination des interactions est directe, mais dans une conception différente de ce que nous venons de présenter. Dans cette approche, chaque chaîne est représentée par un ellipsoïde. Celui-ci interagit avec les autres chaînes de manière molle. Les ellipsoïdes peuvent ainsi se recouvrir. Chaque ellipsoïde est défini par le centre de masse de la chaîne qu'il représente, et par l'ensemble S de ses trois axes d'inertie principaux. On peut ainsi définir, en paramètre d'entrée, une probabilité d'occurrence $P(S)$ d'un ellipsoïde d'axes d'inertie principaux S . Cette probabilité permet de déterminer l'énergie libre interne de l'ellipsoïde. Les interactions entre deux particules sont proportionnelles au recouvrement spatial des distributions de densité des monomères à l'intérieur des ellipsoïdes. Si les systèmes simulés restent des systèmes modèles, la méthode permet de capter la phénoménologie des polymères aux temps longs. Les potentiels obtenus sont de plus gaussiens, proches des formes obtenues par l'approche du potentiel de force moyenne.

3.1.2 Approches avec ajustement

Le but des approches avec ajustement est d'établir un potentiel effectif reproduisant correctement certaines grandeurs cibles. Il faut donc en général effectuer plusieurs simulations mésoscopiques pour affiner les paramètres introduits afin d'obtenir un bon accord entre les calculs effectués aux deux échelles de taille pour la quantité à laquelle on s'intéresse. Usuellement, dans le cas des systèmes polymériques à l'échelle mésoscopique, on remplace les différents types d'interactions, liées, non liées, de pliage et de torsion, par des potentiels de paires qui sont censés prendre en compte les interactions à plus de deux corps. Henderson [35] a démontré qu'il existe un unique potentiel de paires donnant naissance à une fonction de distribution de paires donnée. Cette fonction de distribution est donc souvent prise comme fonction cible.

Müller-Plathe et ses collaborateurs se sont par exemple attachés à l'étude d'oligomères d'alcool vinylique [11] et d'acide acrylique [10] ainsi qu'à celle du polyisoprène. Le degré de nivellement est d'un monomère par bille, soit une dizaine d'atomes. La technique consiste à optimiser les paramètres des potentiels analytiques liés et non liés afin de reproduire correctement les fonctions de distributions de paires du système ainsi que d'autres grandeurs comme la pression. Cette optimisation est réalisée en utilisant l'algorithme du « simplex » [36, 37]. Si les descriptions ainsi développées se révèlent très satisfaisantes, cette approche présente un certain nombre d'inconvénients. La méthode nécessite en effet de choisir une forme fonctionnelle adéquate pour les potentiels analytiques, ce qui peut se révéler délicat. De plus la convergence de l'algorithme demeure assez lente. Cette équipe a ensuite adopté une méthode différente pour pallier ces inconvénients [38], l'inversion itérative de Boltzmann. C'est cette méthode que nous avons adoptée pour déterminer nos potentiels. Nous la présenterons en détail dans la prochaine section.

3.2 Construction de potentiels de force moyenne

La méthode de potentiel de force moyenne a été utilisée pour développer des potentiels mésoscopiques de fondus de polyéthylène à différents degrés de nivellement [39]. Nous donnons ici les principes de la méthode utilisée, ainsi que les résultats obtenus.

3.2.1 Notations

Nivellement

Partons d'une description microscopique, soit $\{\vec{r}_i\} = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_\mu}\}$ l'ensemble des positions des N_μ particules d'un fondu de polymères. A l'échelle mésoscopique, la chaîne est décrite par un ensemble de billes contenant chacune λ monomères (ou groupe C_2H_4), où λ est le degré de nivellement de la représentation. La position \vec{R}_j d'une bille j est alors définie comme la position du centre de masse de λ monomères consécutifs, c'est-à-dire :

$$\vec{R}_j = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{l \times \lambda} m_i \vec{r}_i \quad (3.7)$$

où l est le nombre de particules par monomère, m_i est la masse de la particule i et $M = \sum_{i=1}^{l \times \lambda} m_i$ est la masse de la bille. Cette procédure de nivellement est illustrée par la figure 3.1.

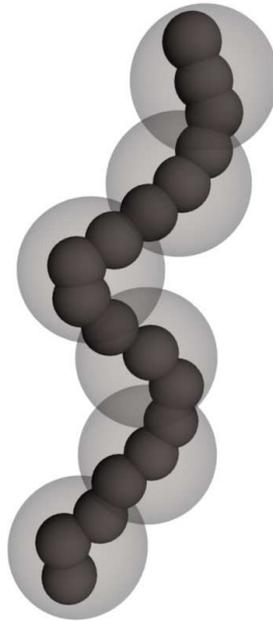


Fig. 3.1: Illustration du principe de nivellement. Les entités microscopiques (dans notre cas les monomères) sont représentées par des sphères gris foncé, les particules mésoscopiques sont représentées par les sphères gris clair. Ici, $\lambda = 3$.

Le degré de nivellement λ est un paramètre important. Une valeur trop faible ne permettra pas d'obtenir des particules dissipatives pour lesquelles l'on pourra augmenter de manière significative le pas d'intégration des équations du mouvement. Le

gain en nombre de particules à traiter serait également minimale. A l'inverse, une valeur trop élevée ferait perdre trop d'informations spécifiques au polymère étudié. Le degré de nivellement utilisé doit également rester inférieur aux longueurs caractéristiques que l'on veut décrire, comme la longueur entre enchevêtrements.

Lien microscopique mésoscopique

Au niveau mésoscopique, nous considérons les interactions entre billes non liées, entre billes liées et les interactions de pliage entre segments consécutifs. Afin de pouvoir introduire les potentiels de force moyenne respectifs, nous faisons l'hypothèse que l'énergie potentielle totale du système composé de N billes $U_\lambda^{CG}(\vec{R}^N)$ est la somme de potentiels de paires correspondant aux différents types d'interactions. Elle s'écrit ainsi :

$$U_\lambda^{CG}(\vec{R}^N) = \sum_{i < j}^N u_\lambda^{CG,nb}(R_{ij}) + \sum_{i=1}^{n_c} \left(\sum_{j=(i-1) \times n_b + 1}^{i \times n_b - 1} u_\lambda^{CG,b}(R_{j \ j+1}) + \sum_{j=(i-1) \times n_b + 2}^{i \times n_b - 1} u_\lambda^{CG,ang}(\alpha_{(\vec{R}_{j-1 \ j}, \vec{R}_{j \ j+1})}) \right) \quad (3.8)$$

où $u_\lambda^{CG,nb}$, $u_\lambda^{CG,b}$ et $u_\lambda^{CG,ang}(\alpha_{(\vec{R}_{j-1 \ j}, \vec{R}_{j \ j+1})})$ sont les potentiels effectifs de paire pour, respectivement, les interactions entre billes non liées, entre billes liées et de pliage. Le système est composé de n_c chaînes de n_b billes chacune.

Nous faisons l'approximation que ces potentiels effectifs peuvent être remplacés par les potentiels de force moyenne correspondants, soit :

$$U_\lambda^{CG}(\vec{R}^N) = \sum_{i < j}^N w_\lambda^{nb}(R_{ij}) + \sum_{i=1}^{n_c} \left(\sum_{j=(i-1) \times n_b + 1}^{i \times n_b - 1} w_\lambda^b(R_{j \ j+1}) + \sum_{j=(i-1) \times n_b + 2}^{i \times n_b - 1} w_\lambda^{ang}(\alpha_{(\vec{R}_{j-1 \ j}, \vec{R}_{j \ j+1})}) \right) \quad (3.9)$$

où,

$$w_\lambda^{nb}(R_{ij}) = -k_B T \ln g_\lambda^{\mu,nb}(R_{ij}) \quad (3.10)$$

$$w_\lambda^b(R_{j \ j+1}) = -k_B T \ln g_\lambda^{\mu,b}(R_{j \ j+1}) \quad (3.11)$$

$$w_\lambda^{ang}(\alpha_{(\vec{R}_{j-1 \ j}, \vec{R}_{j \ j+1})}) = -k_B T \ln g_\lambda^{\mu,ang}(\alpha_{(\vec{R}_{j-1 \ j}, \vec{R}_{j \ j+1})}) \quad (3.12)$$

Dans ces expressions, $g_\lambda^{\mu,nb}(R_{ij})$, $g_\lambda^{\mu,b}(R_{j \ j+1})$ et $g_\lambda^{\mu,ang}(\alpha_{(\vec{R}_{j-1 \ j}, \vec{R}_{j \ j+1})})$ sont les fonctions de distributions de paires établies au niveau microscopique pour des regroupements de particules correspondant aux billes mésoscopiques. Les forces conservatives sont ensuite déduites de ces potentiels :

$$\vec{F}_{\lambda,ij}^{C,nb} = -\vec{\nabla}_i w_\lambda^{nb}(R_{ij}) \quad (3.13)$$

$$\vec{F}_{\lambda,ii+1}^{C,b} = -\vec{\nabla}_i w_\lambda^b(R_{ii+1}) \quad (3.14)$$

$$\vec{F}_{\lambda,ii+1i+2}^{C,ang} = -\vec{\nabla}_i w_\lambda^{ang}(\alpha_{(\vec{R}_{ii+1}, \vec{R}_{i+1i+2})}) \quad (3.15)$$

3.2.2 Détermination des potentiels

Simulations microscopiques et procédure de nivellement

Pour construire les distributions $g_{\lambda}^{\mu, nb}(R_{ij})$, $g_{\lambda}^{\mu, b}(R_{j j+1})$ et $g_{\lambda}^{\mu, ang}(\alpha_{(\vec{R}_{j-1 j}, \vec{R}_{j j+1})})$, des simulations Monte-Carlo ont été conduites pour le polyéthylène [39]. La structure microscopique du fondu a été déterminée dans un seul état thermodynamique ($P = 1$ bar, $T = 450$ K) au cours d'une simulation dans l'ensemble isobare-isotherme. Les fonctions de distributions sont ensuite calculées sur les entités mésoscopiques représentant les billes en utilisant une procédure de nivellement. Les détails concernant ces simulations et la procédure de nivellement menée pour déduire les potentiels de force moyenne sont disponibles dans la référence [24].

Comparabilité des résultats

L'efficacité du nivellement sera éprouvée dans un premier temps par le biais de données structurales. On comparera ainsi les fonctions de distributions de paire obtenues par la procédure de nivellement sur les configurations MC à celles obtenues par la simulation mésoscopique en utilisant les potentiels de force moyenne. On pourra également comparer des données structurales comme la distance bout-à-bout à des données issues de simulations microscopiques. On peut donc s'interroger sur la comparabilité de ces données. Par construction, il est évident que les fonctions de distributions, qu'elles soient construites sur les configurations microscopiques ou déduites des simulations, représentent les mêmes quantités. Le cas de la distance bout-à-bout est un peu plus problématique lorsque l'on veut comparer cette donnée issue de simulations microscopiques, calculée sur des entités microscopiques à des données issues de simulations mésoscopiques.

Nous considérons une chaîne de polyéthylène, constituée de N billes, dans le cadre d'une représentation mésoscopique de degré de nivellement λ , n étant le nombre de carbones dans la chaîne, on a : $n = 2N\lambda$. On note par \vec{R}_{ee}^{meso} le vecteur bout-à-bout reliant la première et la dernière bille de la chaîne, et \vec{R}_{ee}^{μ} le vecteur entre le premier et le dernier carbone. On voit que dans la représentation mésoscopique, une certaine portion de la chaîne n'est pas prise en compte. Si l'on définit par \vec{R}_1 et \vec{R}_n le vecteur reliant respectivement le premier carbone au centre de masse de la première bille mésoscopique, et le centre de masse de la dernière bille au dernier carbone, on peut écrire :

$$\vec{R}_{ee}^{\mu} = \vec{R}_{ee}^{meso} + \vec{R}_1 + \vec{R}_n \quad (3.16)$$

On peut ainsi déduire la valeur de la distance carrée bout-à-bout :

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}_{ee}^{\mu}{}^2 \rangle &= \langle \vec{R}_{ee}^{meso}{}^2 \rangle + \langle \vec{R}_1{}^2 \rangle + \langle \vec{R}_n{}^2 \rangle \\ &\quad + 2 \langle \vec{R}_1 \cdot \vec{R}_n \rangle + 2 \langle \vec{R}_{ee}^{meso} \cdot \vec{R}_1 \rangle + 2 \langle \vec{R}_{ee}^{meso} \cdot \vec{R}_n \rangle \end{aligned} \quad (3.17)$$

Dans cette équation $\langle \vec{R}_{ee}^{\mu}{}^2 \rangle$ est la valeur moyenne du carré de la distance bout-à-bout mesurée communément lors d'une simulation microscopique et $\langle \vec{R}_{ee}^{meso}{}^2 \rangle$ est la valeur moyenne du carré de la distance mesurée lors d'une simulation mésoscopique. Ces deux grandeurs sont accessibles à partir des configurations MC. Elle sont représentées sur la figure 3.2. On peut retenir que pour $\lambda=10$, degré de nivellement que nous avons

adopté dans nos simulations, $\langle \vec{R}_{ee}^{\mu 2} \rangle = 63.7 \text{ nm}^2$ tandis que $\langle \vec{R}_{ee}^{\text{meso} 2} \rangle = 56.9 \text{ nm}^2$. Il faudra prendre en compte ce décalage lorsque l'on voudra comparer les données issues des simulations mésoscopiques, aux données de référence issues des configurations MC. Dans l'équation 3.17, les termes $\langle \vec{R}_1^2 \rangle$ et $\langle \vec{R}_n^2 \rangle$ dépendent du degré de nivellement λ mais pas de la taille des chaînes N . On s'attend que le terme $\langle \vec{R}_1 \cdot \vec{R}_n \rangle$ tend vers 0 pour les chaînes suffisamment longues. Les deux derniers termes, $\langle \vec{R}_{ee}^{\text{meso}} \cdot \vec{R}_1 \rangle$ et $\langle \vec{R}_{ee}^{\text{meso}} \cdot \vec{R}_n \rangle$ devraient également tendre vers 0. Ne disposant pas de configurations microscopiques pour différentes tailles de chaîne, nous n'avons pu étudier les dépendances en N . Il nous est donc impossible d'apporter une correction systématique aux données structurales issues des simulations mésoscopiques.

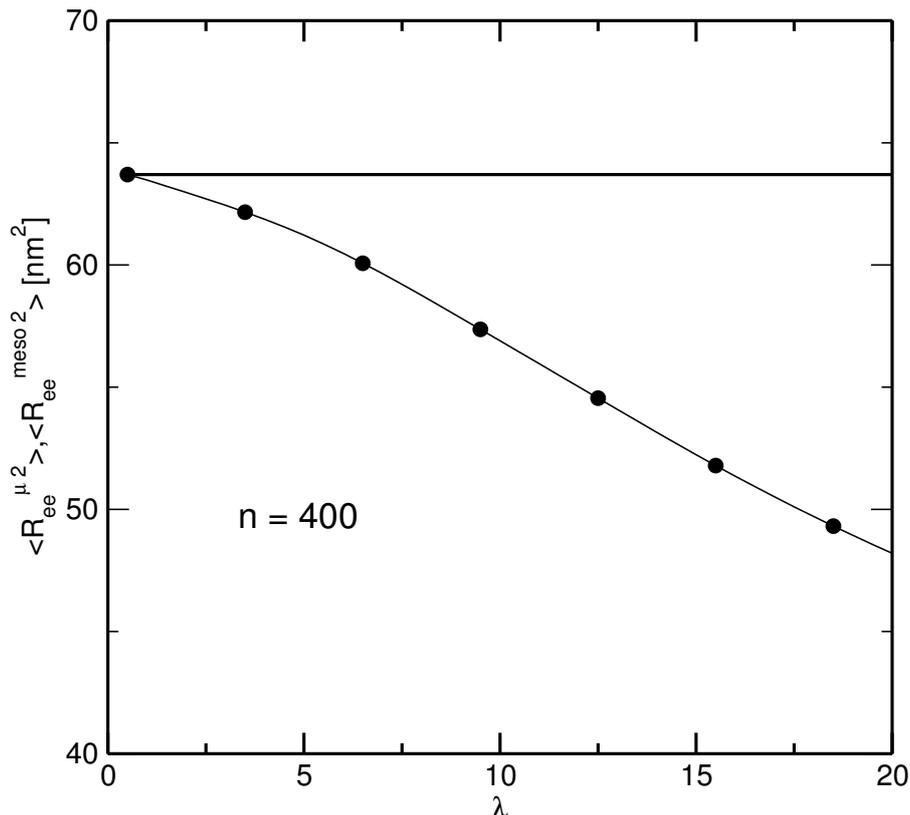


Fig. 3.2: Distance carrée bout-à-bout d'une chaîne de C_{400} , déterminée sur les configurations Monte-Carlo, pour des particules microscopiques (droite) correspondant à $\lambda = 1/2$ et pour des billes mésoscopiques (symboles pleins).

Potentiels effectifs liés et non liés

Les fonctions de distributions de paires non liées et les potentiels correspondants sont représentés sur la figure 3.3. Les fonctions de distributions de paires liées et les potentiels sont représentés sur la figure 3.4. On note de grosses fluctuations de $g_{\lambda}^{\mu, nb}(R)$ pour les petits R . Cela provient de la faible statistique à courte distance, surtout pour les grands λ . Lorsque le degré de nivellement augmente, les effets de volume exclu diminuent et les billes peuvent plus facilement se recouvrir. Il s'agit là d'un trait essentiel des particules dites « molles » ou « dissipatives ». La convergence vers 1 pour les grandes valeurs de R est observée pour toutes les courbes correspondant aux distributions non-liées. Les potentiels correspondant à ces distributions sont naturellement

« mous », et permettront d'augmenter le pas de temps d'intégration des équations du mouvement.

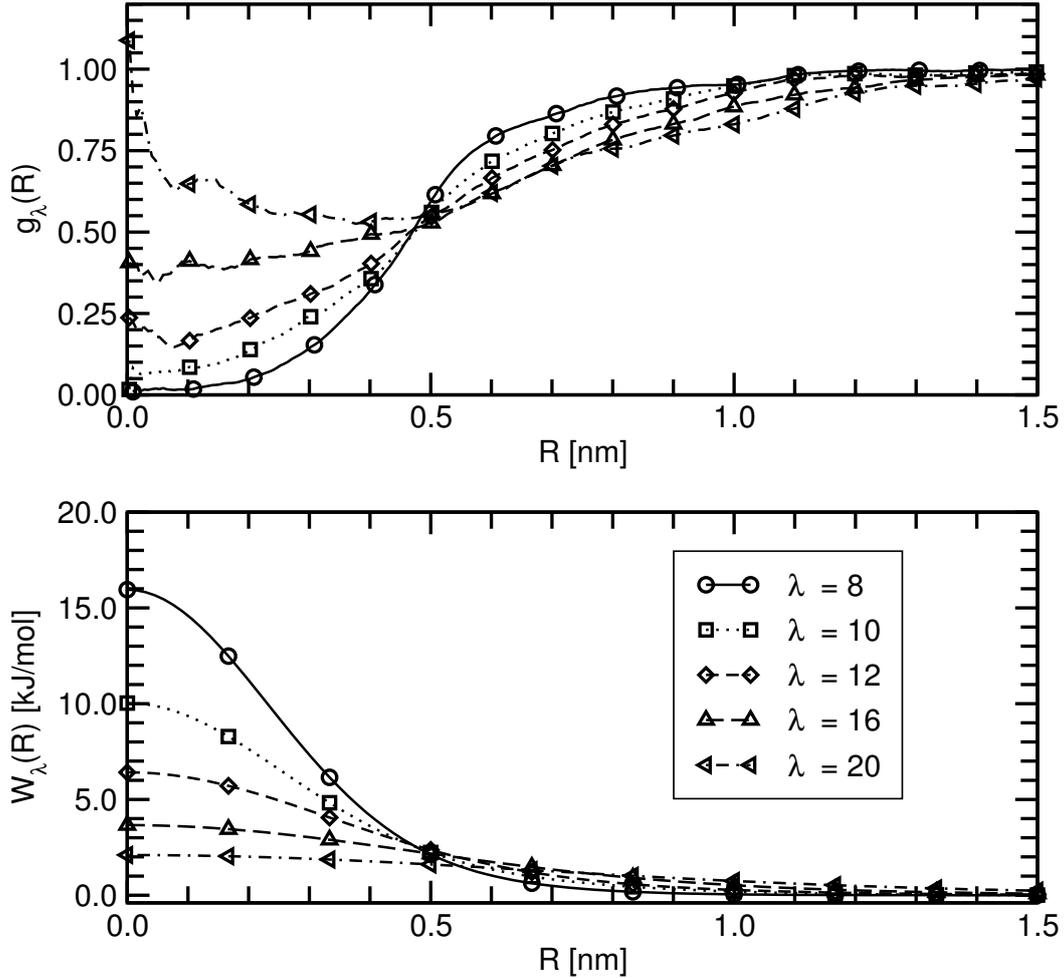


Fig. 3.3: Fonctions de distributions de paires non liées et potentiels effectifs correspondant pour différentes valeurs du degré de nivellement λ . Chaque symbole représente une valeur de λ .

Les potentiels développés sont ajustés par des expressions analytiques. Le potentiel non lié et la partie à courte distance du potentiel lié sont décrits par une somme de gaussiennes, alors que la partie à longue distance du potentiel lié est décrite par une constante et un terme puissance. Cette constante est ensuite soustraite pour que le minimum de la fonction ait une valeur nulle. Le potentiel effectif peut finalement s'écrire :

$$w_\lambda^{nb}(R) = a_0 e^{-\left(\frac{R}{a_1}\right)^2} + a_2 e^{-\left(\frac{R}{a_3}\right)^2} \quad (3.18)$$

$$w_\lambda^b(R) = b_0 e^{-\left(\frac{R}{b_1}\right)^2} + b_2 e^{-\left(\frac{R}{b_3}\right)^2} + b_4 r^{b_5} \quad (3.19)$$

Potentiel de pliage

On calcule également, à partir des configurations microscopiques, les probabilités d'occurrence d'un angle α formé par deux liaisons de trois billes successives, $P(\alpha)$. Les fonctions de distributions angulaires s'écrivent ensuite : $g_\lambda^{\mu,ang}(\alpha) = P(\alpha)/\sin \alpha$. Ces distributions et les potentiels correspondants sont représentés sur la figure 3.5. On remarque que ces distributions ne sont pas plates même si elles tendent à le devenir

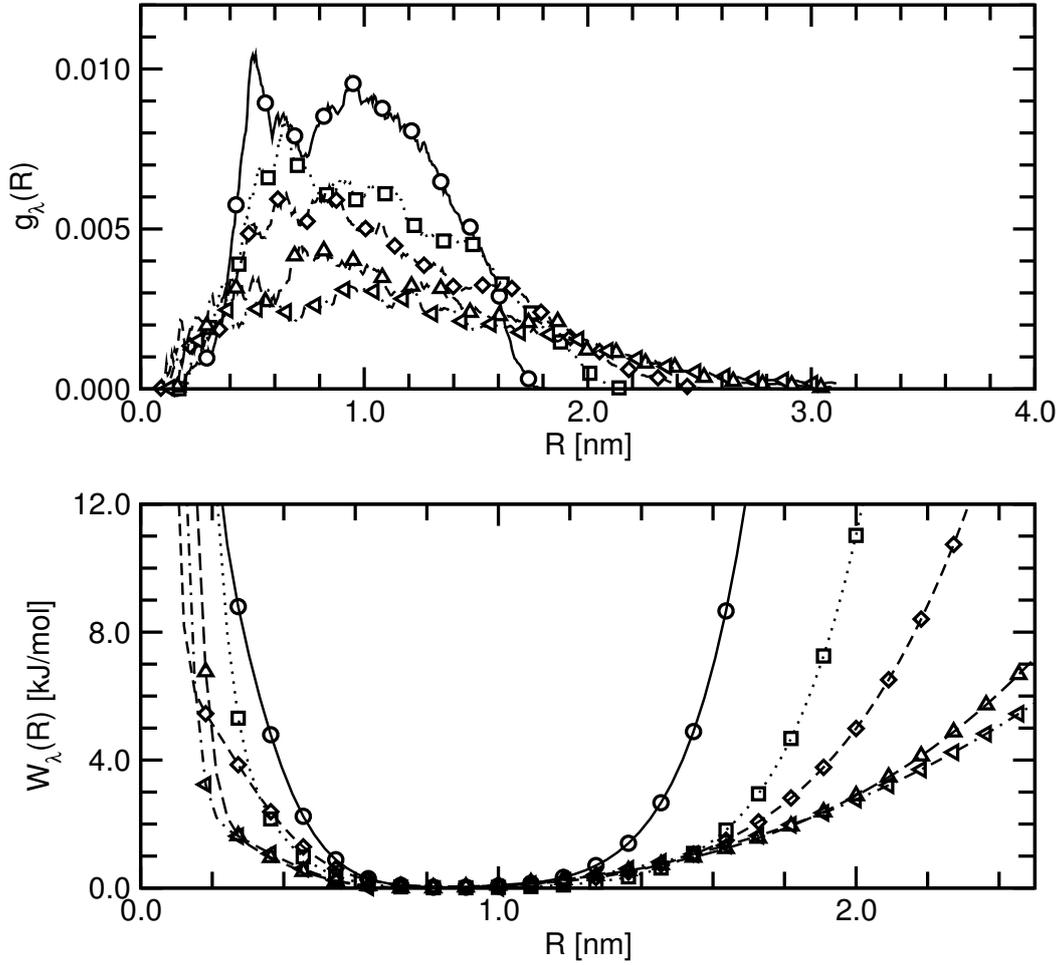


Fig. 3.4: Fonctions de distributions de paires liées et potentiels effectifs correspondant pour différentes valeurs du degré de nivellement λ . Les symboles ont la même signification que sur la figure 3.3.

pour les plus grandes valeurs de λ . Plus l'on augmente le degré de nivellement, plus l'on se rapproche du modèle des chaînes gaussiennes, où les orientations des billes successives sont indépendantes. Même si le bruit demeure important pour toutes les valeurs de λ , l'évolution de $w_\lambda^{ang}(\alpha)$ peut être approchée par une fonction affine en $\cos(\alpha)$:

$$w_\lambda^{ang}(\alpha) = c_0 + c_1 \cos(\alpha) \quad (3.20)$$

Tous les paramètres des ajustements analytiques des potentiels liés, non liés et de pliage sont disponibles dans la référence [24].

3.2.3 Simulations DPD utilisant les potentiels de force moyenne

Des simulations ont été effectuées sur des fondus de polymères à différents degrés de nivellement. On cherche dans un premier temps à vérifier si les potentiels développés peuvent rendre compte de la structure des fondus de polyéthylène à différentes échelles mésoscopiques. Sur la figure 3.6 sont ainsi représentées les fonctions de distributions de paires non liées. Les fonctions de distributions obtenues à partir des simulations mésoscopiques présentent les mêmes caractéristiques que celles obtenues à partir des simulations microscopiques, à savoir un recouvrement plus important entre billes à courte distance à mesure que le degré de nivellement augmente, et une perte de structuration. Si les potentiels de force moyenne permettent de reproduire l'allure générale

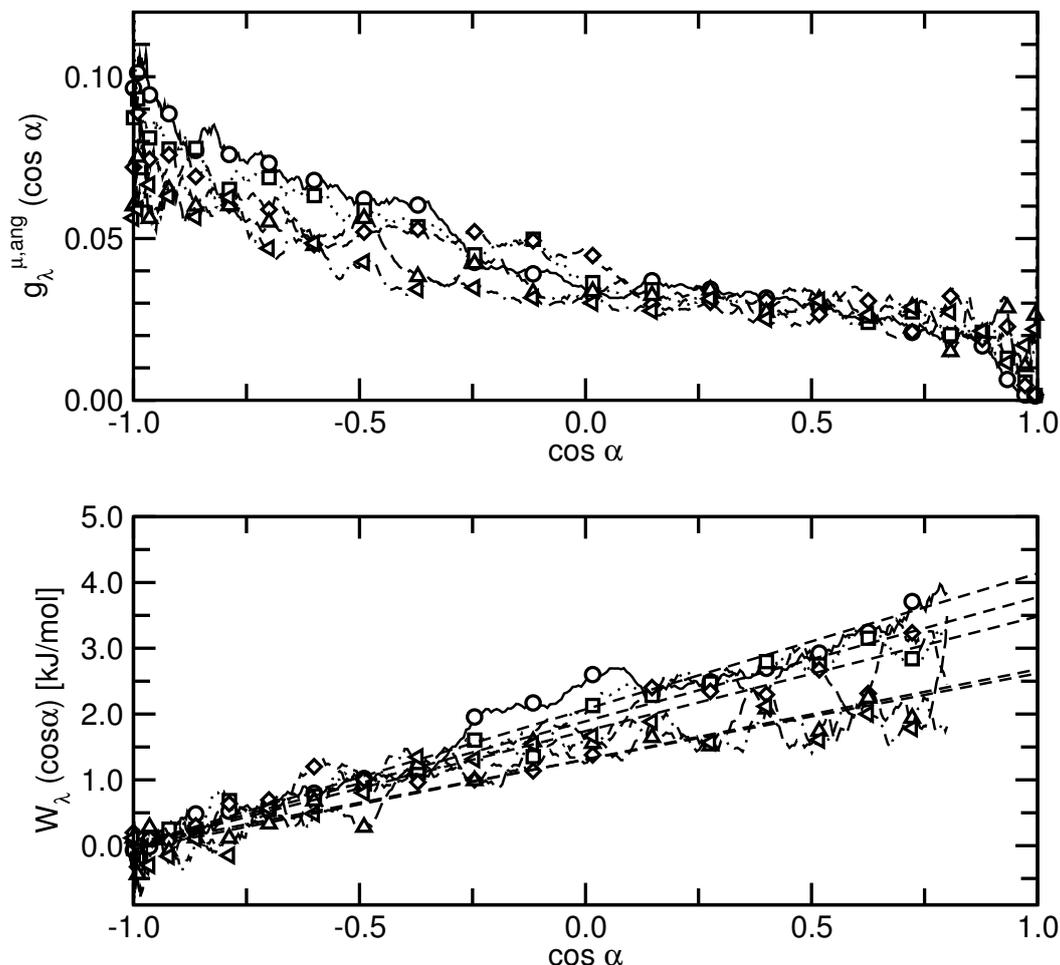


Fig. 3.5: Fonctions de distributions angulaires et potentiels effectifs correspondant pour différentes valeurs du degré de nivellement λ . Les symboles ont la même signification que sur la figure 3.3.

des fonctions de distributions, on peut tout de même noter que l'accord n'est pas très bon pour les valeurs de r inférieures à 1 nm. Il paraît donc nécessaire d'affiner les potentiels de force moyenne afin de reproduire correctement les fonctions de distributions.

3.3 Méthode d'inversion itérative de Boltzmann

Nous avons vu que les potentiels de force moyenne ne permettent pas d'obtenir un très bon accord entre les données structurales issues des simulations mésoscopiques et les données issues des simulations microscopiques. Au cours de cette thèse, nous nous sommes attachés au développement de potentiels mésoscopiques permettant d'améliorer la précision de la description mésoscopique. Pour cela, nous avons choisi de mettre en place une méthode itérative, la méthode dite d'inversion itérative de Boltzmann, utilisée par Müller-Plathe *et al.* [38] dans le cadre des polymères.

3.3.1 Principe de la méthode

La méthode d'inversion itérative de Boltzmann (abrégée à partir de maintenant en IIB) est une approche de développement de potentiel avec ajustement. Les fonctions cibles sont les fonctions de distributions radiales. Au cours d'une simulation mésoscopique, les potentiels utilisés sont affinés de manière à reproduire avec la plus

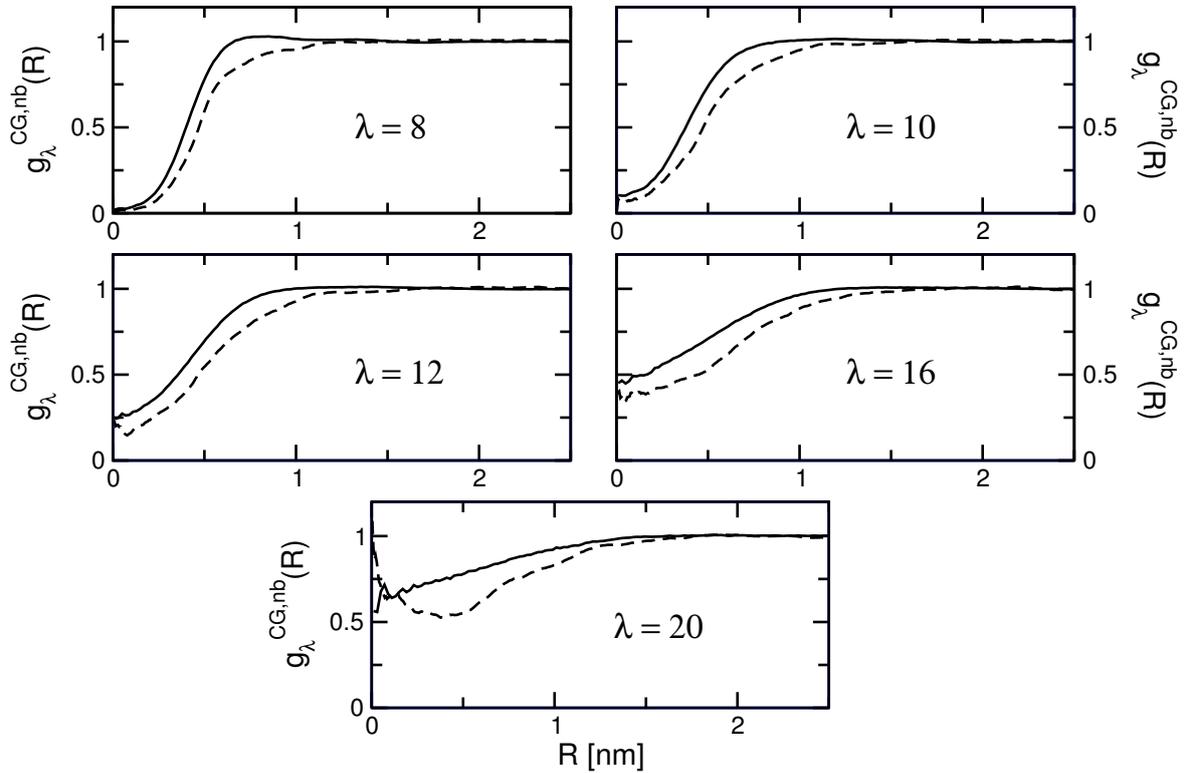


Fig. 3.6: Comparaison entre les fonctions de distributions de paires non liées obtenues au cours de simulations mésoscopiques (trait plein) et celles déterminées à partir de simulations microscopiques (tirets) pour différents degrés de nivellement.

grande précision les fonctions $g(r)$. Nous déterminons dans un premier temps un potentiel $w_0(r)$ en utilisant l'approche développée dans la section précédente. On a ainsi :

$$w_0(r) = -k_B T \ln g(r) \quad (3.21)$$

Ce potentiel n'est en fait qu'une énergie libre et n'est le potentiel du système que dans le cas limite des densités nulles. Cependant $w_0(r)$ peut servir de potentiel approché initial, comme on l'a vu précédemment. Le système simulé avec ce potentiel va permettre de calculer une certaine fonction de distribution $g_0(r)$, différente de la fonction $g(r)$ calculée à partir des configurations microscopiques. On apporte alors au potentiel $w_0(r)$ une correction égale à $k_B T \ln[g_0(r)/g(r)]$. Ceci peut être itéré ce qui donne le schéma suivant :

$$w_{i+1}(r) = w_i(r) + k_B T \ln \left(\frac{g_i(r)}{g(r)} \right) \quad (3.22)$$

Le potentiel recherché est le point fixe de ce schéma d'itération.

3.3.2 Mise en œuvre

Potentiels tabulés

La correction des potentiels du schéma d'itération impose l'utilisation de potentiels tabulés au lieu des potentiels analytiques utilisés précédemment. Un potentiel $w(r)$ est ainsi défini non pas par une forme fonctionnelle mais par la donnée de deux suites :

$(w^{(i)})_{i=1,\dots,n}$ et $(r_i)_{i=1,\dots,n}$ telles que l'on ait pour $i = 1, \dots, n$: $w(r_i) = w^{(i)}$. Dans notre cas le terme général de la suite $(r_i)_{i=1,\dots,n}$ est donné par :

$$r_i = r_0 + (i - 1)\delta r, \quad i = 1, \dots, n \quad (3.23)$$

La valeur du potentiel $w(r)$ pour une distance r quelconque est calculée en utilisant le concept de « cubic spline » [37]. Cette méthode permet de définir une suite $(z^{(i)})_{i=1,\dots,n}$, telle que, pour tout r tel que $E(\frac{r-r_0}{\delta r}) = i$ (où $E(x)$ désigne la partie entière de x), l'on puisse écrire :

$$w(r) = Aw^{(i)} + Bw^{(i+1)} + Cz^{(i)} + Dz^{(i+1)} \quad (3.24)$$

où les paramètres A , B , C et D , dépendant de r sont définis de la manière suivante :

$$A = \frac{1}{\delta r}(r_0 + i\delta r - r) \quad (3.25)$$

$$B = \frac{1}{\delta r}(r - r_0 - (i - 1)\delta r) \quad (3.26)$$

$$C = \frac{1}{6}(A^3 - A)\delta r^2 \quad (3.27)$$

$$D = \frac{1}{6}(B^3 - B)\delta r^2 \quad (3.28)$$

Les forces entre les particules sont déterminées à partir de la dérivée du potentiel dont l'expression est la suivante :

$$\frac{dw}{dr} = \frac{w^{(i+1)} - w^{(i)}}{\delta r} - \frac{3A^2 - 1}{6}z^{(i)}\delta r + \frac{3B^2 - 1}{6}z^{(i+1)}\delta r \quad (3.29)$$

La dérivée seconde du potentiel s'exprime simplement :

$$\frac{d^2w}{dr^2} = Az^{(i)} + Bz^{(i+1)} \quad (3.30)$$

Les éléments de la suite $(z^{(i)})_{i=1,\dots,n}$ sont déterminés de sorte que la fonction $w(r)$ soit dérivable et que sa dérivée soit continue. Une présentation plus détaillée de la méthode de « cubic spline », et en particulier de la détermination des éléments de la suite $(z^{(i)})_{i=1,\dots,n}$ est disponible dans la référence [37]. Au cours du processus d'ajustement, les valeurs de la suite $(z^{(i)})_{i=1,\dots,n}$ sont déterminées à chaque itération à partir de la donnée de la suite $(w^{(i)})_{i=1,\dots,n}$. Les forces sont déterminées au cours de la dynamique grâce à l'équation 3.29.

Itération

Nous choisissons de mener le processus itératif pour affiner les potentiels liés et non liés. Les potentiels de pliage sont utilisés sous une forme tabulée mais ne rentrent pas dans la procédure, et ce en raison de la faible qualité des fonctions de distributions angulaires dont nous disposons. On définit ainsi une suite $(r_i)_{i=1,\dots,n}$ par la donnée de deux paramètres, r_0 et δr conformément à la formule 3.23. n est choisi de sorte que r_n soit supérieure aux valeurs usuelles utilisées pour les rayons de coupure. On a ainsi :

$$w_0^{nb(i)} = -k_B T \ln g^{\mu,nb}(r_0 + (i-1)\delta r) \quad (3.31)$$

$$w_0^{b(i)} = -k_B T \ln g^{\mu,b}(r_0 + (i-1)\delta r) \quad (3.32)$$

pour $i=1,\dots,n$. Les fonctions de distributions mésoscopiques sont ensuite déterminées et servent pour l'ajustement des potentiels :

$$w_{j+1}^{nb(i)} = w_j^{nb(i)} + k_B T \ln \left(\frac{g_j^{\text{meso},nb}(r_0 + (i-1)\delta r)}{g^{\mu,nb}(r_0 + (i-1)\delta r)} \right) \quad (3.33)$$

$$w_{j+1}^{b(i)} = w_j^{b(i)} + k_B T \ln \left(\frac{g_j^{\text{meso},b}(r_0 + (i-1)\delta r)}{g^{\mu,b}(r_0 + (i-1)\delta r)} \right) \quad (3.34)$$

Les potentiels liés et non liés sont donc ajustés simultanément. La convergence peut être évaluée quantitativement par la mesure de l'écart entre la fonction cible et la fonction déterminée au pas j , pondéré par une fonction de poids $\omega(r)$:

$$f_{\text{cible}} = \int \omega(r) (g(r) - g_j)^2 \quad (3.35)$$

La convergence de cette méthode demeure assez rapide, une dizaine d'itérations seulement est nécessaire pour reproduire de manière satisfaisante les fonctions de distributions cibles. Il est cependant nécessaire d'avoir une bonne statistique pour le calcul des fonctions de distributions de paires et donc pour la détermination des termes correctifs pour les potentiels liés et non liés. Le nombre de pas de dynamique entre deux itérations doit donc être relativement élevé, de l'ordre de 10000 pas, ce qui correspond à 1 ns.

3.3.3 Simulations DPD utilisant les potentiels IIB

La méthode IIB permet d'améliorer l'accord entre les données issues de simulations microscopiques et les données issues de simulations DPD concernant les aspects structuraux. L'emploi de potentiels tabulés se révèle très pratique puisqu'elle permet de manipuler des potentiels pour lesquels il serait parfois difficile de trouver des formes fonctionnelles, en particulier pour les faibles degrés de nivellement. La méthode a été appliquée seulement à trois degrés de nivellement, $\lambda = 5, 8$ et 10 .

Potentiels et fonctions de distributions de paires

Les potentiels liés et non liés sont représentés sur les figures 3.7 et 3.8 pour, respectivement, le degré de nivellement $\lambda = 5$ et $\lambda = 10$. Les fonctions de distributions de paires, liées et non liées sont représentées sur les figures 3.9 et 3.10 pour, respectivement le degré de nivellement $\lambda = 5$ et $\lambda = 10$. Pour le cas $\lambda = 10$ on note une nette amélioration quant à la reproduction de la structure due à l'usage des potentiels corrigés. Les potentiels eux-mêmes ont une forme quelque peu différente des potentiels de force moyenne développés pour le même degré de nivellement. On note l'apparition d'une région attractive pour le potentiel non lié. Pour le cas $\lambda = 5$ on voit l'intérêt d'utiliser des formes tabulées plutôt que des formes analytiques qui seraient difficile à trouver pour les fonctions représentées sur la figure 3.7.

Si les formes des potentiels développés pour $\lambda = 10$, degré de nivellement qui nous intéressera par la suite sont légèrement différentes dans le cas des potentiels tabulés,

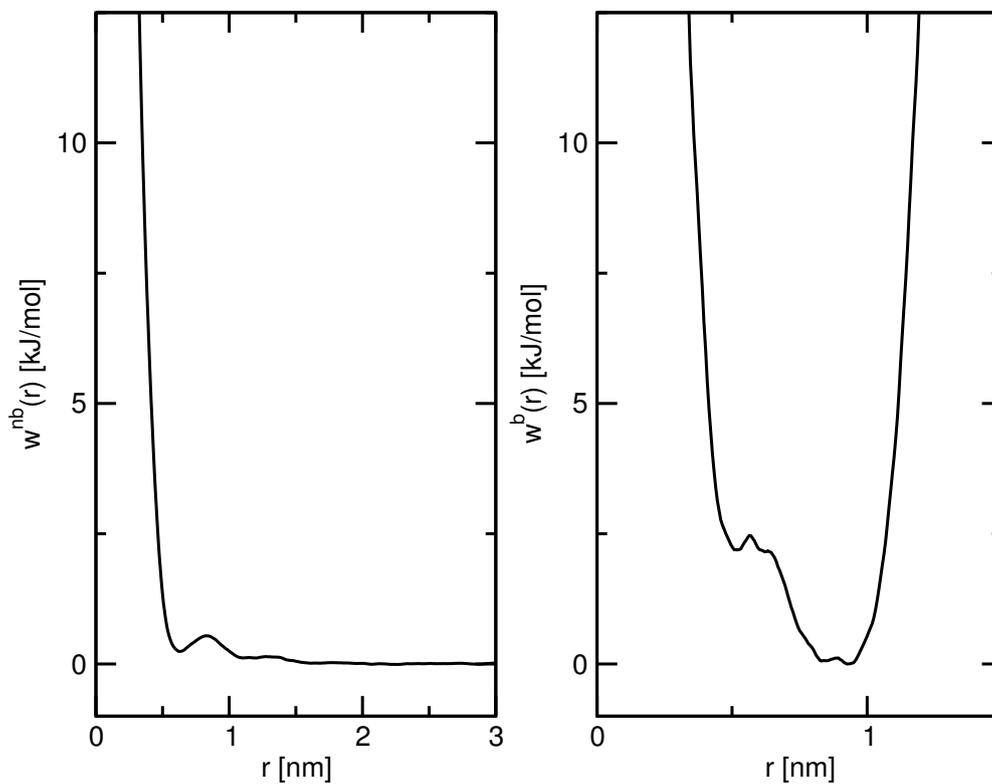


Fig. 3.7: Potentiel non lié (à gauche) et lié (à droite) obtenus par la méthode d'inversion itérative de Boltzmann pour $\lambda = 5$.

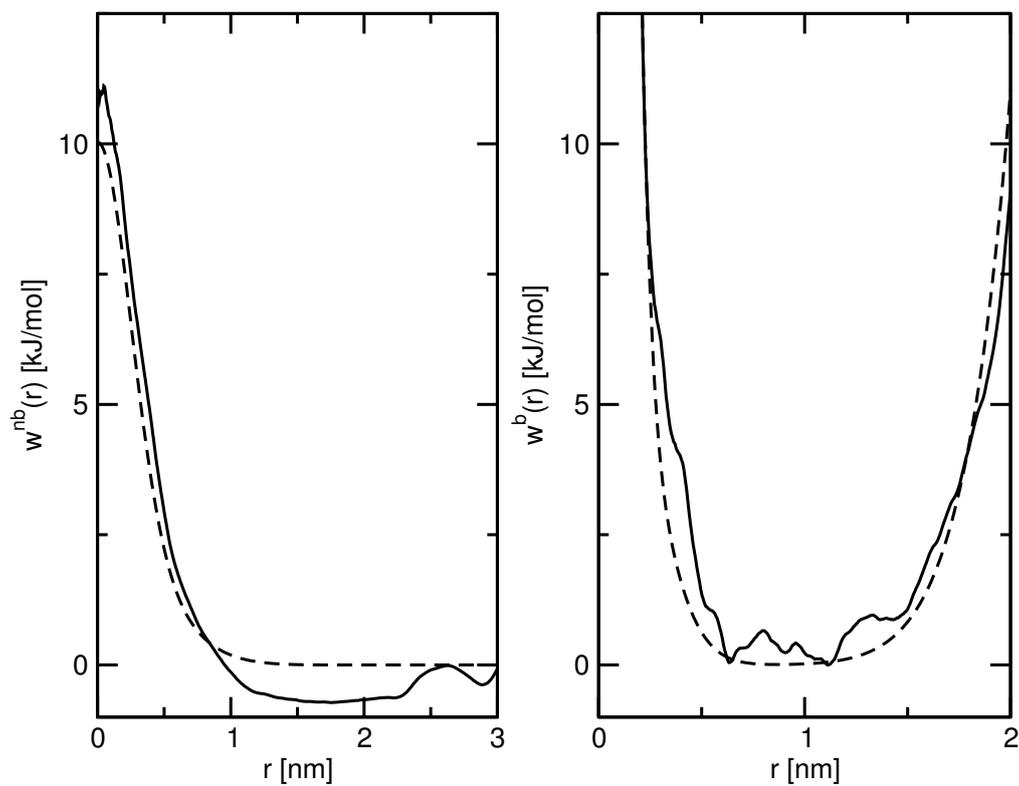


Fig. 3.8: Potentiel non lié (à gauche) et lié (à droite) obtenus par la méthode d'inversion itérative de Boltzmann pour $\lambda = 10$. Les potentiels représentés par des tirets sont les formes analytiques des potentiels de force moyenne.

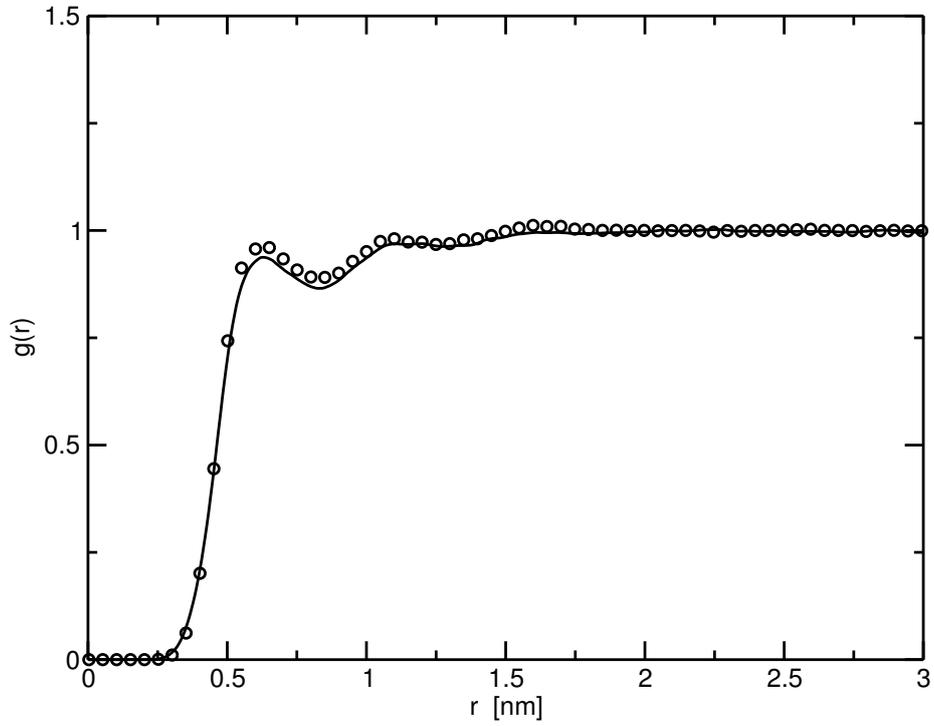


Fig. 3.9: Fonction de distribution de paires pour les billes non liées obtenue par simulation DPD avec les potentiels tabulés (cercles) et par simulation microscopique (trait plein).

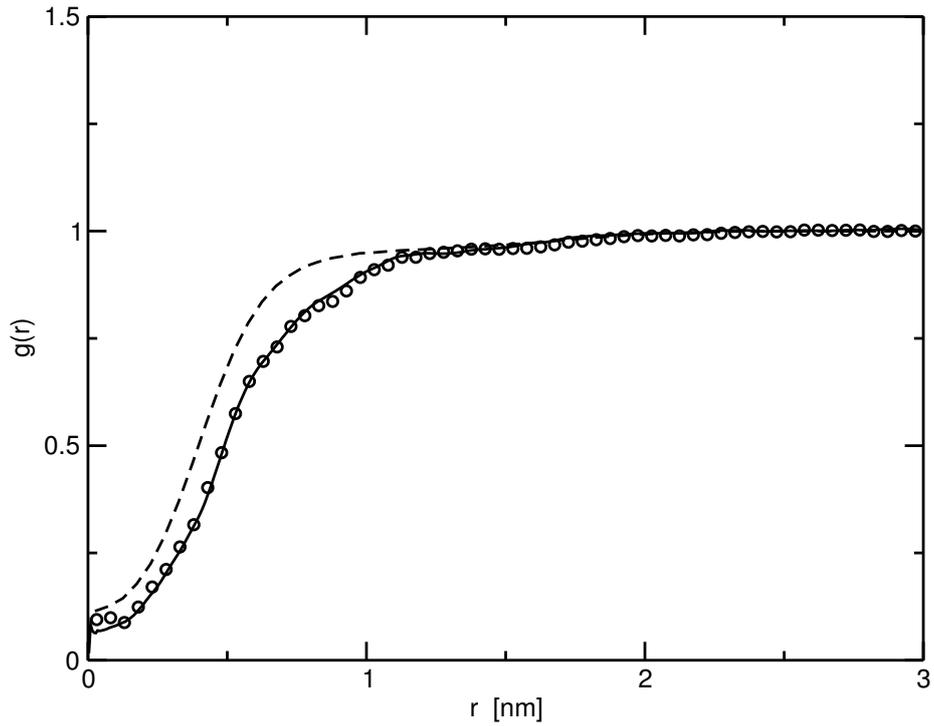


Fig. 3.10: Fonction de distribution de paires pour les billes non liées obtenue par simulation DPD avec les potentiels tabulés (cercles), avec les potentiels de force moyenne (tirets) et par simulation microscopique (trait plein).

ceux-ci restent des potentiels à faibles variations et le recouvrement des billes est bien évidemment toujours permis. L'utilisation de ces potentiels au lieu des potentiels de force moyenne n'entraîne donc aucune modification concernant le pas d'intégration

choisi, ou la nature de la dynamique des entités mésoscopiques.

Comparaison des distances bout-à-bout

Les distances bout-à-bout obtenues grâce aux potentiels de force moyenne, pour différents degrés de nivellement, celles obtenues grâce aux potentiels affinés par la méthode itérative, pour $\lambda=10$, ainsi que d'autres résultats pour le polyéthylène sont représentés sur la figure 3.11. On voit qu'il existe un écart entre les données issues de simulation Monte Carlo et les données issues des simulations mésoscopiques. Cet écart est plus faible pour les potentiels tabulés. Si l'on regarde de plus près les résultats pour $n_C=400$, pour lesquels on dispose de configurations microscopiques, on voit que l'on a pour $\langle \vec{R}_{ee}^2 \rangle^{1/2}$ les valeurs suivantes :

- 8.06 nm pour les configurations microscopiques MC.
- 7.54 nm pour les configurations mésoscopiques construites par nivellement sur les configurations MC à $\lambda = 10$ (voir figure 3.2).
- 7.42 nm pour les simulations DPD avec le potentiel affiné.
- 6.96 nm pour les simulations DPD avec le potentiel de force moyenne.

L'écart entre la distance bout-à-bout obtenue grâce aux potentiels affinés et celle calculée sur les configurations nivelées est de 1.6%. La structure du fondu à l'échelle mésoscopique semble donc reproduite de manière relativement fidèle par les simulations DPD.

3.4 Conclusion

Ce chapitre valide l'utilisation d'une modélisation mésoscopique pour l'étude des fondus de polymères. Les données structurales, ainsi que les fonctions de distributions de paires sont reproduites avec une erreur relativement faible. La méthode itérative de détermination du potentiel présente une mise en œuvre assez simple et une convergence rapide. La procédure menée ici pour le cas précis du polyéthylène peut être étendue à d'autres types de polymères. Elle sera efficace à des degrés de nivellement dépendant cependant de la nature du polymère étudié. Ainsi, pour des degrés de nivellement faibles, il devient nécessaire d'ajouter des forces de torsion si l'on veut être en mesure de reproduire la structure du polymère.

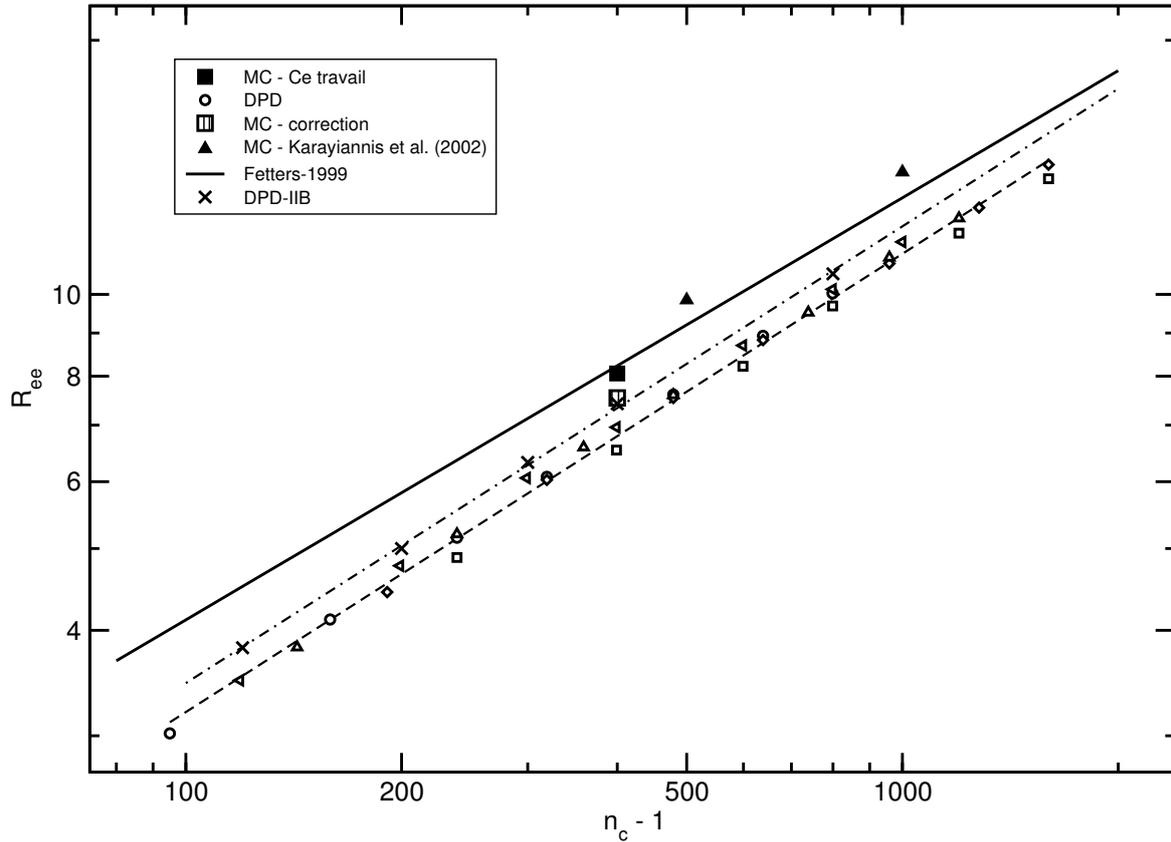


Fig. 3.11: Distances bout-à-bout en nm obtenues par simulations DPD avec les potentiels de force moyenne (différents degrés de nivellement, symboles vides), avec les potentiels affinés pour $\lambda=10$ (croix). Ces données sont à comparer avec celles issues de travaux en Monte Carlo : ceux de Karayiannis [40] (triangles pleins) et ceux effectués dans le cadre de ce travail (carrés pleins). La valeur calculée pour $n_C=400$ à partir des simulations MC nivelées est indiquée par le carré hachuré. La droite pleine indique les données expérimentales de Fetters *et al.* [41].

partie II

Modélisation des fondus de
polymères

Chapitre 4

Théorie des Polymères

Nous présentons dans ce chapitre les théories qui traitent de la dynamique et de la viscoélasticité des fondus de polymères. Nous montrons comment les propriétés rhéologiques peuvent être déduites de théories microscopiques, pour obtenir *in fine* des expressions pour le module de cisaillement $G(t)$ faisant intervenir un spectre de temps caractéristiques reliés aux dynamiques globale et locale des chaînes de polymère. Nous nous intéresserons dans un premier temps au cas des polymères non enchevêtrés, de faible poids moléculaire. Dans un deuxième temps, nous aborderons le cas des polymères de haut poids moléculaire pour lesquels la prise en compte de contraintes topologiques devient nécessaire.

4.1 Propriétés dynamiques des polymères non enchevêtrés

4.1.1 Modèle de Rouse

Présentation du modèle

Le modèle de Rouse [42] est le modèle dynamique de fondu de polymère le plus simple. Le modèle traite du mouvement d'une chaîne gaussienne placée dans un bain thermique modélisant les interactions de la chaîne avec son environnement. Ce bain thermique est représenté par une agitation aléatoire très rapide et par une friction associée. Les effets de volume exclu, ainsi que les interactions hydrodynamiques ne sont pas pris en compte. Rouse a initialement développé ce modèle pour l'étude des polymères en solution pour lesquels il donne de mauvais résultats. Ceci est dû à l'absence d'interactions hydrodynamiques. Ces interactions à longue portée, transmises par le solvant, ont en effet une grande importance dans les solutions diluées. Le modèle de Rouse est donc plus approprié à la description du comportement dynamique des fondus de polymères dans lesquels les interactions hydrodynamiques ainsi que les interactions de type volume exclu sont écartées sur des longueurs relativement faibles. Il s'applique aux polymères de faible poids moléculaire. Dans ces systèmes, le recouvrement des chaînes demeure relativement faible et il n'est pas nécessaire de prendre en compte les contraintes de type topologique.

Les équations du mouvement

Dans le cadre du modèle de Rouse, le polymère est représenté par une chaîne gaussienne, constituée de N billes de positions $\{\vec{R}_i\}$ reliées par $N - 1$ ressorts de constante de raideur $k = 3/b^2 k_B T$, où b est la longueur de liaison effective associée à la chaîne. Une bille i ressent donc les forces élastiques exercées par les ressorts qui la lient à ses voisins, ainsi qu'une force de friction et une force aléatoire caractérisant l'interaction

de la bille avec le milieu et provenant de la discrétisation des degrés de liberté du modèle. Ces deux forces participent donc de la nature brownienne du mouvement de la bille. La force de friction est colinéaire et de sens opposé à la vitesse de la bille, et la force aléatoire est de moyenne nulle et possède un temps de décorrélation très court devant les temps caractéristiques de variation des autres variables. La dynamique d'un tel système peut être décrite par les équations de Langevin suivantes :

$$\zeta \frac{d\vec{R}_1}{dt} = -\frac{3k_B T}{b^2}(\vec{R}_1 - \vec{R}_2) + \vec{F}_1^R \quad (4.1)$$

$$\zeta \frac{d\vec{R}_i}{dt} = -\frac{3k_B T}{b^2}(2\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1} - \vec{R}_{i+1}) + \vec{F}_i^R \quad i = 2, \dots, N-1 \quad (4.2)$$

$$\zeta \frac{d\vec{R}_N}{dt} = -\frac{3k_B T}{b^2}(\vec{R}_N - \vec{R}_{N-1}) + \vec{F}_N^R \quad (4.3)$$

où ζ est le coefficient de friction « monomérique » et \vec{F}_i^R est la force aléatoire vérifiant :

$$\langle F_{i\alpha}^R(t) \rangle = 0 \quad (4.4)$$

$$\langle F_{i\alpha}^R(t) F_{i\beta}^R(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} (t - t') \quad (4.5)$$

où α et β indiquent les différentes composantes des vecteurs. Cette dernière équation est la relation de fluctuation - dissipation de la dynamique brownienne. Elle est valable dans l'hypothèse où les mouvements des monomères sont lents comparés aux temps associés aux variables stochastiques. Ces équations de Langevin ne font pas intervenir la masse des billes. Elles sont valables uniquement aux temps où la dynamique du système est brownienne et pour lesquels les effets inertiels peuvent être négligés. Le modèle de Rouse s'appliquera donc aux temps longs, dans la limite diffusive *i.e.* pour des temps $t > M/\zeta$, M représentant la masse des billes.

4.1.2 Analyse en modes normaux et propriétés dynamiques

Les modes de Rouse

Nous devons maintenant résoudre les équations de Langevin de la chaîne. Pour cela, on résout dans un premier temps le système d'équations homogènes associées. Il s'agit d'un système de $3N$ équations différentielles du premier ordre couplées. Leurs solutions sont donc des combinaisons linéaires de $3N$ solutions linéairement indépendantes. On peut montrer que ces équations particulières ont la forme :

$$\vec{X}_k(t) \cos\left(\frac{k\pi}{N}\left(i + \frac{1}{2}\right)\right) \quad k = 0, \dots, N-1 \quad (4.6)$$

Les solutions générales s'écrivent donc :

$$\vec{R}_i(t) = \vec{X}_0(t) + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \vec{X}_k(t) \cos\left(\frac{k\pi}{N}\left(i + \frac{1}{2}\right)\right) \quad i = 1, \dots, N \quad (4.7)$$

Les \vec{X}_k sont les modes propres du système, on peut trouver leur expression en inversant l'équation précédente, ce qui conduit à :

$$\vec{X}_k(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{R}_i(t) \cos\left(\frac{k\pi}{N} \left(i + \frac{1}{2}\right)\right) \quad k = 0, \dots, N-1 \quad (4.8)$$

En utilisant les modes propres, les équations (4.1)-(4.5) se transforment en :

$$\zeta \frac{d\vec{X}_k}{dt} = -\frac{3k_B T}{b^2} 4 \sin^2\left(\frac{k\pi}{2N}\right) \vec{X}_k + \vec{F}_k \quad (4.9)$$

$$\langle F_{0\alpha}(t) F_{0\beta}(t') \rangle = 2 \frac{\zeta k_B T}{N} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t') \quad (4.10)$$

$$\langle F_{k\alpha}(t) F_{k'\beta}(t') \rangle = \frac{\zeta k_B T}{N} \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t') \quad (k, k') \neq (0, 0) \quad (4.11)$$

Les équations (4.10) et (4.11) se déduisent de l'équation (4.5) en définissant :

$$\vec{F}_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{F}_i^R \cos\left(\frac{k\pi}{N} \left(i + \frac{1}{2}\right)\right) \quad (4.12)$$

et en utilisant la propriété :

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{k\pi}{N} \left(i + \frac{1}{2}\right)\right) = \delta_{k0} \quad k = 0, \dots, N-1 \quad (4.13)$$

Nous disposons donc finalement d'un jeu de $3N$ équations différentielles stochastiques découplées qui sont toutes des équations de Langevin.

Les modes \vec{X}_k sont appelés modes de Rouse. Le mode correspondant à $k = 0$ décrit le mouvement du centre de masse de la chaîne. On a en effet $\vec{X}_0(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{R}_i(t) = \vec{R}_{CM}(t)$. Le mode k correspond quant à lui au mode de vibration de la chaîne comportant k noeuds, ou aux mouvements associés à une sous-chaîne de longueur N/k . La transformation des coordonnées de la chaîne en modes de Rouse revient à faire une transformée de Fourier. Les modes de Rouse permettent donc d'exprimer les propriétés dynamiques du modèle, comme cela sera fait par la suite, mais ils peuvent être également utilisés en dehors du modèle de Rouse comme nouveau système de coordonnées.

Coefficient d'autodiffusion du centre de masse

L'équation du mouvement du centre de masse de la chaîne peut s'écrire et s'intégrer de la manière suivante :

$$\zeta \frac{d\vec{R}_{CM}}{dt} = \zeta \frac{d\vec{X}_0}{dt} = \vec{F}_0 \quad (4.14)$$

$$\vec{R}_{CM}(t) = \vec{R}_{CM}(0) + \frac{1}{\zeta} \int_0^t d\tau \vec{F}_0(\tau) \quad (4.15)$$

Le déplacement carré moyen du centre de masse s'écrit donc :

$$\left\langle \left(\vec{R}_{CM}(t) - \vec{R}_{CM}(0) \right)^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{\zeta^2} \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' \vec{F}_0(\tau) \cdot \vec{F}_0(\tau') \right\rangle \quad (4.16)$$

$$= 6 \frac{k_B T}{N \zeta} t \quad (4.17)$$

or,

$$D_{CM} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left(\vec{R}_{CM}(t) - \vec{R}_{CM}(0) \right)^2 \right\rangle \quad (4.18)$$

d'où l'expression du coefficient de diffusion du centre de masse :

$$D_{CM} = \frac{k_B T}{N \zeta} \quad (4.19)$$

Corrélation du vecteur bout-à-bout et des modes de Rouse

Le temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout est le temps caractéristique le plus long associé au modèle de Rouse. La fonction de corrélation des modes de Rouse permet d'avoir accès à ce temps ainsi qu'à un spectre de temps associés aux relaxations locales de la chaîne.

On écrit dans un premier temps l'expression du vecteur bout-à-bout en fonction des modes de Rouse.

$$\vec{R}_{ee} = \vec{R}_N - \vec{R}_1 = 2 \sum_{k=1}^{N-1} \vec{X}_k [(-1)^k - 1] \cos \left(\frac{k\pi}{2N} \right) \quad (4.20)$$

$$= -4 \sum_{k \text{ impair}}^{k \leq N-1} \vec{X}_k \cos \left(\frac{k\pi}{2N} \right) \quad (4.21)$$

On en déduit la fonction de corrélation du vecteur bout-à-bout :

$$\left\langle \vec{R}_{ee}(t) \cdot \vec{R}_{ee}(0) \right\rangle = 16 \sum_{k \text{ impair}}^{k \leq N-1} \left\langle \vec{X}_k(t) \cdot \vec{X}_k(0) \right\rangle \cos^2 \left(\frac{k\pi}{2N} \right) \quad (4.22)$$

En partant de l'équation (4.9) et en utilisant les propriétés de la force aléatoire, on montre que les modes de Rouse sont orthogonaux deux-à-deux et que leur fonction d'autocorrélation pour $k > 0$ est exponentiellement décroissante :

$$\left\langle \vec{X}_k(t) \cdot \vec{X}_k(0) \right\rangle = \left\langle \vec{X}_k(0) \right\rangle^2 \exp \left(-\frac{t}{\tau_k} \right) \quad (4.23)$$

avec :

$$\tau_k = \frac{\zeta b^2}{12k_B T \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2N} \right)} \quad (4.24)$$

Le temps de relaxation correspondant au mode le plus lent ($k=1$) est appelé temps de relaxation de Rouse, τ_R . Un développement limité au premier ordre donne :

$$\tau_R = \tau_1 = \frac{\zeta b^2 N^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (4.25)$$

Nous devons maintenant calculer les termes $\langle \vec{X}_k(0) \rangle^2$ pour avoir une expression complète de la fonction de corrélation des vecteurs bout-à-bout. En coordonnées cartésiennes, le poids statistique d'une configuration $\{\vec{R}_i\}$ est donné par :

$$P(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ - \sum_{n=1}^{N-1} \frac{3}{2b^2} (\vec{R}_{n+1} - \vec{R}_n)^2 \right\} \quad (4.26)$$

On peut réécrire le terme dans l'exponentielle et utiliser le fait que le passage aux modes normaux est une transformation linéaire d'un ensemble de coordonnées vers un autre pour déterminer le poids statistique associé aux modes normaux :

$$P(\vec{X}_0, \dots, \vec{X}_{N-1}) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ - \frac{12}{b^2} N \sum_{n=0}^{N-1} \vec{X}_k(0) \cdot \vec{X}_k(0) \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2N} \right) \right\} \quad (4.27)$$

Il est possible à partir de cette distribution de calculer la quantité qui nous intéresse :

$$\langle \vec{X}_k(0) \rangle^2 = \frac{b^2}{8N} \frac{1}{\sin^2 \left(\frac{k\pi}{2N} \right)} \quad (4.28)$$

On obtient ainsi l'expression de la fonction de corrélation du vecteur bout-à-bout :

$$\langle \vec{R}_{ee}(t) \cdot \vec{R}_{ee}(0) \rangle = 16 \sum_{\substack{k \leq N-1 \\ k \text{ impair}}} \langle \vec{X}_k(0) \rangle^2 \cos^2 \left(\frac{k\pi}{2N} \right) \exp \left(- \frac{t}{\tau_k} \right) \quad (4.29)$$

La dépendance en k des $\langle \vec{X}_k(0) \rangle^2$ ainsi que celle des τ_k montre que le mode $k=1$ domine la somme et que la décorrélation du vecteur bout-à-bout est donnée, dans la limite des longues chaînes et pour $t \geq \tau_R$, par :

$$\langle \vec{R}_{ee}(t) \cdot \vec{R}_{ee}(0) \rangle \propto \exp \left(- \frac{t}{\tau_R} \right) \quad (4.30)$$

Déplacement carré moyen des monomères

Le déplacement carré moyen des monomères (au sens du modèle de Rouse) est une mesure importante de la dynamique du modèle. En utilisant les expressions (4.7) et (4.23) ainsi que l'orthogonalité des modes deux-à-deux, on obtient l'expression suivante pour le déplacement carré moyen de la bille i :

$$\begin{aligned} \left\langle \left(\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(0) \right)^2 \right\rangle &= \left\langle \left(\vec{X}_0(t) - \vec{X}_0(0) \right)^2 \right\rangle \\ &+ 8 \sum_{k=1}^{N-1} \langle \vec{X}_k(0) \rangle^2 \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_k} \right) \right] \cos^2 \left(\frac{k\pi}{N} \left(i + \frac{1}{2} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.31)$$

Aux temps longs, pour $t \gg \tau_R$, le premier terme domine, ce qui donne :

$$\left\langle \left(\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(0) \right)^2 \right\rangle = 6D_{CM}t \quad (4.32)$$

On vérifie bien que dans la limite des temps longs les monomères diffusent de la même manière que la chaîne entière. Au temps courts, pour $t \ll \tau_R$, c'est la somme de l'équation (4.31) qui est le terme dominant. Il est alors possible de considérer la moyenne sur l'ensemble des monomères, de transformer la somme sur k en intégrale, et d'utiliser des expressions approchées des τ_k pour obtenir :

$$\Phi_{bille}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle \left(\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(0) \right)^2 \right\rangle \approx \left(\frac{12k_B T b^2}{\pi \zeta} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (4.33)$$

Cette expression est valable dans la limite des grandes chaînes. On constate que pour des temps courts, le déplacement carré moyen d'un monomère varie comme la racine carrée du temps et ne dépend pas du nombre de billes N .

4.1.3 Propriétés rhéologiques

On a vu dans l'introduction que le comportement viscoélastique d'un fluide peut être relié à un spectre de temps de relaxations locales. Lorsqu'un fluide est soumis à une perturbation, il va revenir à son état d'équilibre au bout d'un certain temps. La viscosité du fluide est reliée à ce temps caractéristique. Les coefficients de transport liés à ces phénomènes peuvent être déterminés en utilisant le formalisme de Green-Kubo [25]. Ce formalisme repose sur le fait que la façon dont un système retourne à l'équilibre après une perturbation est reliée aux fluctuations autour de l'état d'équilibre. L'expression de la viscosité prend alors la forme suivante :

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{+\infty} d\tau \langle \sigma_{xy}(\tau) \sigma_{xy}(0) \rangle \quad (4.34)$$

où V est le volume dans lequel le tenseur de contraintes microscopiques σ est calculé. Dans ce formalisme, on obtient pour le module élastique $G(t)$ l'expression suivante :

$$G(t) = \frac{V}{k_B T} \langle \sigma_{xy}(t) \sigma_{xy}(0) \rangle \quad (4.35)$$

Pour un système de N_{tot} particules de coordonnées $(\vec{R}_i, M_i \vec{V}_i)$ dans l'espace des phases et soumises aux forces \vec{F}_i , le tenseur des contraintes microscopiques est défini par :

$$\sigma = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N_{tot}} \left(M_i \vec{V}_i \otimes \vec{V}_i + \vec{R}_i \otimes \vec{F}_i \right) \quad (4.36)$$

où \otimes désigne le produit tensoriel.

Dans le cas du modèle de Rouse, on néglige la contribution cinétique ainsi que la contribution du thermostat à l'ensemble des forces. Seules les forces conservatives harmoniques sont prises en compte dans l'écriture de σ qui devient :

$$\sigma = \frac{3k_B T}{V_{ch} b^2} \left[\vec{R}_1 (\vec{R}_1 - \vec{R}_2) + \sum_{i=2}^{N-1} \vec{R}_i (2\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1} - \vec{R}_{i+1}) + \vec{R}_N (\vec{R}_N - \vec{R}_{N-1}) \right] \quad (4.37)$$

Dans cette expression, V_{ch} désigne le volume occupé par une chaîne. On peut maintenant introduire les modes de Rouse, utiliser la propriété (4.13) et l'égalité :

$$\sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{k\pi}{N}\left(i + \frac{1}{2}\right)\right) \cos\left(\frac{k'\pi}{N}\left(i + \frac{1}{2}\right)\right) = \delta_{kk'} N/2 \quad (4.38)$$

pour aboutir à l'expression de la composante xy du tenseur de contraintes microscopiques suivante :

$$\sigma_{xy}(t) = \frac{3k_B T}{V_{ch}} \sum_{k=1}^{N-1} \frac{X_{kx}(t)X_{ky}(t)}{\langle X_k^2 \rangle} \quad (4.39)$$

La fonction de corrélation de σ_{xy} entre les instants $t = 0$ et t devient :

$$\sigma_{xy}(t)\sigma_{xy}(0) = \frac{(3k_B T)^2}{V_{ch}^2} \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{k'=1}^{N-1} \frac{X_{kx}(t)X_{ky}(t)}{\langle X_k^2 \rangle} \frac{X_{k'x}(0)X_{k'y}(0)}{\langle X_{k'}^2 \rangle} \quad (4.40)$$

On peut maintenant effectuer la moyenne d'ensemble de cette expression pour obtenir l'expression du $G(t)$ dans le modèle de Rouse. Les règles de calcul concernant les moyennes d'ensemble de produits de variables gaussiennes et les propriétés de corrélation des modes de Rouse permettent d'établir :

$$G(t) = \frac{k_B T}{V_{ch}} \sum_{k=1}^{N-1} \frac{\langle X_{kx}(t)X_{kx}(0) \rangle}{\frac{1}{3} \langle X_k^2 \rangle} \frac{\langle X_{ky}(t)X_{ky}(0) \rangle}{\frac{1}{3} \langle X_k^2 \rangle} = \frac{k_B T}{V_{ch}} \sum_{k=1}^{N-1} \exp\left(-\frac{2t}{\tau_k}\right) \quad (4.41)$$

Cette formule montre que le fluide se comporte comme un fluide de Maxwell ayant une distribution discrète de temps de relaxation $\{\frac{\tau_k}{2}\}$. On note que tous les éléments de Maxwell ont le même module élastique. En introduisant la densité particulaire c , on peut réécrire cette formule sous la forme :

$$G(t) = \frac{k_B T c}{N} \sum_{k=1}^{N-1} \exp\left(-\frac{2t}{\tau_k}\right) \quad (4.42)$$

Finalement, en intégrant cette fonction jusqu'au temps t , on exprime la viscosité en fonction du temps :

$$\eta(t) = \frac{k_B T c}{N} \sum_{k=1}^{N-1} \frac{\tau_k}{2} \left(1 - \exp\left(-\frac{2t}{\tau_k}\right)\right) \quad (4.43)$$

En prenant la limite pour $t \rightarrow \infty$, on trouve la valeur approchée de la viscosité pour $N \gg 1$:

$$\eta \approx \frac{\pi^2 c k_B T}{12 N} \tau_R \quad (4.44)$$

Etant donné la dépendance quadratique en N de τ_R , la viscosité d'une fondu de polymère dans le modèle de Rouse suit la loi d'échelle suivante :

$$\eta \propto N \quad (4.45)$$

4.2 Propriétés dynamiques des polymères enchevêtrés

Lorsque le poids moléculaire des polymères augmente, on observe un ralentissement de la dynamique. Le module de cisaillement fait apparaître un plateau, et il devient difficile sur les échelles de temps correspondant à ce plateau de distinguer un fondu d'un élastomère. Il n'existe cependant pas de contraintes permanentes dans les fondus. On parle alors d'enchevêtrements : ces objets sont supposés représenter les contraintes topologiques issues du fait que les chaînes ne peuvent se traverser. Le modèle du tube propose un traitement théorique de la notion d'enchevêtrements en introduisant un champ effectif modélisé comme son nom l'indique par un tube. Cette notion de tube a été introduite par Edwards [43] dans le cadre de l'étude des réseaux réticulés. Cette idée a émergé en étudiant les conformations accessibles à une chaîne entre deux points de réticulation. En gelant les autres polymères, la chaîne voit ses conformations restreintes à une région en forme de tube imposé par le réseau immobile qui l'entoure. L'axe du tube est défini comme le chemin le plus court joignant les extrémités de la chaîne avec la même topologie que la chaîne vis-à-vis des obstacles. Cet axe est appelé chemin primitif. De Gennes [44] explora les conséquences de ce modèle d'un point de vue dynamique, toujours dans le cadre des réseaux réticulés. Il s'intéressa au mouvement d'une chaîne libre dans un réseau. Celle-ci voit ainsi son mouvement confiné à un tube défini par son propre contour. Ce tube empêche tout mouvement perpendiculaire à son axe au-delà d'une certaine distance, mais permet les mouvements curvilignes et la diffusion du centre de masse de la chaîne le long du tube. De Gennes définit ainsi le mouvement de reptation comme étant celui de la chaîne rampant le long de l'axe du tube généré par le réseau. Cette approche peut être appliquée à la dynamique des polymères enchevêtrés. Nous présenterons dans un premier temps le formalisme du modèle du tube et de la dynamique de reptation tels qu'ils ont été développés par Doi et Edwards à la fin des années 1970 [45]. Nous nous intéresserons ensuite à des développements plus récents sur la théorie de la reptation : les fluctuations de contour de chaîne (en anglais *Contour Length Fluctuation*), et la libération de contrainte (en anglais *Constraint Release*).

4.2.1 Modèle du tube

Considérons le mouvement d'une chaîne dans un environnement caractérisé par la présence de contraintes topologiques dues aux chaînes voisines. Ces contraintes ont tendance à confiner les mouvements latéraux, perpendiculaires au chemin primitif, tandis que les mouvements tangents au chemin primitif ne ressentent pas de confinement. Le confinement latéral n'est pas absolu mais est ressenti au-delà d'une certaine distance a . On peut donc représenter chaque chaîne dans le fondu comme entourée d'un tube, de rayon a , suivant le contour de la chaîne. Ce tube est représenté sur la figure 4.1. La chaîne est un chemin aléatoire de N monomères, de longueur effective de liaison b . Le tube est alors lui-même un chemin aléatoire formé de segments de longueur a . Le nombre de monomères entre deux enchevêtrements, N_e , correspond au nombre de segments de la chaîne dans un segment de tube, on a ainsi :

$$N_e = \frac{a^2}{b^2} \quad (4.46)$$

La longueur du tube vaut donc :

$$L = \frac{Nb^2}{a} \quad (4.47)$$

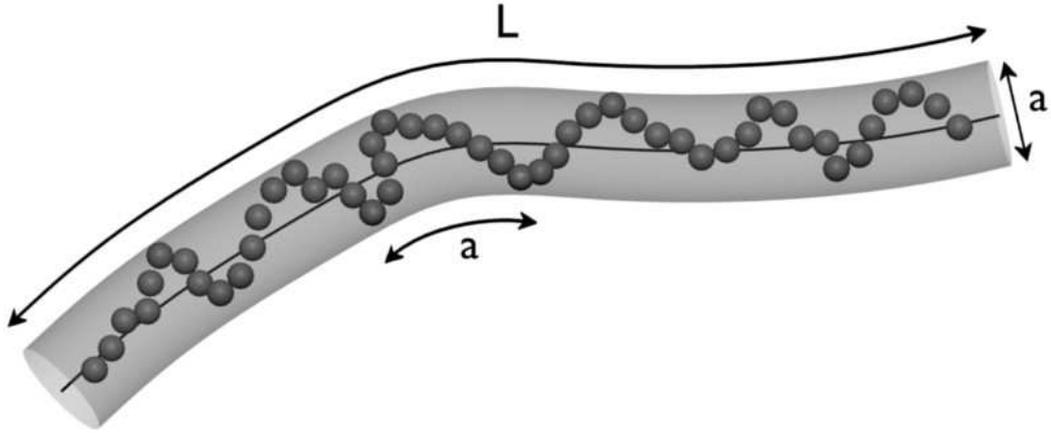


Fig. 4.1: Chaîne dans un réseau fixe d'obstacles. La chaîne de polymère est représentée comme un chemin aléatoire de N billes, de longueur effective de liaison b . La courbe noire représente la chaîne primitive. Les bords du tube correspondent approximativement aux enchevêtrements. La distance entre deux enchevêtrements, a est un paramètre lié à la nature chimique des chaînes. Cette distance fixe également le diamètre du tube. La longueur du tube, L est fixée par les paramètres a , b et N .

Le paramètre a dépend du système et reste indéterminé, de même que la longueur entre enchevêtrements. Ces paramètres dépendent de la nature chimique du polymère.

4.2.2 Dynamique de reptation

La chaîne primitive

Le modèle dynamique de reptation comprend deux éléments :

- Une chaîne de Rouse de N billes, de coefficient de friction ζ et dont la longueur de liaison effective vaut b .
- La chaîne primitive, équivalent en dynamique du chemin primitif défini plus haut :
 - La position le long de la chaîne est repérée par l'abscisse curviligne : $s \in [0, L]$ où L est la longueur de contour. Les configurations de cette chaîne sont gaussiennes :

$$\left\langle \left(\vec{R}(s, t) - \vec{R}(s', t') \right)^2 \right\rangle = a |s - s'| \quad (4.48)$$

où a correspond au pas du tube défini plus haut.

- La chaîne primitive diffuse le long de l'axe du tube avec la constante de diffu-

sion de Rouse,

$$D_c = \frac{k_B T}{N \zeta} \quad (4.49)$$

Temps de corrélation du vecteur bout-à-bout

Le vecteur bout-à-bout est défini comme :

$$\vec{R}_{ee}(t) = \vec{R}(L, t) - \vec{R}(0, t) \quad (4.50)$$

Sa fonction de corrélation s'écrit :

$$\langle \vec{R}_{ee}(t) \cdot \vec{R}_{ee}(0) \rangle = \langle C \vec{D}^2 \rangle = a \langle \sigma_c(t) \rangle \quad (4.51)$$

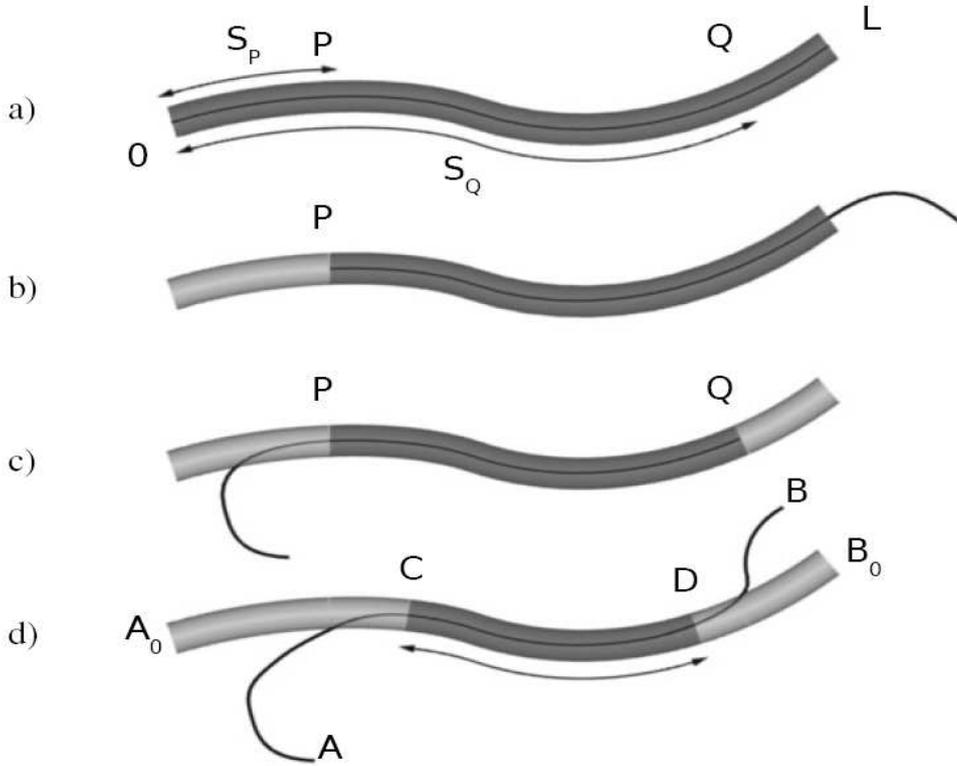


Fig. 4.2: Relaxation de la chaîne primitive. a) La chaîne primitive à $t = 0$ dans son tube original. La chaîne peut se déplacer vers la droite d'une longueur $\xi = S_P$ (situation b)) puis vers la gauche d'une longueur $\xi = S_Q - L$ (situation c)) renouvelant à chaque fois une portion du tube de départ. d) A un temps t , $\sigma_c(t)$ représente la longueur de la portion de tube CD restée inchangée. Avec ces notations, on a : $\langle \vec{R}_{ee}(t) \cdot \vec{R}_{ee}(0) \rangle = \langle \vec{AB} \cdot \vec{A_0B_0} \rangle = \langle C \vec{D}^2 \rangle$

où $\sigma_c(t)$ est la longueur de contour de $[CD]$. Les points C et D sont définis sur la figure 4.2. Calculons $\langle \sigma_c(t) \rangle$. Nous nous intéressons pour cela à un segment s particulier appartenant au tube à $t = 0$. Introduisons la probabilité $\psi(s, t)$ que le tube relatif au segment s à $t = 0$ existe encore à l'instant t . Il faut pour cela que la chaîne ne se soit

pas déplacée d'une longueur curviligne ξ telle que $\xi \geq s$ ou $\xi \leq s - L$. Notons $\Psi(\xi, t, s)$ la densité de probabilité correspondante, elle exprime la probabilité que la chaîne se soit déplacée de ξ sans que l'une de ses extrémités n'ait atteint la position du segment s dans le tube d'origine. On peut écrire les relations suivantes :

$$\langle \sigma(t) \rangle = L\psi(t) = L \int_0^L ds \psi(s, t) \quad (4.52)$$

$$\psi(s, t) = \int_{s-L}^L d\xi \Psi(\xi, t, s) \quad (4.53)$$

La probabilité $\Psi(\xi, t, s)$ est solution de l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 \Psi}{\partial s'^2} \quad (4.54)$$

Elle satisfait la condition aux limites :

$$\Psi(s', 0, s) = \delta(s') \quad (4.55)$$

qui indique qu'à l'instant $t = 0$ la chaîne ne s'est pas encore déplacée. On sait également que le segment de tube d'abscisse s disparaît quand il est atteint par l'une ou l'autre des deux extrémités de la chaîne primitive, ce qui se produit pour $s' = s > 0$ ou $s' = s - L < 0$ d'où les conditions aux limites supplémentaires :

$$\Psi(s', t, s) = 0 \quad \text{quand } s' = s \text{ ou } s' = s - L \quad (4.56)$$

La solution de l'équation de diffusion associée à ces conditions aux limites s'écrit alors :

$$\Psi(\xi, t, s) = \frac{2}{L} \sum_{k=1}^{\infty} \sin\left(\frac{k\pi s}{L}\right) \sin\left(\frac{k\pi(s-\xi)}{L}\right) \exp\left(-\frac{k^2 t}{\tau_d}\right) \quad (4.57)$$

où

$$\tau_d = \frac{L^2}{D_c \pi} = \frac{\zeta N^3 b^4}{\pi^2 k_B T a^2} \quad (4.58)$$

En intégrant (4.57) conformément aux relations (4.52) et (4.53) on trouve :

$$\psi(s, t) = \sum_{k \text{ impair}} \frac{4}{k\pi} \sin\left(\frac{k\pi s}{L}\right) \exp\left(-\frac{k^2 t}{\tau_d}\right) \quad (4.59)$$

$$\psi(t) = \sum_{k \text{ impair}} \frac{8}{k^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{k^2 t}{\tau_d}\right) \quad (4.60)$$

Finalement en combinant les équations (4.51), (4.52) et (4.60) et en utilisant (4.47) , la fonction de corrélation du vecteur bout-à-bout devient :

$$\langle \vec{R}_{ee}(t) \cdot \vec{R}_{ee}(0) \rangle = Nb^2 \sum_{k \text{ impair}} \exp\left(-\frac{k^2 t}{\tau_d}\right) \quad (4.61)$$

Aux temps longs, c'est le terme correspondant à $k = 1$ qui domine et on obtient l'expression approchée :

$$\left\langle \vec{R}_{ee}(t) \cdot \vec{R}_{ee}(0) \right\rangle \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right), \text{ pour } t \geq \tau_d \quad (4.62)$$

Le temps τ_d représente le temps nécessaire pour le renouvellement complet du tube. Le comportement de corrélation du vecteur bout-à-bout dans le modèle du tube est similaire à celui que l'on a déterminé dans le modèle de Rouse. Pour le modèle du tube, on a $\tau_d \propto N^3$ alors que l'on avait $\tau_R \propto N^2$ pour le modèle de Rouse, ce qui montre bien le ralentissement de la dynamique lié aux contraintes topologiques. La fonction $\psi(t)$ que nous avons calculée représente la fraction du tube original (pris à l'instant 0) qui subsiste encore au temps t . Nous rencontrerons à nouveau cette fonction par la suite.

Déplacement carré moyen des monomères

Nous rappelons la définition du déplacement carré moyen $\phi_i(t)$ d'une bille i :

$$\phi_i(t) = \left\langle \left(\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(0) \right)^2 \right\rangle. \quad (4.63)$$

Nous nous attachons ici à donner une expression de ce déplacement carré moyen dans la limite des temps longs, de manière à obtenir le coefficient de diffusion. On se place pour cela à $t > \tau_d$. Nous cherchons alors à calculer :

$$\phi(s, t) = \left\langle \left(\vec{R}(s, t) - \vec{R}(s, 0) \right)^2 \right\rangle. \quad (4.64)$$

On introduit la fonction $\phi(s, s', t)$ définie par :

$$\phi(s, s', t) = \left\langle \left(\vec{R}(s, t) - \vec{R}(s', 0) \right)^2 \right\rangle. \quad (4.65)$$

La méthode consiste à introduire la variable aléatoire $\Delta\xi$ représentant le déplacement de la chaîne entière le long de son chemin primitif (voir figure 4.3), à écrire $\phi(s, s', t + \Delta(t)) = \langle \phi(s + \Delta\xi(t), s', t) \rangle$ puis à développer par rapport à $\Delta\xi$ le membre de droite. On aboutit ainsi à l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 \phi}{\partial s^2} \quad (4.66)$$

Les conditions aux limites associées à cette équation de diffusion sont les suivantes :

$$\phi(s, s', t)|_{t=0} = a|s - s'| \quad (4.67)$$

$$\frac{\partial}{\partial s} \phi(s, s', t)|_{s=L} = a \quad (4.68)$$

$$\frac{\partial}{\partial s} \phi(s, s', t)|_{s=0} = -a \quad (4.69)$$

L'équation associée aux conditions aux limites a comme solution :

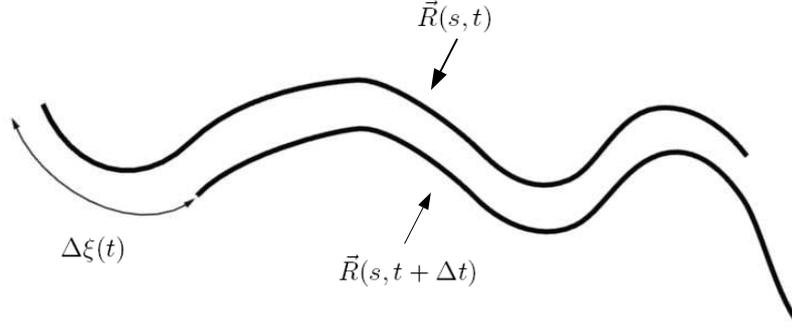


Fig. 4.3: Lorsque la chaîne primitive se déplace de $\Delta\xi(t)$, le segment s se situe alors à l'endroit où se trouvait le segment $s + \Delta\xi$ au temps t , ce qui s'écrit : $\vec{R}(s, t + \Delta t) = \vec{R}(s + \Delta\xi(t), t)$.

$$\phi(s, s', t) = a|s - s'| + 2D_c \frac{a}{L} t + 4 \frac{La}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \left(1 - \exp\left(-\frac{k^2 t}{\tau_d}\right) \right) \cos\left(\frac{k\pi s}{L}\right) \cos\left(\frac{k\pi s'}{L}\right) \quad (4.70)$$

En prenant $s \rightarrow s'$ on obtient enfin :

$$\phi(s, t) = 2D_c \frac{a}{L} t + 4 \frac{Ld}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \left(1 - \exp\left(-\frac{k^2 t}{\tau_d}\right) \right) \cos^2\left(\frac{k\pi s}{L}\right) \quad (4.71)$$

Dans la limite des temps longs, c'est le premier terme qui domine et le monomère diffuse comme l'ensemble de la chaîne avec la constante de diffusion D_{CM} telle que :

$$D_{CM} = D_c \frac{a}{3L} = \frac{k_B T a^2}{3\zeta b^2 N^2} \quad (4.72)$$

On remarque que le coefficient de diffusion varie en N^{-2} , à la différence du modèle de Rouse dans lequel il était inversement proportionnel à N . En fait il existe deux régimes pour le déplacement carré moyen, un premier régime en $t^{1/2}$ et le deuxième régime que nous venons d'étudier en t . On note la similitude avec le modèle de Rouse sur ce point.

4.2.3 Fluctuations de contour de chaîne

Nous avons présenté dans la section précédente le modèle le plus simple de reptation, les degrés de liberté internes à la chaîne ne sont pas pris en compte et la relaxation s'effectue seulement par le biais du mouvement de la chaîne primitive. Cette approche présente un certain nombre de limites et ne permet pas de rendre compte de la plupart des données expérimentales. Le modèle dynamique de la reptation peut être raffiné en prenant en compte des fluctuations de contour de chaîne. Le but est de prendre en compte d'une part les fluctuations de la longueur du chemin primitif L , et d'autre part les modes non contraints, internes à la chaîne.

Déplacement carré moyen des monomères

La prise en compte des modes non contraints affecte en particulier la fonction $\phi_i(t)$, dont nous avons donné une expression pour les temps longs.

1. Aux temps très courts, la bille ne ressent pas les contraintes dues aux chaînes environnantes et on se retrouve dans le cas du mouvement d'un monomère dans le modèle de Rouse pour $t \ll \tau_R$. L'approximation de l'équation (4.33) est donc valable et on a :

$$\phi_i(t) = \left(\frac{12k_B T b^2}{\pi \zeta} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (4.73)$$

Cette formule reste correcte tant que le déplacement moyen reste inférieur au diamètre du tube a , c'est-à-dire pour des temps $t < \tau_e$ avec τ_e défini tel que $a^2 = \phi_i(\tau_e)$ soit :

$$\tau_e = \frac{\pi \zeta a^4}{12b^2 k_B T}. \quad (4.74)$$

2. Pour $\tau_R > t > \tau_e$, le segment est alors contraint à se déplacer le long de la chaîne primitive et sa diffusion est unidirectionnelle. On introduit la coordonnée s_i , coordonnée curviligne du segment de Rouse i , mesurée depuis un point fixe du chemin primitif. On peut alors appliquer un modèle unidimensionnel de diffusion aux segments de Rouse se déplaçant sur la chaîne primitive, ce qui donne un résultat analogue à l'équation (4.73) :

$$\langle (s_i(t) - s_i(0))^2 \rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{12k_B T b^2}{\pi \zeta} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (4.75)$$

On utilise l'équation (4.48) et l'approximation $\langle |s_i(t) - s_i(0)| \rangle \approx \langle (s_i(t) - s_i(0))^2 \rangle^{1/2}$ pour aboutir à

$$\phi_i(t) = a \left(\frac{12k_B T b^2}{9\pi \zeta} \right)^{1/4} t^{1/4} \quad (4.76)$$

3. Pour $\tau_R < t < \tau_d$, le mouvement du segment est toujours confiné le long de la chaîne primitive mais puisque $t > \tau_R$, on peut utiliser cette fois la limite aux temps longs de l'équivalent unidimensionnel de l'équation (4.31) ce qui donne :

$$\langle (s_i(t) - s_i(0))^2 \rangle = 2D_c t. \quad (4.77)$$

En effectuant les mêmes hypothèses que pour l'équation (4.76) on trouve :

$$\phi_i(t) = a \left(\frac{2k_B T}{N \zeta} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (4.78)$$

4. Pour $t > \tau_d$ on retrouve l'expression (4.71)

Le déplacement carré moyen des monomères est représenté sur la figure 4.4. On distingue les pentes caractéristiques ainsi que les temps et les distances associées.

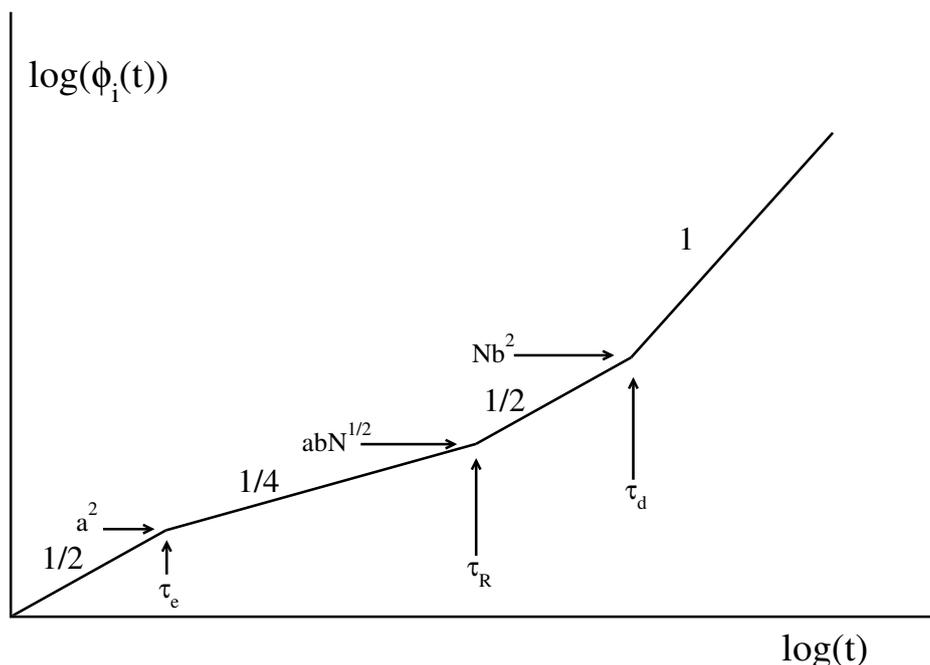


Fig. 4.4: Déplacement carré moyen d'un monomère en fonction du temps, avec prise en compte des modes non contraints.

Décorrélation du vecteur bout-à-bout

L'introduction de fluctuations de contour de chaîne affecte la fraction de tube subsistant et la distribution des monomères entre les segments de tubes. On introduit ici la notation :

$$Z = \frac{L}{a} = \frac{N}{N_e} \quad (4.79)$$

Z représente le nombre de segments de tube dans le chemin primitif. Pour les temps plus courts que le temps de Rouse τ_R on voit, en considérant le déplacement carré moyen des monomères que les extrémités des chaînes vont parcourir une distance :

$$s(t) \propto a(t/\tau_e)^{1/4} \quad (4.80)$$

La diffusion du centre de masse de la chaîne par la reptation s'exprime, elle, par :

$$s_{CM}(t) \propto Za(t/\tau_e Z^3)^{1/2} = Z^{-1/2} a(t/\tau_e)^{1/2} \quad (4.81)$$

Pour les temps plus courts que τ_R , la dynamique liée à la relaxation des modes non contraints est plus rapide que la dynamique de diffusion de la chaîne par reptation. Les deux contributions s'égalisent pour τ_R . C'est le premier processus qui va donc, dans un premier temps, relaxer les tubes, et ainsi décorrélérer les vecteurs bout-à-bout de la chaîne. Ces considérations pourront être reprises pour traiter de la relaxation

de la contrainte. La conséquence est que, lorsque la dynamique de reptation s'installe, les fluctuations des bouts de chaîne ont déjà contribué à équilibrer l'orientation d'une fraction $s(\tau_R)/L \approx Z^{-1/2}$ du tube. La dynamique de reptation va ensuite contribuer à la relaxation de la partie centrale du chemin primitif. On peut donc estimer la correction à apporter au temps de reptation :

$$\tau_d^{CLF} = \tau_d^{PR} \left[1 - \frac{s(\tau_R)}{L} \right]^2 = \tau_e Z^3 [1 - X Z^{-1/2}]^2 \quad (4.82)$$

où τ_d^{CLF} désigne le temps de relaxation des vecteurs bout-à-bout prenant en compte les fluctuations de contour de chaîne, τ_d^{PR} désigne la prédiction du modèle de reptation original, et X est une constante numérique de l'ordre de l'unité.

Coefficient de diffusion

La prise en compte des fluctuations de contour de chaîne affecte également le coefficient de diffusion prédit par la théorie de la reptation. On peut montrer que celui-ci s'exprime alors :

$$D_{CM}^{CLF} = D_{CM}^{PR} [1 - 2X Z^{-1/2}]^{-1} \quad (4.83)$$

où les exposants ont la même signification que dans l'équation précédente.

4.2.4 Libération de la contrainte

Physiquement, les configurations des chaînes d'un fondu de polymère ne sont pas simplement celles d'un ensemble de chaînes parcourant un ensemble de tubes fixes. Il semble au contraire que les contraintes topologiques qui définissent une région de confinement pour une chaîne particulière ont une durée de vie limitée. Cette durée de vie fait apparaître un temps caractéristique supplémentaire, qui est lui-même une fonction de la nature des chaînes. Cette dynamique ne peut pas se propager dans le fondu mais doit jouer un rôle dans la réorganisation locale des tubes. Il est également probable que cette dynamique n'affecte pas les données structurales d'équilibre du tube. On peut ainsi représenter la dynamique des tubes comme une dynamique de type Rouse. Cette représentation a été introduite par Graessley [46]. La caractérisation d'une telle dynamique n'est pas aisée et nécessite la connaissance de la topologie du réseau formé par les tubes.

Nous ne rentrerons pas dans les détails des théories traitant des phénomènes de libération de la contrainte. Considérons seulement la dynamique des tubes dans le cadre d'un modèle de Rouse. Les tubes vont se comporter comme des chaînes de Z segments. Le temps de relaxation associé aux segments des tubes est $\tau_d \approx \tau_e Z^3$. Ainsi le temps de relaxation par libération de la contrainte des tubes est $\tau_{CR} \approx \tau_e Z^3 \cdot Z^2 \propto Z^5$. On voit que ce temps est très grand devant le temps de reptation. Il est donc probable que la diffusion par reptation ne soit pas affectée par ce processus. Cette dynamique peut cependant affecter les propriétés rhéologiques prédites par le modèle de reptation comme nous le verrons par la suite.

4.2.5 Propriétés rhéologiques

Nous nous intéressons dans cette section aux prédictions des modèles que nous avons abordés concernant le module $G(t)$.

Modèle de Doi-Edwards

Lorsque l'on ne considère que les phénomènes de pure reptation, le module $G(t)$ qui caractérise la relaxation de la contrainte après une perturbation est directement relié à la fonction $\psi(t)$ qui mesure la fraction du tube original subsistant à l'instant t et dont l'expression est donnée dans l'équation 4.60.

$$G(t) = G_N^{(0)} \psi(t) \quad (4.84)$$

$G_N^{(0)}$ désigne le module de plateau. La détermination d'une expression pour ce plateau n'est pas évidente. L'approche rhéologique de la notion d'enchevêtrements a longtemps été basée sur l'analogie entre enchevêtrements et points de réticulation. Dans l'approche affine des réseaux réticulés, les sous-chaînes situées entre les points de réticulation forment les éléments qui resteront non relaxés après une perturbation. Les entités équivalentes dans le cas des fondus enchevêtrés seraient les sous chaînes entre les enchevêtrements. Ceci donne l'expression fournie par Ferry [47] :

$$G_N^{(0)} = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (4.85)$$

Cette expression ne prend pas en compte la différence fondamentale entre les points de réticulation qui sont des contraintes permanentes et les enchevêtrements. Nous reviendrons sur d'autres définitions par la suite.

En intégrant la fonction $\psi(t)$ on a accès à la viscosité du fondu :

$$\eta = \frac{\pi^2}{12} G_N^{(0)} \tau_d \quad (4.86)$$

On montre ainsi qu'on a : $\eta \propto N^3$

Fluctuations de contour de chaîne

Comme nous l'avons fait auparavant, nous pouvons prendre en compte un certain nombre de fluctuations avant que la dynamique de reptation ne domine. On peut ainsi déterminer une expression classique du module $G(t)$.

1. Pour $t < \tau_e$ la chaîne est équivalente à une chaîne de Rouse tridimensionnelle et on peut écrire :

$$G(t) = \frac{ck_B T}{N} \sum_{k=1}^{N-1} \exp\left(-\frac{2t}{\tau_k}\right) \quad (4.87)$$

$$\approx \frac{c}{N+1} k_B T \int_0^\infty dk \exp(-2k^2 t / \tau_R) \quad (4.88)$$

$$= \frac{c}{N+1} k_B T \sqrt{\frac{\pi}{8}} \left(\frac{\tau_R}{t}\right)^2 \quad (4.89)$$

Au temps $t = \tau_e$, la contrainte ne peut plus se relaxer selon les processus de Rouse. La seule manière pour les chaînes de relaxer est de sortir du tube.

2. Pour $t > \tau_e$, le module $G(t)$ suit l'évolution donnée par l'équation (4.85)

Si l'on prend en compte les fluctuations de la longueur de chaîne qui vont affecter la fraction de tube subsistant à l'instant t , on doit corriger la valeur de plateau $G_N^{(0)}$ de la manière dont l'on a corrigé le temps de reptation :

$$G_N^{(0)CLF} = G_N^{(0)PR} [1 - XZ^{-1/2}] \quad (4.90)$$

Il en résulte l'expression suivante pour la viscosité :

$$\eta \approx G_N^{(0)} \tau_e Z^3 [1 - XZ^{-1/2}]^3 \quad (4.91)$$

Revenons sur la définition du module de plateau donnée plus haut. Comme nous l'avons précisé elle repose sur une analogie entre points de réticulation et enchevêtrements. Mais la grande différence entre les liens de réticulation et les contraintes imposées par le tube réside dans le fait que le tube permet aux segments de la chaîne de passer d'un segment de tube à l'autre. Ceci va avoir tendance à redistribuer les chaînes parmi les segments pour équilibrer la contrainte après une déformation. On peut démontrer que dans ce cas, le module est renormalisé par un facteur $4/5$ [48], ce qui donne une deuxième estimation du module de plateau :

$$G_N^{(0)} = \frac{4}{5} \frac{\rho RT}{M_e} \quad (4.92)$$

Afin d'éviter les confusions, nous noterons par la suite $G_e = \frac{\rho RT}{M_e}$

Milner [49] a proposé un modèle pour le module $G(t)$ prenant en compte les fluctuations de contour de chaîne. Il s'appuie sur des théories développées pour l'étude des processus de relaxation dans les polymères étoilés. Il décompose le module en trois contributions :

$$G(t) = G_{\text{retract}}(t) + G_{\text{reptation}}(t) + G_{\text{Rouse}}(t) \quad (4.93)$$

où $G_{\text{retract}}(t)$ représente la partie de la contrainte qui est relaxée par la « rétraction » des bouts de chaîne. Cette notion de rétraction est similaire au mouvement des extrémités des chaînes dus aux fluctuations de longueur de contour. Ce processus, au bout d'un certain temps, est évidemment remplacé par la reptation. L'expression de cette contribution est donnée par :

$$G_{\text{retract}}(t) = G_N^{(0)} \int_0^{s_d} 2(1-s) \exp\left(-\frac{t}{\tau(s)}\right) \quad (4.94)$$

s désigne ici la distance d'une extrémité de la chaîne au centre de la chaîne, s_d désigne la valeur de s à partir de laquelle la relaxation par reptation devient plus rapide que la relaxation par rétraction. L'expression de $\tau(s)$ est [50] :

$$\tau(s) = \frac{225}{256} \pi^3 \tau_e s^4 \left(\frac{N}{N_e}\right)^4 \quad (4.95)$$

Lorsque le processus de rétraction devient trop lent, c'est le processus de reptation qui relaxe la partie restante de la contrainte. D'où la contribution :

$$G_{\text{reptation}}(t) = G_N^{(0)} (1 - s_d)^2 \sum_{k \text{ impair}} \frac{8}{k^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{k^2 t}{\tau_d}\right) \quad (4.96)$$

La dernière contribution $G_{\text{Rouse}}(t)$ prend en compte la relaxation des modes de Rouse longitudinaux à l'intérieur du tube qui n'interviennent pas dans la relaxation des bouts de chaînes mais participent à la redistribution des segments à l'intérieur du tube :

$$G_{\text{Rouse}}(t) = G_N^{(0)} \frac{N_e}{N} \sum_{k=1}^N \exp\left(-\frac{k^2 t}{\tau_R}\right) \quad (4.97)$$

Libération de la contrainte

La relaxation de la contrainte est affectée par la prise en compte de la libération de la contrainte, contrairement à la diffusion, en raison du large spectre de temps caractéristiques impliqués dans la dynamique de Rouse des tubes. Une expression du module prenant en compte les effets de la reptation et de la libération de la contrainte peut se mettre sous la forme [46] :

$$G(t) \approx G_N^{(0)} \psi(t) R(t) \quad (4.98)$$

où $R(t)$ caractérise la relaxation de type Rouse du tube. L'expression suivante a été proposée :

$$R(t) = \frac{1}{Z} \sum_{k=1}^Z \exp\left(-\frac{2k^2 t}{Z^2 \tau_d}\right) \quad (4.99)$$

Likhtman et McLeish [51] ont proposé un modèle prenant en compte les fluctuations de longueur de contour, ainsi que le libération de la contrainte. Ils parviennent à l'expression suivante :

$$G(t) = G_e \left[\frac{1}{5Z} \sum_{k=1}^{Z-1} \exp\left(-\frac{k^2 t}{\tau_R}\right) + \frac{4}{5} \psi(t) R(t) + \frac{1}{Z} \sum_{p=Z}^N \exp\left(-\frac{2k^2 t}{\tau_R}\right) \right] \quad (4.100)$$

4.3 Observations expérimentales

L'étude des propriétés rhéologiques des fondus de polymère fait en général intervenir non pas directement le module $G(t)$, mais les modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$. C'est en exploitant ces quantités que l'on peut retrouver les signatures des dynamiques de Rouse ou de reptation. L'étude de la viscosité permet également de tester la validité des modèles. Il est également possible d'avoir accès aux propriétés dynamiques des fondus de polymère en utilisant des techniques diverses : diffusion de neutron, spectroscopie diélectrique, RMN...

4.3.1 Observations expérimentales de la dynamique de Rouse

Il n'est pas facile d'avoir accès aux quantités rhéologiques pour les systèmes non enchevêtrés. Ceci est dû aux faibles temps de relaxation dans ces matériaux. La signature rhéologique de la dynamique de Rouse est cependant visible dans des données concernant des polymères enchevêtrés, pour des pulsations $\omega \gg \tau_e^{-1}$, pour lesquelles on observe $G'(\omega) \approx G''(\omega) \propto \omega^{1/2}$. Les lois d'échelles en diffusion sont également difficiles à observer, pour une raison différente. Dans beaucoup de polymères, la densité et le coefficient de friction associé au modèle de Rouse sont dépendants de la densité de bouts de chaînes et donc de la taille des polymères. La loi d'échelle $D_{CM} \propto M^{-1}$ est donc rarement observée dans les données brutes.

4.3.2 Transition dynamique et masse critique

Il existe beaucoup de données concernant la viscosité de polymères en fonction du poids moléculaire. Ces données permettent de dégager une loi universelle [47, 52]. Il existe une transition entre deux régimes. Ceci permet de dégager une masse critique, M_c , dépendant de la nature du polymère. On observe :

$$\eta \propto \begin{cases} M^1 & \text{pour } M < M_c \\ M^{3.4 \rightarrow 3.6} & \text{pour } M \geq M_c \end{cases} \quad (4.101)$$

On a également observé que cette masse critique était reliée à la masse entre enchevêtrements par la relation suivante [47] :

$$M_c \approx 2M_e \quad (4.102)$$

Les exposants observés dans les lois d'échelles de la viscosité sont supérieurs aux prédictions du modèle de Doi-Edwards original. Cet écart a été attribué à la simplicité du modèle original qui ne prend pas en compte les fluctuations de contour de chaîne. Les modèles les plus récents prenant en compte ces contributions redonnent des exposants en accord avec l'expérience [49]. Expérimentalement on retrouve les exposants de la théorie de la reptation pour les très hauts poids moléculaires pour lesquels la contribution des fluctuations de contour de chaînes devient négligeable, phénomène également prédit par les théories incluant ces fluctuations. Ces théories prédisent également un exposant -2.4 pour le coefficient d'autodiffusion du centre de masse. Cet exposant est également retrouvé expérimentalement [53].

L'allure du déplacement carré moyen des monomères représenté sur la figure 4.4 est considérée comme une signature de la dynamique de reptation. Cette quantité est accessible expérimentalement par diffusion de neutrons. Le régime $\phi_i(t) \propto t^{1/4}$ a ainsi pu être observé [54].

Chapitre 5

Influence des paramètres de la DPD sur les propriétés dynamiques

Le travail effectué au début de cette thèse a été consacré à l'étude des propriétés dynamiques d'un fondu de chaînes DPD. Plus particulièrement, nous nous sommes penchés sur l'influence des paramètres ajustables de la simulation, le coefficient de friction, γ , et le rayon de coupure, r_C , sur le coefficient de diffusion, les temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout et les temps de Rouse. Différentes études réalisées sur les fluides DPD ont permis de relier ces paramètres à des données dynamiques telles que la viscosité ou le coefficient de diffusion [55, 15, 56]. Nous nous plaçons ici dans le cadre particulier des fondus de polymères. Les équations de Langevin du modèle de Rouse et l'équation de la DPD étant assez proches, nous examinerons les dynamiques locales du fondu dans le cadre du modèle de Rouse. Nous montrerons en particulier quel est le lien entre les paramètres propres à la simulation et le coefficient de friction monomérique du modèle. Nous montrerons comment la similarité de ces coefficients peut nous permettre de réaliser des gains importants en terme de temps de calcul.

5.1 Systèmes étudiés

Nous étudions dans ce chapitre des fondus de polyéthylène, thermalisés à une température de 450 K, et à une densité de 0.761 g/cm^3 . Le nombre de chaînes dans la boîte de simulation est maintenu constant à une valeur de $N_c = 100$. Le nombre de billes par chaîne est invariant et est de $N_b = 10$. Le degré de nivellement est fixé à $\lambda = 10$. Les interactions conservatives entre les billes sont modélisées grâce aux potentiels de force moyenne, liés et non liés, développés dans la première partie. Comme nous l'avons vu, en raison du degré de nivellement élevé, les potentiels sont mous et les chaînes sont libres de se croiser. Dans ces conditions, la dynamique des chaînes présente les caractéristiques du modèle de Rouse en ce qui concerne les lois d'échelles dynamiques des propriétés globales [39]. Notre étude porte sur 21 systèmes pour lesquels nous faisons varier le rayon de coupure, r_C , et le coefficient de friction de la DPD, γ . Les valeurs suivantes ont été utilisées :

$$\begin{aligned}\gamma &= 90, 135, 180, 225, 270, 315, 360 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{ns}^{-1} \\ r_C &= 1.75, 2.25, 2.75 \text{ nm}\end{aligned}$$

La plus petite valeur de r_C est choisie de sorte que : $w^{nb}(r_c)/w^{nb}(0) = 5.5 \times 10^{-3}$, suivant ainsi une règle usuellement appliquée en MD pour les interactions de répulsion-dispersion. La dynamique globale est étudiée pour chaque système par l'intermédiaire

du coefficient de diffusion du centre de masse et du temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout. Les dynamiques locales sont étudiées par le biais des fonctions de corrélation des modes de Rouse.

Les paramètres γ et r_C que nous utilisons ne semblent pas avoir d'influence sur la thermalisation du système puisque l'on vérifie que pour tous les systèmes, l'écart relatif de la valeur moyenne de l'énergie cinétique à la valeur attendue, $(3N_b N_c / 2) k_B T$ est inférieur à 0.5%.

La structure du polymère est déterminée par les forces conservatives, et il est ainsi probable que le coefficient de friction γ n'ait pas d'influence sur les données structurales. Au contraire, en changeant la valeur du rayon de coupure, on change la portée des forces conservatives, ce qui pourrait avoir un impact sur les propriétés statiques. Néanmoins, même pour la plus petite valeur du rayon de coupure, le rapport $w^{nb}(r_c)/w^{nb}(0)$ reste très faible. La figure 5.1 représente la variation du rayon de giration en fonction des paramètres γ et r_C . Ceux-ci ne semblent pas avoir d'influence sur cette propriété. On peut également vérifier que les fonctions de distributions de paires ne sont pas affectées par ces paramètres. Les différents systèmes sont ainsi quasiment identiques du point de vue de la structure et de la thermalisation.

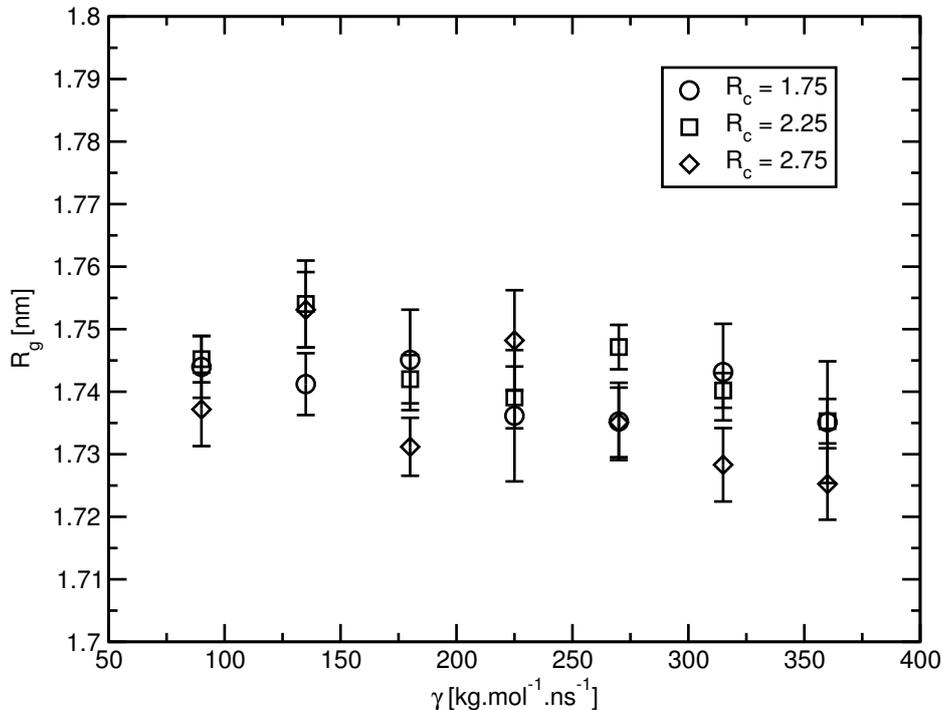


Fig. 5.1: Rayon de giration en fonction de γ pour les trois valeurs de rayon de coupure.

5.2 Influence des paramètres de la DPD sur les propriétés dynamiques

5.2.1 Dynamique globale

Coefficient de diffusion

L'évolution du coefficient de diffusion du centre de masse est représentée sur la figure 5.2. Comme attendu, plus le coefficient de friction est élevé, plus la diffusion

est lente. Pour $r_C = 2.25$ nm et $r_C = 2.75$ nm, on trouve que : $D_{CM}(\gamma) \propto 1/\gamma$. Pour $r_C = 1.75$ nm on trouve une dépendance quelque peu différente : $D_{CM}(\gamma) \propto 1/\gamma^{0.8}$. On voit également l'influence du rayon de coupure sur la diffusion. Plus ce rayon est grand, plus le coefficient de diffusion est faible. Même si les données sont insuffisantes pour trouver une loi d'évolution très fiable, on trouve que : $D_{CM} \propto r_C^{3.2}$. Cette influence est assez facile à comprendre d'un point de vue qualitatif : lorsque l'on augmente r_C , l'on augmente le nombre de billes en interactions et, conséquemment, la friction ressentie augmente. L'augmentation du nombre de billes en interactions n'est cependant pas directement proportionnelle au volume puisqu'intervient une fonction de poids dans le calcul des forces dissipatives.

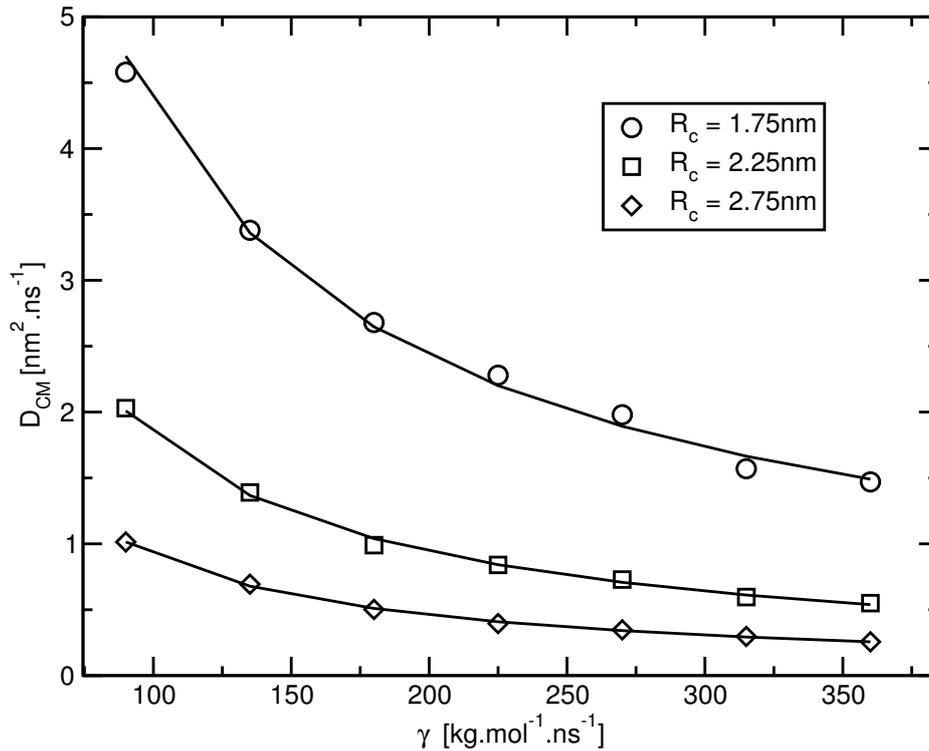


Fig. 5.2: Coefficient de diffusion du centre de masse en fonction de γ pour les trois valeurs de rayon de coupure.

Temps de relaxation du vecteur bout-à-bout

L'évolution du temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout est représentée sur la figure 5.3. Son évolution est cohérente avec ce qui est observé pour le coefficient de diffusion. Pour les trois valeurs de rayon de coupure, on trouve que : $\tau_R \propto \gamma$. La dépendance en r_C rappelle naturellement ce qui a été observé pour le coefficient de diffusion : $\tau_R \propto r_C^{3.2}$. Les exposants trouvés pour les dépendances en γ des propriétés dynamiques globales rappellent les exposants en ζ . Au vu des résultats, le coefficient de friction de la DPD joue donc un rôle similaire au coefficient de friction monomérique du modèle de Rouse.

5.2.2 Dynamiques locales

Comme nous l'avons vu précédemment, les modes de Rouse sont les modes normaux de la dynamique d'une chaîne gaussienne dans un bain thermique. Ce sont ces modes que nous étudions ici. Pour une chaîne réaliste, on ne s'attend pas que ces modes représentent les modes normaux de la dynamique. Les contraintes topologiques et le

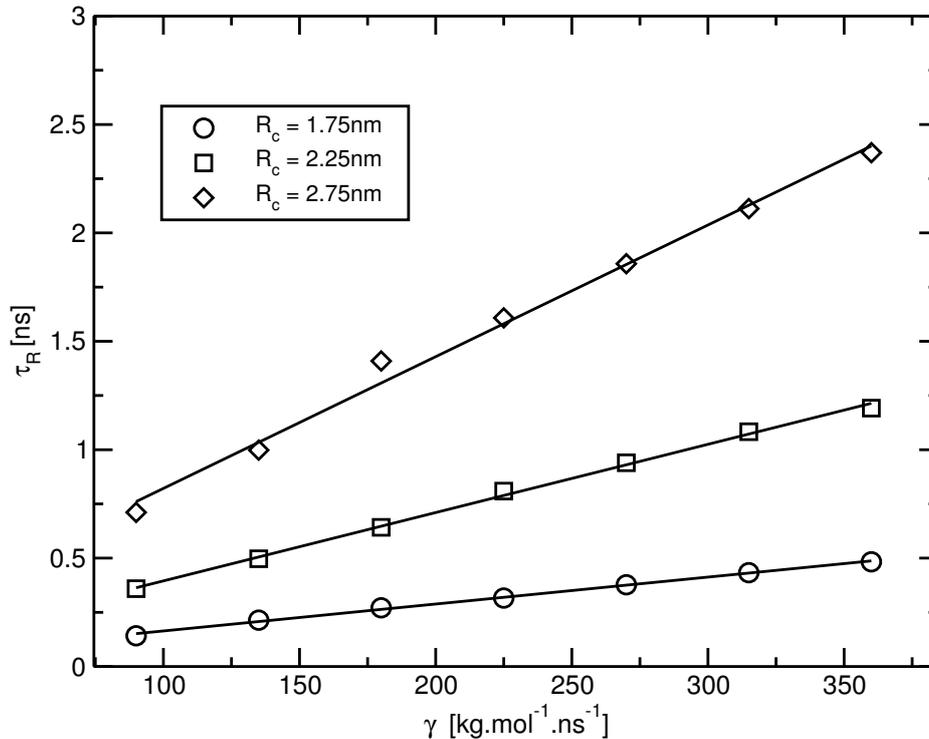


Fig. 5.3: Temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout en fonction de γ pour les trois valeurs de rayon de coupure.

fait que les interactions entre billes non liées ne soient pas représentées seulement par le biais de termes frictionnels et aléatoires rendent les équations du modèle beaucoup plus complexes. Ces nouvelles équations ne peuvent donc pas être diagonalisées par la transformation en modes de Rouse. Dans notre cas, les contraintes topologiques ne sont pas prises en compte, mais il existe des interactions non liées conservatives. On peut donc penser que la décorrélation des modes de Rouse des systèmes ne sera pas purement exponentielle. L'analyse de ces modes peut cependant apporter des informations intéressantes sur la dynamique locale des chaînes. Les fonctions de corrélation des modes de Rouse peuvent être représentées de manière efficace par une forme exponentielle étirée, comme cela a déjà été fait dans de nombreux travaux [57, 58, 12] :

$$\langle \vec{X}_k(t) \cdot \vec{X}_k(0) \rangle = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_k^*} \right)^{\beta_k} \right] \quad (5.1)$$

où τ_k^* indique le temps de relaxation apparent associé au mode k , et β_k est le paramètre d'étirement. Une fois ces paramètres obtenus en fittant les courbes de décorrélation obtenues par la simulation, il est possible de calculer un temps effectif de relaxation τ_k associé au mode k en utilisant la fonction Γ d'Euler :

$$\tau_k = \frac{\tau_k^*}{\beta_k} \Gamma \left(\frac{1}{\beta_k} \right) \quad (5.2)$$

Les paramètres d'étirement devraient être égaux à 1 pour une chaîne idéale de Rouse. Nous n'entrerons pas ici dans le détail de l'interprétation physique que l'on peut donner à ces paramètres. Nous nous contentons de les considérer comme des facteurs indiquant la déviation par rapport au comportement idéal d'une chaîne de Rouse. Une partie de ces résultats est représentée sur la figure 5.4. Les systèmes avec le plus grand rayon de

coupure sont conformes à ce que l'on attendait : les β_k sont inférieurs à 1. La plupart des systèmes simulés avec le plus petit rayon de coupure ont des paramètres nettement supérieurs à 1. Sur l'ensemble des systèmes, on distingue deux types d'évolution du paramètre d'étirement en fonction de N/k . Le premier type est visible sur la figure 5.4 pour les systèmes ayant les plus faibles γ . Pour ces systèmes, la fonction β_k est décroissante en fonction de N/k , et nettement supérieure à 1 pour les plus faibles longueurs d'onde. Pour les autres systèmes, on note une légère croissance des β_k en fonction de la longueur d'onde. Ce deuxième type d'évolution a également été observé par Shaffer [57] grâce à des simulations sur réseau, pour lesquelles le croisement de chaînes était permis. La légère déviation par rapport aux prédictions de Rouse pour ces systèmes est sans doute due à la présence d'interactions non liées entre les billes. Cette étude nous montre que les paramètres de la DPD peuvent avoir une influence sur la nature des dynamiques locales. Nous reviendrons ultérieurement sur les systèmes présentant des paramètres d'étirement supérieurs à l'unité.

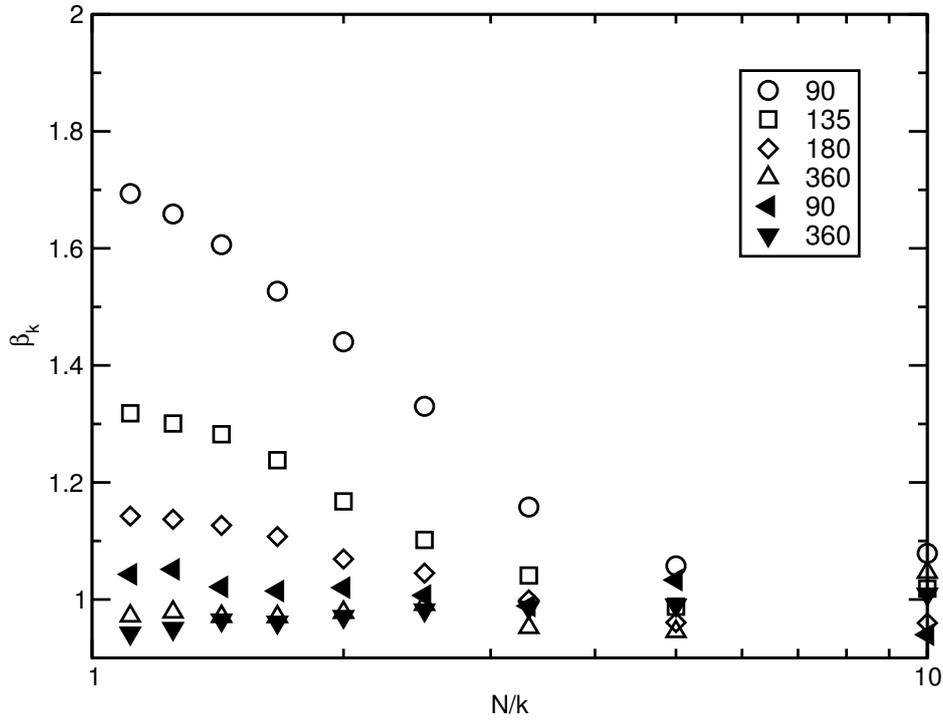


Fig. 5.4: Paramètre β_k en fonction de N/k . Les symboles vides correspondent à des systèmes avec $r_C = 1.75$ nm, les symboles pleins à des systèmes avec $r_C = 2.25$ nm.

Pour les différents systèmes, après avoir calculé les temps effectifs τ_k , on peut vérifier que la dépendance des temps de relaxation en fonction de la longueur d'onde N/k est de la forme :

$$\tau_k(\gamma) = \frac{\alpha_{r_C}(\gamma)}{\sin^x\left(\frac{k\pi}{2N}\right)} \quad (5.3)$$

où x varie entre 1.9 et 2.0. Cette formule est à rapprocher de la prédiction de Rouse :

$$\tau_k = \frac{\zeta b^2}{12k_B T \sin^2(k\pi/2N)} \quad (5.4)$$

Les fonctions $\alpha_{r_C}(\gamma)$ sont représentées sur la figure 5.5. Dans le cadre d'une chaîne de Rouse idéale (formule 5.4), on a : $\alpha_{r_C}(\gamma) = \zeta(r_C, \gamma)b^2/12k_B T$. On voit que ces fonctions

sont linéaires en γ . Ceci est une indication supplémentaire de la relation linéaire entre le coefficient de friction de la DPD et la friction sous-jacente du modèle de Rouse.

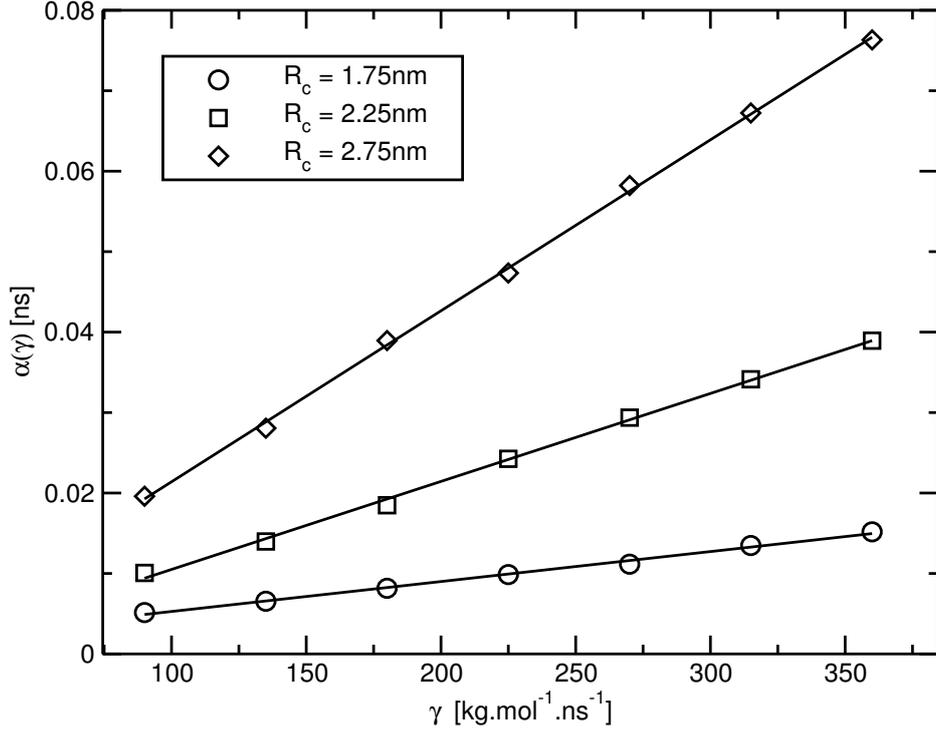


Fig. 5.5: Fonction $\alpha_{r_c}(\gamma)$ en fonction de γ pour les trois valeurs de rayon de coupure.

5.3 Méthode de « scaling » sur le coefficient de friction

5.3.1 Principe de la méthode

Dans leurs travaux en simulation mésoscopique, Kindt et Briels [59] ont utilisé le concept de scaling sur le coefficient de friction. Nous testons donc ici l'application de ce genre d'approche à nos simulations. Si une telle opération de scaling s'applique à nos simulations DPD, cela signifie que toutes les propriétés dynamiques doivent être identiques *modulo* un scaling du temps. Considérons une propriété dépendant du temps, $F(t)$, pour un système simulé en utilisant un coefficient de friction γ_0 , nous devrions obtenir, pour un coefficient de friction γ quelconque :

$$F_{\gamma_0}(t) = F_{\gamma}(f_{\gamma_0}(\gamma)t) \quad (5.5)$$

où f_{γ_0} est une fonction linéaire de γ . Si l'on applique cette procédure à la partie linéaire du déplacement carré moyen ou à la fonction de corrélation du vecteur bout-à-bout, on obtient :

$$f_{\gamma_0}(\gamma) = \frac{D_{CM}(\gamma_0)}{D_{CM}(\gamma)} \quad (5.6)$$

$$f_{\gamma_0}(\gamma) = \frac{\tau_R(\gamma)}{\tau_R(\gamma_0)} \quad (5.7)$$

Ceci peut aussi être appliqué aux dynamiques locales, par l'intermédiaire des fonctions de corrélation des modes de Rouse, ce qui donne :

$$f_{\gamma_0}(\gamma) = \frac{\tau_k(\gamma)}{\tau_k(\gamma_0)} \quad (5.8)$$

ce qui s'écrit en utilisant la fonction $\alpha(\gamma)$:

$$f_{\gamma_0}(\gamma) = \frac{\alpha(\gamma)}{\alpha(\gamma_0)} \quad (5.9)$$

Le modèle de Rouse prédisant que :

$$D_{CM} \propto 1/\zeta \quad (5.10)$$

$$\tau_R \propto \zeta \quad (5.11)$$

$$\tau_k \propto \zeta \quad (5.12)$$

la procédure de scaling sur le coefficient de friction monomérique de Rouse s'applique donc directement et on trouve naturellement que $f_{\zeta_0} = \zeta/\zeta_0$. Même si le coefficient de friction du modèle de Rouse, et le coefficient de friction de la DPD sont deux paramètres différents, les relations linéaires développées dans la section précédente suggèrent que l'opération de scaling peut être également menée sur le coefficient de friction de la DPD. Pour cela, il nous faut simplement vérifier que les fonctions f_{γ_0} tirées des coefficients de diffusion, des temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout et des temps de Rouse sont identiques.

5.3.2 Application au coefficient de friction γ

On calcule la fonction f_{γ_0} en prenant comme référence $\gamma_0 = 225 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{ns}^{-1}$. Les résultats sont représentés sur la figure 5.6. Les différentes fonctions calculées pour chaque valeur de rayon de coupure sont relativement proches les unes des autres. Les valeurs des pentes des droites de régression sont situées entre $3.89.10^{-3}$ et $4.51.10^{-3}$, ce qui est à rapprocher de la valeur $1/\gamma_0$ qui est de $4.44.10^{-3} \text{ kg}^{-1}.\text{mol}.\text{ns}$. La procédure de scaling est donc applicable au coefficient de friction de la DPD. On a donc montré que dans la gamme de paramètres γ et r_C utilisés pour lesquels l'on n'identifie pas de problèmes au niveau des relaxations locales, tous les systèmes étaient équivalents *modulo* un scaling des propriétés dynamiques. Ceci présente un intérêt certain concernant le temps de calcul pour les systèmes que nous voulons étudier. Ainsi, au lieu de choisir des paramètres redonnant des valeurs expérimentales de données dynamiques, nécessitant l'emploi d'un coefficient de friction élevé et donc éventuellement d'un petit pas d'intégration, l'on peut utiliser des valeurs plus faibles permettant de limiter nos simulations à des échelles de temps plus accessibles.

5.4 Coefficient de friction effectif

5.4.1 Définition

Nous sommes confrontés à une difficulté lorsque nous essayons d'analyser les données dynamiques disponibles dans leur ensemble. Toutes les relations que nous pouvons

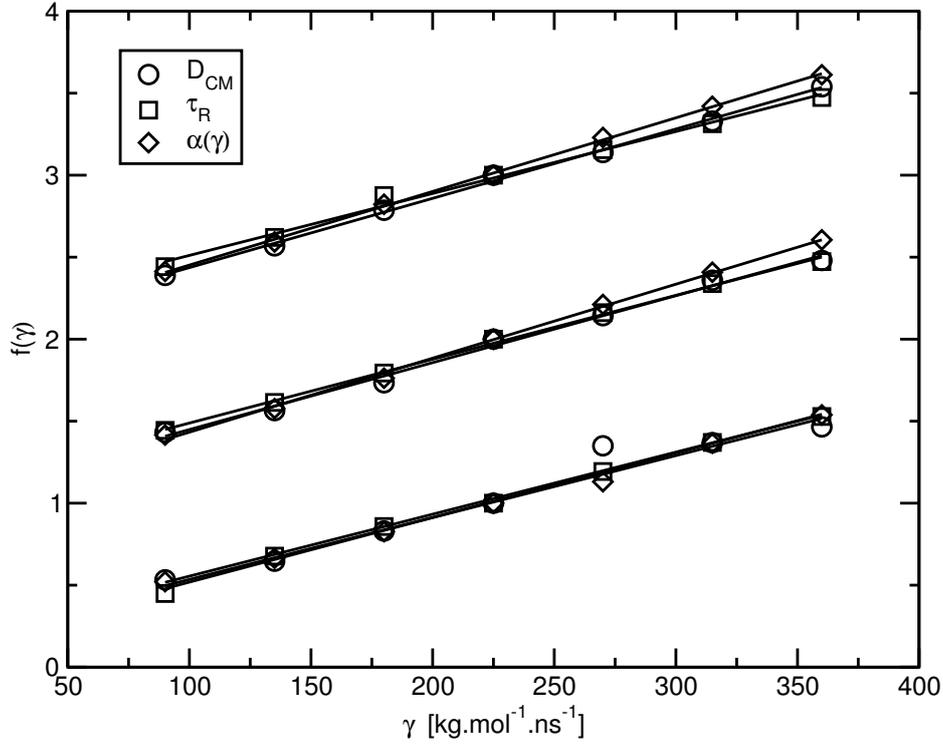


Fig. 5.6: Fonction de scaling $f(\gamma)$ en fonction de γ , calculées à partir des coefficients de diffusion, des temps de relaxation des vecteurs bout-à-bout et des fonctions $\alpha(\gamma)$. Pour des raisons de clarté, les données correspondant à $r_C = 2.25$ nm ont été décalées d'une unité, et les données correspondant à $r_C = 2.75$ nm de deux unités.

déterminer entre γ , ζ , les coefficients de diffusion et les temps caractéristiques comprennent une dépendance en r_C . Notre but est donc maintenant de trouver un moyen de combiner la dépendance en r_C et la dépendance en γ en utilisant un unique paramètre. Nous avons vu que l'influence de r_C sur les propriétés dynamiques semblait d'origine « volumique ». Considérons une bille de notre fondu de polymère. Lorsque l'on fait varier le rayon de coupure, le nombre moyen de billes en interaction avec la première bille et la fonction de poids sont simultanément modifiés. Ceci affecte naturellement la friction ressentie. Afin d'être en mesure de quantifier des effets, nous pouvons introduire une sorte de coefficient de friction moyen, ou de coefficient de friction effectif défini par :

$$\gamma^{\text{eff}} = \int_0^{\infty} \gamma \omega(r, r_C) g(r, r_C) 4\pi r^2 dr \quad (5.13)$$

Dans cette formule, $g(r, r_C)$ est la fonction de distribution de paire, et $\omega(r, r_C)$ est la fonction de poids, qui définit la portée des interactions dissipatives et aléatoires. Nous avons vu que la fonction de distribution de paire n'était pas affectée par le rayon de coupure, du moins, dans la gamme de variation que nous avons utilisée. On peut donc réécrire :

$$\gamma^{\text{eff}} = \gamma \int_0^{r_C} \left(1 - \frac{r}{r_C}\right)^2 g(r) 4\pi r^2 dr \quad (5.14)$$

Il est possible de calculer l'intégrale de l'équation précédente. Notons ici que dans le cas où il n'y a pas de forces conservatives entre les billes, la fonction de distribution

de paire peut être remplacée par la fonction unité. L'utilisation de ce coefficient de friction effectif peut être alors rapprochée de la normalisation de la fonction de poids effectuée par Español et Serrano [56]. Le calcul de l'intégrale de l'équation 5.14 nous donne simplement :

$$\gamma^{\text{eff}} = 2.02 \times \gamma \text{ pour } r_C = 1.75\text{nm} \quad (5.15)$$

$$\gamma^{\text{eff}} = 4.52 \times \gamma \text{ pour } r_C = 2.25\text{nm} \quad (5.16)$$

$$\gamma^{\text{eff}} = 8.45 \times \gamma \text{ pour } r_C = 2.75\text{nm} \quad (5.17)$$

5.4.2 Reconstruction des courbes

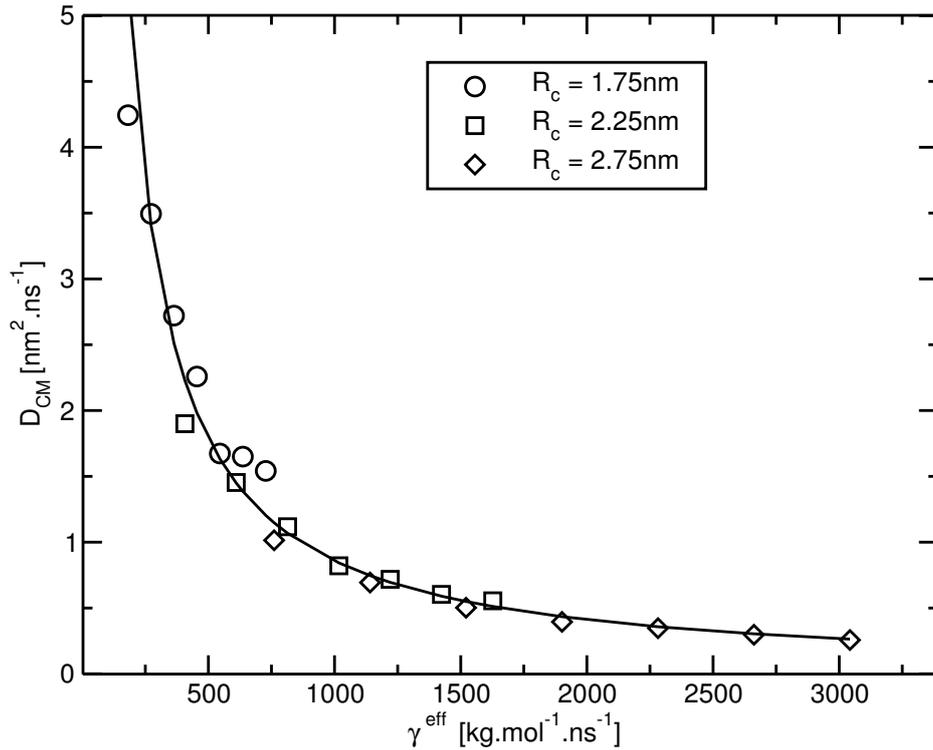


Fig. 5.7: Coefficient de diffusion du centre de masse en fonction du coefficient de friction effectif

L'utilisation du coefficient de friction effectif permet de mettre sur une même courbe l'ensemble de nos données et rend leur comparaison plus aisée. Il est évident que l'application \mathcal{F} définie par : $\mathcal{F}(\gamma, r_C) = \gamma^{\text{eff}}$ n'est pas injective. Plusieurs couples (γ, r_C) distincts peuvent redonner un même coefficient de friction effectif. Il peut donc être intéressant de savoir si de tels couples donnent des propriétés dynamiques identiques. Les données dynamiques sont représentées sur les figures 5.7, 5.8 et 5.9, en fonction du coefficient de friction effectif. Sur chaque figure, la droite en trait plein représente la régression linéaire ou inverse effectuée sur l'ensemble des données. En ce qui concerne le coefficient de diffusion et le temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout, on observe que les données correspondant aux systèmes simulés avec la plus petite valeur de r_C semblent s'écarter de l'allure générale des courbes. Cette représentation permet de classer nos systèmes par friction effective croissante. On s'aperçoit alors que les systèmes possédant des paramètres d'étirement β_k supérieurs à 1 sont les systèmes ayant les coefficients de friction les plus faibles. Il convient de rappeler ici que les équations de Langevin du modèle de Rouse ne s'appliquent qu'aux temps longs, pour

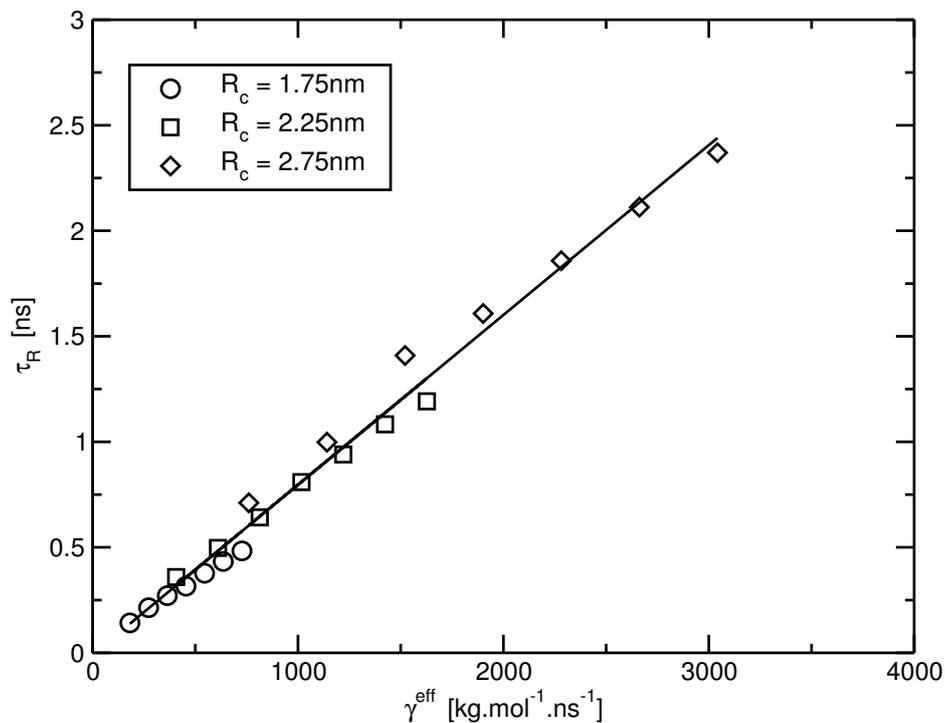


Fig. 5.8: Temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout en fonction du coefficient de friction effectif

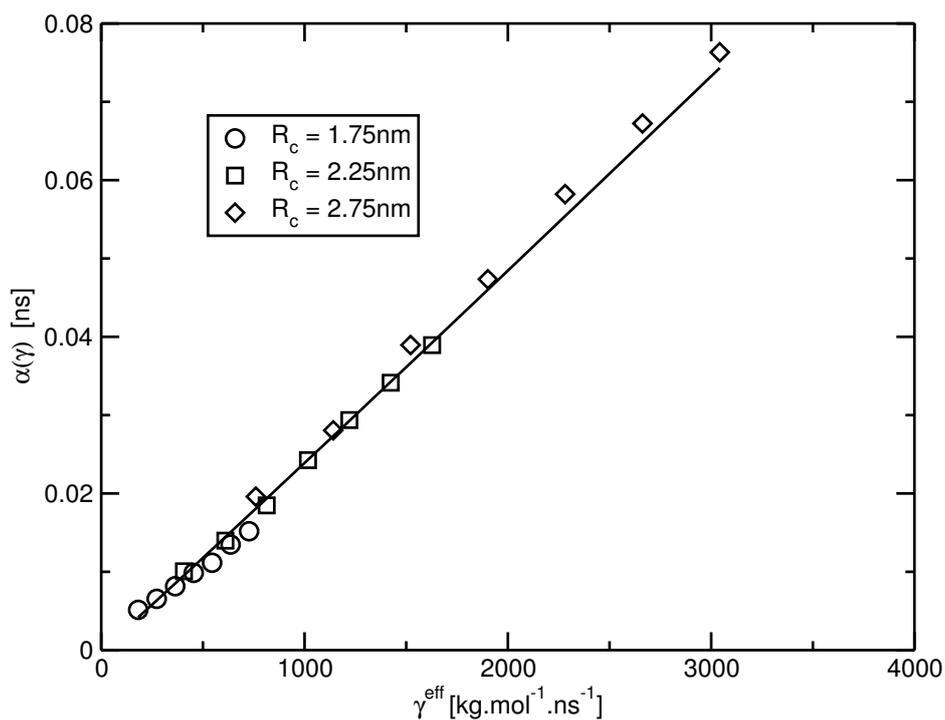


Fig. 5.9: Fonction α en fonction du coefficient de friction effectif

lesquels les effets inertiels peuvent être négligés. Le temps diffusif, qui définit le début de ce régime, se calcule facilement en fonction de la masse des billes et de la friction monomérique elle-même reliée au coefficient de diffusion. On a donc :

$$\tau_i = \frac{MD_{CM}N}{RT} \quad (5.18)$$

Ces temps sont représentés pour tous les systèmes sur la figure 5.10, sur laquelle ont

également été indiqués les temps du mode de Rouse le plus rapide de la dynamique ($k=9$). On voit ainsi que pour les systèmes de faible coefficient de friction effectif, le temps diffusif est de l'ordre de grandeur du temps du mode de Rouse le plus rapide. Pour ces systèmes, on ne peut donc probablement pas négliger les effets inertiels des équations de Langevin, ce qui peut expliquer le comportement en exponentielle comprimée de la fonction de corrélation des modes de Rouse. Ceci montre qu'il faut être prudent lorsque l'on choisit les paramètres dynamiques d'une simulation. De trop faibles valeurs pour γ et r_C ne permettent pas de rendre compte correctement du comportement dynamique attendu. Il est à noter que le comportement inhabituel observé sur les β_k a un impact sur des grandeurs globales telles que le module de cisaillement.

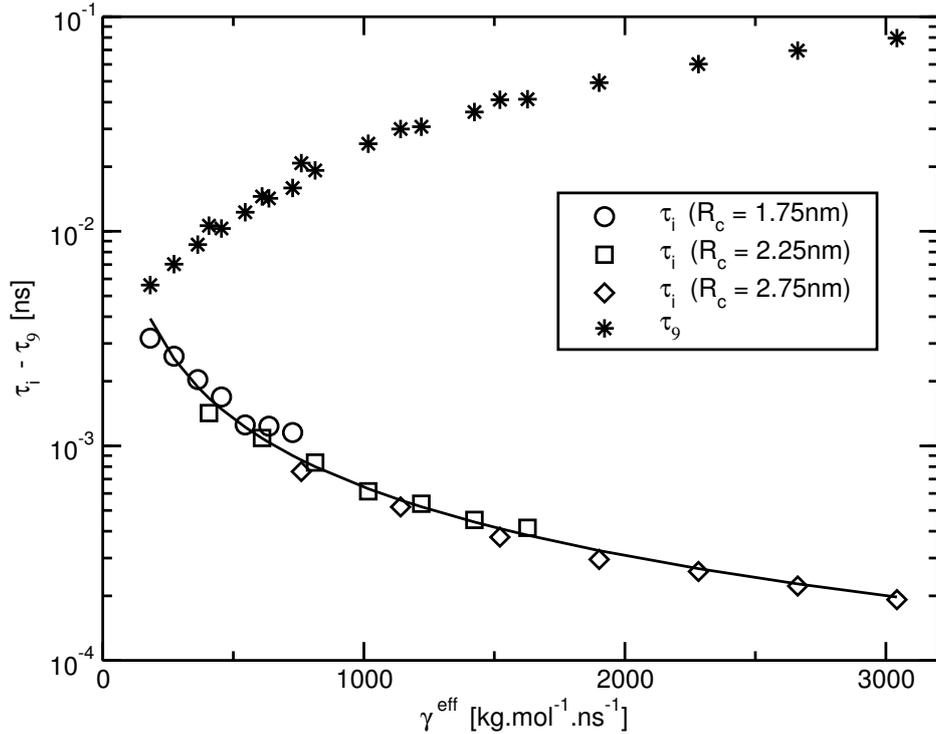


Fig. 5.10: Temps diffusifs pour les différents systèmes, et temps du mode de Rouse le plus rapide ($k=9$)

Si l'on choisit de faire des régressions sur les données correspondant aux systèmes non affectés par les problèmes que nous venons d'évoquer, on trouve les comportements suivants :

$$D_{CM} \propto 1/(\gamma^{\text{eff}})^{1.09} \quad (5.19)$$

$$\tau_R \propto (\gamma^{\text{eff}})^{1.05} \quad (5.20)$$

Cependant les données rassemblées sur les figures 5.7, 5.8 et 5.9 montrent qu'il demeure une légère dépendance en r_C que l'utilisation du coefficient de friction effectif ne prend pas en compte.

5.5 Relation entre friction monomérique et friction de la DPD

Nous pouvons conclure de ce chapitre que c'est la combinaison des forces dissipatives et aléatoires qui domine largement la dynamique d'un fondu de chaînes DPD. Ces

forces forment non seulement le thermostat de la DPD mais elles participent également de la nature brownienne du mouvement des chaînes à cette échelle de représentation. Il faut cependant préciser que ces conclusions sont valables dans le cas où le degré de nivellement est relativement important et où les particules sont dissipatives. On peut supposer que ce genre de comportement sera également observé pour les degrés de nivellement supérieurs à 10. Que se passe-t-il pour les degrés plus faibles? Soddeman *et al.* [60] ont utilisé le thermostat de la DPD, c'est-à-dire la combinaison des forces dissipatives et aléatoires dans le cadre d'une dynamique moléculaire (ce qui correspondrait au cas $\lambda = 1/2$). Ils ont ainsi montré que le coefficient de friction γ n'avait pas d'influence sur la dynamique du système tant que les valeurs de γ n'étaient pas trop importantes.

Dans une situation intermédiaire, nous pouvons regarder l'influence du coefficient de friction de la DPD sur la dynamique d'un fondu de polyéthylène modélisé à $\lambda = 5$. Les temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout pour $r_C = 1.31$ nm sont représentés sur la figure 5.11. L'évolution n'est plus linéaire mais affine. De manière générale on peut écrire une relation simple entre le coefficient monomérique de Rouse et le coefficient de la DPD :

$$\zeta = \zeta_C(\lambda) + f(\lambda, r_C) \times \gamma \quad (5.21)$$

où $\zeta_C(\lambda)$ est la friction intrinsèque du champ de forces conservatives utilisé, et f est une fonction du degré de nivellement et du rayon de coupure utilisé. Dans le cas des potentiels utilisés en MD, on a : $\zeta_C(\lambda) \gg f(\lambda, r_C) \times \gamma$ et dans le cas des grands degrés de nivellement, on a : $\zeta_C(\lambda) \ll f(\lambda, r_C) \times \gamma$. Une détermination précise de cette loi pourrait s'avérer très utile, voire primordiale pour la simulation d'un système à plusieurs échelles, en utilisant la DPD.

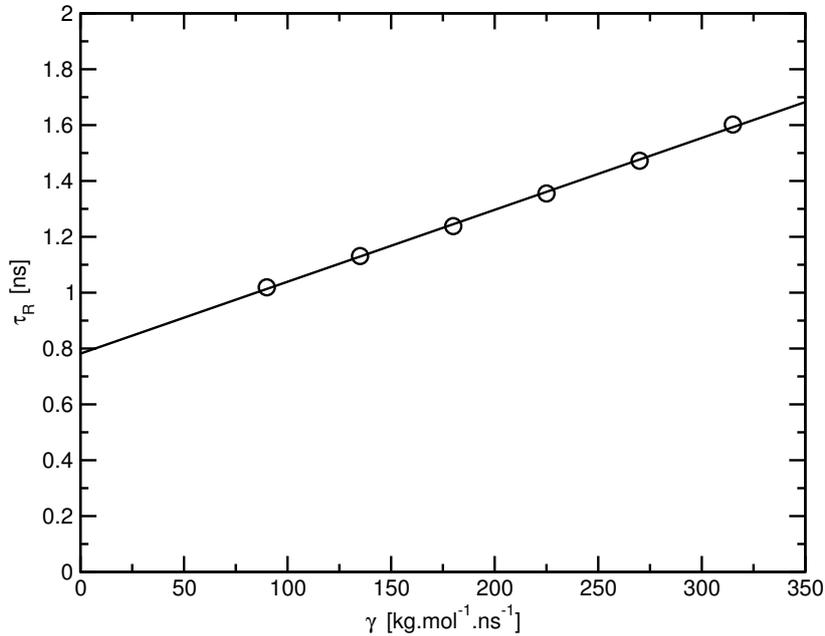


Fig. 5.11: Temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout de chaînes de polyéthylène, de longueur $N_b=20$, à $\lambda=5$

5.6 Conclusion

Les observations faites dans ce chapitre nous amènent à un certain nombre de conclusions en ce qui concerne le choix des paramètres γ et r_C pour les simulations de

systèmes polymériques. Il nous faut être prudents quant au choix de ces paramètres de manière que la dynamique simulée se situe dans la fenêtre des temps diffusifs. Les paramètres ne permettant pas de satisfaire cette condition seront par la suite écartés. La question qui se pose ensuite est de savoir si l'on veut reproduire directement des dynamiques réalistes, au sens quantitatif. Il faut pour cela effectuer des simulations avec différents paramètres γ et r_C et choisir les valeurs qui redonnent des coefficients de diffusion expérimentaux, ou bien issus de simulations microscopiques. Il est également possible de déterminer ces paramètres en prenant comme référence des temps de relaxation de Rouse issus de simulations microscopiques. Les simulations peuvent être ensuite menées en utilisant les paramètres « réalistes » ou bien en réalisant des opérations de scaling comme nous l'avons montré dans ce chapitre. Il est évident que la deuxième solution est la plus économe en temps de calcul.

Dans ce travail, nous ne nous sommes pas attachés à déterminer avec précision les paramètres permettant de retrouver les valeurs réalistes des coefficients de diffusion ou des temps de décorrélation des vecteurs bout-à-bout. L'objectif d'une partie de nos travaux de simulation était de montrer qu'il était possible de reproduire, avec la DPD, des dynamiques de systèmes enchevêtrés, ainsi que des transitions dynamiques lors de l'augmentation de la taille des chaînes des systèmes considérés. Ainsi, l'estimation de grandeurs dynamiques quantitativement réalistes n'étant pas une priorité, nous avons choisi d'utiliser les paramètres permettant d'obtenir les temps caractéristiques les plus courts, tout en restant dans le régime diffusif. Nous avons gardé la même approche dans le cas de l'étude des élastomères.

Chapitre 6

Le traitement des enchevêtrements

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la modélisation des enchevêtrements dans le cadre de la représentation mésoscopique d'un fondu de polymère. Ce chapitre regroupe donc les résultats de l'étude des dynamiques locales et globale, ainsi que des propriétés viscoélastiques d'un fondu de polyéthylène. Nous étudions les lois d'échelles pour les temps caractéristiques et les coefficients de diffusion des chaînes, et nous les confrontons aux prédictions des modèles de Rouse et de reptation. Le but de cette étude est de prouver qu'il est possible de reproduire la dynamique d'un système enchevêtré grâce à la méthode de la DPD. Nous étudions dans un premier temps ces problématiques pour le cas d'un système modélisé uniquement à l'aide des champs conservatifs développés précédemment. Nous montrons qu'il n'est pas possible, simplement avec cette approche, de reproduire une dynamique réaliste, ceci à cause de la forme des potentiels que nous utilisons et, conséquemment, de la possibilité pour les chaînes de se croiser. Nous montrons pour ces systèmes que la dynamique n'est cependant pas tout-à-fait celle de chaînes fantômes. Dans un deuxième temps nous introduisons une méthode de non-croisement de chaînes de manière à matérialiser des contraintes topologiques. Nous montrons que cette méthode permet de reproduire une dynamique représentative des modèles développés initialement par Doi, Edwards et De Gennes et complétés par la suite. Les données obtenues par la dynamique sont ensuite comparées aux résultats d'analyses topologiques. Nous montrons un bon accord entre les propriétés statiques issues de ces analyses, et les résultats en dynamique de nos simulations.

6.1 Fondus non enchevêtrés

Dans un premier temps, nous étudions la dynamique de systèmes pour lesquels nous utilisons directement les champs de force conservatifs développés précédemment. Cette approche ne permet pas d'observer, dans les lois d'échelles dynamiques, de transition d'un régime de Rouse vers un régime de reptation. Les systèmes étudiés ici sont donc des « fondus non enchevêtrés ». Cette constatation a été faite par Spenley [61]. Les forces utilisées dans cette étude restent dans le cadre de la DPD classique et ont des expressions analytiques simples mais les conclusions tirées sont applicables à nos systèmes : les potentiels étant à variations faibles, les billes formant les chaînes peuvent se recouvrir, ce qui correspond à une réalité physique, mais les chaînes peuvent également se croiser, ce qui est bien entendu physiquement irréaliste. Ces croisements empêchent la formation de contraintes topologiques possédant une durée de vie importante par rapport aux temps caractéristiques du système. La notion d'enchevêtrements ne peut donc pas s'appliquer à ces systèmes que l'on pourrait qualifier de « fantômes ». Nous nous sommes tout de même intéressés dans un premier temps à ce type de

système pour en examiner en particulier les dynamiques locales, et fournir des points de comparaison pour les résultats présentés ultérieurement. Les simulations ont été menées sur 8 systèmes : $N = 6, 8, 10, 12, 15, 20, 30$ et 40 , ce qui correspond à des longueurs de chaîne allant du C_{120} au C_{800} . Pour tous les systèmes étudiés dans ce chapitre, les paramètres suivants ont été utilisés :

- $\gamma = 225 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{ns}^{-1}$
- $r_C = 2.25 \text{ nm}$

Ces paramètres sont choisis à la lumière des conclusions du chapitre 5. Ils permettent d'une part d'obtenir des temps diffusifs courts par rapport aux temps de relaxations locales du système, et d'autre part d'avoir des temps caractéristiques facilement accessibles en simulation. Les équations du mouvement sont intégrées en utilisant un pas d'intégration égal à $h = 10^{-4} \text{ ns}$.

6.1.1 Coefficient de diffusion, temps de Rouse

Les coefficients de diffusion du centre de masse des chaînes et les temps de décorrélation des vecteurs bout-à-bout sont représentés sur les figures 6.1 et 6.2.

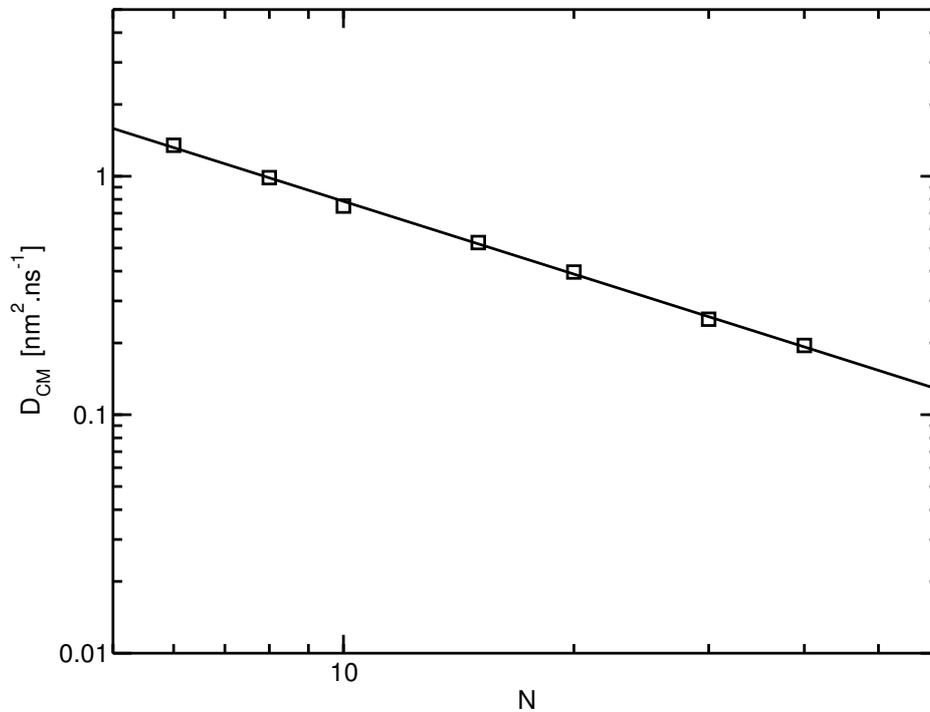


Fig. 6.1: Coefficient de diffusion du centre de masse en fonction de la longueur des chaînes. Est également représentée la droite de régression : $y \propto x^{-1.01}$.

On trouve les lois d'échelles suivantes : $\tau_R \propto N^{2.00}$ et $D_{CM} \propto 1/N^{1.01}$, lois d'échelles caractéristiques de la dynamique de Rouse, ce qui confirme les conclusions de Spenley. Ces résultats complètent les résultats du chapitre 5 qui montrent que le fondu de chaînes DPD possède les caractéristiques de la dynamique de Rouse en ce qui concerne l'évolution des grandeurs dynamiques en fonction du coefficient de friction.

6.1.2 Dynamiques locales

Nous nous penchons maintenant sur les dynamiques locales, comme nous l'avons fait dans le chapitre 5. Les régressions sont effectuées sur les fonctions de décorrélation

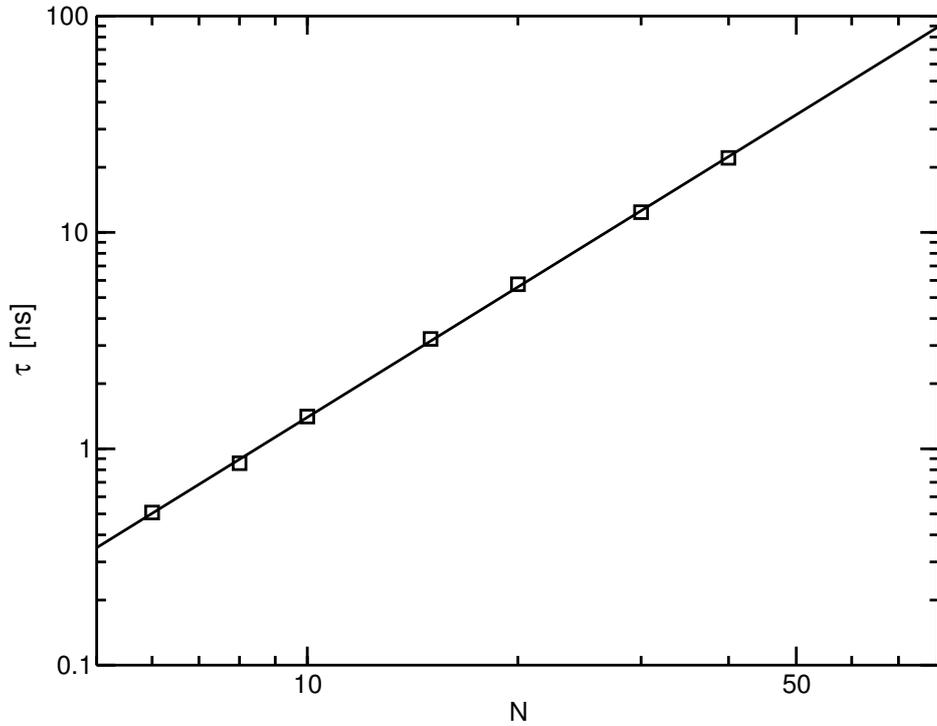


Fig. 6.2: Temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout en fonction de la longueur des chaînes. Est également représentée la droite régression : $y \propto x^{2.00}$.

des modes de Rouse grâce à des fonctions exponentielles étirées. Les temps effectifs sont calculés comme dans le chapitre 5. Le modèle de Rouse prédit que :

$$\tau_k = \frac{\zeta b^2}{12k_B T \sin^2(k\pi/2N)} \quad (6.1)$$

Ce qui suggère de définir des temps normalisés de la manière suivante :

$$\tau_k^{\text{Norm}} = \tau_k \times \sin^2\left(\frac{k\pi}{2N}\right) \quad (6.2)$$

Pour des systèmes dont les dynamiques locales sont bien représentées par le modèle de Rouse, cette quantité devrait être constante, indépendante à la fois du mode k et de la taille des chaînes N . Les paramètres d'étirement, β_k et les temps normalisés sont représentés sur les figures 6.3 et 6.4, pour les différentes tailles de chaîne, en fonction de la longueur d'onde N/k .

En ce qui concerne les paramètres d'étirement on retrouve les allures présentées dans le chapitre 5. Les β_k sont compris entre 0.9 et 1 et ont tendance à augmenter lorsque les longueurs d'onde augmentent. Il semble cependant exister un léger minimum pour chaque longueur de chaînes. Les temps de Rouse normalisés ne sont pas constants mais présentent une variation en fonction de la longueur d'onde, il semble donc exister un ralentissement des dynamiques locales pour les modes les plus lents. Ces données sont à rapprocher des paramètres d'étirement et des temps normalisés analysés par Shaffer [57]. On retrouve par exemple la même allure pour les β_k que celles données dans l'étude pour les longues chaînes « fantômes ». Les temps normalisés ont cependant une allure plus proche de celle trouvée dans l'étude pour les chaînes courtes sans possibilité de croisement. Si les chaînes ne reproduisent pas une dynamique de reptation

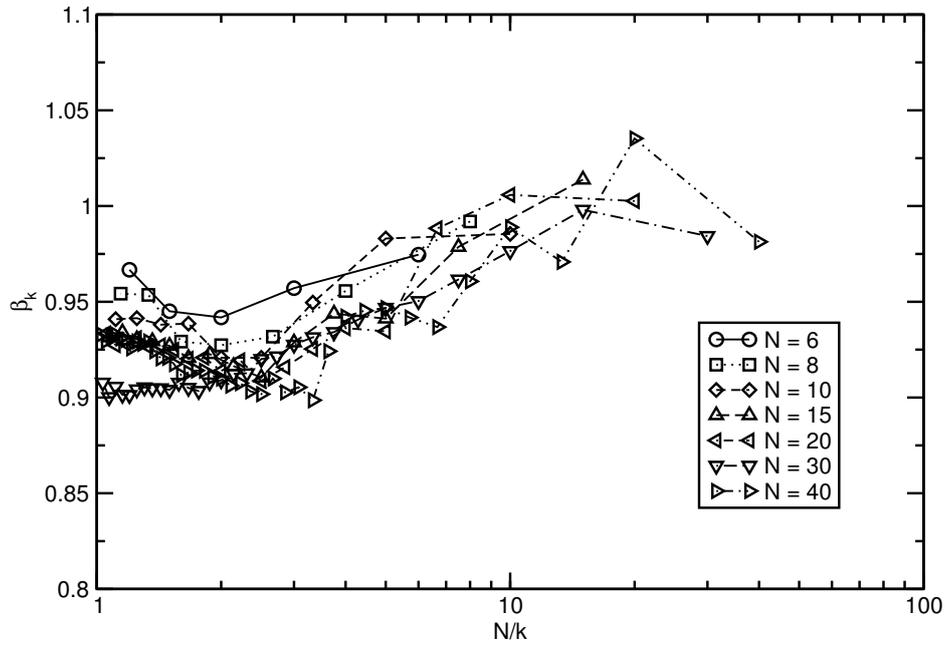


Fig. 6.3: Paramètres d'étirement β_k en fonction de la longueur d'onde N/k pour les différents systèmes.

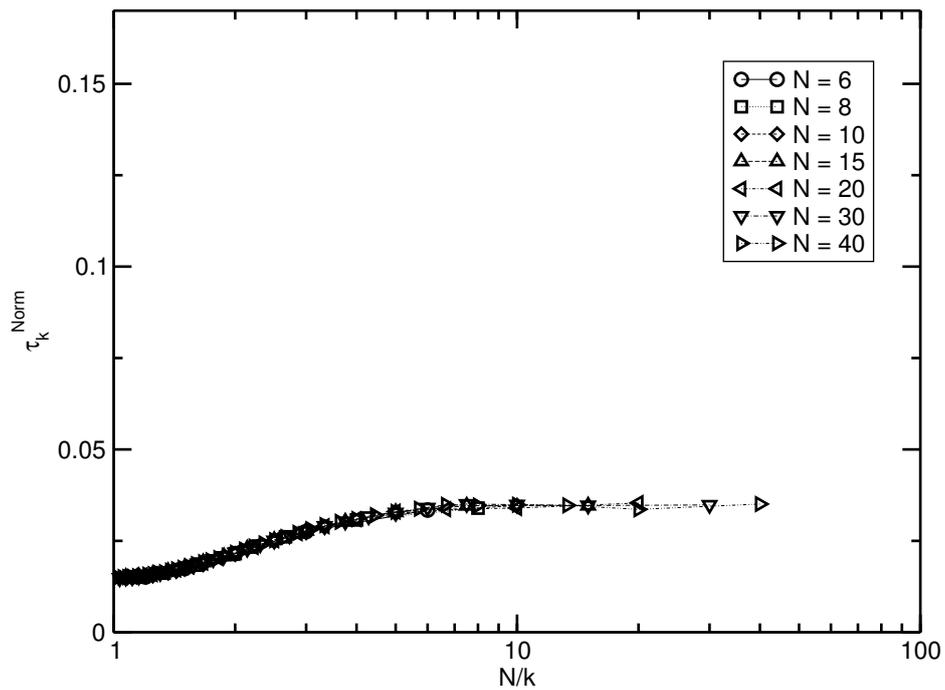


Fig. 6.4: Temps normalisés de Rouse en fonction de la longueur d'onde N/k pour les différents systèmes. L'échelle est choisie de manière à faciliter la comparaison avec les données présentées sur les figures 6.13 et 6.14.

et semblent plutôt se rattacher au modèle de Rouse, on peut tout de même noter un ralentissement sensible des dynamiques locales pour les grandes longueurs d'onde, sans doute dû à des contraintes topologiques de courte durée de vie liées à la présence d'autres chaînes. Il ne s'agit donc pas tout-à-fait d'un système de chaînes fantômes, puisque les chaînes semblent se « voir ».

6.1.3 Propriétés rhéologiques

Le module de relaxation en cisaillement, $G(t)$ est calculé par la méthode de Green-Kubo. Ce module est représenté pour le système $N = 6$ sur la figure 6.5. Il est comparé à la prédiction du modèle de Rouse calculée grâce au temps de décorrélation mesuré au cours de la simulation. Les propriétés rhéologiques des chaînes non enchevêtrées sont en très bon accord avec la prédiction de Rouse.

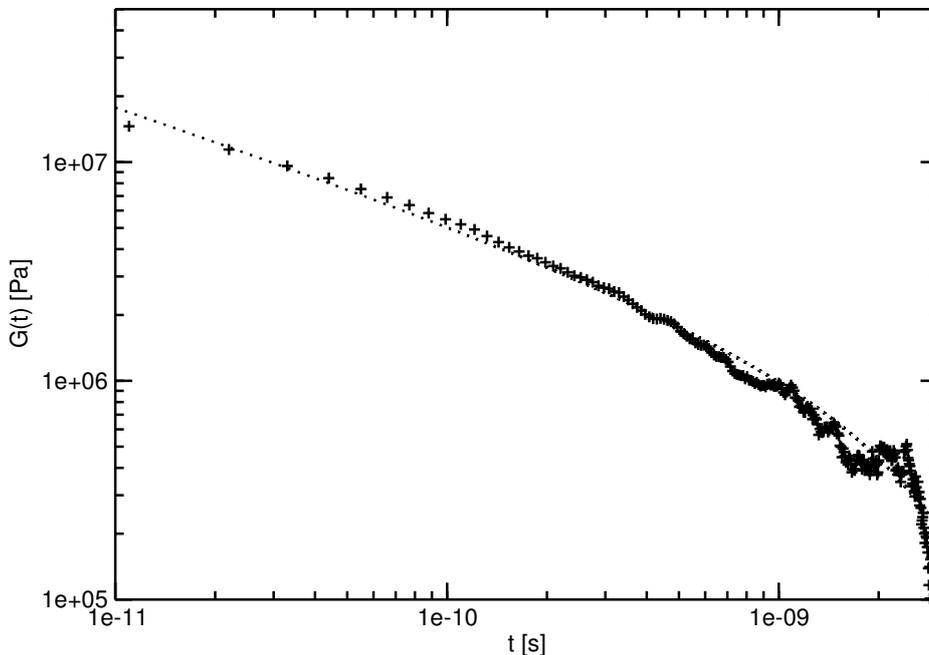


Fig. 6.5: Module de relaxation en cisaillement $G(t)$ calculé par la méthode de Green-Kubo. La courbe en pointillés représente la prédiction du modèle de Rouse pour le temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout mesuré.

6.2 Modélisation des enchevêtrements

6.2.1 Les enchevêtrements en simulation moléculaire

Les simulations à l'échelle microscopique en dynamique moléculaire font naturellement apparaître le phénomène d'enchevêtrement. Les potentiels utilisés rendent en effet les croisements de chaînes impossibles. Les temps accessibles restent cependant limités et il n'est pas communément possible d'observer tous les effets des enchevêtrements sur la dynamique, en particulier sur la dynamique globale. Un certain nombre de travaux en dynamique moléculaire ont tout de même permis de mettre en évidence des dynamiques enchevêtrées. Citons par exemple les travaux d'Harmandaris *et al.* [5] qui ont réussi à reproduire en dynamique moléculaire la transition du régime de Rouse au régime de reptation, ainsi que les travaux de Kremer et Grest [62] qui se sont intéressés à des systèmes microscopiques modèles et ont les premiers observé les régimes dynamiques prédits par le modèle de la reptation. Dans le cadre des simulations sur réseau, le modèle de Shaffer [57], en autorisant ou non le croisement des liaisons permet d'observer des caractéristiques dynamiques propres au régime de reptation, et de souligner les différences entre des systèmes enchevêtrés et des systèmes de chaînes fantômes en ce qui concerne les dynamiques locales. Les travaux de Paul [63] ont également permis d'étudier la transition dynamique vers un régime de reptation.

tion dans le cadre de polymères en solution. Des études ont également été menées en utilisant l’algorithme du serpent rampant [7], permettant de retrouver les exposants caractéristiques des systèmes enchevêtrés.

6.2.2 Méthodes de non-croisement des chaînes

Si les potentiels mésoscopique développés dans ce travail sont capables de reproduire correctement les données structurales du polyéthylène, il n’est pas possible d’observer directement en DPD l’existence d’enchevêtrements, et donc le passage d’un régime de Rouse à un régime de reptation pour les polymères de haut poids moléculaire. La forme des potentiels utilisés permettant le croisement des chaînes, il est nécessaire d’introduire dans nos systèmes des méthodes de non-croisement pour être en mesure de reproduire le phénomène d’enchevêtrement et conséquemment la dynamique de systèmes réalistes.

Padding et Briels [12] ont ainsi développé un algorithme de non-croisement de chaînes dans le cadre de simulations en dynamique brownienne. Cet algorithme détecte les segments susceptibles de se croiser et permet ainsi d’éviter les croisements de chaînes. Cette méthode fait apparaître explicitement des points de croisement entre les segments et permet de réaliser un suivi de ce qui s’avère être des contraintes topologiques. La présence de ces points de croisement influence ensuite directement les forces liées par la prise en compte, non plus simplement de la distance entre billes liées, mais de la longueur du chemin reliant les deux billes et passant par le point de croisement. Les auteurs ont pu ainsi reproduire l’effet des enchevêtrements sur la dynamique du système. La méthode présente l’avantage de permettre un suivi de l’évolution des contraintes topologiques au cours du temps et donne de très bons résultats. Elle reste cependant très coûteuse en temps de calcul, son utilisation multipliant par dix le temps de simulation. La méthode est également particulièrement sophistiquée, faisant intervenir un certain nombre de mouvements spéciaux, et son implantation se révèle difficile.

Kumar et Larson [64] ont proposé d’incorporer des conditions de non-croisement des chaînes en utilisant un formalisme assez différent, dans le cadre de la simulation en dynamique brownienne de polymères flexibles en solution. Cette méthode repose sur le calcul de la distance entre segments voisins, D . Un potentiel répulsif entre les segments, dépendant de cette distance est ensuite ajouté. Ce potentiel doit diverger pour D tendant vers 0 de manière à réellement empêcher les croisements. Les auteurs proposent alors d’utiliser un potentiel répulsif de la forme $U^{\text{rep}} \propto D^{-12}$. Ce type de potentiel présente cependant des variations fortes et il requiert l’utilisation d’un pas de temps relativement faible, ce qui fait perdre beaucoup des avantages d’une approche mésoscopique. Ils optent finalement pour un potentiel exponentiel $U^{\text{rep}} \propto \exp(-\alpha D)$ même si celui-ci ne garantit pas forcément le non-croisement des chaînes. Pan et Manke [65] ont adopté la même approche que Kumar et Larson. Ils utilisent un potentiel de la même forme que le potentiel conservatif de la DPD classique. Ceci permet de réduire de manière importante la fréquence des croisements de chaînes et d’observer des changements de pente concernant les lois d’échelles de la viscosité et du coefficient de diffusion du centre de masse au-delà d’une certaine longueur de chaîne critique. Les exposants au delà de cette longueur critique sont proches des exposants théorique du régime de reptation. C’est cette approche simple à mettre en œuvre que nous avons adoptée.

6.2.3 Implantation et réglage de l'algorithme de répulsion segmentale

Algorithme de répulsion segmentale

La méthode de répulsion segmentale repose sur la détermination de forces entre les liaisons permettant d'éloigner des segments trop proches et susceptibles de se croiser. Considérons deux liaisons formées par les billes $i, i+1$ d'une part et $j, j+1$ d'autre part. Ces liaisons sont représentées comme deux segments de l'espace, comme représenté sur la figure 6.6. On définit le vecteur \vec{D} comme étant le vecteur de plus petite norme entre les droites Δ_i et Δ_j portées respectivement par les vecteurs $\vec{R}_{i,i+1}$ et $\vec{R}_{j,j+1}$. On note \vec{M}_i et \vec{M}_j les milieux respectifs de ces deux vecteurs, et t_i et t_j deux réels. On peut donc définir le vecteur \vec{D} reliant deux points quelconques des segments considérés :

$$\vec{D} = \vec{M}_i + t_i \vec{R}_{i,i+1} - \left(\vec{M}_j + t_j \vec{R}_{j,j+1} \right) \quad (6.3)$$

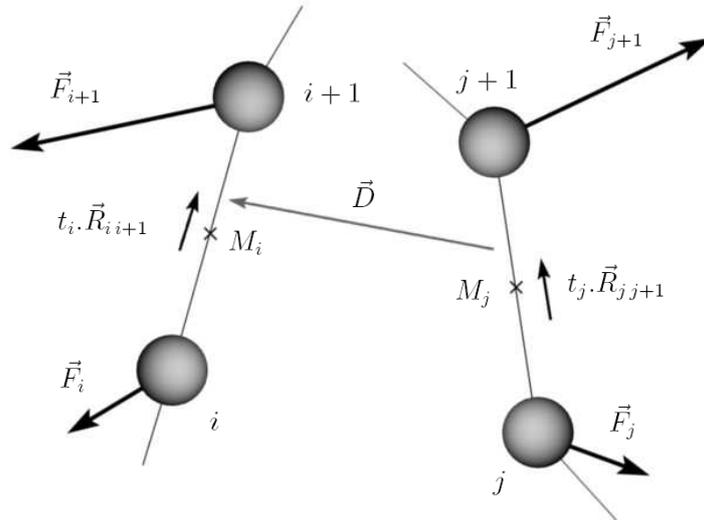


Fig. 6.6: Méthode de répulsion segmentale : définition de la distance entre les segments $[i \ i + 1]$ et $[j \ j + 1]$.

La distance entre les segments considérés est déterminée par la minimisation de la norme de \vec{D} . t_i et t_j sont ainsi définis tels que :

$$\frac{\partial D^2}{\partial t_i} = \frac{\partial D^2}{\partial t_j} = 0 \quad (6.4)$$

On obtient donc les expressions suivantes pour t_i et t_j :

$$t_i = \frac{(\vec{M}_i - \vec{M}_j) \cdot (R_{j,j+1}^2 \vec{R}_{i,i+1} - R_{i,j} \vec{R}_{j,j+1})}{R_{i,j}^2 - R_{i,i+1}^2 R_{j,j+1}^2} \quad (6.5)$$

$$t_j = \frac{(\vec{M}_j - \vec{M}_i) \cdot (R_{i,i+1}^2 \vec{R}_{j,j+1} - R_{i,j} \vec{R}_{i,i+1})}{R_{i,j}^2 - R_{i,i+1}^2 R_{j,j+1}^2} \quad (6.6)$$

où $R_{ij}^2 = \vec{R}_{i+1} \cdot \vec{R}_{j+1}$, $R_{i+1}^2 = \vec{R}_{i+1} \cdot \vec{R}_{i+1}$ et $R_{j+1}^2 = \vec{R}_{j+1} \cdot \vec{R}_{j+1}$.

Suivant la disposition des segments dans l'espace, il est possible d'aboutir à des situations où $|t_i| > 0.5$ et $|t_j| > 0.5$. Dans le cas où $t_i > 0.5$, on estime que la plus proche distance entre les segments est mesurée au bout du segment, et on fixe $t_i = 0.5$, de même si $t_i < -0.5$, on fixe $t_i = -0.5$. Il en est de même pour t_j .

Connaissant la distance D entre les segments, on peut déterminer la force répulsive. Cette force découle d'un potentiel similaire à celui utilisé pour la partie répulsive des forces conservatives de la DPD classique. On a ainsi l'expression suivante :

$$U_{\text{rep}} = k_{\text{rep}} \left(1 - \frac{D}{D_c}\right)^2 \quad (6.7)$$

où D_c est un rayon de coupure au-delà duquel le potentiel de répulsion segmentale est nul. k_{rep} est une constante de force. Afin de ne pas introduire de points supplémentaires dans la simulation et donc de garder les mêmes équations du mouvement, il faut appliquer cette force répulsive sur les billes et non sur les segments. La force à appliquer sur le segment $[i, i + 1]$ s'écrit donc :

$$\vec{F}_{i+1} = 2k_{\text{rep}} \left(1 - \frac{D}{D_c}\right) \cdot \frac{\vec{D}}{\|\vec{D}\|} \quad (6.8)$$

Cette force est ensuite décomposée en deux contributions, l'une sur la bille i , l'autre sur la bille $i + 1$ selon la règle des leviers :

$$\vec{F}_i = (0.5 - t_i) \vec{F}_{i+1} \quad (6.9)$$

$$\vec{F}_{i+1} = (0.5 + t_i) \vec{F}_{i+1} \quad (6.10)$$

On effectue la même opération pour le segment $[j, j + 1]$. La méthode introduit deux nouveaux paramètres D_c et k_{rep} dont il va falloir déterminer les valeurs optimales.

Détection des croisements

Nous disposons d'une méthode de prévention de croisement de chaînes, mais il nous faut maintenant choisir les valeurs à donner aux paramètres D_c et k_{rep} . La forme du potentiel de répulsion segmentale ne permettra sans doute pas d'éviter tous les croisements de chaînes mais devrait permettre de les réduire fortement. Afin d'évaluer l'efficacité de la méthode de répulsion segmentale, et d'adopter des paramètres optimaux, nous réalisons des simulations pour quantifier la réduction du nombre de croisements. Un croisement est détecté entre le segment $i i + 1$, défini par les positions \vec{R}_i et \vec{R}_{i+1} et le segment $j j + 1$ défini par les positions \vec{R}_j et \vec{R}_{j+1} lorsque la quantité :

$$V_{ij}(t) = \left(\vec{R}_i - \vec{R}_j\right) \cdot \left(\left(\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i\right) \times \left(\vec{R}_{j+1} - \vec{R}_j\right)\right) \quad (6.11)$$

change de signe. Cette méthode de détection est issue de l'algorithme de non-croisement de Padding et Briels [12]. Les simulations pour évaluer le nombre de croisements par pas, n_x , ont été menées en utilisant deux valeurs pour D_c et huit valeurs pour k_{rep} . Les résultats sont présentés sur la figure 6.7. Ils ont été obtenus grâce à des simulations de 0.1 ns sur un système de 80 chaînes composées de 20 billes. La fréquence des croisements de chaînes dépend fortement à la fois de la constante de force utilisée et du rayon de coupure de la répulsion segmentale. Pour les petites valeurs de k_{rep} , cette

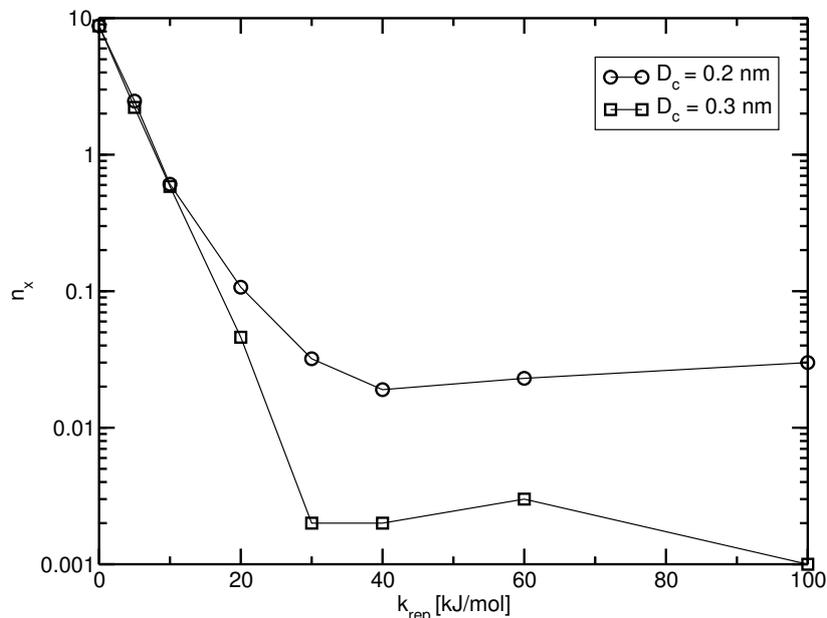


Fig. 6.7: Nombre moyen de croisements par pas, n_x , pour l'ensemble de la boîte de simulation en fonction de la constante de force k_{rep} pour les deux valeurs de rayon de coupure de la répulsion segmentale : $D_c = 0.2$ nm et $D_c = 0.3$ nm.

fréquence dépend peu du rayon de coupure et décroît rapidement en fonction de la constante de force. On atteint un plateau pour les grandes valeurs de k_{rep} , plateau dont la valeur dépend du rayon de coupure choisi.

Ces considérations nous éclairent quant aux valeurs à choisir pour les paramètres ajustables de la répulsion segmentale. Par la suite, cette étape de détection de croisement n'est pas incluse dans l'algorithme de simulation. Lorsque nous utilisons la méthode de la répulsion segmentale, nous ajoutons un potentiel dans le système. Il paraît donc nécessaire de s'intéresser à l'influence de cette méthode sur les propriétés structurales.

Influence de la répulsion segmentale sur les données structurales

L'ajout d'un potentiel de répulsion segmentale a tendance à éloigner les segments qui se rapprochent trop les uns des autres et qui sont susceptibles de se croiser. L'influence sur les données structurales est représentée sur la figure 6.8 qui montre les fonctions de distributions de paires non liées pour différentes conditions d'application de la répulsion segmentale. L'influence du potentiel répulsif est surtout visible pour les courtes distances entre billes. L'algorithme de non-croisement des chaînes introduit une région de volume exclu. Cette région s'étend lorsque l'on augmente l'intensité du potentiel de répulsion segmentale. Les valeurs des rayons de giration obtenus pour différentes longueurs de chaînes, pour les mêmes situations, sont représentées sur la figure 6.9. Là encore, la répulsion segmentale a tendance à modifier la taille des chaînes en réduisant le rayon de giration. L'éloignement des segments n'a donc pas tendance à rendre la chaîne plus rigide, mais provoque une réduction du volume accessible aux billes formant la chaîne, entraînant une diminution de sa taille. On observe également une réduction de la distance bout-à-bout. Cet impact sur les données structurales représente l'inconvénient majeur de la méthode de répulsion segmentale. La méthode de Padding et Briels présente au contraire l'avantage de ne pas perturber les fonctions de distributions de paires.

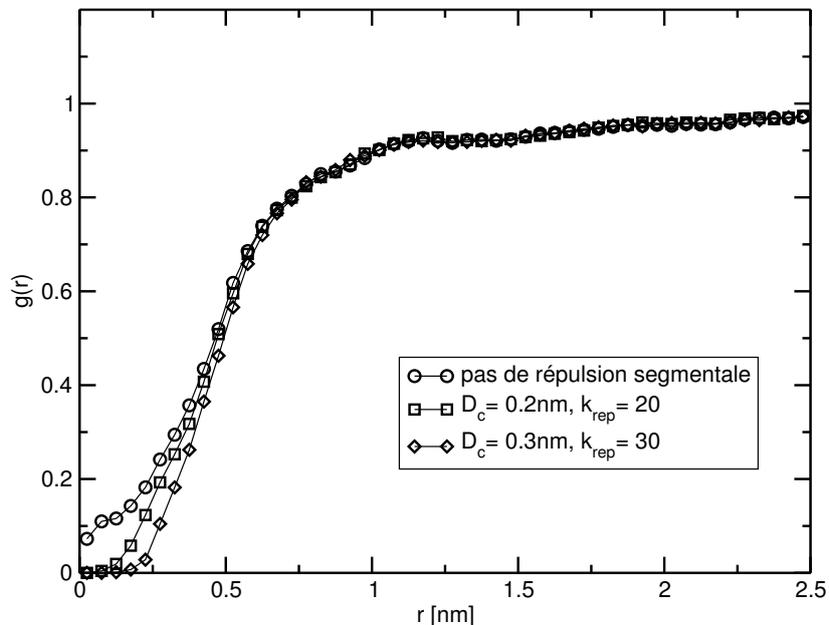


Fig. 6.8: Influence du potentiel de la répulsion segmentale sur les fonctions de distributions de paires non liées du système.

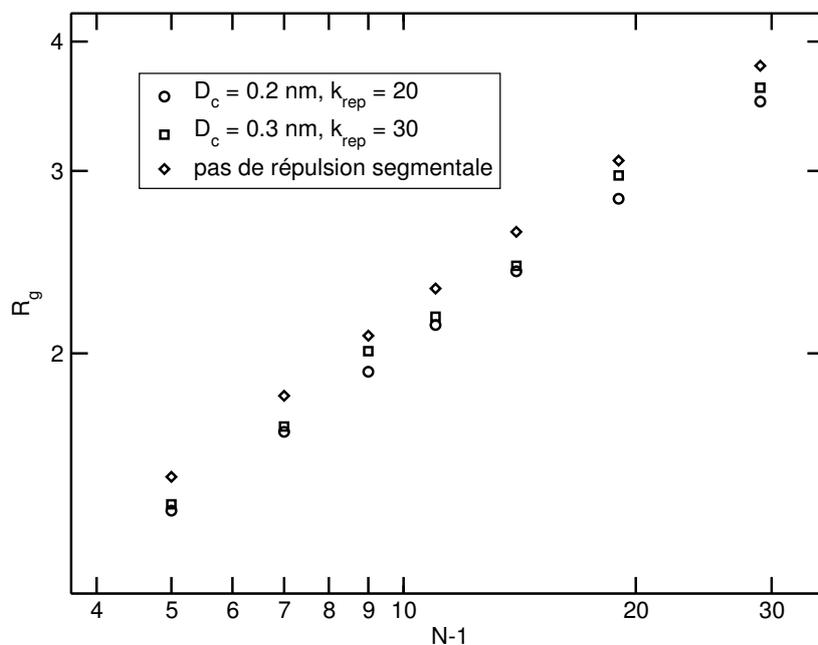


Fig. 6.9: Influence de la répulsion segmentale sur la valeur des rayons de giration.

Interprétation de n_x

Nous utilisons la variable n_x , pour quantifier le nombre moyen de croisements par cycle pour l'ensemble de la boîte de simulation. L'étude de l'évolution de n_x en fonction des paramètres de la force de répulsion segmentale fournit des informations précieuses quant à la pertinence relative de tel ou tel réglage. La répulsion segmentale ne permet cependant pas de prévenir tous les croisements, et nous devons avoir une idée de ce que représente le nombre de croisements qui ne sont pas évités. Nous introduisons pour cela N_x , qui représente le nombre de croisements, par chaîne, sur un temps égal au temps de relaxation de la chaîne (sans répulsion segmentale). On a ainsi :

$$N_x = \frac{n_x \tau}{h N_c} \quad (6.12)$$

où h est le pas d'intégration, égal à 10^{-4} ns et N_c le nombre de chaînes par boîte de simulation, égal à 80 dans le cadre des simulations avec détection de croisements. Le temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout pour les chaînes de 20 billes est de 5.7 ns. Ce qui nous donne :

- $N_x = 6200$ sans répulsion segmentale
- $N_x = 76$ pour $D_c=0.2$ nm et $k_{\text{rep}} = 20$ kJ/mol
- $N_x = 1.4$ pour $D_c=0.3$ nm et $k_{\text{rep}} = 30$ kJ/mol

Le choix des paramètres de la répulsion segmental est donc crucial si l'on veut être en mesure d'observer une dynamique enchevêtrée.

6.3 Propriétés dynamiques et rhéologiques du fondu de polyéthylène enchevêtré

Nous avons effectué des simulations sur des fondus de polyéthylène en utilisant la méthode de répulsion segmentale. Les paramètres γ et r_C sont identiques à ceux utilisés pour l'étude des fondus non enchevêtrés. Nous avons utilisé deux jeux de paramètres pour la répulsion segmentale. Nous disposons ainsi de deux séries de systèmes dont les caractéristiques sont les suivantes :

- S_1 $\{D_c = 0.2$ nm, $k_{\text{rep}} = 20$ kJ/mol $\}$, $N=6,8,10,12,15$ et 30
- S_2 $\{D_c = 0.3$ nm, $k_{\text{rep}} = 30$ kJ/mol $\}$, $N=6,8,10,12,15,30$ et 40

Comme on l'a vu précédemment, le nombre de croisements de chaînes par pas d'intégration est réduit d'un facteur 100 pour le système S_1 et d'un facteur 5000 pour le système S_2 par rapport au cas où aucune méthode de non-croisement de chaînes n'est mis en place. L'étude de ces deux systèmes nous permet ainsi de prendre conscience de l'ordre de grandeur du nombre de croisements par pas qui peuvent être tolérés pour obtenir une dynamique s'apparentant à celle d'un système enchevêtré. Nous nous attarderons surtout sur le deuxième système, pour lequel les croisements sont les moins nombreux. C'est pour ce système que nous sommes le plus susceptible d'observer des dynamiques de reptation. Les résultats donnés sans précision du système étudié se rattacheront donc implicitement au système S_2 .

6.3.1 Dynamique globale

Nous étudions dans un premier temps la dynamique globale des fondus de polymères par l'intermédiaire du coefficient de diffusion du centre de masse, D_{CM} , et du temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout τ . Nous nous intéressons en particulier aux lois d'échelles de ces grandeurs.

Coefficient de diffusion du centre de masse

Comme on l'a vu précédemment, un système de chaînes DPD sans répulsion segmentale possède une loi d'échelle en diffusion caractéristique du modèle de Rouse. L'introduction d'une méthode de non-croisement des chaînes va créer des contraintes topologiques qui auront tendance à confiner le mouvement des chaînes et on s'attend à un ralentissement de la diffusion des chaînes. L'évolution de D_{CM} en fonction de la longueur des chaînes pour le système S_2 est représentée sur la figure 6.10. On observe un changement dynamique lorsque l'on augmente la taille des chaînes. Pour

les chaînes les plus courtes ($N \leq 20$), le coefficient de diffusion semble suivre une loi d'échelle en $N^{-1.33}$, ce qui représente déjà un ralentissement par rapport à une dynamique de Rouse, mais n'est cependant pas caractéristique d'une dynamique de reptation. Pour les systèmes possédant les plus chaînes les plus longues ($N=20$, $N=30$ et $N=40$), on note un ralentissement plus prononcé par rapport aux prédictions du modèle de Rouse. Le coefficient de diffusion suit ainsi une loi d'échelle en $N^{-2.30}$. Même si les régressions sont réalisées sur un nombre restreint de points, l'exposant pour les longues chaînes est proche des prédictions des théories de reptation et des exposants observés expérimentalement. Les lois d'échelles font donc apparaître la transition entre deux régimes dynamiques. On parle communément de transition du régime de Rouse vers le régime de reptation. Il semble que dans le cas présent, le premier régime présente des caractéristiques quelque peu différentes de celles d'un régime de Rouse pur. Nous reviendrons sur ces considérations lors de notre étude des dynamiques locales. Les données issues des simulations sur le système S_1 ne présentent pas de transition dynamique, la loi d'échelle observée est en $N^{-1.3}$.

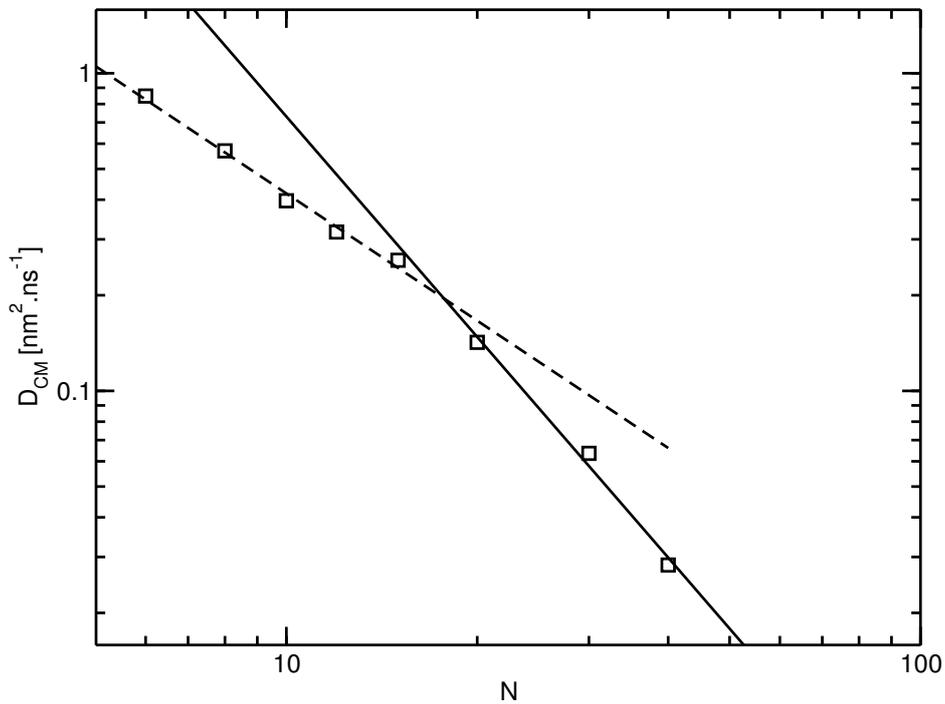


Fig. 6.10: Coefficient de diffusion du centre de masse en fonction de la longueur des chaînes. Sont également représentées deux droites de régression : $y \propto x^{-1.33}$ (tirets) pour $N < 20$ et $y \propto x^{-2.30}$ (trait plein) pour $N > 15$.

Temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout

De la même manière que les contraintes topologiques ralentissent la diffusion des chaînes, elles ralentissent la réorientation des vecteurs bout-à-bout de ces chaînes. Les temps de décorrélation correspondants sont représentés sur la figure 6.11. Si l'on fait une régression sur l'ensemble des données, on trouve un exposant supérieur à 2.4, ce qui montre encore une fois l'effet des contraintes topologiques sur la dynamique globale du système. Si l'on fait des régressions sur des régions limitées aux chaînes les plus courtes et aux chaînes les plus longues, on observe deux comportements distincts. Pour $N \leq 20$ on trouve un exposant de l'ordre de 2.5, qui diffère de la prédiction de Rouse, de 2. L'exposant trouvé pour les trois plus grandes chaînes est de 2.90, ce qui est proche

de l'exposant prédit par la théorie de la reptation. Il semble donc également exister une transition dynamique, légèrement moins nette que pour le coefficient de diffusion. On note cependant également l'écart au modèle de Rouse, même pour les chaînes les plus courtes.

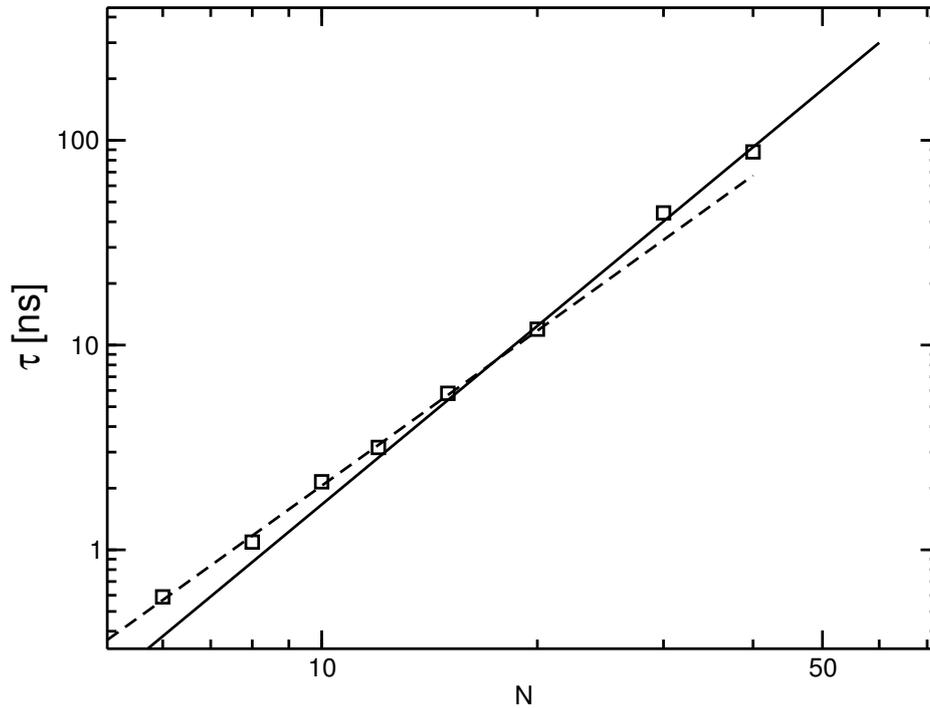


Fig. 6.11: Temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout en fonction de la longueur des chaînes. Sont également représentées deux droites de régression : $y \propto x^{2.52}$ (tirets) pour $N < 20$ et $y \propto x^{2.90}$ (trait plein) pour $N > 15$.

L'ensemble de ces données dynamiques nous montre l'existence d'une transition dynamique lorsque l'on augmente la taille des chaînes. Il semble que l'on passe d'un régime déjà ralenti par rapport aux prédictions de Rouse à un régime qui présente les caractéristiques du régime de reptation. Cette transition a lieu entre les valeurs $N = 15$ et $N = 20$. L'étude des dynamiques locales va nous permettre de mieux comprendre les phénomènes mis en œuvre dans la dynamique des systèmes étudiés.

6.3.2 Dynamique locale

Nous adoptons la même démarche que dans le cas des fondus non enchevêtrés pour l'étude des dynamiques locales. L'analyse en mode de Rouse nous permet d'avoir accès aux dynamiques à plusieurs échelles. Nous essayons ainsi de voir si le ralentissement de la dynamique est général, c'est-à-dire si tous les modes de Rouse sont affectés par la présence d'enchevêtrements, ou s'il existe une discrimination en fonction de la longueur d'onde en ce qui concerne ce ralentissement.

Paramètres d'étirement

Les paramètres d'étirement β_k sont représentés sur la figure 6.12 pour tous les systèmes en fonction de la longueur d'onde N/k . On note tout d'abord que l'allure des courbes obtenues diffère de celle observée sur la figure 6.3. D'une part, les valeurs sont dans l'ensemble très nettement diminuées, d'autre part, les courbes font apparaître un minimum net. Pour les 6 systèmes présentant les longueurs de chaînes les plus

courtes, les valeurs des β_k restent de l'ordre de 0.9 pour les plus petites valeurs de longueurs d'ondes. Celles-ci sont de l'ordre de 0.85 pour les deux systèmes présentant les longueurs de chaînes les plus élevées. Le minimum est dépendant de la taille des chaînes, en ce qui concerne les valeurs de N/k et de β_k . Plus les chaînes sont longues, plus les valeurs de N/k correspondant au minimum sont élevées, et plus les valeurs de β_k sont faibles. Enfin, pour toutes les longueurs de chaînes, le paramètre d'étirement correspondant à l'ensemble de la chaîne est supérieur à 0.9. De telles études ont déjà été menées sur des systèmes similaires. Padding *et al.* [31] ont ainsi publié des courbes de paramètres d'étirement pour différentes longueurs de chaînes. Leurs observations diffèrent légèrement des nôtres. Les courbes présentent un minimum pour le paramètre d'étirement mais celui-ci ne semble pas dépendre de la longueur des chaînes. En utilisant une autre approche, les travaux de Shaffer [57] ont également permis d'observer de telles courbes. On observe dans ce cas des minima, moins prononcés pour les petits systèmes, comme dans notre étude. L'existence des minima dans les courbes de paramètres d'étirement fait apparaître une première longueur caractéristique dans le système, longueur pour laquelle il n'est pas facile de donner une interprétation concrète à ce niveau de l'analyse.

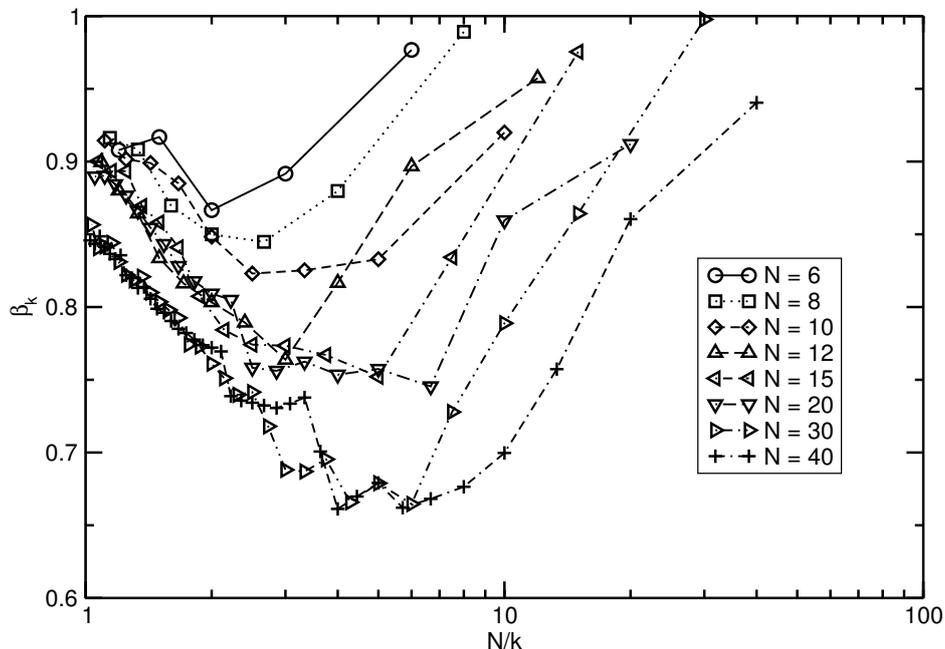


Fig. 6.12: Paramètres d'étirement β_k en fonction de la longueur d'onde N/k pour les différents systèmes

Temps de relaxation normalisés

Les temps normalisés de Rouse sont représentés sur la figure 6.13 en fonction de la longueur d'onde N/k . Tous les systèmes s'écartent de l'allure attendue pour une chaîne de Rouse, *i.e.* une droite. Pour les petites longueurs d'onde, les données semblent se situer sur une même courbe, mais les temps de Rouse normalisés ne sont pas constants. Les différentes courbes se différencient à mesure que N/k augmente. Les temps normalisés correspondant aux chaînes les plus longues croissent jusqu'à atteindre un plateau dont la valeur dépend de N . Ceci est cohérent avec les prédictions de la théorie de la reptation pour les temps de relaxation locales : $\tau_k \propto N^3/k^2$. Les autres évolutions, pour les chaînes courtes, ou pour les longueurs d'ondes intermédiaires dans les chaînes longues ne semblent se rattacher ni au régime de Rouse, ni au régime de

reptation. L'étude des temps de Rouse normalisés nous permet de mieux comprendre la dynamique des systèmes étudiés. Le fait que la dynamique ne soit pas ralentie de manière égale à toutes les échelles de longueur, ainsi que les lois d'échelles observées pour le coefficient de diffusion du centre de masse et le temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout, nous montrent que la dynamique observée se rapproche beaucoup des théories de la reptation : au-delà d'une certaine longueur caractéristique, la dynamique des chaînes est confinée. Ce confinement produit le même ralentissement pour un certain nombre de modes (ceux qui correspondent aux temps normalisés situés sur les plateaux observés). On voit également que, contrairement à ce qui est prédit par les premières théories de la reptation, il n'existe pas de transition nette entre les modes qui peuvent se relaxer selon une dynamique de type Rouse (les modes de rang k tel quel $N/k \leq N_e$) et les modes dont la relaxation est affectée par la présence du tube. Il n'existe donc pas non plus, comme on le voit, de transition nette entre les longueurs de chaînes pour lesquelles on observera une dynamique de Rouse, et celles pour lesquelles on observera une dynamique enchevêtrée. Ainsi, les systèmes $N = 6$ et $N = 8$ ne sont pas du tout représentatifs d'une dynamique de reptation, puisque les exposants observés dans ces régions pour D_{CM} et τ sont tout-à-fait différents de -2 et 3 . Cependant, pour ces systèmes, il existe déjà un ralentissement de la dynamique des modes les plus lents, puisque les temps de Rouse normalisés augmentent lorsque le mode diminue. Les contraintes topologiques, qui donnent naissance au phénomène d'enchevêtrement, ont donc un impact sur les dynamiques à toutes les échelles.

La définition d'une longueur entre enchevêtrements n'est pas évidente au vu des données dynamiques. S'agit-il de la longueur d'onde au-delà de laquelle les modes sont ralentis de manière homogène, c'est-à-dire le début des plateaux ? S'agit-il plutôt d'une longueur intermédiaire ? La question à ce niveau ne peut être réellement tranchée. Les résultats pour le système S_1 sont donnés sur la figure 6.14. L'allure des courbes est similaire à ce qui est observé sur la figure 6.13, cependant la dépendance en N des valeurs des plateaux est plus faible. Les modes les plus lents sont donc beaucoup moins ralentis, tout simplement parce que l'on autorise 50 fois plus de croisements de chaînes dans les simulations. Cette figure permet de confirmer les suppositions faites dans le cadre des polymères non enchevêtrés : les potentiels mésoscopiques permettent de dégager une longueur caractéristique liée au ralentissement de la dynamique par des contraintes topologiques, mais ces contraintes topologiques, dans le cas du système S_1 ou dans le cas des systèmes qualifiés de non enchevêtrés, ont une durée d'existence trop courte pour que l'on puisse observer réellement une dynamique de reptation.

Des exponentielles étirées

Nous utilisons ici des exponentielles étirées pour fitter nos données de relaxations locales. Nous imitons en ce sens de nombreux travaux de simulations de fondus de polymères [57, 12, 31]. Les modes de Rouse n'étant pas les modes normaux d'une dynamique enchevêtrée, il n'est pas étonnant de trouver des relaxations différant des exponentielles simples. Ces relaxations sous forme d'exponentielles étirées sont cependant loin d'être spécifiques à ce type de matériau. Les travaux de Kohlrausch [66] ont les premiers mis en évidence l'existence de ce type de relaxation. La description sous forme d'exponentielle étirée a ainsi été proposée pour traiter des problèmes de viscoélasticité ou de phénomènes vitreux. Williams et Watts [67] ont postulé la même description pour la relaxation diélectrique. La forme d'exponentielle étirée, parfois appelée Kohlrausch-Williams-Watts, semble même plus commune que la forme exponentielle simple dans les processus de relaxation. Si les temps de relaxation effectifs ont un rôle tout-à-fait comparable aux temps de relaxation d'une relaxation purement exponentielle, l'interprétation des paramètres d'étirement est plus sujette à questions. On

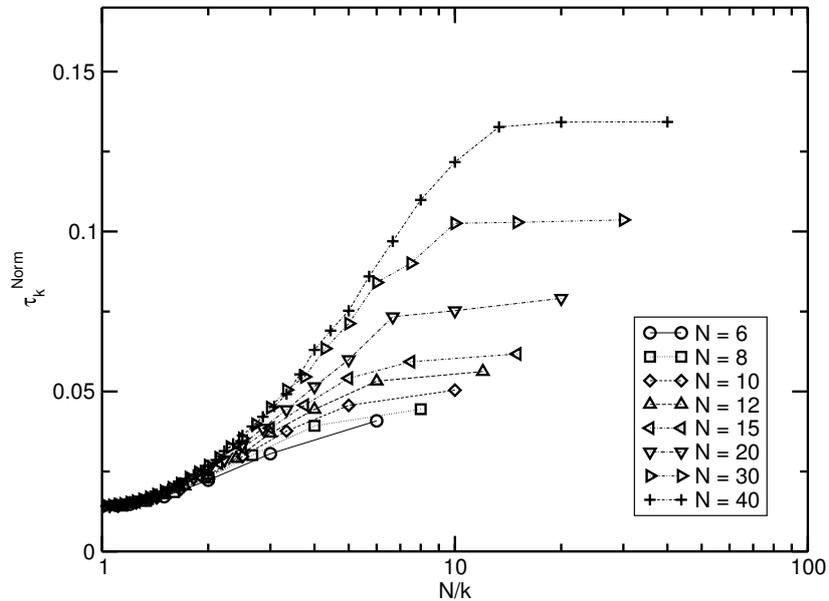


Fig. 6.13: Temps normalisés de Rouse en fonction de la longueur d'onde N/k pour les différentes longueurs de chaînes.

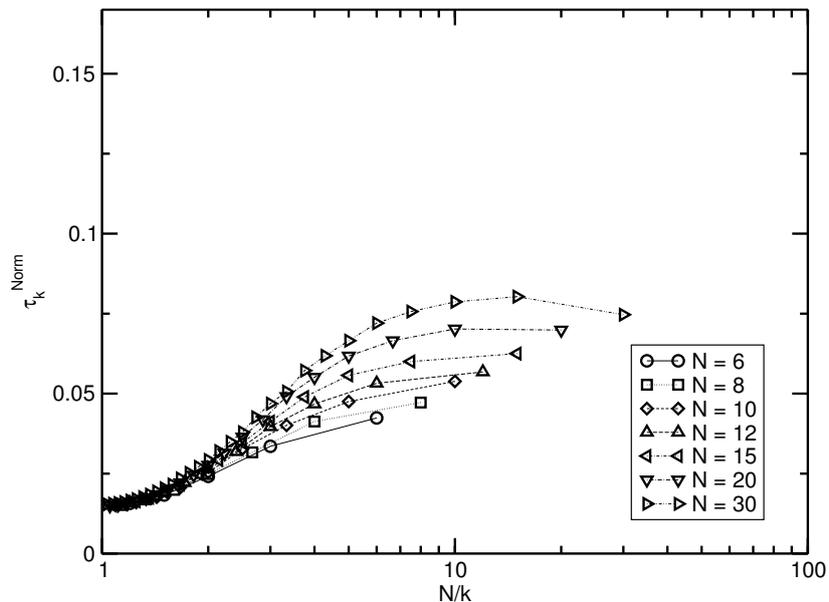


Fig. 6.14: Temps normalisés pour le système S_1 de Rouse en fonction de la longueur d'onde N/k pour les différentes longueurs de chaînes.

peut donner plusieurs significations physiques aux β_k . Nous présentons ici brièvement deux modèles : un modèle des contraintes hiérarchiques, et un modèle de couplage.

Dans le cadre du modèle des contraintes hiérarchiques, l'existence d'une exponentielle étirée pour le mode k indique la présence d'une hiérarchie de contraintes cinétiques qui crée des corrélations dynamiques entre différents modes et nécessite un certain degré de coopérativité pendant la relaxation. Palmer *et al.* [68] ont ainsi développé des modèles généraux de dynamique dans lesquels les degrés de liberté microscopiques sont arrangés de manière hiérarchique, des plus rapides aux plus lents. Des formes exponentielles étirées peuvent alors émerger pour différents types de contraintes. Ainsi, pour un mode k donné, une valeur faible de β_k , et donc une grande déviation de la relaxation exponentielle indique la présence de contraintes dynamiques

fortes. Ces contraintes peuvent être dues dans notre cas à la connectivité des chaînes ou à la présence d'enchevêtrements sur de plus grandes échelles.

Le modèle du couplage de modes de Ngai *et al.* [69, 70] permet également de donner une interprétation à la présence d'exponentielles étirées dans le cadre de la dynamique des polymères. Ce modèle définit un temps t_c caractérisant la transition de la dynamique aux temps courts, de type Rouse, vers une dynamique enchevêtrée. Partant du formalisme des équations de Fokker-Planck associées au modèle de Rouse, ce modèle de couplage postule que la présence des enchevêtrements ralentit les modes de Rouse. Le temps de relaxation τ_k du mode k est ainsi affecté par un facteur dépendant du temps et donné par : $(t/t_c)^{-n_k}$. On peut ensuite montrer que les fonctions de décorrélation des modes de Rouse présentent la forme d'une exponentielle étirée de paramètre $\beta_k = 1 - n_k$. Les paramètres n_k sont donc en quelque sorte des degrés de non-exponentialité associés au mode k . Ces paramètres sont des données d'entrée du modèle et sont déterminés de manière empirique.

Si ces deux modèles permettent de donner une interprétation aux paramètres d'étirements issus des simulations, cette interprétation reste essentiellement qualitative. Ils ne permettent pas de fournir une vision détaillée de la dynamique des systèmes étudiés. Il nous est donc assez difficile de donner une signification concrète aux minima observés pour les paramètres d'étirement.

6.3.3 Propriétés rhéologiques

Nous nous intéressons maintenant aux aspects rhéologiques des systèmes étudiés. Nous considérons pour cela d'une part le module de relaxation en cisaillement, $G(t)$, d'autre part les lois d'échelles pour la viscosité, η .

Module de cisaillement

Les modules de relaxation en cisaillement calculés pour les différents systèmes sont représentés sur la figure 6.15. Pour chaque longueur de chaîne, la prédiction du modèle de Rouse correspondant au temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout τ a été déterminée et représentée sur la figure 6.15. Les courbes obtenues s'écartent des prédictions du modèle de Rouse même pour les chaînes relativement courtes. Cet écart devient de plus en plus important à mesure que la taille des chaînes considérées augmente. Pour les systèmes $N=30$ et $N=40$, on note un écart de l'ordre d'une décennie pour les temps longs. On n'observe cependant pas de plateau tel qu'on l'attend en général pour les systèmes enchevêtrés. Les spectres de temps de relaxation obtenus nous montrent cependant qu'il n'existe pas de passage net d'une dynamique de Rouse à une dynamique de reptation, mais plutôt un régime intermédiaire. Il est donc probable que l'observation des plateaux pour le module $G(t)$ ne soit possible que pour les systèmes pour lesquels $N \gg N_e$, et pour lesquels le plateau observé pour les temps de Rouse normalisés est très long, ce qui n'est pas notre cas. La figure 6.15 permet cependant de montrer encore une fois que la dynamique des systèmes de haut poids moléculaire n'est pas simplement une dynamique de Rouse « ralentie » mais relève bien de processus physiques particuliers.

La détermination d'une longueur entre enchevêtrements à partir de ces données n'est pas évidente. On peut utiliser usuellement deux approches : déterminer N_e à partir du temps τ_e représentant l'imposition de la dynamique de reptation, et correspondant dans la représentation classique au temps de Rouse du mode k tel que $N/k=N_e$, ou le déduire de la valeur du module de plateau. La forme des courbes que nous obtenons pour les modules $G(t)$ ne permet pas de dégager de temps caractéristique τ_e passage du régime de Rouse à celui de reptation. De manière pratique,

en rhéologie, la masse entre enchevêtrements, est mesurée à partir du plateau [71] :

$$M_{e,p} = \frac{4 \rho RT}{5 G_N^0} \quad (6.13)$$

On note ici $M_{e,p}$ car la masse déduite du plateau peut être différente de celle obtenue par exemple à partir de τ_e . Le modèle de la reptation fait intervenir la fonction $\psi(t)$ que nous avons présentée dans le chapitre 4. On rappelle que cette fonction intervient dans l'expression du module $G(t)$ et de la décorrélation du vecteur bout-à-bout :

$$\left\langle \vec{R}_{ee}(t) \cdot \vec{R}_{ee}(0) \right\rangle = Nb^2 \psi(t) \quad (6.14)$$

$$G(t) = G_N^0 \psi(t) \quad (6.15)$$

Afin de déterminer G_N^0 , nous essayons d'ajuster la fonction $\psi(t)$ tirée de la décorrélation du vecteur bout-à-bout pour $N = 40$ sur la courbe donnant $G(t)$. Ceci donne, en utilisant la formule 6.13 une masse correspondant à $N_e = 8$. Cette valeur doit être cependant prise avec beaucoup de précautions. D'une part, la statistique associée aux modules de cisaillement est beaucoup moins bonne que celle associée aux données dynamiques. D'autre part, cette masse entre enchevêtrements définie grâce au plateau est en effet définie par une formule reliée plutôt à l'analogie avec les réseaux affines des élastomères qu'au modèle de la reptation lui-même.

Viscosité

Les viscosités sont calculées par intégration des modules $G(t)$. La figure 6.16 présente les résultats obtenus. Pour les chaînes les plus courtes l'exposant correspondant à une loi d'évolution en puissance est de l'ordre de 1.5 ce qui est supérieur à la prédiction de Rouse, de 1.0. Ce résultat n'est guère étonnant puisque les lois d'échelles concernant cette région, pour les données dynamiques globales s'écartaient déjà des prédictions de Rouse. Pour les trois systèmes de plus haut poids moléculaire, l'exposant est de 3.2 ce qui est légèrement supérieur aux valeurs prédites par la théorie de la reptation originale et légèrement inférieur à ce qui est observé expérimentalement. On observe donc encore une fois une transition dynamique entre deux systèmes. Expérimentalement, Pearson *et al.* [52] observent que les lois d'évolution de la viscosité en fonction de la taille des chaînes peut être décrite par des lois puissance. Ils trouvent ainsi que :

$$\eta \propto N^\alpha \quad (6.16)$$

avec $\alpha=1.8$ pour les faibles poids moléculaires et $\alpha=3.6$ pour les hauts poids moléculaires. La transition entre ces régimes permet de dégager une masse caractéristique, la masse critique. Dans notre cas les exposants sont légèrement différents, mais les tendances observées sont en accord avec la théorie et avec les données expérimentales. La masse critique de nos systèmes correspond à des longueurs de chaînes comprises entre 15 et 20 billes, ce qui correspond à des poids moléculaires compris entre 4200 et 5600 g.mol⁻¹, ce qui est quelque peu supérieur aux masses déterminées expérimentalement [72]. On note également que les transitions observées pour le coefficient de diffusion, le temps de décorrélation du vecteur bout-à-bout et la viscosité ont lieu pour les mêmes grandeurs caractéristiques.

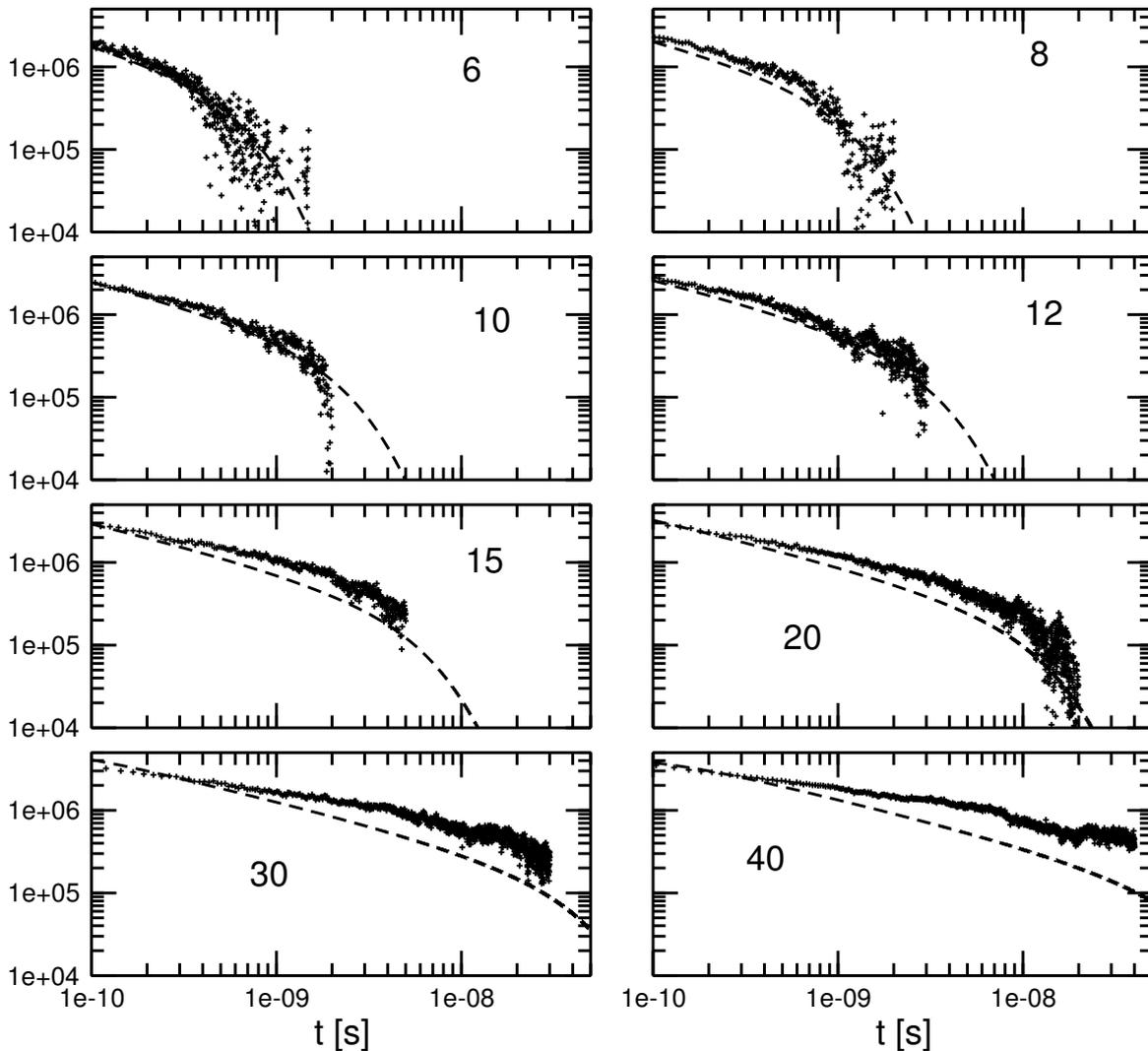


Fig. 6.15: Modules de relaxation de la contrainte en cisaillement [Pa], pour les différentes longueurs de chaînes. Les prédictions du modèle de Rouse calculées à partir des temps τ mesurés sont représentées par les courbes (tirets).

Les transitions observées, de même que l'observation des dynamiques locales du système nous permettent de conclure que la DPD alliée à la méthode de répulsion segmentale est capable de reproduire la dynamique de systèmes enchevêtrés. Nous avons essayé de montrer les concordances entre nos résultats et une partie des théories de reptation. La dynamique nous permet d'avoir accès à un certain nombre de grandeurs caractéristiques dont, peut-être la plus emblématique puisque la plus simple à déterminer, la masse critique. Nous avons jusqu'ici exploité principalement des corrélations temporelles des positions et de tenseurs de contrainte pour en extraire des données d'intérêt. Nous disposons également, plus simplement, d'un ensemble de configurations qu'il est possible d'analyser, dans le cadre du modèle du tube, pour en tirer un certain nombre de grandeurs caractéristiques.

6.4 Analyses topologiques des configurations DPD

L'étude topologiques des configurations DPD a été effectuée par C. Tzoumanekas, de l'université d'Athènes. Ces analyses se placent clairement dans le cadre de la théorie du tube. Leur but est d'aider à la compréhension des résultats obtenus en dynamique

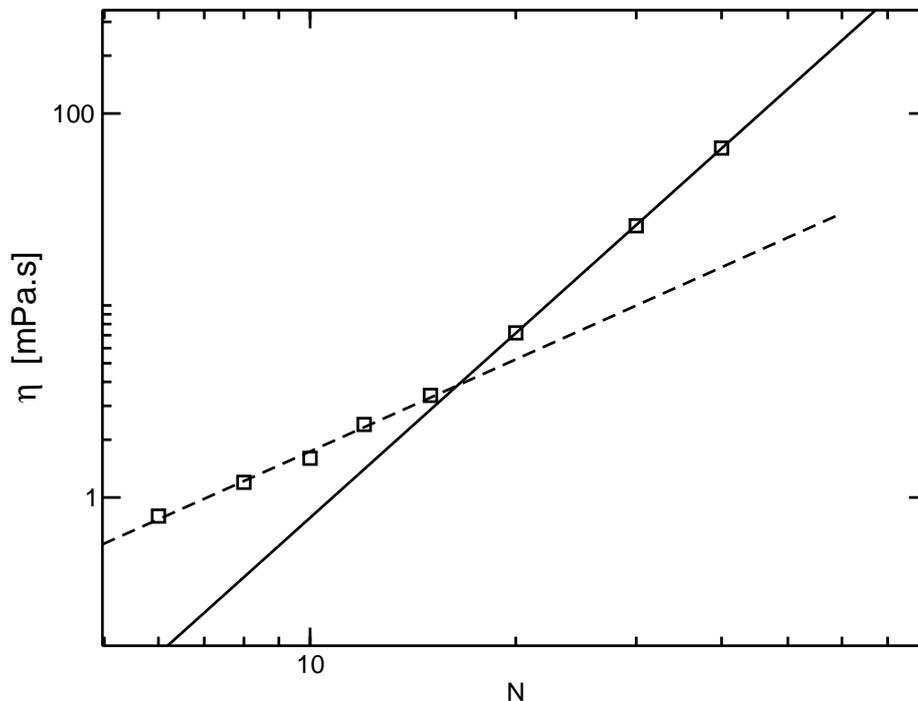


Fig. 6.16: Viscosité obtenue par intégration des modules de cisaillement en fonction de la longueur des chaînes.

en faisant le lien entre ces résultats et les paramètres habituels du modèle du tube, dont le plus important, la masse entre enchevêtrements. Ce type d'analyses s'est assez largement développé depuis quelques années. Si les détails techniques varient d'une approche à l'autre, le principe de base reste identique à celui exposé par Everaers *et al.* [73].

6.4.1 Principe de l'analyse topologique

Les configurations DPD ont été analysées pour chaque longueur de chaîne N à l'aide de l'algorithme CReTA [74]. Il s'agit d'un algorithme de nivellement géométrique qui a pour fonction de réduire un système dense de fondu de polymère à un système de chemins primitifs respectant le réseau d'enchevêtrements. Ces chemins primitifs représentent la minimisation des chemins reliant les extrémités des chaînes, sous la condition de non-croisement des différents chemins représentant les différentes chaînes du fondu. Nous donnons ici seulement quelques détails concernant cette méthode, pour une présentation plus détaillée, on pourra se référer à l'article [74]. Au début de la procédure, les extrémités des chaînes sont fixées dans l'espace. Ensuite, tout en interdisant les croisements de chaînes, les longueurs de contours des chaînes sont réduites jusqu'à obtenir pour chaque chaîne un ensemble de segments reliés entre eux en des points formant un réseau. Les nœuds du réseau représentent *in fine* les contraintes topologiques du système. Si l'on part d'un système constitué de chaînes ne ressentant aucune contrainte topologique, la procédure mène à un ensemble de lignes droites.

Le système résultant est ensuite traité dans le cadre de la théorie du tube. Le diamètre du tube, d , et la masse entre enchevêtrements, N_e (mesurée en nombre de billes) sont déduits des expressions suivantes :

$$d = \frac{R_{ee}^2}{L_{pp}} \quad (6.17)$$

$$N_e = N \frac{R_{ee}^2}{L_{pp}^2} \quad (6.18)$$

où L_{pp} est la longueur de contour moyenne.

6.4.2 Données structurales

Nous présentons ici quelques considérations sur les données structurales de nos systèmes, afin de permettre une comparaison pertinente entre les caractéristiques principales du fondu de polyéthylène mésoscopique et son équivalent microscopique. Le tableau 6.1 donne quelques données structurales sur les différents systèmes étudiés. Le rapport de la distance carrée moyenne bout-à-bout sur le carré du rayon de giration est proche de 6 comme attendu dans le cas d'une chaîne gaussienne idéale. Le rapport caractéristique, noté C_n est calculé en utilisant l'approche microscopique, *i.e.* :

$$C_n = \frac{R_{ee}^2}{nl^2} \quad (6.19)$$

où $n = 20N - 1$ est le nombre de liaisons dans une chaîne de polyéthylène envisagée à un niveau atomistique, $l = 1.54 \text{ \AA}$ est la longueur de liaison moyenne du squelette du polyéthylène. Ce calcul contient d'emblée une approximation, puisque la valeur utilisée pour la distance bout-à-bout est la valeur mesurée du modèle mésoscopique. On sait que cette valeur n'est pas égale à la valeur correspondante pour un système microscopique, mais nous n'avons pas de moyen d'apporter une correction fiable à cette valeur pour toutes les longueurs de chaîne. Cette valeur augmente à mesure que la taille des chaînes augmente. La valeur asymptotique est de l'ordre de 5.4, ce qui est inférieur à la valeur que l'on retrouve dans les systèmes microscopiques : $C_\infty = 8$ [40]. Ceci est dû d'une part à l'erreur que l'on commet lorsque l'on utilise directement la distance bout-à-bout, et d'autre part, dans une proportion sans doute plus importante à la diminution de cette distance lorsque l'on introduit la méthode de répulsion segmentale. La dernière valeur présentée dans le tableau est la longueur dite de « packing ». Celle-ci est définie par [41] :

$$p = \frac{V_{ch}}{R_{ee}^2} \quad (6.20)$$

où V_{ch} est le volume moyen par chaîne. Cette donnée est reliée à la densité et à la rigidité du système, ce paramètre est communément utilisé pour relier l'influence de la structure à la rhéologie du système. Il a été trouvé expérimentalement qu'une loi de la forme $M_e \propto \rho p^3$ présente une bonne corrélation avec des données issues de l'étude d'une grande variété de polymères enchevêtrés [41, 75]. Il est possible d'opérer une opération de scaling sur ce paramètre pour se rapprocher des données relatives au polyéthylène. Si on définit $p^* = pC_n/C_\infty$ on trouve une valeur proche de 1.65, une valeur caractéristique du polyéthylène. On voit que la longueur de packing diminue lorsque l'on augmente la taille des chaînes, ce qui est généralement observé dans les fondus de polymères.

Lorsque la taille des chaînes augmente, les chaînes s'interpénètrent les unes les autres, processus qui mène au phénomène d'enchevêtrement. Le recouvrement de ces

N	C_n	R_{ee}^2/R_g^2	p	f
6	4.28	5.77	3.02	0.94
8	4.60	5.87	2.81	1.01
10	4.84	5.94	2.66	1.07
12	4.99	5.97	2.58	1.12
15	5.11	5.99	2.52	1.18
20	5.34	6.00	2.42	1.26
30	5.43	5.99	2.36	1.36
40	5.36	5.95	2.39	1.43

Tab. 6.1: Données structurales sur les différents système étudiés.

N	d	N_e	P_{CT}	N_{CT}	N_{CT}^*
6	34.02	5.75	0.67	3.00	1.82
8	38.10	6.70	0.82	3.14	2.20
10	41.33	7.48	0.89	3.30	2.56
12	43.30	7.95	0.94	3.37	2.75
15	45.42	8.55	0.97	3.52	3.07
20	48.17	9.24	0.99	3.65	3.38
30	50.27	9.82	1.00	3.76	3.66
40	50.37	9.99	1.00	3.85	3.81

Tab. 6.2: Résultats des analyses topologiques. Les explications concernant les différentes variables sont données dans le texte.

chaînes est quantifié grâce au paramètre f , défini comme le rapport entre la taille des chaînes, donnée par le rayon de giration, et la distance moyenne entre les centres de masse des chaînes, $l_{ch} = V_{ch}^{1/3}$:

$$f = \frac{R_g}{l_{ch}} \quad (6.21)$$

Idéalement, on peut considérer que le recouvrement des billes commence pour $f=1$, ce qui dans notre cas arrive dès que $N=8$. Mais le recouvrement ne signifie par forcément que le système est déjà enchevêtré.

6.4.3 Données topologiques

Les résultats fournis par l'analyse topologique sont synthétisés dans le tableau 6.2. Dans l'approche développée dans l'algorithme CReTA, les contraintes topologiques sont situées sur les chaînes à l'endroit où les chemins les plus courts représentant les chaînes rentrent en contact. Les chaînes qui, au terme du processus, sont représentées par des lignes droites sont considérées comme libres de contraintes topologiques. Les chaînes soumises à des contraintes topologiques (sans se préoccuper pour l'instant de la notion d'enchevêtrement) auront donc des chemins primitifs non rectilignes. La distinction entre contraintes topologiques et enchevêtrements est importante puisque, comme on le verra, on peut trouver des contraintes topologiques dans des systèmes non enchevêtrés. La longueur caractéristique définie par les contraintes topologiques est la longueur moyenne des segments formant le réseau. Deux estimations de cette longueur caractéristique sont données dans le tableau 6.2 : N_{CT}^* qui prend en compte seulement les chaînes ressentant des contraintes topologiques, et N_{CT} qui est une moyenne sur l'ensemble des chaînes, les chaînes libres de contraintes contribuant à la moyenne à

hauteur de leur longueur N . La proportion de chaînes soumises à des contraintes est indiquée par P_{CT} . Lorsque la taille des chaînes considérées augmente, logiquement, la proportion de chaînes ressentant des contraintes topologiques augmente jusqu'à être égale à 1. On voit également que même dans le cas des chaînes les plus courtes, il existe déjà une interpénétration des chaînes et que si les systèmes ne sont pas à proprement parler enchevêtrés, ils ressentent déjà des contraintes topologiques, phénomène qui a été identifié sur les données de dynamique locale par l'observation de dynamiques de modes ralenties sans pour autant rentrer dans le cadre des prédictions de la théorie de la reptation.

Nous avons étudié d'un point de vue dynamique la transition d'un régime non enchevêtré vers un régime enchevêtré par l'intermédiaire de la diffusion et des temps caractéristiques du système. Nous nous attachons ici à cette même transition, mais d'un point de vue statique. Nous représentons sur la figure 6.17 l'évolution de d et N_e en fonction de longueur N des chaînes. Toutes ces quantités augmentent avec N et semblent atteindre des valeurs indépendantes de la taille des chaînes. Ces données donnent une estimation pour $N_e \approx 10$ billes, ce qui correspond à 200 atomes de carbone. En utilisant la loi expérimentale $M_e \propto \rho p^3$, on peut redimensionner N_e par $(p/p^*)^3$ ce qui nous donne une valeur de N_e corrigée correspondant à 60 atomes de carbones, ce qui est proche des données obtenues par analyse topologique sur des systèmes microscopiques situées autour de 74 [74]. Pour les systèmes $N=30$ et $N=40$, on trouve un bon accord entre la valeur donnée pour N_e par les analyses topologiques et la longueur d'onde à laquelle commence le plateau pour les temps de Rouse normalisés. Les données obtenues par l'analyse topologique nous montrent que la transition d'un régime non enchevêtré vers un régime enchevêtré est très continue. On part de systèmes ($N=6$, $N=8$) pour lesquels une proportion non négligeable des chaînes est libre de toute contrainte à des systèmes pour lesquels la quasi-totalité des chaînes est soumise à des contraintes topologiques et où en moyenne chaque chaîne subit la présence de deux contraintes topologiques. Pour les systèmes de plus haut poids moléculaire, on peut imaginer que les données deviendraient invariantes en fonction de N . Dans ces systèmes, les contraintes topologiques s'imposent en intégralité aux processus dynamiques et l'on se situe bien dans un régime réellement enchevêtré. Ceci est vrai, d'un point de vue dynamique au-delà de N_c . Rappelons également que la valeur de N_c a été estimée autour de 20 billes, ce qui est en accord avec l'estimation de 10 billes pour N_e et la loi phénoménologique : $N_c \approx 2N_e$.

Sur la figure 6.18, nous représentons les valeurs du paramètre d'étirement que nous avons déjà présentées ainsi que les valeurs du paramètre N_{CT}^* . On voit que ces paramètres sont corrélés aux minima des β_k pour les différentes longueurs de chaînes. N_{CT}^* correspond à l'échelle de longueur moyenne sur laquelle le chemin primitif ressent les effets des contraintes topologiques. Ceci semble cohérent avec les faibles valeurs de non-exponentialité observées pour les longueurs caractéristiques correspondantes en dynamique.

6.4.4 Structure du réseau d'enchevêtrements

L'algorithme CReTA permet, une fois la réduction en chemins primitifs effectuée, d'analyser le réseau formé par les enchevêtrements. Les noeuds du réseau sont fixés au milieu des segments reliant les billes associées dans une contrainte topologique. Des fonctions de distributions de paires sont calculées pour différents types de configurations. On définit ainsi :

- $g_0(r)$ qui prend en compte les paires d'enchevêtrements qui impliquent 4 chaînes différentes. Cela correspond sur la figure 6.19 à la situation *a*).

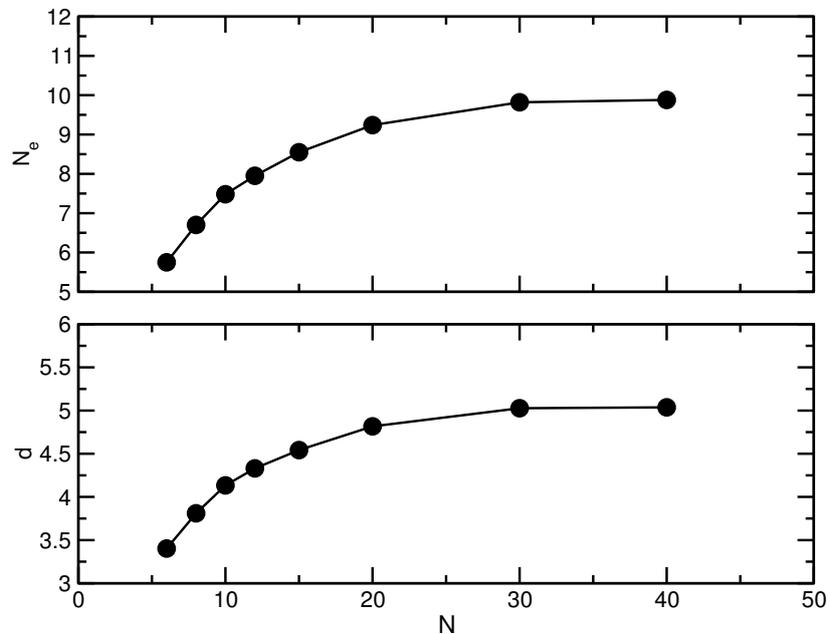


Fig. 6.17: Diamètre du tube d en nm et masse entre enchevêtrements en nombre de bille N_e en fonction de la taille des chaînes.

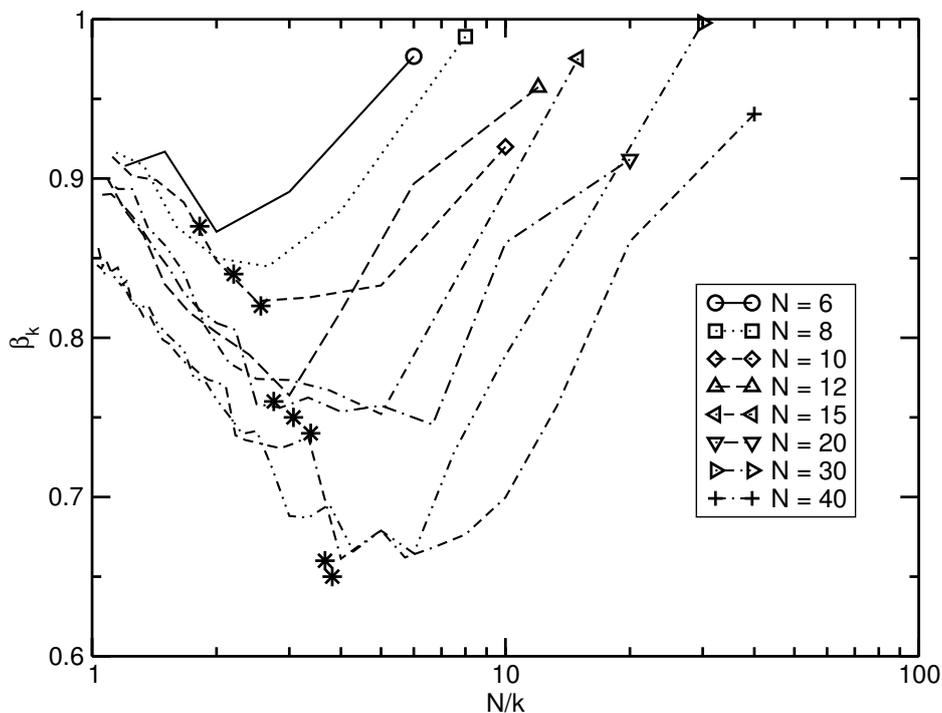


Fig. 6.18: Paramètres d'étirement β_k en fonction de la longueur d'onde N/k pour les différents systèmes. Les étoiles indiquent les valeurs N_{CT}^* (en abscisse) et la valeur du minimum pour les β_k pour la longueur de chaîne considérée..

- $g_1(r)$ qui prend en compte les paires d'enchevêtrements qui sont reliés par une chaîne. Cela correspond sur la figure 6.19 à la situation *b*).
- $g_2(r)$ qui prend en compte les paires d'enchevêtrements qui sont reliés par deux chaînes. Cela correspond sur la figure 6.19 à la situation *c*).
- $g_E(r)$ qui est la somme des trois contributions précédentes.

Ces différentes fonctions sont représentées sur la figure 6.20. On voit que la fonction de distribution totale tend rapidement vers 1. Ces résultats sont à comparer à la

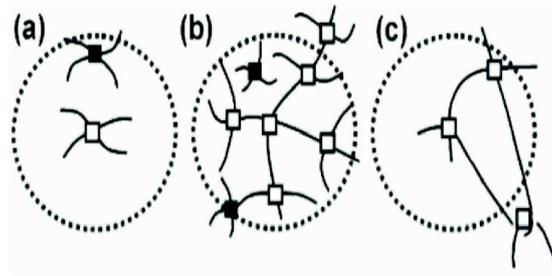


Fig. 6.19: Type de paires d'enchevêtrements considérées : a) paire d'enchevêtrements impliquant 4 chaînes différentes, b) paire d'enchevêtrements reliés par une chaîne, c) paire d'enchevêtrements reliés par deux chaînes.

figure 6.21 où sont représentées les mêmes quantités déterminées grâce à une procédure d'analyse topologique sur des configurations Monte Carlo de polyéthylène et de *cis*-1,4-polybutadiène [74]. On voit que le réseau formé par les enchevêtrements possède les mêmes caractéristiques dans le cas d'une représentation mésoscopique et dans celui d'une représentation microscopique. Sur cette figure, les fonctions de distributions sont renormalisées par rapport à la distance moyenne entre les enchevêtrements.

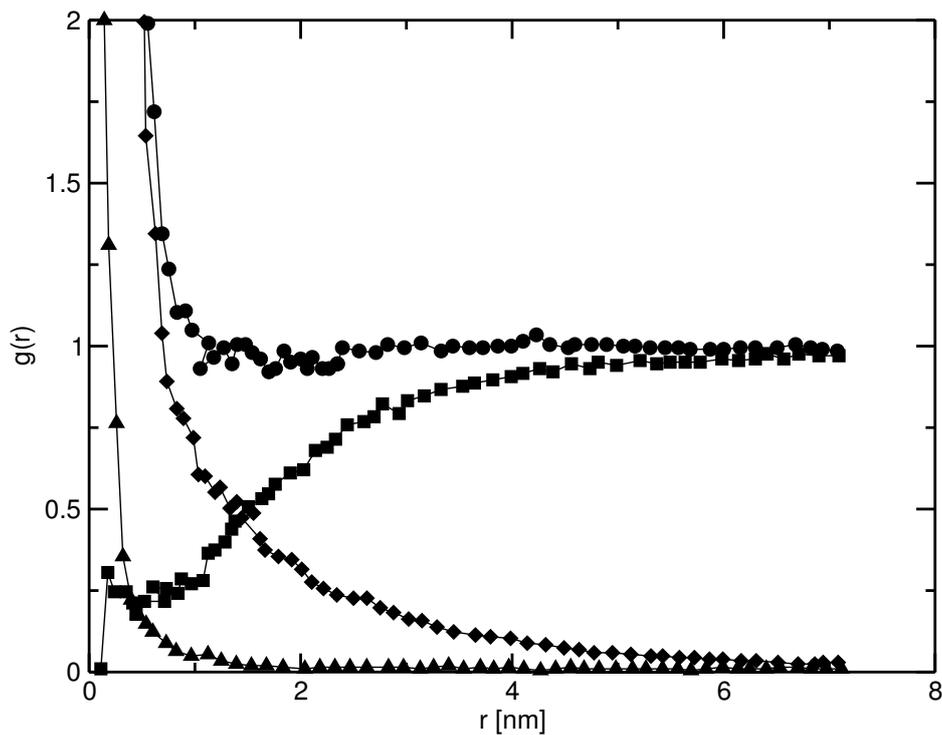


Fig. 6.20: Fonctions de distribution de paires pour les noeuds du réseau d'enchevêtrements. Sont représentées les fonctions $g_E(r)$ (cercles pleins), $g_0(r)$ (carrés), $g_1(r)$ (losanges) et $g_2(r)$ (triangles).

6.4.5 Module de cisaillement

Nous disposons à présent de valeurs pour N_e pour les différentes longueurs de chaînes. Nous pouvons donc essayer de confronter nos données pour le module de cisaillement aux prédictions théoriques. Nous choisissons pour cela deux modèles, le modèle originale de Doi et Edwards [71], et un modèle présenté par Milner et McLeish

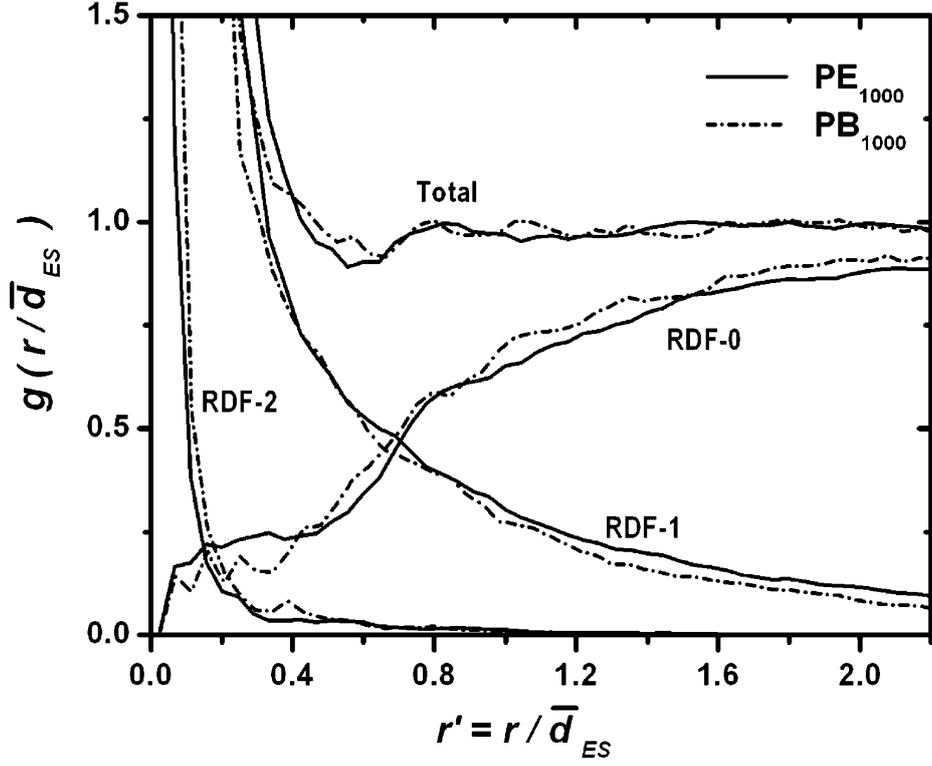


Fig. 6.21: Fonctions de distribution de paires pour les nœuds du réseau d'enchevêtrements. Les données sont issues de la référence [74]

qui prend en compte les fluctuations de contour de chaînes [49]. Le module de cisaillement peut s'écrire :

$$G(t) = G_{\text{retrac}}(t) + G_{\text{Rouse}}(t) + G_{\text{rept}}(t) \quad (6.22)$$

Ces trois contributions représentent respectivement les régime de rétraction, de Rouse et de reptation.

Pour le modèle original de Doi-Edwards, il n'existe pas de contribution de rétraction. Les expressions de deux autres contributions sont les suivantes :

$$G_{\text{Rouse}}(t) = \frac{G_N}{Z} \sum_{p=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{2tp^2}{\tau_R}\right) \quad (6.23)$$

$$G_{\text{rept}}(t) = G_N \sum_{p \text{ impair}}^{\infty} \frac{8}{p^2\pi^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_d}\right) \quad (6.24)$$

Dans ces expressions, τ_R représente le temps de Rouse donné par l'expression :

$$\tau_R = \frac{\zeta N b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (6.25)$$

Le temps τ_A est défini par :

$$\tau_A = \frac{1}{Z^2} \tau_R \quad (6.26)$$

et on a :

$$\tau_d = 3Z^3\tau_A \quad (6.27)$$

Pour le modèle de Milner-McLeish, ces contributions ont pour expressions :

$$G_{retract}(t) = G_N \int_0^{s_d} 2(1-s) \exp\left(-\frac{t}{\tau(s)}\right) ds \quad (6.28)$$

$$G_{Rouse}(t) = \frac{G_N}{Z} \sum_{p=1}^N A(p) \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_R}\right) \quad (6.29)$$

$$G_{rept}(t) = G_N \sum_{p \text{ impair}}^{\infty} \frac{8}{p^2\pi^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_d}\right) \quad (6.30)$$

Dans le cadre de ce modèle, on a cette fois :

$$\tau(s) = \tau_A \frac{225}{256} \pi^3 Z^4 s^4 \quad (6.31)$$

ainsi que :

$$s_d = \frac{\sqrt{1 + 4 \left(\frac{225}{256} \pi^3 Z\right)^{1/2}} - 1}{2 \left(\frac{225}{256} \pi^3 Z\right)^{1/2}} \quad (6.32)$$

et :

$$\tau_d = 3Z^3(1-s_d)^2\tau_A \quad (6.33)$$

La fonction $A(p)$ est définie par :

$$A(p) = \begin{cases} 1 & \text{si } p \leq Z \\ 1/3 & \text{si } p > Z \end{cases} \quad (6.34)$$

L'ensemble des paramètres des deux modèles nous est donc accessible. Les comparaisons entre les données pour $N = 30$ et $N = 40$ sont présentées sur les figures 6.22 et 6.23. Les données issues des simulations pour $N = 40$ sont en bon accord avec le modèle de Milner-McLeish pour les temps courts. Cet accord est un peu moins bon pour $N = 30$ mais reste très correct. L'accord est nettement moins bon pour les temps plus longs. Cependant, la relaxation reste largement retardée par rapport au modèle de Rouse. Il serait sans doute nécessaire de mener des simulations plus longues afin d'améliorer la statistique sur les modules de cisaillement.

6.5 Potentiels optimisés

Nous avons vu que l'utilisation de l'algorithme de répulsion segmentale avait une influence sur les données structurales du polymère. Les fonctions de distributions de paires sont modifiées, de même que le rayon de giration, et par conséquent, la masse entre enchevêtrements, et la masse critique, ce qui a finalement une influence également

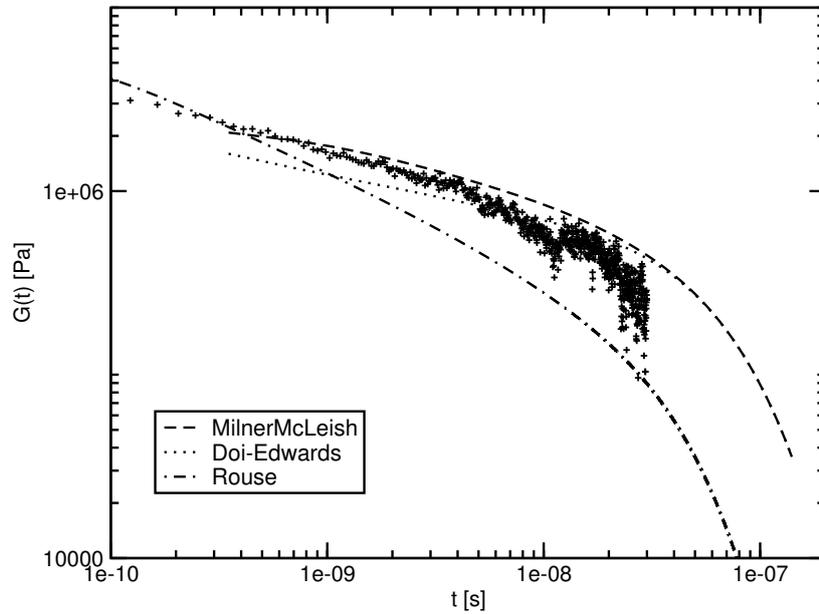


Fig. 6.22: Comparaison des données obtenues pour le $G(t)$ pour $N = 30$ avec les prédictions des modèles de Rouse, Doi-Edwards et Milner-McLeish.

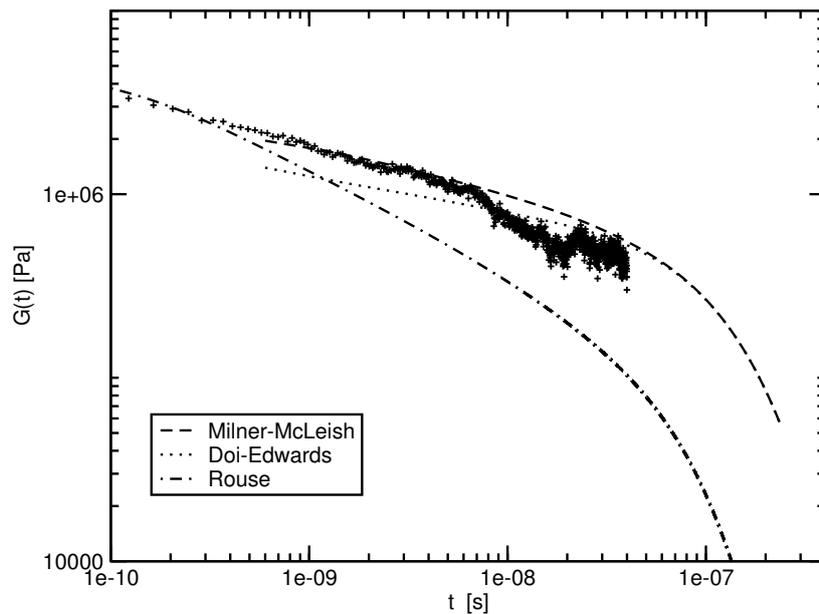


Fig. 6.23: Comparaison des données obtenues pour le $G(t)$ pour $N = 40$ avec les prédictions des modèles de Rouse, Doi-Edwards et Milner-McLeish.

sur les données dynamiques. Nous avons donc cherché à développer des potentiels permettant à la fois d'éviter les croisements et de reproduire correctement les données structurales. Nous avons pour cela utilisé la même technique que précédemment, mais nous avons cette fois développé les potentiels IIB au cours de simulations utilisant la méthode de répulsion segmentale. Les fonctions cible sont cependant les mêmes que précédemment. La comparaison entre les fonctions de distributions de paires obtenues pour différentes longueurs de chaînes sont présentées sur la figure 6.24. La méthode IIB converge donc même lorsque l'on utilise la répulsion segmentale. Les fonctions de distribution sont bien reproduites par ces potentiels. La comparaison entre les rayons de giration obtenus par les simulations sans répulsion segmentale, par les simulations

avec le système S_2 et par les simulations avec les nouveaux potentiels est présentée sur la figure 6.25. L'utilisation de ces nouveaux potentiels permet d'améliorer grandement la description à l'échelle mésoscopique de la structure du polyéthylène.

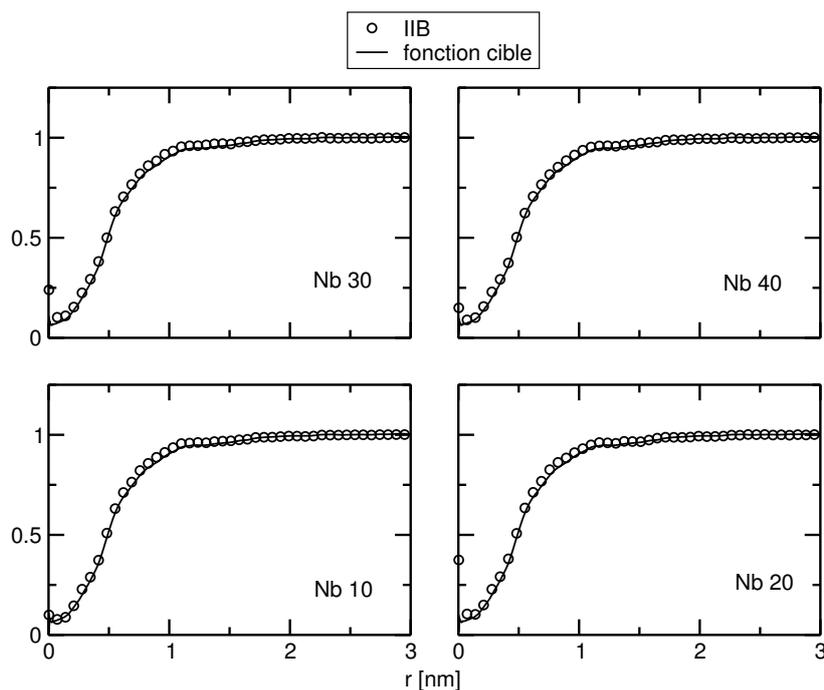


Fig. 6.24: Comparaison des fonctions de distributions de paires issues des simulations microscopiques et des simulations mésoscopiques avec les potentiels IIB.

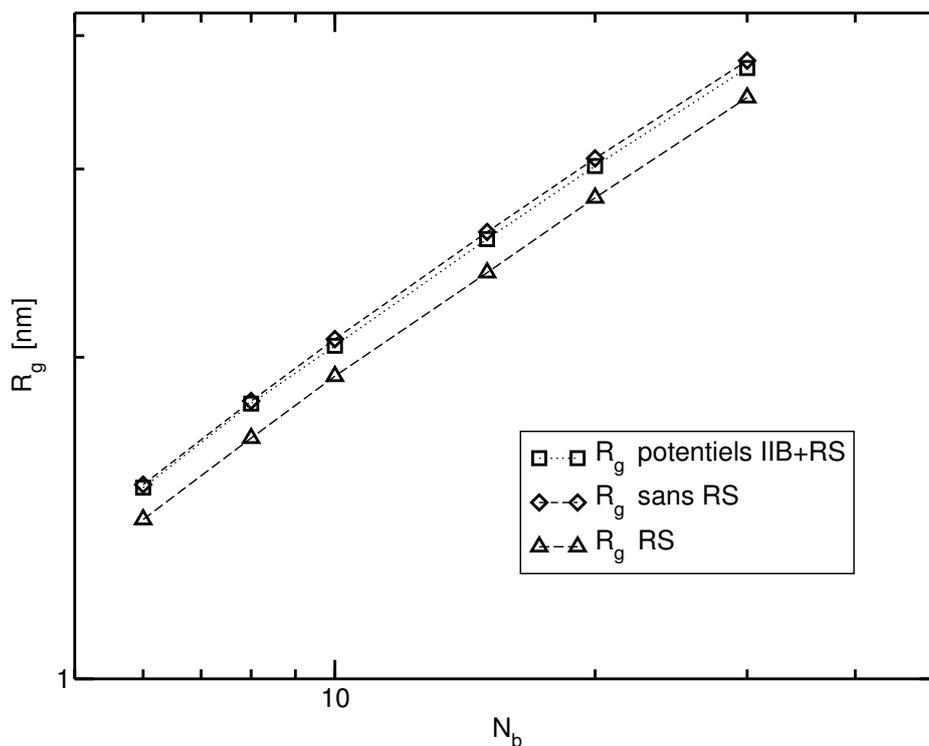


Fig. 6.25: Comparaison entre les rayons de giration obtenus par des simulations utilisant les nouveaux potentiels (IIB+RS), par des simulations sans répulsion segmentale, et par des simulations menées avec les paramètres du système S_2 .

Les potentiels développés en prenant en compte la répulsion segmentale lors de la phase d'ajustement sont *a priori* meilleurs que les potentiels développés précédemment. Ils présentent cependant un gros inconvénient : ils ne sont pas transférables. Les potentiels sont en effet différents pour chaque longueur de chaîne. La partie non-liée de ces potentiels est représentée sur la figure 6.26. Le potentiel IIB développé avec la répulsion segmentale doit contrebalancer les effets de volume exclu induits par cette méthode, ce qui explique la partie attractive pour les faibles valeurs de r .

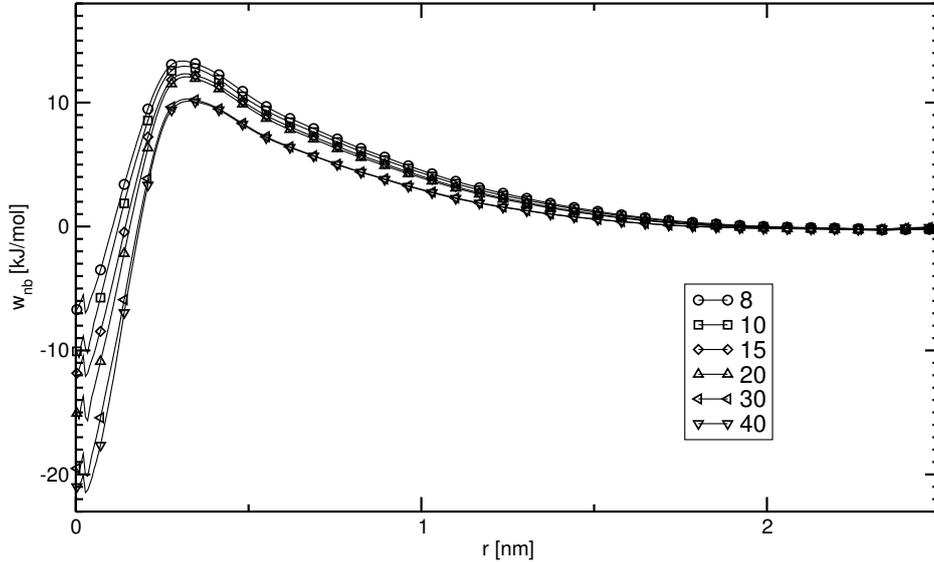


Fig. 6.26: Potentiels IIB+RS non liés pour différentes longueurs de chaîne.

Les potentiels diffèrent grandement d'une longueur de chaîne à l'autre, particulièrement pour les petites valeurs de r . Cette différence s'estompe pour les chaînes les plus longues. Si ces potentiels présentent des inconvénients pour nos systèmes d'étude, ils peuvent être utiles pour la modélisation de longues chaînes dans les corps purs.

6.6 Influence du potentiel de pliage sur les dynamiques locales

Afin de mieux reproduire les données structurales globales (rayons de giration, distances bout-à-bout) lors de simulations utilisant la méthode de répulsion segmentale, l'on peut penser à modifier les valeurs du potentiel de pliage. La valeur du potentiel de pliage est ainsi déterminée de la manière suivante :

$$w_{\alpha_{\text{pliage}}}^{\text{ang}}(\theta) = \alpha_{\text{pliage}} w^{\text{ang}}(\theta) \quad (6.35)$$

où α_{pliage} est un paramètre ajustable et $w^{\text{ang}}(\theta)$ est le potentiel de pliage habituellement utilisé. Nous avons effectué des simulations pour différents paramètres d'ajustement de ce potentiel, pour des chaînes de $N = 25$. L'influence de α_{pliage} sur le rayon de giration est représentée sur la figure 6.27.

Cette méthode semble adaptée si l'on veut reproduire des données structurales globales. Notons cependant qu'il n'est pas possible avec cette approche de corriger les défauts induits sur les fonctions de distribution de paires pour les faibles distances par le potentiel de répulsion segmentale. Précisons aussi que l'influence du potentiel de pliage sur les dimensions des chaînes est directement liée à la modification de

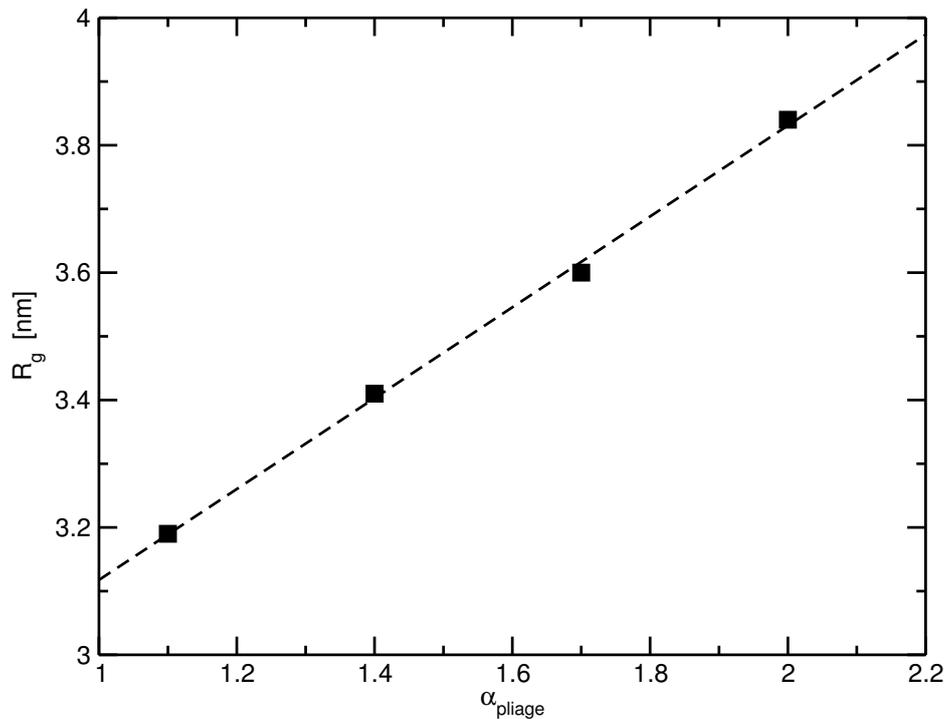


Fig. 6.27: Rayon de giration en fonction du paramètre ajustable du potentiel de pliage.

la longueur de Kuhn de ces chaînes. Plus l'on augmente α_{pliage} , plus les chaînes sont rigides. Cette influence est visible sur les données de dynamique locale représentées par l'intermédiaire des temps de Rouse normalisés sur la figure 6.28. La variation de la longueur de Kuhn b est nettement visible pour les temps normalisés des modes les plus rapides. Cette influence est bien entendu également visible pour les modes les plus lents : la taille des chaînes augmente, donc la dynamique ralentit.

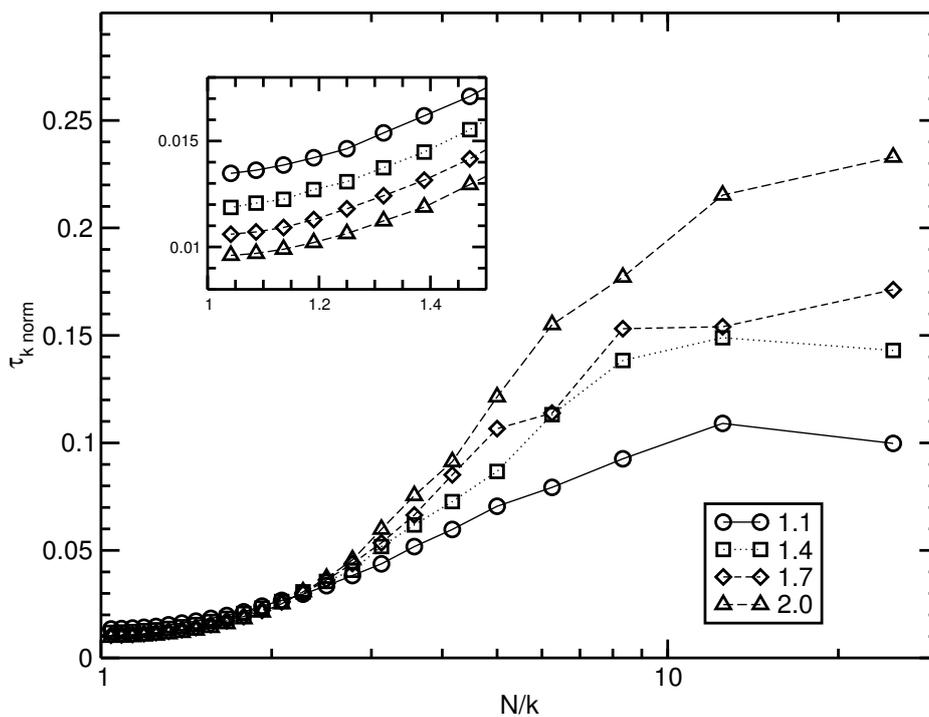


Fig. 6.28: Temps de Rouse normalisés pour les systèmes simulés avec différents paramètres d'ajustement du potentiel de pliage.

Il serait intéressant de savoir quelle est la masse entre enchevêtrements de ces systèmes. Leur étude complète n'a pas été effectuée. Un autre résultat préliminaire intéressant concerne les paramètres d'étirement. Ceux-ci sont représentés sur la figure 6.29. Il semble que l'ajustement du potentiel de pliage n'a pas de grande influence sur la longueur correspondant aux minima des paramètres d'étirement. Cependant, la rigidité de la chaîne a une influence relativement importante sur la valeur des ces paramètres, principalement pour les longueurs correspondant aux minima. Il serait certainement instructif de procéder à l'étude par analyses topologiques de ce genre de systèmes, entre autres pour mieux comprendre les relations entre la longueur de « packing » et la masse entre enchevêtrements.

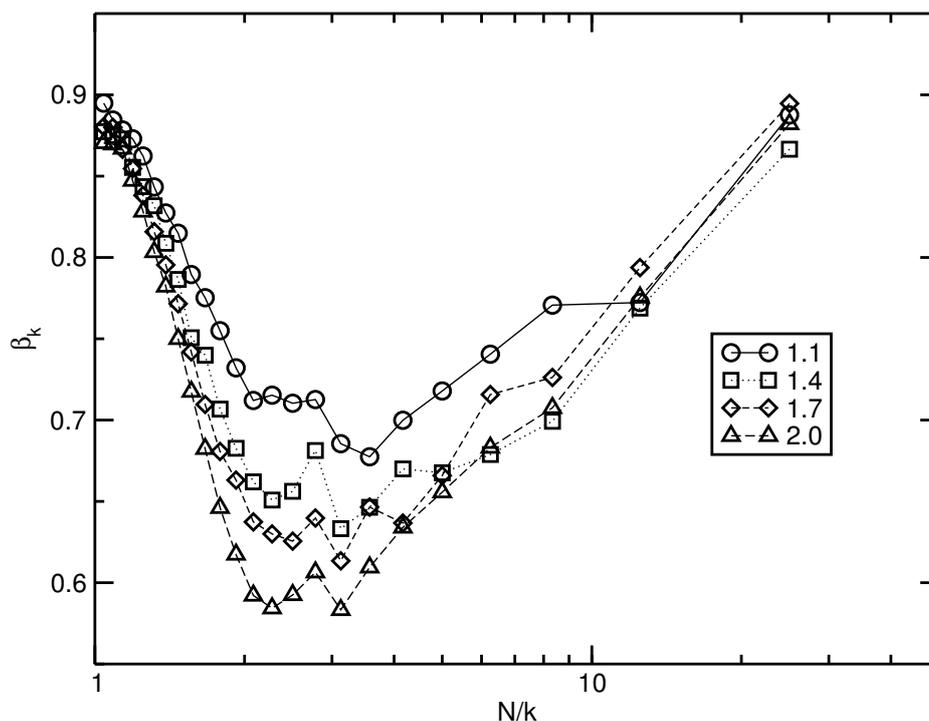


Fig. 6.29: Paramètres d'étirement en fonction de N/k pour les systèmes simulés avec différents paramètres d'ajustement du potentiel de pliage

En conclusion de cette étude préliminaire, on peut dire que l'ajustement du potentiel de pliage, en vue de mieux reproduire les caractéristiques structurales du polyéthylène, n'est pas une approche valable. Beaucoup de caractéristiques sont en effet altérées et le système obtenu ne pourra être qu'un système similaire au polyéthylène. L'ajustement du potentiel de pliage peut cependant représenter un certain intérêt dans le cadre de l'étude d'un système modèle. L'on pourra s'intéresser, par exemple, à la reproductibilité en simulation, à l'aide des analyses topologiques de la loi observée expérimentalement : $M_e \propto \rho p^3$.

6.7 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que la méthode de répulsion segmentale permettait, en réduisant fortement le nombre de croisements de chaînes, de reproduire une dynamique de fondus réellement enchevêtrés. Nous avons pu étudier la transition, d'un point de vue dynamique, entre deux régimes différents. Dans le premier régime, les contraintes topologiques jouent un rôle, mais il n'existe pas à proprement parler ni réel confinement de la dynamique ni véritablement d'enchevêtrements. Dans

le second régime, les contraintes topologiques permettent la formation d'un réseau d'enchevêtrements qui rend la dynamique des chaînes très proche du modèle de reptation. L'analyse topologique des configurations générées par la méthode DPD confirme les hypothèses formulées et confirme l'efficacité de la méthode de répulsion segmentale à reproduire un réseau d'enchevêtrements comparable à ce que l'on retrouve dans les simulations microscopiques.

partie III

Modélisation des élastomères

Chapitre 7

Théorie des élastomères

Nous présentons dans ce chapitre quelques traitements théoriques de l'élasticité des systèmes réticulés. Les modèles présentés ici ont pour but de faire le lien entre les propriétés mécaniques des matériaux et la structure de la matière à l'échelle moléculaire. Nous présenterons dans un premier temps les modèles dits « classiques » dans lesquels, à l'instar du modèle de Rouse pour les fondus, les interactions entre les chaînes ne sont pas prises en compte. Nous aborderons ensuite des modèles plus complexes traitant la présence d'enchevêtrements dans les systèmes étudiés. Les différents modèles traités nous fourniront des expressions du module de cisaillement G en fonction du degré de réticulation que nous comparerons aux résultats de nos simulations. Les approches développées dans les modèles nous serviront également de cadre pour l'analyse des différentes grandeurs d'intérêt accessibles. Dans la présentation des modèles d'élasticité, une grande partie des résultats sera admise. On pourra se reporter à la référence [76].

7.1 Les élastomères

On désigne par le terme *élastomère* un solide mou, susceptible de se déformer de manière réversible sur de grandes amplitudes : *grosso modo* au-delà de 10 % et jusqu'à plusieurs centaines de pourcent.

Ces matériaux sont obtenus en liant entre elles des chaînes de polymères. Les polymères adaptés à ce traitement possèdent un grand nombre de conformations et présentent donc des longueurs de persistance ou des longueurs de segments de Kuhn relativement courtes devant les distances entre les nœuds de réticulation. Les nœuds de réticulation qui relient les chaînes entre elles peuvent être de nature chimique, comme dans le cas du caoutchouc naturel, où ceux-ci sont formés par des ponts sulfure. Ce matériau est obtenu par la réaction de vulcanisation, représentée sur la figure 7.1. Dans d'autres cas, ces nœuds sont de nature physique. Dans les silicones, on relie les chaînes entre elles en les adsorbant sur de petites billes de silice. Le principe est le même dans le cas des chaînes hydrocarbonées où l'on utilise du noir de carbone. Si les nœuds formés sont suffisamment solides pour résister à des déformations, en élongation ou en cisaillement, l'élastomère se comporte comme un solide viscoélastique. Cette élasticité, d'origine entropique, est traitée dans la suite de ce chapitre.

7.2 Paramètres de structure du réseau

Les méthodes les plus usuelles de réticulation consistent à créer des jonctions entre des monomères appartenant à des chaînes voisines, et ce de manière aléatoire. Il est également possible de former des élastomères par le biais de réactions contrôlées, en

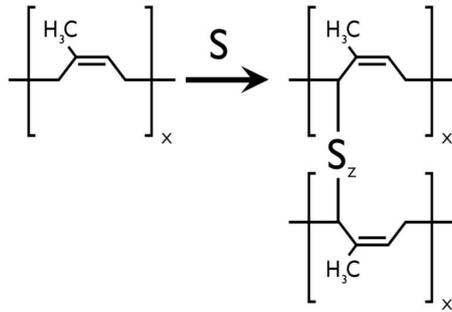


Fig. 7.1: Réaction de vulcanisation du latex pour obtenir du caoutchouc naturel.

reliant par exemple seulement les extrémités des chaînes ou un certain nombre de points bien définis dans la chaîne. On parlera alors de réseaux *modèles*.

Les propriétés des élastomères sont reliées à la nature chimique des polymères utilisés et à la structure du réseau formé par les chaînes de polymères après le processus de réticulation. Nous définissons quelques paramètres permettant de décrire ce réseau. Dans la suite de ce chapitre, le terme *chaînes du réseau* désignera les portions de chaînes de polymères situées entre deux jonctions successives. On parle souvent en anglais de *strands*. Le nombre total de chaînes du réseau et de jonctions sont notées respectivement ν et μ . Le poids moléculaire moyen d'une chaîne est noté par M_r . Le nombre de chaînes partant d'une jonction est appelé la *fonctionnalité* ϕ de la jonction. Une chaîne connectée à une jonction seulement à une de ses extrémités est appelée une *chaîne pendante* (en anglais *dangling chain*). Une chaîne connectée à ses deux extrémités à la même jonction est appelée une *boucle*. Une chaîne pendante ne contribue pas à l'élasticité du réseau en statique, de même qu'une boucle, si elle n'est pas enlacée dans une autre chaîne ; ces éléments forment des défauts du réseau.

On peut envisager un réseau comme le résultat de deux étapes artificielles. Dans la première étape, toutes les chaînes forment une molécule unique en forme d'arbre, comme représenté sur la figure 7.2. Les jonctions représentées par les cercles pleins sont des sites actifs qui vont pouvoir réagir les uns avec les autres pour former le réseau. Dans une telle molécule, on dénombre $\nu + 1$ jonctions. Au cours de la deuxième étape, ξ paires de jonctions sont combinées pour former le réseau. Ce processus introduit ξ chemins cycliques indépendants. Ce paramètre est appelé *cycle du réseau*.

On voit ainsi qu'il existe cinq paramètres pour caractériser la structure du réseau, M_r , ν , μ , ϕ et ξ . Pour un réseau idéal, ne contenant ni chaînes pendantes, ni boucles, et dont toutes les jonctions ont une fonctionnalité supérieure ou égale à 3, il existe seulement deux paramètres indépendants, et on peut écrire les relations suivantes [77] :

$$\mu = 2\nu/\phi \quad (7.1)$$

$$\xi = (1 - 2/\phi)\nu \quad (7.2)$$

$$\xi/V = (1 - 2/\phi)\rho N_A/M_r \quad (7.3)$$

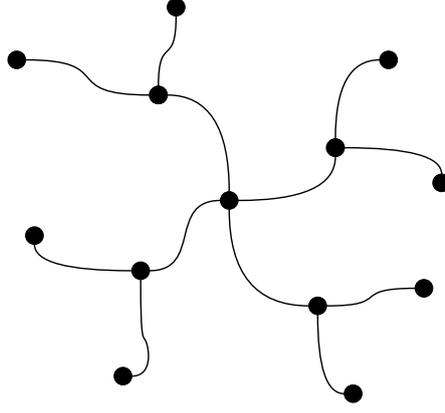


Fig. 7.2: Première étape de la formation d'un réseau. Les cercles pleins représentent les cycles actifs qui vont former les jonctions.

7.3 Propriétés élastiques

7.3.1 Notations

Les différents modèles présentés dans ce chapitre fournissent des expressions du module de cisaillement G . Les notions de modules élastiques utilisées ici sont légèrement différentes de celles utilisées précédemment. On ne s'intéresse pas, dans ce chapitre, à la réponse temporelle, mais à une valeur constante, telle que définie dans la loi de Hooke (*cf* introduction sur les propriétés viscoélastiques).

On considère dans la suite un élément de volume V , soumis à une déformation en élongation. Dans un repère cartésien, le tenseur gradient peut s'écrire :

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (7.4)$$

où λ_i quantifie la déformation selon l'axe \vec{x}_i . Les modèles d'élasticité pour les réseaux réticulés ne supposent pas tous *a priori* que les matériaux sont incompressibles. Les contributions volumiques jouent un rôle important dans le cas des gels ou des problématiques liées gonflement, situations que nous n'aborderons pas dans ce travail. Pour l'étude des élastomères, nous faisons donc l'approximation usuelle que les systèmes sont incompressibles. Les modèles présentés s'attacheront donc à déterminer la contrainte lors d'une déformation isochore uniaxiale. On aura ainsi : $\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1$ et $\lambda_2 = \lambda_3$. Nous adopterons donc les conventions suivantes :

$$\lambda_1 = \lambda \quad (7.5)$$

$$\lambda_2 = 1/\sqrt{\lambda} \quad (7.6)$$

$$\lambda_3 = 1/\sqrt{\lambda} \quad (7.7)$$

7.3.2 Relations entre la contrainte et la déformation

La contrainte sera déterminée dans les réseaux réticulés par l'intermédiaire de la variation en énergie libre ΔF lors d'une déformation. Cette quantité peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$\Delta F = \Delta F^*(T, V) + \Delta F_{el}(T, \lambda) \quad (7.8)$$

où $\Delta F^*(T, V)$ est la contribution des forces intermoléculaires, définie comme dans le cas des liquides simples, et $\Delta F_{el}(T, \lambda)$ est la contribution élastique provenant des chaînes formant le réseau.

L'application d'une déformation uniaxiale et isochore à l'élément de volume V , va engendrer une force f , dépendant de la longueur L de l'échantillon dans la direction de l'élongation, et que l'on peut relier à la variation d'énergie libre élastique :

$$f = \left(\frac{\partial \Delta F_{el}}{\partial L} \right)_{T, V} = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial \Delta F_{el}}{\partial \lambda} \right)_{T, V} \quad (7.9)$$

où L_0 indique la longueur au repos. La contrainte est donc simplement déterminée par :

$$\sigma = \frac{f}{S} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Delta F_{el}}{\partial \lambda} \right)_{T, V} \quad (7.10)$$

où S indique la section de l'élément de volume. Dans la limite des petites déformations, c'est-à-dire pour $\epsilon = \lambda - 1 \rightarrow 0$, on peut écrire :

$$\sigma = E\epsilon = 3G\epsilon \quad (7.11)$$

La deuxième égalité provient du fait que le matériau est incompressible ce qui donne : $E = 3G$. Le module de cisaillement peut donc être simplement relié à ΔF_{el} par :

$$G = \frac{1}{3(\lambda - 1)V} \left(\frac{\partial \Delta F_{el}}{\partial \lambda} \right) \quad (7.12)$$

7.4 Modèles classiques d'élasticité

Nous présentons ici les deux modèles les plus connus d'élasticité, le modèle du réseau affine et le modèle du réseau fantôme. Ces modèles relativement anciens permettent de comprendre l'origine de l'élasticité dans les systèmes réticulés et forment en quelque sorte deux cas extrêmes de représentation d'un élastomère.

7.4.1 Réseau affine

Le modèle du réseau affine est, historiquement, le premier modèle traitant de l'élasticité des systèmes réticulés. Il en présente les éléments de base dans un formalisme particulièrement simple. Ce modèle a été développé successivement par Kuhn et Treloar [78, 79]. Il est basé sur les hypothèses fondamentales suivantes :

1. Le système réticulé est constitué d'un réseau de ν chaînes gaussiennes reliant chacune deux jonctions. La statistique des chaînes est la même que dans le fondu.

2. Il n'y a pas de changement de volume lors de la déformation du système.
3. Lors de la déformation, les jonctions se déplacent de manière affine. Cela signifie que l'on peut appliquer le tenseur gradient de la déformation macroscopique directement aux positions des jonctions. Ceci implique qu'il n'existe pas de fluctuations de position pour ces jonctions. Cependant, aucune contrainte n'est imposée au niveau des chaînes. Il n'existe pas d'interaction des chaînes avec leur environnement. On peut parler de système fantôme, comme dans le cas du modèle de Rouse.
4. L'énergie du système s'écrit simplement comme la somme des énergies des chaînes. La déformation est purement entropique, ce qui permet d'écrire : $\Delta F_{el} = -T\Delta S$.

La variation d'énergie libre lors d'une déformation pour l'ensemble des chaînes s'écrit simplement grâce aux hypothèses 1 et 4 :

$$\Delta F_{el} = \frac{3k_B T}{2 \langle r^2 \rangle_0} \sum_{\nu} (r^2 - \langle r^2 \rangle_0) \quad (7.13)$$

$$= \frac{3}{2} \nu k_B T \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle_0} - 1 \right) \quad (7.14)$$

où r^2 représente la distance carrée bout-à-bout des chaînes. En utilisant une représentation cartésienne, on peut écrire :

$$\langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_0 = (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) / 3 \quad (7.15)$$

$$= (\lambda^2 + 2/\lambda) / 3 \quad (7.16)$$

ce qui permet de réécrire la variation d'énergie libre :

$$\Delta F_{el} = \frac{\nu k_B T}{2} (\lambda^2 + 2/\lambda - 3) \quad (7.17)$$

d'où l'on tire grâce à la relation 7.12 :

$$G = \frac{\nu k_B T}{V} \quad (7.18)$$

que l'on peut réécrire sous la forme plus courante :

$$G = \frac{\rho R T}{M_r} \quad (7.19)$$

On retrouve une expression similaire à celle du module du plateau caoutchoutique dans le cas des fondus. Rappelons cependant qu'historiquement l'étude des réseaux réticulés est antérieure à celle des fondus enchevêtrés, et que l'expression du module pour les fondus a été adoptée à partir de la théorie des réseaux affines, en assimilant les enchevêtrements à des ponts de réticulation.

Si cette expression est basée sur des hypothèses fortes, elle permet cependant de bien comprendre la principale caractéristique des élastomères : plus le système est réticulé, plus l'élastomère est dur.

7.4.2 Réseau fantôme

Aspects généraux du modèle

Le modèle du réseau fantôme, développé par James et Guth [80] permet de pallier certains défauts du modèle du réseau affine. L'approche adoptée ne se rattache plus à une description continue de la matière, et permet de mieux prendre en compte la nature moléculaire des objets traités. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

1. Comme dans le cadre du modèle affine, on considère que le système est constitué de chaînes gaussiennes.
2. On considère qu'une petite partie des jonctions, situées sur la surface de l'élément de volume, sont fixes tandis que les autres jonctions sont « libres », et que leur position est donc libre de fluctuer. L'ensemble des μ jonctions peut donc être partitionné en deux sous-ensembles : $\{\sigma\}$, regroupant les jonctions fixes et $\{\tau\}$, regroupant les jonctions libres. La déformation des jonctions fixes est affine.
3. Les chaînes sont soumises uniquement aux contraintes liées à la connectivité du réseau. La contrainte est transmise dans l'élément de volume par les jonctions. Il n'existe pas d'interactions des chaînes avec leur environnement. On se situe donc encore dans le cadre d'un système fantôme.

En conséquence de l'hypothèse 3, la fonction de partition Z_ν du réseau peut être écrite comme le produit des fonctions de partitions configurationnelles des chaînes individuelles, chacune de ces fonctions ne dépendant que du vecteur bout-à-bout de la chaîne :

$$Z_\nu = \prod_{i < j} Z_{\vec{r}_{ij}} = Z^\nu \prod_{i < j} W(\vec{r}_{ij}) \quad (7.20)$$

où $Z_{\vec{r}_{ij}}$ est la fonction de partition d'une chaîne de vecteur bout-à-bout \vec{r}_{ij} et Z est la fonction de partition correspondant à la chaîne libre. Le produit de l'équation 7.20 inclut toutes les paires de chaînes reliées par un jonction. On considère que la distribution des vecteurs bout-à-bout pour une chaîne est identique dans le cas du réseau déformé et dans le cas de la chaîne libre. Cette distribution est ainsi donnée par :

$$W(\vec{r}_{ij}) = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-\gamma \vec{r}_{ij}^2) \quad (7.21)$$

où l'on a défini :

$$\gamma = \frac{3}{2 \langle r_{ij}^2 \rangle_0} \quad (7.22)$$

Quitte à définir un repère lié aux jonctions, et en notant \vec{R}_i et \vec{R}_j les positions des jonctions i et j , on peut réécrire la fonction de partition sous la forme suivante :

$$Z_\nu = C \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \gamma_{ij}^* |\vec{R}_i - \vec{R}_j|^2\right) \quad (7.23)$$

où l'on a $\gamma_{ij}^* = \gamma$ si i et j sont reliées par une chaîne et 0 dans le cas contraire. La définition de ces paramètres introduit donc la structure du réseau. En mettant les

positions des jonctions sous la forme d'une matrice colonne $\{\mathbf{R}\}$, on peut réécrire la fonction de partition sous la forme :

$$Z_\nu = C \exp(-\{\mathbf{R}\}^T \Gamma \{\mathbf{R}\}) \quad (7.24)$$

où Γ est une matrice symétrique dont les éléments sont définis par :

$$\Gamma = \begin{cases} \gamma_{ij} & = -\gamma_{ij}^* \text{ si } i \neq j \\ \gamma_{ii} & = \sum_i \gamma_{ji}^* = \sum_j \gamma_{ji}^* \end{cases} \quad (7.25)$$

La matrice Γ décrit totalement la connectivité du réseau. En utilisant la partition de l'hypothèse 2, on peut réécrire la matrice $\{\mathbf{R}\}$:

$$\{\mathbf{R}\} = \begin{pmatrix} \{\mathbf{R}_\sigma\} \\ \{\mathbf{R}_\tau\} \end{pmatrix} \quad (7.26)$$

où les sous-matrices $\{\mathbf{R}_\sigma\}$ et $\{\mathbf{R}_\tau\}$ correspondent aux positions des jonctions, respectivement, fixes et libres. On peut également définir les sous-matrices de Γ correspondant à cette partition : Γ_σ , Γ_τ et $\Gamma_{\sigma\tau} = \Gamma_{\tau\sigma}^T$. On peut montrer que les positions moyennes des jonctions libres sont des fonctions linéaires des positions des jonctions fixes [81]. Il existe donc une matrice A telle que : $\mathbf{R}_\tau = A\mathbf{R}_\sigma$. Il est alors possible d'écrire :

$$\{\mathbf{R}\}^T \Gamma \{\mathbf{R}\} = \{\mathbf{R}_\sigma\}^T G_\sigma \{\mathbf{R}_\sigma\} + \{\Delta\mathbf{R}_\tau\}^T \Gamma_\tau \{\Delta\mathbf{R}_\tau\} \quad (7.27)$$

où l'on a :

$$G_\sigma = \Gamma_\sigma - \Gamma_{\sigma\tau} \Gamma_\tau^{-1} \Gamma_{\tau\sigma} \quad (7.28)$$

$$\{\Delta\mathbf{R}_\tau\} = \{\mathbf{R}_\tau\} - \{\bar{\mathbf{R}}_\tau\} \quad (7.29)$$

$$\{\bar{\mathbf{R}}_\tau\} = -\Gamma_\tau^{-1} \Gamma_{\tau\sigma} \{\mathbf{R}_\sigma\} \quad (7.30)$$

L'équation 7.30 donne l'expression de la matrice A . Les positions moyennes des jonctions libres vont donc se transformer de manière affine au cours de la déformation. La fonction de partition peut être exprimée sous la forme suivante :

$$Z_\nu = Z_{\nu\sigma} Z_{\nu\tau} \quad (7.31)$$

avec :

$$Z_{\nu\sigma} = C' \exp(\{\mathbf{R}_\sigma\}^T G_\sigma \{\mathbf{R}_\sigma\}) \quad (7.32)$$

$$Z_{\nu\tau} = C'' \exp(\{\Delta\mathbf{R}_\tau\}^T \Gamma_\tau \{\Delta\mathbf{R}_\tau\}) \quad (7.33)$$

Le produit des fluctuations de deux jonctions i et j , moyenné sur l'ensemble du réseau, peut donc être obtenu sous la forme [82] :

$$\langle \Delta \vec{R}_i \cdot \Delta \vec{R}_j \rangle = \frac{\int \Delta \vec{R}_i \cdot \Delta \vec{R}_j \exp [\{\Delta \mathbf{R}_\tau\}^T \Gamma_\tau \{\Delta \mathbf{R}_\tau\}] d\{\Delta \mathbf{R}_\tau\}}{\int \exp [\{\Delta \mathbf{R}_\tau\}^T \Gamma_\tau \{\Delta \mathbf{R}_\tau\}] d\{\Delta \mathbf{R}_\tau\}} \quad (7.34)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \gamma_{ij}} \ln Z_\tau \quad (7.35)$$

où

$$d\{\Delta \mathbf{R}_\tau\} = d\Delta \mathbf{R}_{1\tau} \dots d\Delta \mathbf{R}_{\mu_\tau} \quad (7.36)$$

et :

$$Z_\tau = \int \exp [\{\Delta \mathbf{R}_\tau\}^T \Gamma_\tau \{\Delta \mathbf{R}_\tau\}] d\{\Delta \mathbf{R}_\tau\} = \left(\frac{\pi^{\mu_\tau}}{\det \Gamma_\tau} \right)^{3/2} \quad (7.37)$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\langle \Delta \vec{R}_i \cdot \Delta \vec{R}_j \rangle = \frac{3}{2} (\Gamma_\tau^{-1})_{ij} \quad (7.38)$$

Cette formule montre que le produit des fluctuations ne dépend que de la matrice Γ_τ qui est liée à la structure du réseau. Cette observation mène à la conclusion importante : les fluctuations sont indépendantes de la déformation macroscopique de l'élément de volume considéré. La transformation d'un vecteur reliant deux jonctions i et j au cours d'une déformation peut donc s'écrire :

$$\vec{r}_{ij} = \lambda \vec{r}_{ij} + \Delta \vec{r}_{ij} \quad (7.39)$$

On note que la déformation des vecteurs reliant les jonctions n'est pas affine. Si l'on moyenne la fonction de partition Z_ν sur les fluctuations des jonctions libres, on obtient la fonction de partition d'un réseau déterminé uniquement par les positions des μ_σ jonctions fixes. Ceci donne accès à la variation d'énergie libre au cours d'une déformation en élongation uniaxiale :

$$\Delta F_{\text{el}} = \frac{k_B T}{3} [\{\mathbf{R}_\sigma^0\}^T G_\sigma \{\mathbf{R}_\sigma^0\}] (\lambda^2 + 2/\lambda - 3) \quad (7.40)$$

Cette formule permet théoriquement de calculer le module de cisaillement G . La détermination du terme entre crochets reste cependant difficile dans une approche formelle.

Représentation du réseau

Nous nous intéressons à la configuration instantanée d'une chaîne reliant deux jonctions i et j . Si la quantité \vec{r}_{ij} représente le vecteur bout-à-bout instantané de la chaîne et \vec{r}_{ij} sa moyenne dans le temps, on peut écrire :

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_{ij} + \Delta \vec{r}_{ij} = \vec{r}_{ij} + \Delta \vec{R}_j - \Delta \vec{R}_i \quad (7.41)$$

Les distributions des vecteurs moyens \vec{r}_{ij} et des fluctuations $\Delta\vec{r}_{ij}$ dans le réseau sont données par, respectivement, $\chi(\vec{r}_{ij})$ et $\psi(\Delta\vec{r}_{ij})$. Ces distributions sont reliées à la distribution $W(\vec{r}_{ij})$ par le produit de convolution suivant :

$$W(\vec{r}_{ij}) = \chi(\vec{r}_{ij}) * \psi(\Delta\vec{r}_{ij}) \quad (7.42)$$

$$= \int \chi(\vec{r}_{ij}) \psi(\Delta\vec{r}_{ij}) d\vec{r}_{ij} \quad (7.43)$$

Nous admettrons que les distributions sont toutes les trois gaussiennes [76]. On peut alors écrire :

$$\chi(\vec{r}_{ij}) = \left(\frac{\chi}{\pi}\right) \exp(-\chi(\vec{r}_{ij})^2) \quad (7.44)$$

$$\psi(\Delta\vec{r}_{ij}) = \left(\frac{\psi}{\pi}\right) \exp(-\psi(\Delta\vec{r}_{ij})^2) \quad (7.45)$$

avec

$$\psi = \frac{3}{2 \langle (\Delta\vec{r}_{ij})^2 \rangle} \quad (7.46)$$

$$\chi = \frac{3}{2 \langle (\vec{r}_{ij})^2 \rangle} \quad (7.47)$$

On peut montrer à l'aide des relations 7.44, 7.45 et 7.43 que ces paramètres sont reliés par l'équation :

$$1/\psi + 1/\chi = 1/\gamma \quad (7.48)$$

Cette relation montre que les moyennes sur le réseau des distances bout-à-bout instantanées, moyennes et leurs fluctuations sont reliées. Pour un réseau fantôme de fonctionnalité ϕ , on peut démontrer les relations suivantes [83, 84] :

$$\langle (\Delta\vec{r}_{ij})^2 \rangle = \frac{2}{\phi} \langle r^2 \rangle_0 \quad (7.49)$$

$$\langle (\vec{r}_{ij})^2 \rangle = \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) \langle r^2 \rangle_0 \quad (7.50)$$

Détermination de la variation d'énergie libre

La variation d'énergie libre d'un réseau fantôme peut être calculée en décomposant la déformation en différentes étapes. On peut ainsi écrire :

$$\Delta F_{el} = \Delta F_{el,2} + \Delta F_{el,3} + \Delta F_{el,4} - \Delta F_{el,1} \quad (7.51)$$

Les indices correspondent aux étapes suivantes :

1. Cette étape correspond à la création d'un réseau à partir de ν chaînes d'une molécule acyclique (*cf* figure 7.2). Il faut pour cela joindre ξ sites réactifs pour former les jonctions.

2. Cette étape correspond à la déformation affine, de paramètre λ des chaînes formant la molécule acyclique.
3. Cette étape correspond au passage du système acyclique de chaînes, déformées, à un réseau déformé de manière affine. Il faut donc pour cela joindre ξ sites réactifs pour former des jonctions.
4. Cette étape correspond au passage d'un réseau déformé affine à un réseau déformé fantôme. Le réseau final est donc affine si l'on considère non pas les vecteurs bout-à-bout mais leur moyenne.

Ces différentes étapes sont résumées sur la figure 7.3.

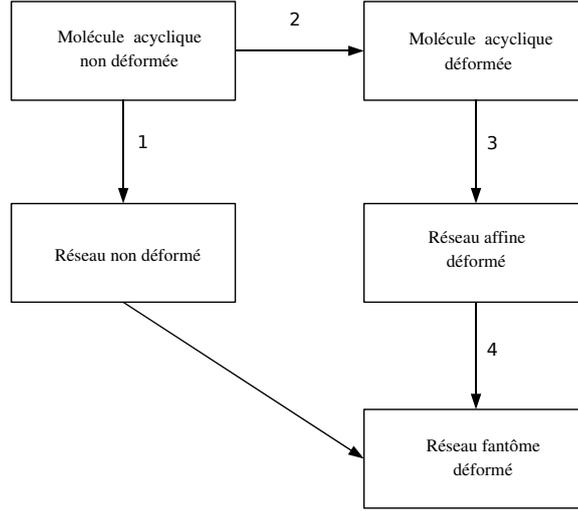


Fig. 7.3: Décomposition de la déformation d'un réseau fantôme

Calculons maintenant les différentes contributions liées aux étapes que nous venons d'identifier.

1. Lors de la formation du réseau à partir de la molécule acyclique, on considère que deux sites réactifs peuvent former une jonction si ceux-ci sont situés dans un volume δV . La probabilité de former ξ jonctions est donc proportionnelle à $(\delta V/V)^\xi$. Ce qui donne :

$$\Delta F_{el,1} = -\xi k_B T \ln(\delta V/V) \quad (7.52)$$

2. Calculons la contribution due à la déformation de la molécule acyclique. Considérons les ν_i chaînes dont les vecteurs bout-à-bout sont situés entre \vec{r}_i et $\vec{r}_i + d\vec{r}_i$. La probabilité d'occurrence de ces chaînes dans l'état déformé est donnée par $det(\lambda)W(\lambda\vec{r}_i)d\vec{r}_i$. Il existe $\nu! \prod \nu_i!$ manières de combiner les chaînes dans les différentes catégories i . Ce qui donne la probabilité Ω d'avoir une certaine distribution dans l'état déformé :

$$\Omega_1 = \nu! \prod [(det(\lambda))W(\lambda\vec{r}_i)d\vec{r}_i]^{\nu_i} / \nu_i! \quad (7.53)$$

On peut remplacer le déterminant de λ par 1, utiliser la formule de Stirling pour obtenir : $Z_\nu(\lambda)/Z_\nu^0 = \prod [W(\lambda\vec{r}_i).W(\vec{r}_i)]$. En suivant les mêmes étapes que dans le calcul de la variation d'énergie libre pour le modèle affine, on trouve finalement :

$$\Delta F_{el,2} = 1/2\nu k_B T (\lambda^2 + 2/\lambda - 3) \quad (7.54)$$

3. La troisième étape étant similaire à la première, on peut écrire, dans l'hypothèse où les transformations se font à volume constant :

$$\Delta F_{\text{el},3} = -\xi k_B T \ln(\delta V/V) \quad (7.55)$$

4. La quatrième étape consiste à relaxer les $\nu - \xi$ points de jonctions pour passer d'un réseau affine à un réseau fantôme. On peut donc procéder de la même manière que dans la deuxième étape et écrire : $Z_{\nu-\xi}^0/Z_{\nu-\xi}(\lambda) = \prod [\Psi(\Delta \vec{r}_i)/\Psi(\lambda \Delta \vec{r}_i)]^{\nu_i - \xi_i}$ ce qui donne :

$$\Delta F_{\text{el},4} = 1/2(\nu - \xi)k_B T (\lambda^2 + 2/\lambda - 3) \quad (7.56)$$

En regroupant les différentes contributions, on aboutit à l'expression suivante :

$$\Delta F_{\text{el}} = (1/2)\xi k_B T (\lambda^2 + 2/\lambda - 3) \quad (7.57)$$

ce qui nous permet d'exprimer le module de cisaillement :

$$G = \frac{\nu k_B T}{2V} = \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) \frac{\nu k_B T}{V} \quad (7.58)$$

que l'on peut réécrire sous la forme plus courante, et pour un réseau tétrafonctionnel :

$$G = \frac{\rho R T}{2M_r} \quad (7.59)$$

On voit que le module de cisaillement du modèle fantôme est égal à la moitié du module du modèle affine. Les fluctuations des jonctions étant permises, l'élastomère est moins dur.

7.5 Modèles prenant en compte les interactions intermoléculaires

Les modèles classiques d'élasticité des systèmes réticulés partent de l'hypothèse que les chaînes n'interagissent les unes avec les autres que par le biais des jonctions. Ils se situent donc dans une approche similaire à celle adoptée par le modèle de Rouse dans le cadre des fondus de polymères. Comme on l'a vu précédemment, les contraintes topologiques jouent un rôle fondamental dans la dynamique et les propriétés rhéologiques des fondus de polymères, il en est de même dans le cas des élastomères. Les modèles présentés dans cette section prennent donc en compte le rôle des enchevêtrements dans les propriétés élastiques.

7.5.1 Modèle des jonctions contraintes

Le modèle des jonctions contraintes a été développé par Ronca et Allegra [85], puis amélioré par Erman et Flory [86]. Il constitue en quelque sorte un intermédiaire entre les deux modèles classiques, puisque les jonctions peuvent fluctuer, mais que ces fluctuations sont limitées par l'existence de contraintes topologiques.

Notations

Deux types de forces agissent sur une jonction du réseau lorsque la position de celle-ci fluctue :

- Une force de rappel due au réseau fantôme qui a tendance à ramener la jonction au niveau de sa position d'équilibre.
- Une force résultant des contraintes exercées sur la jonction par les autres jonctions et par les chaînes environnantes. Cette force élastique est dirigée vers un centre de contraintes. En l'absence de liens de réticulation, on peut imaginer que la jonction fluctuerait en position autour de ce centre de contrainte.

On peut ainsi définir, pour une jonction i donnée un certain nombre de vecteurs :

- $\vec{\bar{R}}_i$ représente la position moyenne de la jonction dans le réseau fantôme, dans un état donné de déformation, il définit le centre du réseau fantôme.
- \vec{s}_i représente le centre des contraintes liées aux enchevêtrements, par rapport au vecteur $\vec{\bar{R}}_i$.
- \vec{R}_i représente la position instantanée de la jonction dans le réseau réel déformé.
- $\vec{\Delta R}_i$ représente la position, par rapport à $\vec{\bar{R}}_i$ du centre des fluctuations de la jonction dues à l'effet conjugué des contraintes et du réseau fantôme.

On définit également les vecteurs $\vec{\Delta R}_i$ et $\vec{\Delta s}_i$ qui désignent la position instantanée par rapport, respectivement, au centre du réseau fantôme et au centre des contraintes, ainsi que $\delta\vec{R}_i$ représentant les fluctuations de la jonction relativement au centre des effets conjugués des contraintes et du réseau fantôme. La position instantanée de la jonction est donc définie par $\vec{\bar{R}}_i + \vec{\Delta R}_i$ et l'on a :

$$\vec{\Delta R}_i = \vec{\Delta \bar{R}}_i + \delta\vec{R}_i = \vec{s}_i + \vec{\Delta s}_i \quad (7.60)$$

Présentation du modèle

Les hypothèses de base du modèle des jonctions contraintes sont les suivantes :

1. La distribution des chaînes dans l'état non déformé n'est pas affectée par la présence des enchevêtrements et des points de réticulation. La distribution des vecteurs bout-à-bout des chaînes est donc donnée par l'équation 7.21. Les fluctuations des jonctions $\vec{\Delta R}_i$ sont gaussiennes et indépendantes de la déformation macroscopique. La distribution des fluctuations peut s'écrire :

$$R(\vec{\Delta R}_i) = \left(\frac{\rho}{\pi}\right)^{3/2} \exp \left[-\rho \left(\vec{\Delta R}_i \right)^2 \right] \quad (7.61)$$

$$\text{où } \rho = 3 / \left[2 \left\langle \left(\vec{R}_i \right)^2 \right\rangle \right] = \phi(\phi - 1)(\phi - 2)^{-1} \gamma.$$

2. Les centres des contraintes $\vec{\bar{R}}_i + \vec{s}_i$ ainsi que la position moyenne des jonctions $\vec{\bar{R}}_i$ dans l'état déformé sont des fonctions affines de la déformation macroscopique. La distribution $H(\vec{s}_i)$ des centres des contraintes est gaussienne et est une fonction affine de la déformation :

$$H(\vec{s}_i) = \pi^{-3/2} (\det \eta_\lambda)^{1/2} \exp \left[-\vec{s}_i^T \eta_\lambda \vec{s}_i \right] \quad (7.62)$$

où η_λ est défini par :

$$\eta_\lambda = \eta_0 (\Lambda \Lambda^T)^{-1} \quad (7.63)$$

η_0 étant un scalaire à déterminer.

3. Les fluctuations $\Delta\vec{s}_i$ sont gaussiennes, et sont des fonctions affines de la déformation macroscopique. La distribution $S(\Delta\vec{s}_i)$ est donc donnée par :

$$S(\Delta\vec{s}_i) = \pi^{-3/2}(\det\sigma_\lambda)^{1/2} \exp[-\Delta\vec{s}_i^T \sigma_\lambda \Delta\vec{s}_i] \quad (7.64)$$

où σ_λ est défini par :

$$\sigma_\lambda = \sigma_0(\Lambda\Lambda^T)^{-1} \quad (7.65)$$

où σ_0 est un scalaire caractérisant l'intensité des contraintes liées aux enchevêtrements.

4. La structure du réseau est uniforme.
5. La contrainte due aux enchevêtrements est la même pour toutes les jonctions.

Les différentes distributions considérées étant gaussiennes, il est possible de décomposer les vecteurs en composantes cartésiennes. Nous omettons également les indices des jonctions. Les vecteurs \vec{R}_i , $\Delta\vec{R}_i$, $\vec{\bar{R}}_i$, $\Delta\vec{s}_i$ et \vec{s}_i sont alors remplacés par les variables $X, \Delta X, \bar{X}, x$ et \bar{x} . Le tenseur σ_λ est réduit à un scalaire : $\sigma_\lambda = \sigma_0/\lambda^2$.

Fluctuations dans le réseau déformé

Une jonction dans le réseau voit ses fluctuations restreintes par la présence des enchevêtrements. La probabilité qu'une jonction donnée se situe en ΔX alors que sa fluctuation par rapport au centre des contraintes est de Δx est donnée par :

$$P(\Delta X) = R(\Delta X)S(\Delta X - \bar{x}) / \int R(\Delta X)S(\Delta X - \bar{x})d\Delta X \quad (7.66)$$

L'intégration des termes au dénominateur fait apparaître naturellement la quantité δX , ce qui donne :

$$P(\delta X) = [(\rho + \sigma_\lambda)/\pi]^{1/2} \exp [-(\rho + \sigma_\lambda)(\delta X)^2] \quad (7.67)$$

où :

$$\delta X = \Delta X - \Delta\bar{X} \quad (7.68)$$

$$\Delta\bar{x} = [\sigma_\lambda/(\rho + \sigma_\lambda)] \bar{X} \quad (7.69)$$

P représente ainsi la distribution de probabilité associée à la fluctuation de la jonction par rapport au centre des effets conjugués de la contrainte et du réseau fantôme. La définition de $\Delta\bar{X}$ et l'équation 7.62 permettent d'obtenir la distribution suivante :

$$\Theta(\Delta\bar{X}) = (\eta_\lambda/\pi)^{1/2}(1 + \rho/\sigma_\lambda) \exp[-\eta_\lambda(1 + \rho/\sigma_\lambda)^2(\Delta\bar{X})^2] \quad (7.70)$$

Nous disposons donc de la probabilité d'occurrence d'une jonction à une distance correspondant à la fluctuation δX . Nous pouvons maintenant considérer le réseau dans son ensemble et calculer la distribution instantanée du déplacement ΔX des jonctions dans le réseau réel par rapport à leur position dans le réseau fantôme déformé. Cette distribution est définie comme la convolution des distributions $P(\delta X)$ et $\Theta(\Delta\bar{X})$:

$$R_*(\Delta X) = P(\delta X) * \Theta(\Delta\bar{X}) = \int P(\delta X)\Theta(\Delta\bar{X})d\Delta\bar{X} \quad (7.71)$$

Cette distribution peut donc s'exprimer par :

$$R_*(\Delta X) = (\rho_{*\lambda}/\pi)^{1/2} \exp[-\rho_{*\lambda}(\Delta X)^2] \quad (7.72)$$

où :

$$\rho_{*\lambda} = \frac{(\rho + \sigma_\lambda)^2}{(\rho + \sigma_\lambda + \sigma_\lambda^2/\eta_\lambda)} \quad (7.73)$$

La distribution $R_*(\Delta X)$ doit être égale à la distribution $R(\Delta X)$ relative au réseau fantôme dans l'état de référence, ce qui donne la condition suivante sur les paramètres des différentes distributions :

$$\eta_0^{-1} = \rho^{-1} + \sigma_0^{-1} \quad (7.74)$$

L'équation 7.73 peut alors être mise sous la forme :

$$\rho\eta_\lambda^{-1} = (\eta_0/\eta_\lambda)(1 + \rho/\sigma_0) \quad (7.75)$$

ce qui mène à :

$$\rho/\rho_{*\lambda} = 1 + \kappa^2(\lambda^2 - 1)(\lambda^2 + \kappa)^{-2} \quad (7.76)$$

où l'on a défini :

$$\kappa = \sigma_0/\rho = \langle(\Delta R)^2\rangle_f / \langle(\Delta s)^2\rangle_0 \quad (7.77)$$

$\langle(\Delta R)^2\rangle_f$ représente les fluctuations des jonctions dans un réseau fantôme.

Dans le cas d'un réseau affine, les fluctuations des jonctions étant gelées, κ est infini, tandis que dans le cas d'un réseau fantôme, aucune contrainte ne restreint les fluctuations, et κ est nul. κ constitue le paramètre essentiel du modèle. On suppose que ce paramètre est proportionnel au nombre de Flory qui quantifie le nombre de jonctions dans le volume occupé par une jonction donnée [86] :

$$\kappa \propto \langle r^2 \rangle_0^{3/2} (\mu/V) \quad (7.78)$$

Pour un réseau tétrafonctionnel, on a la relation suivante [86] :

$$\kappa = I(\mathcal{N}_A d/2)^{3/2} (\langle r^2 \rangle_0 / M)^{3/2} (\xi/V)^{-1/2} \quad (7.79)$$

où \mathcal{N}_A désigne le nombre d'Avogadro, d la densité et M le poids moléculaire des chaînes, et I est une constante. Cette équation permet de relier le paramètre principal du système, κ à des paramètres moléculaires. On notera tout de même que la constante I reste indéterminée.

La distribution $S_*(\Delta x)$ de la composante Δx dans le réseau déformé est donnée par la convolution de $P(\delta X)$ avec la distribution de vecteurs joignant le centre des contraintes au centre des fluctuations dues aux contraintes et au réseau. Si l'on note

la composante selon x de ce vecteur par Δu , on obtient en utilisant la définition de $\Delta \bar{X}$:

$$\Delta u = -\frac{\rho}{\rho + \sigma_\lambda} \bar{x} \quad (7.80)$$

La distribution de Δu est la même que $H(\bar{x})$. On a ainsi :

$$S_*(\Delta x) = P(\delta X) * H(\bar{x}) \quad (7.81)$$

où $\delta X = \bar{x} + \Delta u$. On a finalement :

$$S_*(\Delta X) = (\sigma_{*x}/\pi)^{1/2} \exp[-\sigma_{*x}(\Delta x)^2] \quad (7.82)$$

avec

$$\sigma_{*x}^{-1} = \sigma_0^{-1} \lambda_x^2 [1 + \kappa \lambda_x^2 (\lambda_x^2 - 1) (\lambda_x^2 + \kappa)^{-2}] \quad (7.83)$$

Calcul de la variation d'énergie libre

La variation d'énergie libre ΔF_{el} du réseau est la somme d'une contribution liée au réseau fantôme et d'une contribution liée aux contraintes :

$$\Delta F_{\text{el}} = \Delta F_f + \Delta F_c \quad (7.84)$$

La contribution des contraintes à l'énergie libre élastique vient d'une part de l'effet des forces de rappel liées aux contraintes sur les fluctuations des jonctions, et d'autre part de la distorsion des domaines de contraintes lors de la déformation.

Considérons dans un premier temps la contribution liée aux forces de rappel. De la même manière que dans le cas des réseaux fantômes, on calcule la probabilité pour μ_i jonctions d'avoir des déplacements compris dans l'intervalle $\Delta X_i - \Delta X_i + \delta(\Delta X_i)$. Le nombre de configurations $\Omega_{\Delta X}$ correspondant à la distribution $\{\mu_i\}$ des μ_i jonctions est donné par :

$$\Omega_{\Delta X} = \mu! \prod \omega_j^{\mu_i} / \mu_i! = \prod (\mu \omega_i / \mu_i)^{\mu_i} \quad (7.85)$$

Dans cette expression, ω_i est la probabilité d'occurrence du déplacement ΔX_i sur l'intervalle $\delta(\Delta X_i)$ et est donnée par $R(\Delta X_i)\delta(\Delta X_i)$. On a de plus :

$$\mu_i / \mu = R_*(\Delta X_i)\delta(\Delta X_i) \quad (7.86)$$

En prenant le logarithme de $\Omega_{\Delta X}$, en utilisant l'expression 7.76, on obtient :

$$\Delta F_{\Delta R} = 1/2 \mu k_B T \sum_t [B_t - \ln(B_t + 1)] \quad (7.87)$$

où

$$B_t = \kappa^2(\lambda_t^2 - 1)(\lambda_t^2 + \kappa)^{-2} \quad (7.88)$$

l'indice t désignant les composantes selon les axes du repère cartésien.

La contribution liée à la distorsion du domaine de contrainte s'obtient de manière similaire :

$$\Delta F_{\Delta s} = 1/2\mu k_B T \sum_t [D_t - \ln(D_t + 1)] \quad (7.89)$$

avec

$$D_t = \lambda_t^2 \kappa^{-1} B_t \quad (7.90)$$

On obtient donc finalement :

$$\Delta F_{el} = \frac{1}{2} \xi k_B T \sum_t \{(\lambda_t^2 - 1) + (\mu/\xi) [B_t + D_t - \ln(B_t + 1) - \ln(D_t + 1)]\} \quad (7.91)$$

On peut vérifier que si l'on supprime les contraintes, on a $\kappa \rightarrow 0$, ce qui donne $B_t = D_t = 0$. On retrouve ainsi l'expression du modèle du réseau fantôme. Lorsque $\kappa \rightarrow \infty$, on retrouve l'expression du modèle du réseau affine. Le module de cisaillement peut se mettre sous la forme suivante [76] :

$$G = \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) \frac{\nu k_B T}{V} \left[1 + \frac{\phi}{\phi - 2} \frac{\kappa^2(1 + \kappa^2)}{(1 + \kappa)^4}\right] \quad (7.92)$$

Dans ce modèle, κ reste une inconnue, mais possède une signification claire : il représente la restriction des fluctuations due aux chaînes environnantes, et donc aux contraintes topologiques.

7.5.2 Contraintes le long des chaînes

Dans le modèle des jonctions contraintes, l'action des enchevêtrements est supposée restreinte aux jonctions. Il existe d'autres modèles où l'influence des enchevêtrements est prise en compte non pas au niveau des jonctions, mais le long de la chaîne. C'est le concept d'enchevêtrement piégé (*trapped-entanglement* en anglais) [87, 88] qui a été à l'origine du développement de ces modèles. Les enchevêtrements piégés représentent une fraction des enchevêtrements présents dans le fondu de polymère avant l'opération de réticulation. On considère que ces enchevêtrements sont piégés par les jonctions de manière permanente. Ils possèdent, au contraire des liens de réticulation, certains degrés de liberté qui permettent aux chaînes les formant de glisser l'une par rapport à l'autre. Le modèle des chaînes contraintes [89] présente un formalisme assez proche du modèle des jonctions contraintes. Les centres d'actions des contraintes sont situés au niveau des chaînes et non des jonctions. Le modèle des liens glissants (*slip-links* en anglais) se situe dans une approche similaire mais dans un formalisme différent.

Dans le cadre du modèle des slip-link, on considère que deux chaînes formant un enchevêtrement piégé sont connectées par un lien glissant. Ce lien peut se déplacer le long des chaînes d'une distance a qui sera d'autant plus courte que l'enchevêtrement

est sévère. Ce modèle a été développé par Graessley [88], puis par Edwards et Vilgis [90], dont nous utilisons ici le formalisme.

La probabilité pour une chaîne du réseau d'avoir un vecteur bout-à-bout \vec{R} est donnée par :

$$P[\vec{R}(s)] = C \exp\left(-\frac{3}{2b} \int_0^L \left|\frac{\partial \vec{R}(s)}{\partial s}\right|^2 ds\right) \quad (7.93)$$

où C est une constante de normalisation. On reconnaît bien sûr la distribution gaussienne habituelle exprimée. Un slip-link peut être vu comme une jonction glissante reliant un point d'une chaîne i à un point d'une chaîne j . On a alors :

$$\vec{R}_i(s_i^j) = \vec{R}_j(s_j^i) \quad (7.94)$$

où \vec{R}_i indique la position du slip-link sur la chaîne i . s_i^j indique la position sur le contour de la chaîne i du lien glissant. L'exposant j indique que ce lien est commun avec la chaîne j . L'utilisation de ces contraintes va faire apparaître dans la fonction de partition du réseau le terme :

$$\prod_{\text{slip-links}} \delta[\vec{R}_i(s_i^j) - \vec{R}_j(s_j^i)] \quad (7.95)$$

Ce terme est valable uniquement si les slip-links sont traités comme des jonctions. En réalité ce lien n'est pas permanent mais peut glisser le long des chaînes sur des longueurs a . Le terme présent dans le produit de l'équation 7.95 devient alors :

$$\frac{1}{4a^2} \int_{-a}^a d\epsilon_i \int_{-a}^a d\epsilon_j \delta[\vec{R}_i(s_i^j + \epsilon_i) - \vec{R}_j(s_j^i + \epsilon_j)] \quad (7.96)$$

La distribution gaussienne des chaînes du réseau peut être écrite sous la forme suivante :

$$P(\vec{R}, L) = \left(\frac{3}{2\pi bL}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3\vec{R}^2}{2bL}\right] \quad (7.97)$$

cette expression étant obtenue sachant que pour une chaîne gaussienne, $\langle r^2 \rangle_0 = nb^2 = bL$. Cette distribution peut être séparée en contributions des trois coordonnées :

$$P(X_i) = \left(\frac{3}{2\pi bL}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3X_i^2}{2bL}\right] \quad (7.98)$$

avec $i=1, 2, 3$. On peut introduire les slip-links dans la théorie en écrivant :

$$P(X_i) = \int d\epsilon P(\epsilon) \frac{\exp\left[-\frac{3X_i^2}{2b(L+\epsilon)}\right]}{\left[\frac{2L}{3}(L+\epsilon)\right]^{1/2}} \quad (7.99)$$

où $P(\epsilon)$ est la probabilité du glissement. On peut faire l'hypothèse que celle-ci est uniforme et écrire :

$$P(\epsilon) = \frac{1}{2a} \quad (7.100)$$

ce qui permet de réécrire l'équation 7.99 :

$$P(X_i) = \int_{-a}^a \frac{d\epsilon}{2a} \exp \left[-\frac{3X_i^2}{2l(L+\epsilon)} - \frac{1}{2} \ln(L+\epsilon) \right] \quad (7.101)$$

En notant λ_i la déformation selon le i -ième axe, cette distribution devient, pour un réseau déformé, après un développement limité :

$$P(\lambda_i X_i) = C \int_{-a}^a \frac{d\epsilon}{2a} \exp \left[-\frac{3}{2lL} \sum_i \lambda_i^2 X_i^2 \left(1 - \frac{\epsilon}{L} + \frac{\epsilon^2}{L} - \frac{3}{2} \left[\frac{\epsilon}{L} - \frac{1}{2} \frac{\epsilon^2}{L} \right] \right) \right] \quad (7.102)$$

L'intégration de cette expression sur ϵ donne finalement :

$$P(\lambda_i X_i) = C \exp \left[-\frac{3}{2bL} \sum_i \lambda_i^2 X_i^2 \right] \times \left[1 + \frac{\bar{\epsilon}^2}{L^2} \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2bL} \right)^2 \left(\sum_i \lambda_i^2 X_i^2 \right)^2 - \frac{5}{2} \left(\frac{3}{2bL} \right) \sum_i \lambda_i^2 X_i^2 + \frac{15}{8} \right] \quad (7.103)$$

où $\bar{\epsilon}^2$ est le second moment de ϵ défini par :

$$\bar{\epsilon}^2 = \int_{-a}^a (d\epsilon/2a) \epsilon^2 \quad (7.104)$$

L'énergie libre $F(\lambda)$ du réseau pour une déformation λ est donnée par [90] :

$$F(\lambda) = -k_B T \int d^3 R P(\vec{R}, L) \ln P(\lambda \vec{R}, L) \quad (7.105)$$

formule qui permet d'obtenir l'énergie libre pour une déformation λ_i [91] :

$$F_c(\lambda) = \frac{1}{2} N_s K_B T \sum_i \left[\frac{\lambda_i^2 (1 + \eta)}{1 + \eta \lambda_i^2} + \ln (1 + \eta \lambda_i^2) \right] \quad (7.106)$$

où N_s est le nombre de slip-links et où l'on a :

$$\eta = \bar{\epsilon}^2 / L \quad (7.107)$$

Finalement la variation d'énergie libre s'écrit :

$$\Delta F_{el} = \frac{1}{2} \xi k_B T \sum_i \left[(\lambda_i^2 - 1) + \frac{N_s}{\xi} \left(\frac{\lambda_i^2 - 1}{1 + \eta \lambda_i^2} + \ln (1 + \eta \lambda_i^2) \right) \right] \quad (7.108)$$

On remarque que cette expression est très similaire à celle obtenue pour le modèle des jonctions contraintes. Le modèle des slip-links fait encore une fois apparaître des paramètres ajustables.

7.5.3 Modèles de Rouse contraints

Les modèles présentés précédemment se basent sur la détermination de l'énergie libre du système afin de déduire des relations entre la contrainte et la déformation fournissant pour la limite des petites déformations la valeur du module de cisaillement G . D'autres modèles se basent sur la dynamique des modes de Rouse pour en déduire les propriétés élastiques des élastomères. Ainsi, Vandoolaeghe *et al.* [92, 93] ont déterminé les modes propres d'une chaîne de Rouse contraintes (dont les positions des extrémités sont fixes). Ces modes propres sont ensuite utilisés pour déterminer le tenseur microscopique des contraintes dans la limite des déformations affines des jonctions. Ce type d'approche présente l'avantage de proposer non pas seulement des valeurs de module de cisaillement aux temps longs, mais l'évolution temporelle du module $G(t)$.

7.5.4 Modèles du tube

Plusieurs modèles utilisant le formalisme du tube présenté dans le chapitre 4 ont été développés pour modéliser l'influence des contraintes topologiques sur les propriétés élastiques des élastomères. Nous présentons ici brièvement trois modèles, le modèle de Gaylord-Douglas [94], et le modèle de Rubinstein-Panyukov [95] ainsi que le modèle des modes contraints [96, 97].

Modèle de Gaylord-Douglas ou modèle de localisation

Dans ce modèle [94], comme dans le modèle du tube présenté dans le chapitre 4, les chaînes sont localisées dans un tube. La variation de l'énergie libre s'exprime comme la somme de deux termes : un terme représentant l'énergie libre élastique d'un réseau fantôme, et un deuxième qui prend en compte la perte de degrés de liberté due au confinement des chaînes dans les tubes. On suppose que le volume des tubes n'est pas modifié par la déformation. On a donc :

$$\Delta F_{el} = \frac{G_{aff}}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) + G_e \left(\lambda + \frac{2}{\sqrt{\lambda}} - 3 \right) \quad (7.109)$$

où G_{aff} est le module du réseau affine, et G_e est défini par :

$$G_e = \gamma G_{aff} + G_N \quad (7.110)$$

G_N est le module caoutchoutique des fondus de polymère, et γ une constante.

Modèle de Rubinstein-Panyukov

Dans ce modèle [95], l'amplitude des fluctuations qui définit le diamètre du tube est proportionnelle à la déformation du réseau. Le réseau se déforme de manière affine sur des échelles plus grandes qu'une valeur R_{aff} . Sur les échelles inférieures, le confinement a peu d'effet sur la conformation des chaînes. Le diamètre du tube a évolue en fonction de la déformation selon une loi : $a \propto \lambda^{1/2}$. L'expression pour la variation d'énergie libre est donc la suivante :

$$\Delta F_{el} = \frac{G_{aff}}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) + \frac{ck_B T}{2N_e} \sum_t \left(\lambda_t + \frac{1}{\lambda_t} \right) \quad (7.111)$$

où G_e est la contribution des enchevêtrements et N_e le nombre de monomères entre enchevêtrements.

Modèle des modes contraints

Dans le cadre du modèle des modes contraints [96, 97], l'hamiltonien d'un réseau contenant des contraintes topologiques s'écrit :

$$H = H_f + H_{cons} \quad (7.112)$$

où H_f est l'hamiltonien du réseau fantôme et H_{cons} représente l'effet des enchevêtrements et s'exprime grâce à des potentiels harmoniques entre les nœuds du réseau et des points fixes de l'espace. Le réseau fantôme peut être représenté par la matrice de connectivité Γ , définie plus haut. Cette matrice, symétrique et donc diagonalisable permet de déterminer les modes propres du réseau fantôme \vec{u}_p associés aux valeurs propres k_p . En l'absence de contraintes, les fluctuations de la composante α d'un mode s'écrit :

$$\langle u_{p\alpha}^2 \rangle = \frac{k_B T}{k_p} \quad (7.113)$$

On introduit alors le paramètre γ_p qui caractérise la contrainte imposée par les enchevêtrements au modes p . Ce paramètre est relié à k_p et au potentiel modélisant les contraintes topologiques. Le module de cisaillement s'exprime alors :

$$G = G_f + \frac{k_B T}{V} \sum_p \gamma_p^2 \quad (7.114)$$

où G_f est l'expression du module de cisaillement donnée par le modèle fantôme.

7.6 Comparaison des modèles aux données expérimentales

Les modèles des jonctions et des chaînes contraintes montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux en ce qui concerne la réponse en contrainte d'un élastomère à une déformation. Dans ce type d'expérience le paramètre principal du modèle des jonctions contraintes κ , ainsi que le module du réseau fantôme sont en général choisis de manière à fitter un certain nombre de points expérimentaux. C'est donc en général plutôt la validité de la réponse $f(\lambda)$ prédite par un modèle qui est testée, la valeur absolue étant reliée à des paramètres ajustables. Ceci est aussi largement dû au fait que la détermination du nombre de chaînes actives dans un élastomère n'est pas généralement une tâche aisée. Les paramètres de structure du réseau étudié ne sont donc pas forcément accessibles. La synthèse d'élastomères modèles dans lesquels, par exemple, la réticulation est réalisée seulement sur les bouts de chaînes permet de disposer de matériaux dont le degré de réticulation est parfaitement connu. L'étude de ce type de matériau permet de tester les prédictions concernant les modules de cisaillement. Citons les travaux de Opperman et Rennar [98] qui ont mesuré le module de cisaillement pour les petites déformations en fonction de la densité de chaînes du réseau.

Les systèmes étudiés sont des chaînes de PDMS dont seulement les extrémités forment des jonctions. Les résultats sont présentés sur la courbe 7.4. Les prédictions des modèles affines et fantômes sont représentés, respectivement, par des tirets et par des pointillés. On voit que les données expérimentales sont en assez bon accord avec les prédictions théoriques pour les grandes densités de chaînes. Pour les plus faibles densités, celles-ci sont supérieures aux prédictions des deux modèles classiques. Ceci indique la présence

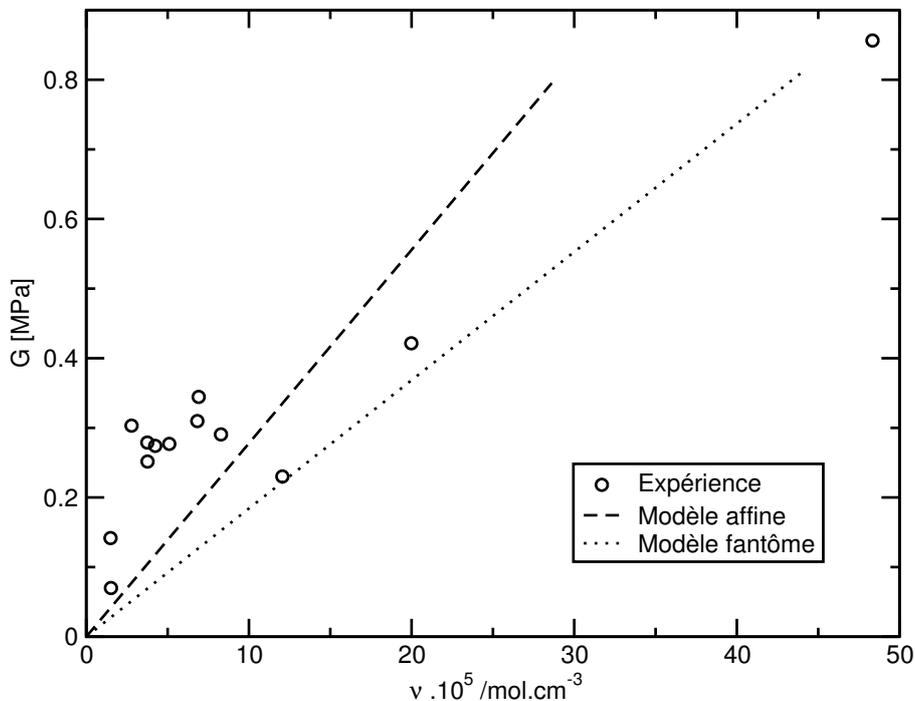


Fig. 7.4: Module de cisaillement G en fonction de la densité de chaînes du réseau [98] pour des élastomères modèles. Les prédictions du modèle affine sont représentées par les tirets, celles du modèle fantôme par les pointillés.

de contributions supplémentaires au module de cisaillement, liées au rôle des chaînes environnantes ou la présence d'enchevêtrements piégés.

Nous avons donc présenté dans ce chapitre différents modèles traitant des propriétés mécaniques des élastomères. Nous avons vu que le modèle du réseau affine et le modèle du réseau fantôme permettent de relier ces propriétés à des paramètres définis au niveau moléculaire. Le modèle du réseau affine permet, dans un formalisme très simple, de comprendre des éléments essentiels de l'élasticité des systèmes réticulés. La description adoptée reste cependant continue et relativement peu adaptée au traitement de tels systèmes à une échelle moléculaire. Le modèle du réseau fantôme permet d'aborder une description plus réaliste, mais ne prend pas en compte les contraintes topologiques et les phénomènes d'enchevêtrements. Les autres modèles présentés permettent de prendre en compte ces problématiques en introduisant des paramètres ajustables. La comparaison entre les expériences et les modèles se fera souvent au niveau de la réponse en contrainte d'un élastomère soumis à une déformation. Dans ce cas l'on ajustera au mieux les paramètres sur quelques points expérimentaux. Notre problématique sera légèrement différente dans nos travaux de simulation. Le but sera de relier des paramètres moléculaires ou de structure du réseau au module G . La représentation des élastomères que nous adopterons sera légèrement différente. Les jonctions ne seront pas représentées par des « points » mais par des liens d'une longueur donnée. Nous aurons également la possibilité de contrôler le type de réseau formé par les chaînes de polymères et nous nous intéresserons à l'impact du réseau sur les propriétés élastiques.

Chapitre 8

Modélisation des élastomères

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la simulation de systèmes réticulés par la méthode DPD. Le but de cette étude est de mieux comprendre le lien entre la nature moléculaire de ces systèmes et les propriétés mécaniques, en particulier le module de cisaillement, G . Nous nous intéressons en particulier à l'influence des distributions en longueurs des chaînes du réseau et à celle des ponts de réticulation sur G . Nous présentons dans un premier temps quelques travaux antérieurs d'étude en simulation de systèmes réticulés. Nous présentons dans un deuxième temps les méthodes de création de réseaux réticulés, ainsi que les problématiques soulevées par l'application de la méthode de Green-Kubo à ce type de systèmes. Nous présenterons enfin les résultats que nous avons obtenus pour des systèmes présentant des degrés de réticulation élevés et quelques résultats obtenus pour des systèmes plus réalistes.

8.1 Etude des élastomères en simulation moléculaire

Les premières études en simulation des élastomères ont été réalisées grâce à la méthode de Monte Carlo. La plupart de ces études s'est focalisée sur la détermination des conformations de chaînes isolées afin d'évaluer la pertinence de l'approximation de la chaîne gaussienne. Le calcul des énergies libres de ces systèmes et l'utilisation de l'hypothèse d'additivité pour calculer l'énergie libre de l'ensemble du réseau ont été utilisés pour prédire des modules de cisaillement [99]. Ces simulations donnent ainsi accès à la densité de probabilité $P(r)$ d'une longueur bout-à-bout de chaîne r , que l'on peut relier aux propriétés dynamiques par l'intermédiaire des formules données dans la présentation du modèle affine. La MD a été ensuite appliquée à l'étude des réseaux, même si les coûts en terme de temps de calcul limitent le champ d'action de cette méthode. Les premières études en MD ont été effectuées par Gao et Weiner [100, 101] qui ont étudié des réseaux dont les jonctions ne sont pas libres de fluctuer. Les premiers travaux comportant des jonctions mobiles ont été réalisés par Duering, Kremer et Grest [102]. Dans cette étude, les liens de réticulation sont créés de manière aléatoire et modélisés par un potentiel identique au potentiel lié entre les monomères le long des chaînes. Pour le potentiel non lié, deux formes sont utilisées, permettant ou non les croisements de chaînes. Le but de cette approche est de pouvoir étudier la contribution des enchevêtrements au module. Le module de cisaillement est déterminé à partir des modes de Rouse en utilisant la formule :

$$G(t) = \frac{\rho k_B T}{N} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\langle \vec{X}_p(2t) \vec{X}_p(0) \rangle}{\langle \vec{X}_p^2 \rangle} \quad (8.1)$$

où N indique la taille des chaînes et \vec{X} le p -ième mode de Rouse. L'utilisation de cette formule est justifiée par le fait que les chaînes du réseau construites forment des chemins aléatoires et que les modes de Rouse sont ainsi les modes propres du système [103]. La limite $t \rightarrow \infty$ donne la valeur du module G . Les résultats obtenus, même pour les systèmes « fantômes » sont supérieurs aux prédictions des modèles affines et fantômes. Il est également possible d'étudier directement en MD les relations entre la contrainte et la déformation. Everaers et Kremer ont ainsi testé les hypothèses majeures des théories classiques d'élasticité [104], ainsi que l'influence des contraintes topologiques dans des réseaux modèles [105, 106, 107]. Dans une approche similaire, Rottach *et al.* [108, 109, 110] se sont intéressés à la simulation de réseaux réticulés formés soit au repos, soit dans un état déformé. Dans ces travaux, pour déterminer les propriétés élastiques, la boîte de simulation est déformée, et l'on mesure directement la réponse sur le tenseur de contrainte. Cette approche hors de l'équilibre a été également utilisée par Svaneborg *et al.* [111] pour étudier l'effet du « désordre » sur les propriétés mécaniques de réseaux réticulés. Deux types de réseaux ont ainsi été comparés, d'une part des réseaux formés en reliant seulement des bouts de chaînes, d'autre part des réseaux réticulés de manière aléatoire.

Ces différentes approches restent tributaires des moyens de calculs actuellement disponibles. Les méthodes à l'équilibre utilisant le formalisme de Rouse présentent l'inconvénient de se placer dans le cadre d'un modèle particulier. Les modes de Rouse, même modifiés pour prendre en compte les variables gelées, en l'occurrence les extrémités des chaînes reliées au réseau, ne sont pas réellement les modes propres du système. L'application de la méthode de Green-Kubo aux systèmes réticulés reste également délicate en raison des temps de relaxation impliqués dans les processus viscoélastiques. Les méthodes hors de l'équilibre donnent accès à la réponse en contrainte d'un matériau soumis à une déformation. Les modules élastiques de ces matériaux étant relativement faibles, il est en général nécessaire de considérer des déformations présentant des amplitudes assez larges afin d'avoir un rapport signal/bruit satisfaisant. Ce faisant, l'on risque de s'éloigner du comportement linéaire du matériau, et la détermination du module de cisaillement G peut devenir délicate. Le recours aux méthodes de simulation mésoscopiques est alors un moyen de pallier ces difficultés. Oberdisse [112] *et al.* ont ainsi étudié les propriétés mécaniques d'élastomères modèles enchevêtrés en utilisant la dynamique Brownienne et les slip-links. La détermination des propriétés élastiques se fait par le biais de déformations de la boîte de simulation, ce qui permet d'accéder d'une part à la réponse du matériau et d'autre part aux valeurs du module de cisaillement.

8.2 Méthodes générales de simulation

8.2.1 Création de réseaux

La création des liens de réticulation, et donc du réseau de chaînes constitue la première étape de la modélisation des élastomères. Dans ce travail, ces liens seront modélisés soit par l'ajout d'un potentiel de type lié entre les billes impliquées dans une jonction, soit par l'utilisation de contraintes holonomiques entre ces billes. Nous présentons ici les deux méthodes que nous avons utilisées pour sélectionner les couples de billes à engager dans les jonctions : une méthode dite « spatiale » puisque basée sur des critères de distances, et une méthode dite « contrôlée » puisque la distribution en longueurs des chaînes du réseau est prédéterminée.

Méthode spatiale

La méthode spatiale est sans doute la technique de création de réseau la plus naturelle. Partant d'une configuration équilibrée de polymère fondu, l'on définit un nombre de jonctions à créer, \mathcal{N}_{ret} . La méthode consiste ensuite à sélectionner $2\mathcal{N}_{ret}$ billes appartenant à des chaînes différentes et présentant les distances relatives les plus courtes. Un potentiel lié, identique au potentiel analytique présenté dans le chapitre 3, est ajouté entre les billes concernées. Tous les liens de réticulation sont créés simultanément. La forme de ce potentiel permet une équilibration rapide du système. Afin de caractériser le réseau ainsi formé, l'on peut définir la distribution en longueur des chaînes du réseau, $W(N_{ch})$. Rappelons que nous entendons ici par « chaîne du réseau » (*strand* en anglais), les portions de chaînes situées entre deux billes engagées dans une jonction le long d'une chaîne du fondu.

Les réseaux construits grâce à la méthode spatiale présentent des distributions $W(N_{ch})$ exponentielles. Un grand nombre de chaînes du réseau n'est donc formé que d'un segment. Il est possible d'éviter ce genre de situation en introduisant un critère supplémentaire dans la méthode de création du réseau : on peut autoriser la création d'une jonction entre deux billes seulement si aucune d'elle n'est distante, le long de la chaîne du fondu à laquelle elle appartient, de moins de N_{min} d'une bille déjà engagée dans une jonction. Les distributions obtenues sont représentées sur la figure 8.1.

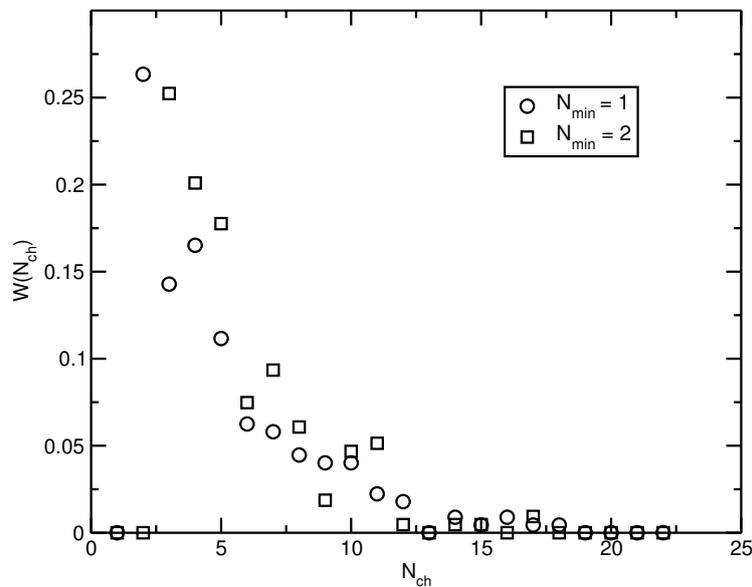


Fig. 8.1: Distributions en longueur des chaînes du réseau. Les réseaux sont créés par la méthode spatiale, pour deux critères de longueur minimale autorisée : $N_{min} = 1$ et $N_{min} = 2$.

La méthode spatiale présente un certain nombre d'avantages. Elle est très simple à mettre en œuvre et elle permet d'équilibrer rapidement les systèmes après l'opération de réticulation. Cette méthode ne permet cependant pas de contrôler le type de réseau créé.

Méthode contrôlée

La méthode contrôlée permet de définir *a priori* la distribution en longueur des chaînes que l'on souhaite obtenir. Cette méthode suppose donc la donnée d'une configuration de fondu comprenant N_c chaînes constituées de N_b billes, ainsi que de la distribution $W(N_{ch})$. La première étape consiste à créer une liste de billes actives qui seront susceptibles de créer des jonctions. La configuration en une dimension de ces

billes actives doit permettre de recréer la distribution $W(N_{ch})$. Différents types de configurations sont représentées sur la figure 8.2. Dans les cas les plus simples (situation *a*) et *b*) de la figure 8.2), les configurations s'obtiennent de manière triviale. Pour les situations plus complexes, il est possible d'utiliser des méthodes basées sur le tirage de nombres aléatoires pour redonner la distribution souhaitée. Cette dernière méthode a été testée mais n'a pas été exploitée dans ce travail.

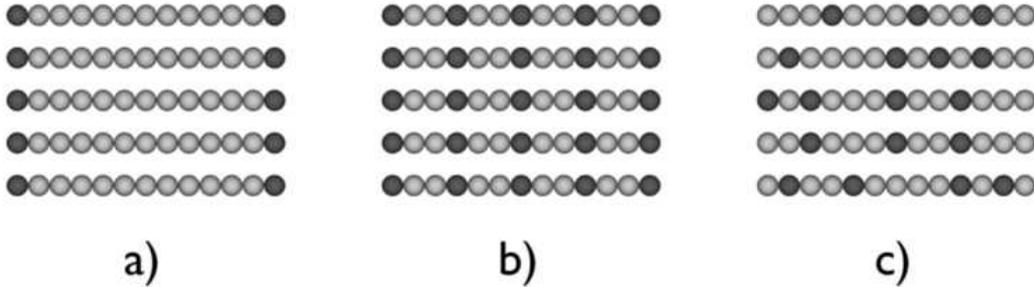


Fig. 8.2: Configurations de billes actives obtenues à l'issue de la première étape de la méthode contrôlée de création de réseau. Les billes actives sont représentées en gris foncé. Le cas *a*) correspond au réseau modèle de chaînes reliées aux extrémités, le cas *b*) correspond à un réseau idéal, le cas *c*) correspond à une distribution gaussienne en longueurs de chaînes.

Au cours de la deuxième étape, des couples de billes actives sont sélectionnés, sur des critères de distance afin de former les jonctions. On ajoute entre les billes impliquées dans les jonctions le potentiel suivant :

$$w_{ret} = a_1 \exp\left(-\frac{x^2}{b_1^2}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{x^2}{b_2^2}\right) + k_f x^{m_p} \quad (8.2)$$

où a_1 , a_2 , b_1 , b_2 et k_f sont les paramètres des potentiels de force moyenne présentés dans le chapitre 3 pour $\lambda = 10$. L'équilibration des réseaux créés avec la méthode contrôlée doit se faire en plusieurs étapes. La méthode n'étant pas basée entièrement sur des critères de distance, les jonctions peuvent impliquer des billes relativement éloignées les unes des autres. Une dynamique est menée dans un premier temps après la création du réseau en utilisant un pas de temps réduit (10^{-5} ns), et un exposant du potentiel de réticulation égal à 3. L'exposant est ensuite progressivement relevé jusqu'à atteindre la valeur de 9, correspondant au potentiel lié utilisé dans les fondus. On peut ensuite utiliser le pas de temps habituel (10^{-4} ns). Lors de cette phase d'équilibration, aucune méthode de non-croisement des chaînes n'est utilisée, permettant une réorganisation importante de la structure du réseau.

L'inconvénient majeur de cette méthode « contrôlée » réside dans l'équilibration des systèmes qui est plus coûteuse en temps de calcul que l'équilibration des systèmes créés avec la méthode spatiale. Cette étape reste cependant relativement rapide en raison de la forme des potentiels utilisés et de la possibilité pour les segments de chaînes de se croiser. La possibilité de créer des réseaux présentant des distributions de longueurs de chaînes contrôlées s'inscrit en outre tout-à-fait dans notre problématique. Elle va nous permettre de créer des réseaux idéaux ou des réseaux présentant une faible polydispersité de chaînes.

Dans ce travail, nous essayons de comprendre la relation entre structure et propriétés élastiques des réseaux réticulés en adoptant une démarche progressive, des

systèmes les plus simples aux systèmes les plus réalistes. Notre but est donc d'étudier dans un premier temps l'influence de la longueur des liens dans les élastomères pour des systèmes dont les chaînes du réseau ont toutes la même longueur.

8.2.2 Application de la méthode de Green-Kubo aux systèmes réticulés

Un système réticulé est défini par les paramètres suivants :

- la densité, ρ .
- la température, T .
- la longueur des chaînes du fondu N_b .
- la distribution caractérisant le réseau, $W(N_{ch})$.

Le module de cisaillement d'un tel système peut être déterminé grâce à des simulations à l'équilibre, par la méthode de Green-Kubo. L'application de cette méthode au cas des élastomères soulève cependant un certain nombre de difficultés. Une simulation en dynamique permet d'échantillonner l'espace des phases et de déterminer un certain nombre de grandeurs d'intérêt par le biais de leurs moyennes temporelles qui, dans le cas d'un système ergodique, sont égales aux moyennes d'ensemble. Un système non réticulé peut être caractérisé par les paramètres suivants : ρ , T et N_b . Pour faire une étude de ce système en dynamique, il suffit de choisir un volume de boîte de simulation permettant d'éviter les problèmes de taille finie et de créer une configuration. La condition d'ergodicité du système sera remplie à condition que la simulation soit assez longue. La situation est plus complexe dans le cas d'un système réticulé. Lorsque l'on ajoute des liens de réticulation entre les chaînes, l'on gèle un certain nombre de degrés de liberté du système. Si l'on étudie la dynamique d'une configuration réticulée particulière, l'on s'aperçoit que la décorrélation des modes de Rouse et des vecteurs bout-à-bout tend vers une valeur non nulle quand t tend vers l'infini, ce qui est tout-à-fait cohérent. Les propriétés viscoélastiques présentent évidemment le même genre de comportement. Il n'est donc pas possible en dynamique d'échantillonner correctement l'espace des phases à partir d'une configuration particulière, même si le temps de simulation tend vers l'infini, puisque que la configuration à un instant t au cours de la simulation reste corrélée à la configuration initiale. Une dynamique à partir d'une configuration particulière permet donc d'avoir accès à une région restreinte de l'espace des phases.

Nous appliquons donc le formalisme de Green-Kubo en utilisant l'approche suivante :

- On sélectionne une cinquantaine de configurations décorrélées de fondus de polymère.
- Ces cinquante configurations sont réticulées indépendamment.
- Les simulations à l'équilibre sont menées sur les différentes configurations réticulées.
- Le module de cisaillement du système est calculé comme la moyenne sur les cinquante configurations.

Une configuration réticulée particulière est un système faiblement hors équilibre. Si l'on observe le tenseur de contraintes, on s'aperçoit qu'il existe une contrainte résiduelle sur les différentes composantes. Ceci est dû au fait que le module de cisaillement, caractérisant la décorrélation des éléments du tenseur de contraintes, tend vers une valeur G différente de 0. Une distribution de ces contraintes résiduelles est représentée sur la figure 8.3. L'on voit que ces contraintes résiduelles sont de l'ordre de grandeur des fluctuations d'une configuration non réticulée. La moyenne de ces contraintes résiduelles devrait être nulle pour un système réticulé ergodique constitué d'un certain nombre de configurations. Le critère que nous utilisons pour qualifier la bonne représentation d'un système réticulé par un certain nombre de configurations s'appuie donc sur la dis-

tribution des contraintes résiduelles. Si cette distribution est similaire à celle montrée sur la figure 8.3, nous considérerons que l'ensemble des configurations est représentatif du système réticulé. La figure 8.3 représente également la distribution des valeurs du module de cisaillement $G(t \rightarrow \infty)$ pour les différentes configurations. Cette figure montre clairement la nécessité de faire la moyenne sur un certain nombre de configurations, le module calculé sur une configuration particulière n'ayant pas de vraie valeur statistique.

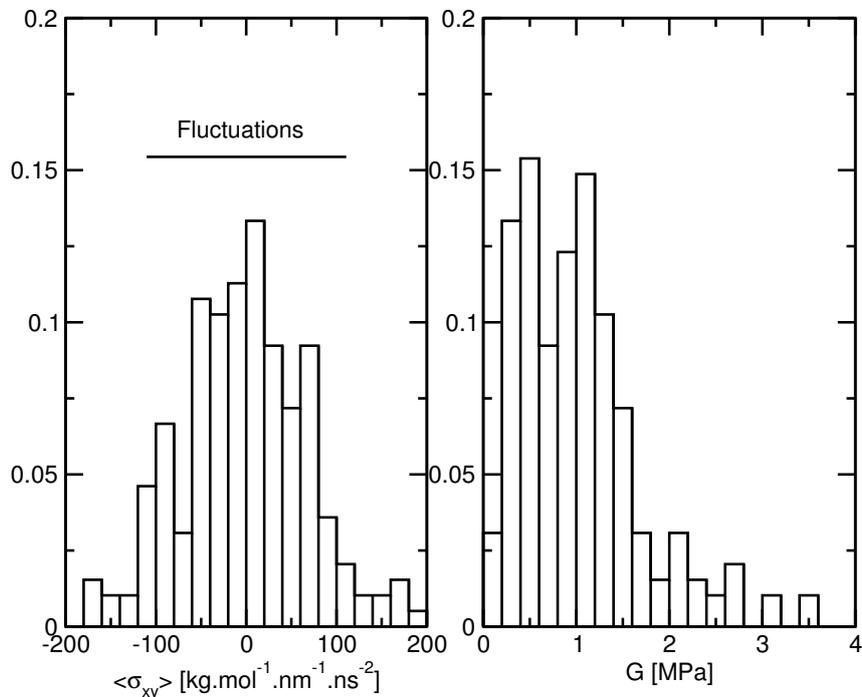


Fig. 8.3: Distribution des contraintes résiduelles hors diagonales moyennes (à gauche), distribution des modules de cisaillement (à droite) obtenus par la méthode Green-Kubo pour différentes configurations représentatives d'un système réticulé. Les fluctuations des éléments hors diagonaux du tenseur de contraintes d'un fondu de polymère à l'équilibre sont représentées sur la distribution des contraintes résiduelles.

8.3 Influence de la longueur des liens sur les propriétés élastiques

La réaction de vulcanisation introduit une certaine polydispersité dans la longueur des liens chimiques créés entre les chaînes de polymères. Ceux-ci peuvent en effet être composés d'un, deux voire plusieurs atomes de soufre. On peut donc s'interroger sur l'influence de la longueur des liens sur les propriétés des élastomères. Précisons cependant que nous abordons ici cette problématique dans une approche très simplifiée. Les liens de réticulations ne sont représentés de manière ni détaillée ni spécifique aux liaisons chimiques en présence.

Nous nous intéressons donc ici au rôle des liens de réticulation dans l'élasticité. Le but de cette étude est également de valider notre approche du calcul du module de cisaillement. Nous simulons pour cela des systèmes réticulés idéaux. Tous les bouts de chaînes sont réticulés, et les billes actives sont réparties de manière régulière le long des chaînes du fondu. Les réseaux résultant de la procédure de réticulation sont

donc constitué de chaînes ayant toutes la même longueur. Les systèmes sont constitués avant réticulation de 80 chaînes de longueurs $N_b = 25$. Nous choisissons cette valeur de manière à étudier plusieurs longueurs de chaînes du réseau (ou plusieurs degrés de réticulation) en conservant la même taille de chaînes de fondu, et la même densité. La température est égale à 450 K et la densité à 0.761 g/cm³. Précisons que dans notre cas, l'ajout des liens de réticulation ne modifie pas le volume. Nous utilisons la variable N_{ret} pour quantifier le degré de réticulation des systèmes : N_{ret} est égal au nombre de billes actives par chaîne.

Nous présentons ici deux approches de modélisation des liens de réticulation : l'utilisation d'un potentiel et son ajustement, et l'utilisation de contraintes holonomiques. Les simulations dont nous présentons les résultats ici ont été réalisées sans répulsion segmentale, le but étant, dans un premier temps d'étudier le rôle du réseau dans l'élasticité et de se départir du rôle des contraintes topologiques, et des enchevêtrements.

8.3.1 Ajustement du potentiel

Comme nous l'avons vu précédemment, nous pouvons modéliser les liens de réticulation entre les billes impliquées dans une jonction par l'ajout d'un potentiel de type lié. Nous utilisons ainsi le potentiel de force moyenne développé pour le polyéthylène pour le degré de nivellement $\lambda = 10$ [39]. La distance carrée moyenne entre les billes liées par ce potentiel peut être ajustée en utilisant un paramètre α défini tel que :

$$w_{ret}^\alpha(r) = w_{ret}(\alpha r) \quad (8.3)$$

où r indique la distance entre les billes réticulées. Nous avons donc étudié 12 systèmes réticulés idéaux présentant les paramètres suivants :

- $\alpha=1.0$, $\alpha=1.8$ et $\alpha=3.4$.
- $N_{ret}=5$, $N_{ret}=7$, $N_{ret}=9$ et $N_{ret}=13$.

Structure des chaînes

Nous caractérisons la structure des chaînes du réseau par la fonction de paire des billes réticulées et la fonction de distribution des distances bout-à-bout des chaînes du réseau. Ces fonctions sont représentées sur la figure 8.4 pour les systèmes de degré de réticulation $N_{ret}=7$.

On voit que l'utilisation du paramètre α permet de faire varier la longueur carrée moyenne des liens de réticulation. On voit également que l'on s'éloigne de la prédiction de la chaîne gaussienne pour les chaînes du réseau. Le fait que les chaînes ne soient pas gaussiennes a été mis en évidence par les premiers travaux de simulation sur les réseaux [99]. On remarque également que la longueur des liens de réticulation a une influence sur la structure des chaînes du réseau.

Dynamique locale

La dynamique locale est étudiée, comme précédemment, par le biais des modes de Rouse. Nous considérons ici les modes de Rouse des chaînes initiales, c'est-à-dire des chaînes du fondu et non des chaînes du réseau. Les décorrélations des modes de Rouse ne peuvent plus être étudiés au moyen d'exponentielles étirées puisque ces modes resteront corrélés même pour les temps infinis. Nous adoptons la forme suivante [102] :

$$\langle \vec{X}_k(t) \cdot \vec{X}_k(0) \rangle = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_k^*} \right)^{\beta_k} \right] + d_k \quad (8.4)$$

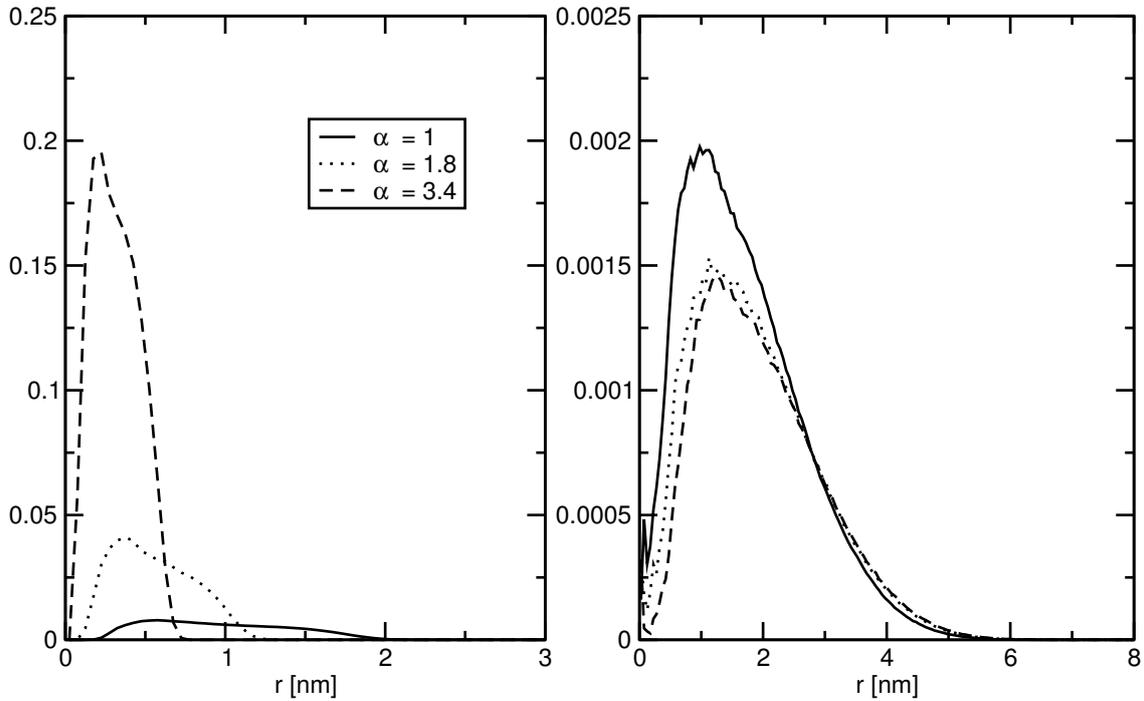


Fig. 8.4: Fonctions de distributions de paires des billes réticulées (à gauche) et fonction de distribution de la distance carrée moyenne des chaînes du réseau (à droite) pour les systèmes réticulés avec $N_{ret} = 7$ pour différents paramètres α .

L'évolution du paramètre d_k en fonction de N/k dépend du système étudié. Celle-ci est représentée sur la figure 8.5 pour le système ($N_{ret}=13$, $\alpha=1.8$).

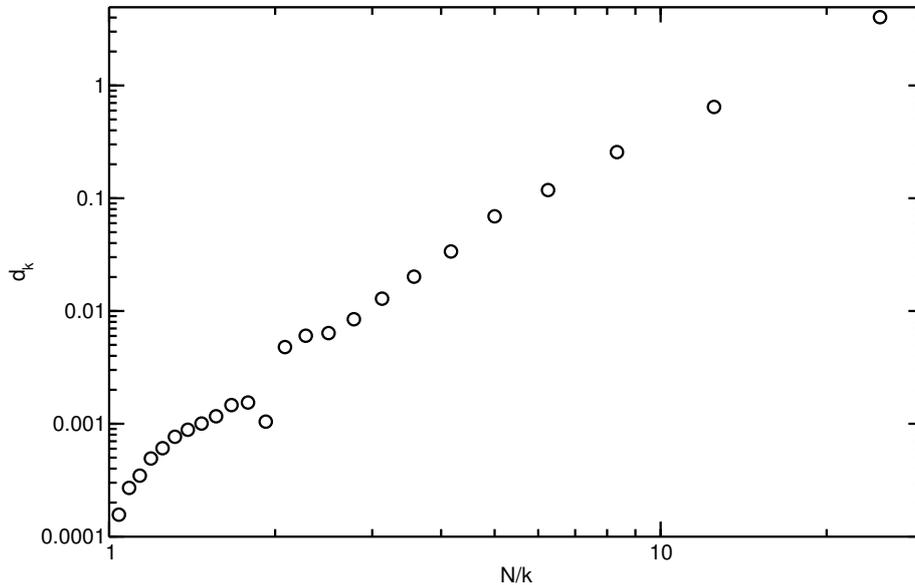


Fig. 8.5: Paramètre d_k en fonction de la longueur d'onde N/k pour le système réticulé ($N_{ret}=13$, $\alpha=1.8$).

On note que ce paramètre, caractérisant la corrélation résiduelle du mode k tend vers 0 pour les modes les plus rapides. On note une décroissance brutale autour de $N/k=2$, qui correspond dans le cas présent à la taille des chaînes du réseau, c'est-à-dire aux portions de chaînes situées entre deux billes réticulées successives. Si l'on examine l'ensemble des valeurs d_k pour les différents systèmes, on note une dépendance des paramètres en fonction du degré de réticulation. Plus celui-ci est élevé, plus les valeurs

d_k pour les faibles k sont élevées. Cependant, l'ajustement de la longueur des liens ne semble pas avoir d'influence nette sur ces paramètres. Les valeurs des paramètres d'étirement β_k sont représentées sur la figure 8.6, pour les systèmes simulés avec les paramètres $\alpha = 1.8$ et $\alpha = 3.4$.

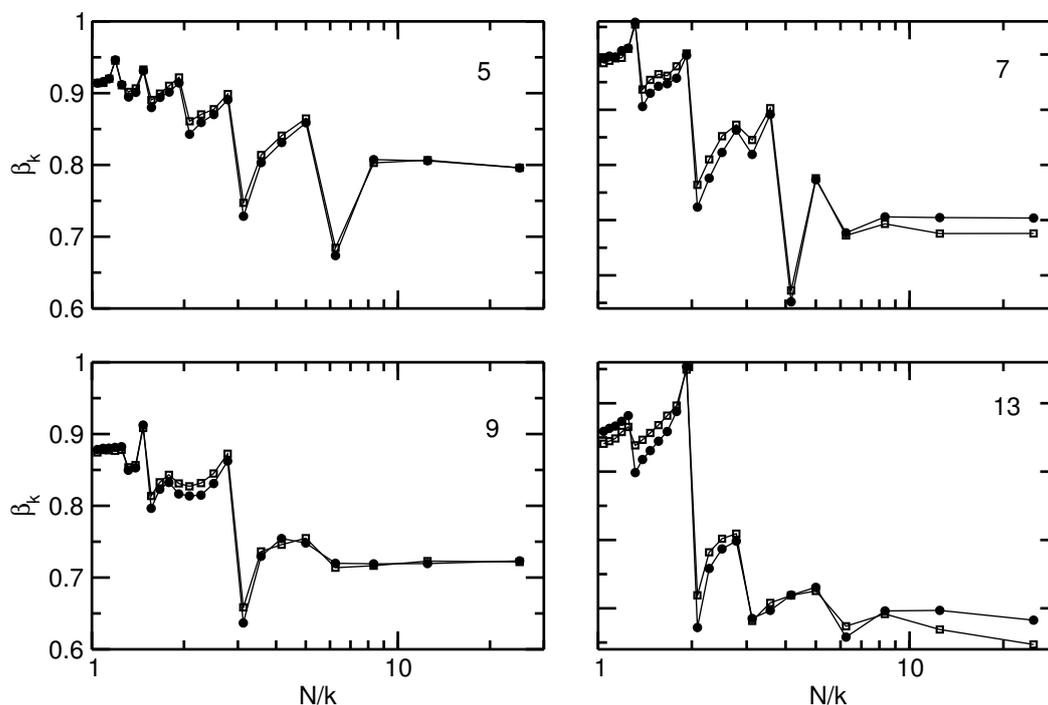


Fig. 8.6: Paramètres d'étirement β_k en fonction de la longueur d'onde N/k pour les systèmes réticulés simulés avec $\alpha = 1.8$ (symboles vides) et $\alpha = 3.4$ (symboles pleins).

Les courbes montrent une faible dépendance en α . Il faut, pour comprendre l'allure de ces courbes garder à l'esprit que les modes de Rouse ont été calculés sur les chaînes du fondu, donc sur des éléments contenant plusieurs chaînes du réseau. La décorrélation du mode de Rouse k qualifie la dynamique de sous-chaînes de longueur N/k . Si l'on interprète les valeurs des paramètres d'étirement comme indiquant des contraintes dynamiques, l'on comprend bien que celles-ci soient relativement faibles pour des grandes valeurs de N/k , puisque les longues sous-chaînes ont une dynamique entravée par plusieurs liens de réticulation. Si l'on considère plus précisément les paramètres d'étirement du système $N_{ret}=5$, l'on voit qu'il existe pour $N/k=5$ un maximum local. Cela représente le fait qu'une chaîne de 25 billes, comprenant 5 liens de réticulation est constituée de 4 chaînes du réseau de longueur 5 et de 5 liens de réticulation. Ainsi l'on peut construire 4 sous-chaînes, situées entre des points de réticulation, et présentant logiquement des contraintes dynamiques relativement faibles. Les temps de Rouse normalisés sont représentés sur la figure 8.7. Là encore, la dépendance en α est faible. Ces temps normalisés ne suivent pas tout-à-fait les prédictions de Rouse, puisque la limite de τ_k^{Norm} pour les petits modes est dépendante du degré de réticulation considéré. Notons que cette valeur est d'ailleurs supérieure à la valeur trouvée dans le cas des fondus de polymère non enchevêtrés. On note également un très fort ralentissement pour les modes les plus lents.

Ces considérations montrent que les chaînes qui ont été réticulées présentent une dynamique radicalement différente des chaînes de Rouse. La présence de corrélation à toutes les échelles en est l'élément principal.

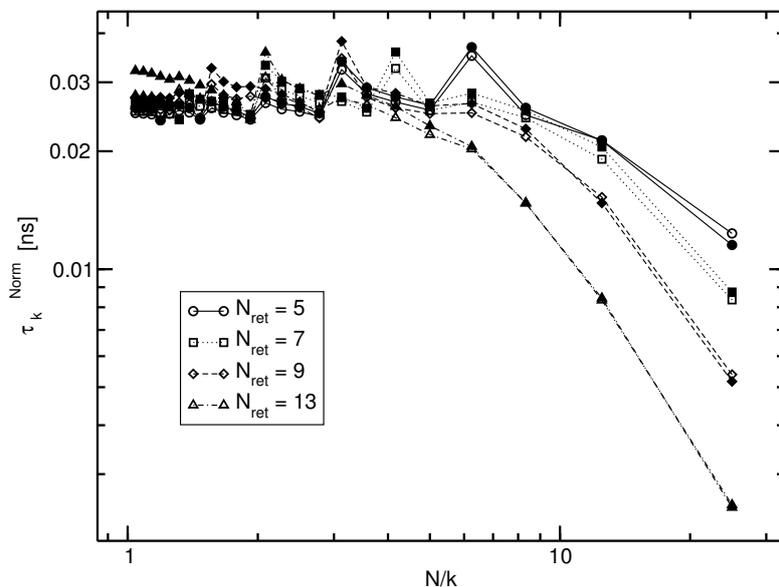


Fig. 8.7: Temps de Rouse normalisés en fonction de la longueur d'onde N/k pour les systèmes réticulés simulés avec $\alpha = 1.8$ (symboles vides) et $\alpha = 3.4$ (symboles pleins).

Propriétés élastiques

Les modules de cisaillement sont déterminés pour les différents systèmes conformément à la méthode présentée précédemment. Ces modules sont représentés pour les différents systèmes sur la figure 8.8. On constate tout d'abord que le signal $G(t)$ tendent tous vers une valeur non nulle pour $t \rightarrow \infty$. Ces limites dépendent d'une part du degré de réticulation et d'autre part de la longueur des liens de réticulation. Les systèmes que nous étudions ici peuvent se rattacher aux systèmes fantômes puisque les chaînes sont libres de se croiser. Les modèles théoriques auxquels nous pouvons comparer ces résultats sont les modèles affines et fantômes. Le calcul des prédictions du réseau affine ne nécessite de connaître que le nombre de chaînes du réseau. Dans ce modèle, les jonctions sont des points de l'espace tandis que dans notre cas, il s'agit plutôt de chaînes du réseau. On peut donc faire deux estimations pour le module du réseau affine :

- $G_{aff,1} = (N_{ret} - 1)N_c k_B T / V$ pour le cas où l'on ne prend pas en compte les jonctions.
- $G_{aff,2} = ((N_{ret} - 1) + N_{ret}/2)N_c k_B T / V$ pour le cas où les jonctions sont prises en compte en tant que chaînes du réseau.

Cette distinction peut être faite dans le cadre du modèle fantôme, où l'on peut envisager un réseau de fonctionnalité $\phi \approx 4$, ou bien prendre en compte les jonctions en tant que chaînes du réseau pour une fonctionnalité $\phi \approx 3$, ce qui donne deux estimations :

- $G_{f,1} = (1/2) * G_{aff,1}$ pour le cas où l'on ne prend pas en compte les jonctions.
- $G_{f,2} = (2/3) * G_{aff,2}$ pour le cas où les jonctions sont prises en compte en tant que chaînes du réseau.

Les valeurs des modules G mesurées ainsi que les différentes prédictions liées aux modèles affine et fantôme sont représentées sur la figure 8.9. Il est satisfaisant de noter que le module de cisaillement augmente à mesure que la densité de réticulation augmente. On note également une forte dépendance de ces modules en fonction de la longueur des liens. Les valeurs trouvées sont de l'ordre de grandeur des prédictions des différents modèles. On considère souvent que les modèles affine et fantôme constituent les bornes supérieure et inférieure des modules de cisaillement que l'on peut obtenir. On voit que ce n'est pas le cas ici, puisque certains systèmes présentent des modules

hors des limites fixées par les différentes prédictions. Le système simulé avec $\alpha = 1.8$ est tout-à-fait en accord avec la première prédiction du modèle affine, ce qui est bien entendu totalement fortuit. Le système le plus réticulé pour $\alpha = 1.0$ a un module anormalement bas, tandis que les autres données sont en assez bon accord avec l'évolution linéaire du module en fonction du nombre de chaînes.

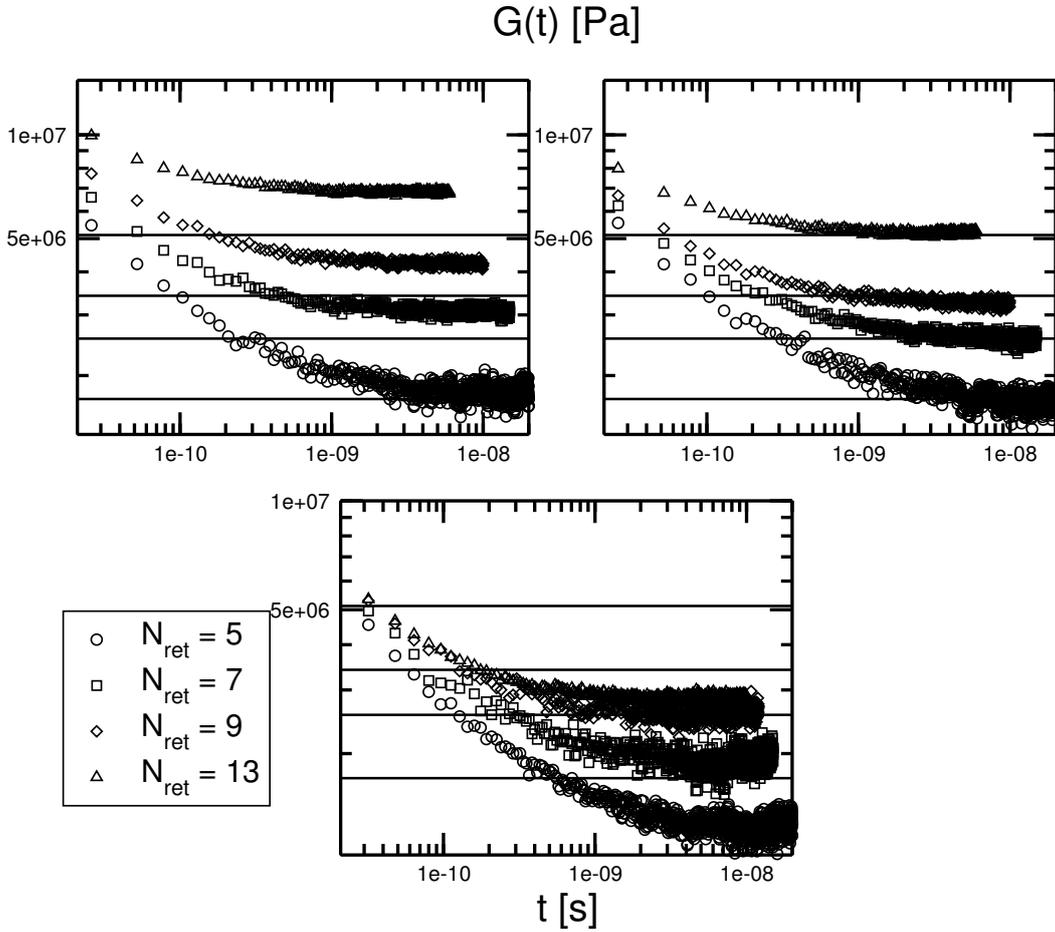


Fig. 8.8: Modules de cisaillement $G(t)$ pour les différents systèmes réticulés étudiés : $\alpha = 1$ (en bas), $\alpha = 1.8$ (en haut à droite) et $\alpha = 3.4$ (en haut à gauche). Les prédictions du modèle affine sont indiquées par les droites en traits pleins.

On peut se demander si la dépendance des propriétés élastiques en fonction de la longueur des liens est due à la « dureté » des liens, ou à la modification de la distribution des longueurs carrées moyennes des chaînes lorsque que l'on change le paramètre α (cf figure 8.4). Si l'on adopte l'approche du modèle affine, et que l'on note $\Phi(r)$ et $\Phi_r(r)$ les fonctions de distribution associées, respectivement aux chaînes du réseau et aux liens de réticulation, l'on peut calculer simplement la variation d'énergie libre associée à une déformation isochore de taux de déformation λ grâce à l'entropie de Boltzmann. L'on a ainsi accès à l'expression de la contrainte en fonction de la déformation puis à l'expression du module de cisaillement G :

$$G = -\frac{1}{3V}(N_{ret} - 1)N_c k_B T \frac{\Phi'(R_0)}{\Phi(R_0)} R_0 - \frac{1}{3V} \frac{N_{ret} N_c}{2} k_B T \frac{\Phi'_r(R_{r0})}{\Phi_r(R_{r0})} R_{r0} \quad (8.5)$$

où R_0 et R_{r0} indiquent respectivement la distance bout-à-bout moyenne des chaînes du réseau et la distance moyenne entre billes réticulées. Pour une distribution gaussienne, on trouve facilement que le terme $\frac{\Phi'(R_0)}{\Phi(R_0)} R_0$ est égal à 3, et est donc indépendant

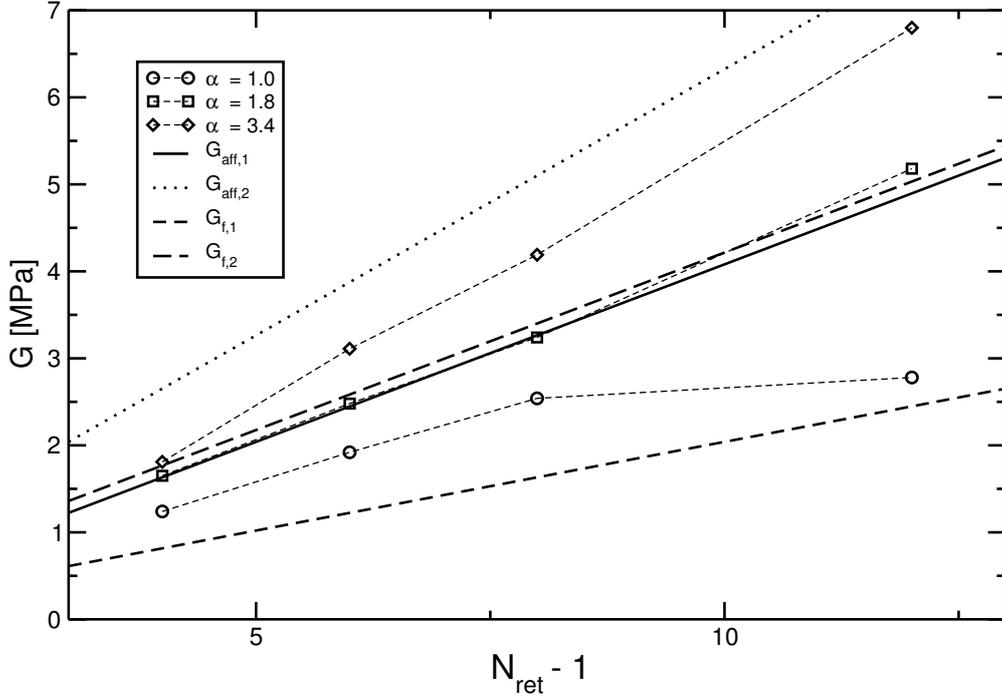


Fig. 8.9: Module de cisaillement G en fonction du degré de réticulation pour les systèmes réticulés simulés avec différents paramètres α . Les différentes prédictions des modèles affine et fantôme sont également indiquées.

des distances moyennes R_0 et R_{r0} . Nous pouvons utiliser les fonctions de distribution calculées pour les différents systèmes pour voir si cette approche permet d'identifier l'origine de la dépendance du module en fonction de la longueur des liens. Les données obtenues sont représentées sur la figure 8.10. Les valeurs obtenues restent de l'ordre de grandeur des valeurs mesurées sur les différents système, mais l'on voit que cette approche ne permet pas d'expliquer la dépendance en longueur de liens. En d'autres termes, les contributions $\Phi'(R_0)/\Phi(R_0)R_0$ et $\Phi'_r(R_{r0})/\Phi_r(R_{r0})R_{r0}$ sont peu dépendantes du paramètre α .

L'influence de la longueur des liens sur les propriétés élastiques des systèmes réticulés ne semble pas, à première vue, liée directement à la « dureté » de ces liens, du moins dans l'approximation affine. Afin de mieux cerner ce problème, nous pouvons envisager une approche différente pour la modélisation des liens de réticulation.

8.3.2 Contraintes holonomiques

Il est possible de modéliser les liens entre les chaînes formant le réseau réticulé par le biais de contraintes holonomiques. Ainsi, au lieu d'avoir des potentiels entre les billes impliquées dans les jonctions, on ajoute des contraintes au système s'exprimant sous la forme :

$$\|\vec{R}_i - \vec{R}_j\| = l_r \quad (8.6)$$

où les billes i et j sont reliées par un lien de réticulation, et l_r est la longueur de consigne des liens. Pour mettre en place ce genre de contraintes dans la dynamique, nous utilisons un algorithme de type RATTLE [113].

Nous avons ainsi étudié 9 systèmes en utilisant les paramètres suivants :

- $l_r=0.78$ et $l_r=0.45$

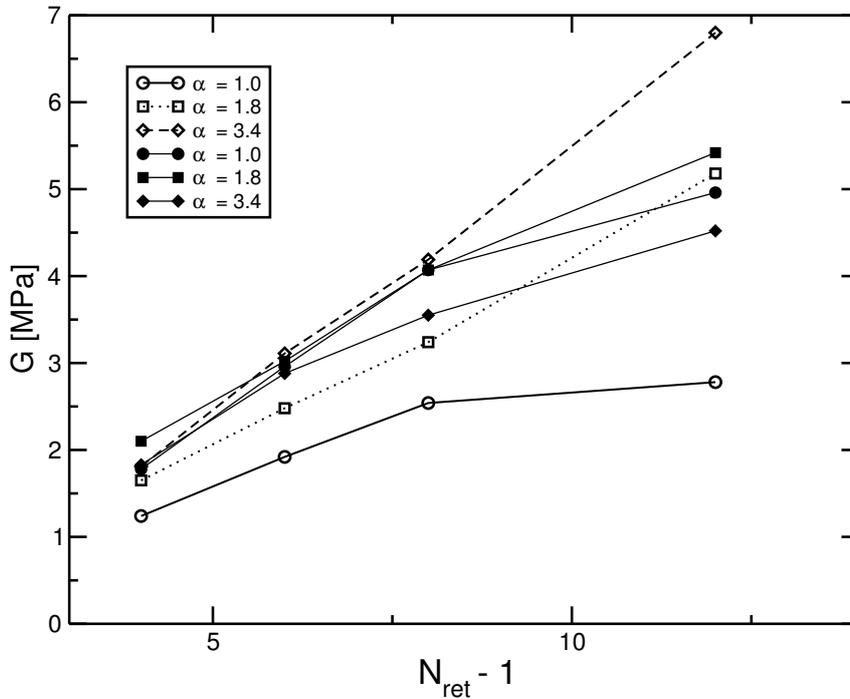


Fig. 8.10: Module de cisaillement G en fonction du degré de réticulation pour les systèmes réticulés simulés avec différents paramètres α , et prédictions du modèle affine prenant en compte les fonctions de distribution des chaînes et des liens de réticulation (symboles pleins).

– $N_{ret}=5$, $N_{ret}=7$ et $N_{ret}=9$

Les autres paramètres restent inchangés par rapport à l'étude précédente. Les paramètres $l_r=0.78$ et $l_r=0.45$ correspondent aux longueurs moyennes des liens pour, respectivement, les paramètres $\alpha=1.8$ et $\alpha=3.4$. Les systèmes étudiés présentent donc de grandes similarités avec certains systèmes étudiés précédemment. Le but est donc de comparer les propriétés élastiques des systèmes simulés en utilisant soit le potentiel ajusté, soit les contraintes correspondantes.

Structure du réseau

Nous pouvons analyser la structure des systèmes simulés par l'intermédiaire de fonctions de distribution de paires. Nous représentons sur la figure 8.11 les fonctions $g(r) - g_{ret}(r)$ où $g(r)$ représente la fonction de distribution de paire totale et $g_{ret}(r)$ représente la fonction de distribution de paire pour les paires de billes formant les liens de réticulation. Cette figure montre l'influence du degré de réticulation sur la structure du réseau. On voit que pour la longueur de liens la plus élevée, celle-ci est très faible, ce qui est moins vrai pour les systèmes présentant les liens de réticulation les plus courts.

Propriétés élastiques

Les modules de cisaillement obtenus pour les 9 systèmes sont représentés sur la figure 8.12, sur lesquels sont aussi représentés les résultats obtenus avec le potentiel ajusté. Pour le système présentant la longueur de liens de réticulation la plus faible, on trouve qu'il n'existe pratiquement aucune différence entre les propriétés élastiques des systèmes où les longueurs de liens peuvent fluctuer et des systèmes où les liens sont « infiniment durs ». La situation est un peu différente pour les autres systèmes ($l_r=0.78$

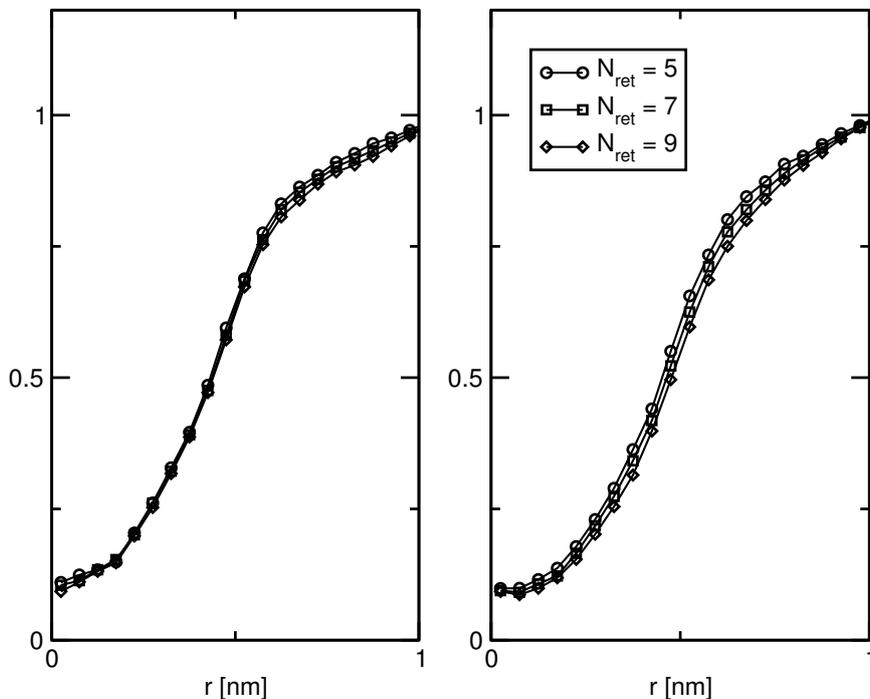


Fig. 8.11: Fonction de distribution de paire $g(r) - g_{ret}(r)$ en fonction du degré de réticulation, pour $l_r=0.78$ (à gauche) et pour $l_r=0.45$.

et $\alpha=1.8$). Dans ce cas le fait de fixer les longueurs des liens a tendance à rendre le matériau plus dur. La contribution du module due aux fluctuations de longueurs semble cependant relativement marginale, ce ne sont vraisemblablement pas ces fluctuations qui permettent d'expliquer les différences de modules observées pour les différentes longueurs de liens.

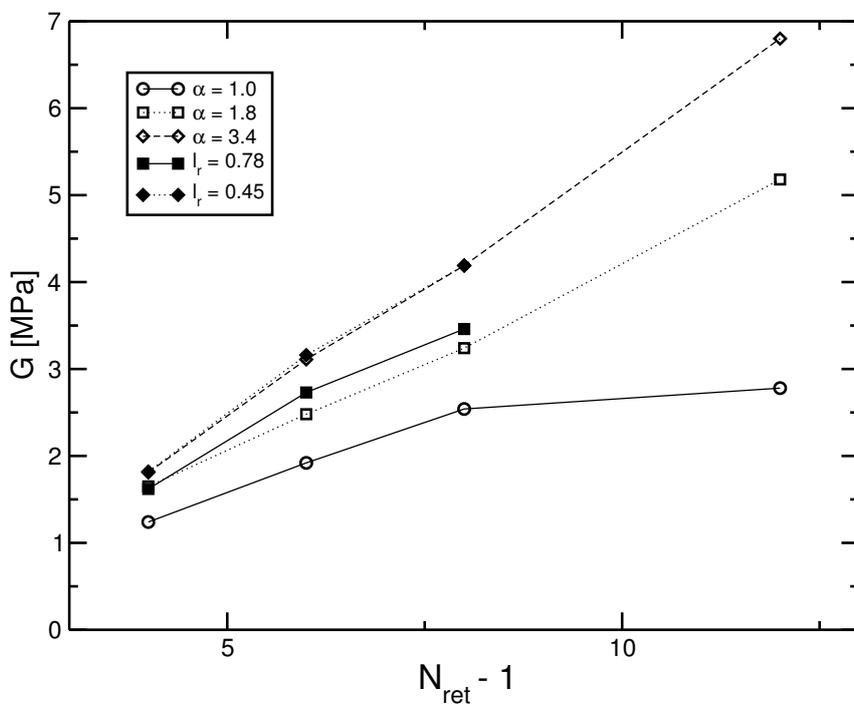


Fig. 8.12: Module de cisaillement G en fonction du degré de réticulation pour les systèmes réticulés simulés avec différents paramètres α (symboles vides), et avec différentes longueurs de contrainte des liens de réticulation (symboles pleins).

8.4 Influence du réseau sur les propriétés élastiques

8.4.1 Réseau avec défauts

Nous étudions ici l'influence de défauts du réseau réticulé sur les propriétés élastiques. Nous entendons ici par défauts les écarts au réseau idéal étudié dans le paragraphe précédent. Dans les réseaux précédemment étudiés, toutes les chaînes sont réticulées de manière régulière. Chaque chaîne du fondu est ainsi constituée d'un nombre $N_{ret} - 1$ de chaînes du réseau. Les extrémités des chaînes du fondu sont toutes réticulées et toutes les chaînes du réseau ont la même longueur. Nous incluons maintenant des défauts dans ces structures. Pour cela, nous repartons des configurations idéales en une dimension des billes actives avant l'opération de réticulation. Le but est d'introduire une certaine polydispersité dans la longueur des chaînes du réseau. Nous déplaçons donc les sites actifs de manière à reproduire une probabilité de déplacement donnée. Nous n'appliquons pas cette procédure aux bouts de chaînes. Les réseaux ainsi obtenus diffèrent des réseaux idéaux uniquement par la polydispersité des chaînes. Le nombre de chaînes du réseau est en effet maintenu constant par rapport à la situation précédente, il n'existe pas non plus de chaînes pendantes dans le réseau.

Nous pouvons ainsi comparer deux séries de système :

- Des systèmes de degré de réticulation $N_{ret}=5$, $N_{ret}=7$ et $N_{ret}=9$ possédant une distribution de longueurs de chaînes idéale.
- Des systèmes de degré de réticulation $N_{ret}=5$, $N_{ret}=7$ et $N_{ret}=9$ possédant une distribution de longueurs de chaînes plus étalée.

Les modules de cisaillement correspondant à ces différents systèmes sont représentés sur la figure 8.13, de même que les distributions de longueurs de chaînes du réseau. On voit que la nature du réseau a une influence importante sur les propriétés élastiques de l'élastomère. Ceci est visible pour les trois degrés de réticulation considérés, les réseaux non idéaux étant moins durs. Les droites de régression présentées sur la figure ne sont pas réellement exploitables, le nombre de points considérés étant trop faible. Il serait sans doute utile de tester des réseaux construits différemment, ainsi que des réseaux présentant des distributions en longueur de chaînes du réseau plus larges, afin d'être en mesure d'apporter une conclusion à cette problématique d'influence du réseau sur les propriétés élastiques.

8.4.2 Des bouts de chaînes

Les réseaux que nous avons étudiés jusqu'à maintenant présentent une particularité : tous les bouts de chaînes du fondu sont engagés dans des jonctions. Il n'existe donc pas de chaînes pendantes, et ainsi toutes les chaînes du réseau sont considérées comme actives. Dans le cadre des modèles classiques d'élasticité, l'on relie le module de cisaillement au nombre de chaînes actives dans le réseau. Lorsqu'il n'existe pas de chaînes pendantes, ce nombre peut être directement relié à la densité du système et à la masse entre points de réticulation. Dans un réseau réel, la présence de chaînes pendantes affecte le nombre de chaînes actives du réseau. Flory [114] a proposé la correction suivante pour prendre en compte ce problème :

$$\nu_{el} = \nu_0(1 - 2M_c/M_n) \quad (8.7)$$

où M_n est le poids moléculaire des chaînes avant réticulation et M_c le poids moléculaire moyen entre liens de réticulation. Cette formule est ensuite souvent utilisée pour affecter les prédictions des modèles affines et fantômes. La présence des bouts de chaînes est alors interprétée comme une dilution des chaînes élastiquement actives.

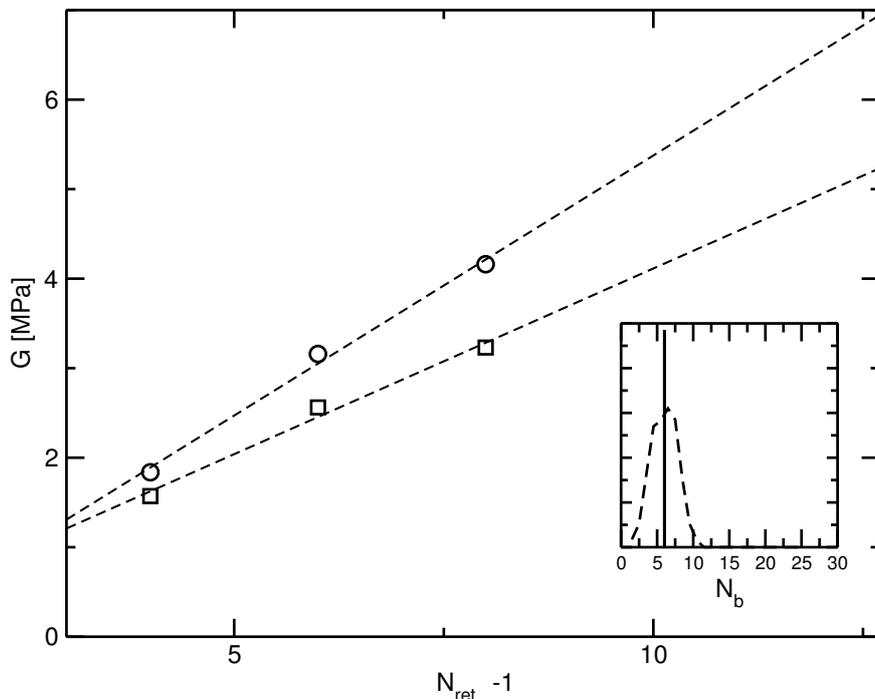


Fig. 8.13: Module de cisaillement G en fonction du degré de réticulation pour les systèmes réticulés simulés avec différents degrés de réticulation pour les réseaux idéaux (cercles, distribution indiquée en trait plein) et pour les réseaux présentant une distribution en longueur de chaînes plus étalée (carrés, distribution indiquée en trait hachuré).

Nous voulons connaître l'impact des bouts de chaînes, élastiquement inactifs, sur les propriétés élastiques. Nous avons donc simulé 3 systèmes en utilisant les paramètres suivants :

- $l_r=0.78$ et $l_r=0.45$
- $N_{ret}=3$, $N_{ret}=5$ et $N_{ret}=7$
- les bouts de chaînes ne sont pas des billes actives.

Ces systèmes sont donc similaires aux systèmes étudiés dans le chapitre 8.3.2 en ce qui concerne la distribution en longueur des chaînes du réseau, à la différence que tous les bouts de chaînes sont libres. Les modules de cisaillement de ces systèmes sont représentés sur la figure 8.14.

Sur cette figure, on représente le module de cisaillement en fonction du nombre de chaînes actives par chaîne. Si le module de cisaillement semble suivre une évolution linéaire en fonction du nombre de chaînes actives dans le cas des systèmes idéaux, l'on voit que ceci ne semble pas être le cas pour les systèmes présentant des bouts de chaînes libres. Notons cependant que pour des systèmes présentant le même nombre de chaînes actives, avec ou sans bouts de chaînes libres, les modules de cisaillement sont assez proches. Il serait sans doute intéressant de poursuivre cette étude sur une plus grande variété de systèmes pour être en mesure de conclure quant au rôle des bouts de chaînes libres dans le système.

8.4.3 Différents types de réseau

Nous nous intéressons maintenant aux propriétés élastiques de systèmes réticulés générés grâce à la méthode « spatiale ». Nous avons pour cela utilisé le paramètre $N_{min}=2$, de manière à pouvoir réellement différencier dans le réseau les chaînes re-

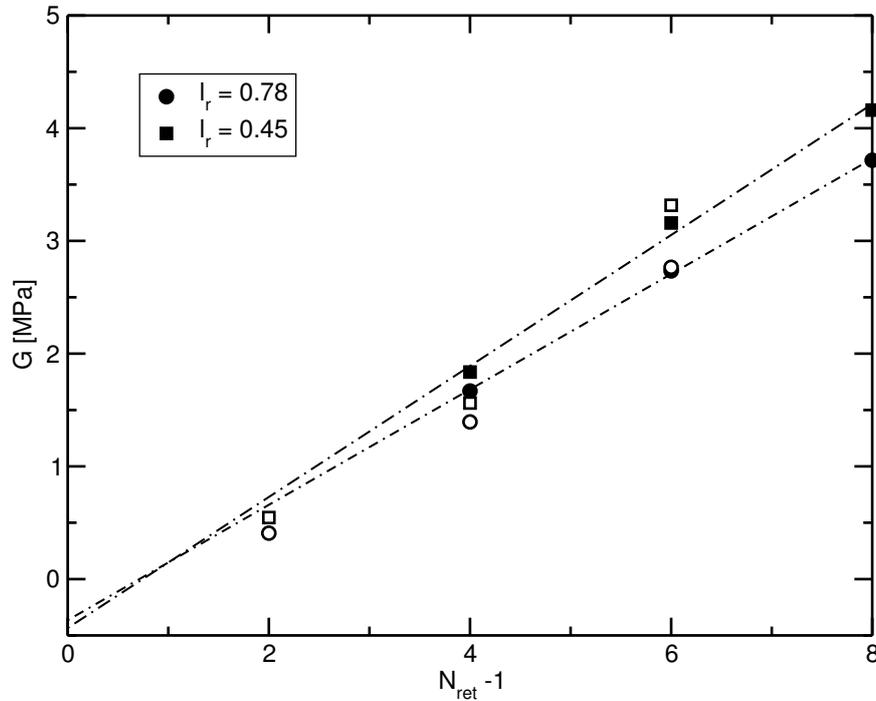


Fig. 8.14: Module de cisaillement G en fonction du degré de réticulation pour les systèmes réticulés comprenant des bouts de chaînes élastiquement inactifs (symboles vides) et pour les systèmes idéaux (symboles pleins).

liant les jonctions le long des chaînes des jonctions elles-mêmes. L'allure des fonctions de distributions en longueur des chaînes de ces réseaux est donnée sur la figure 8.1. Nous avons étudié 8 systèmes différents, en utilisant des potentiels ajustés. Les degrés de réticulation, dans la méthode spatiale, sont exprimés en nombre de jonctions à créer \mathcal{N}_{ret} . On conserve les paramètres suivants : $N_b=25$ et $N_c=80$. Les paramètres de réticulation suivants sont adoptés :

- $\alpha=1.8$ et $\alpha=3.4$
- $\mathcal{N}_{ret}=200$, $\mathcal{N}_{ret}=280$, $\mathcal{N}_{ret}=360$ et $\mathcal{N}_{ret}=520$

Les paramètres \mathcal{N}_{ret} sont choisis de manière à obtenir le même nombre de jonctions que dans les systèmes générés avec la méthode contrôlée pour les valeurs de $N_{ret}=5$, 7, 9 et 13. Les modules de cisaillement sont représentés sur la figure 8.15. Y figurent également, afin de pouvoir comparer les données, les modules obtenus pour les systèmes idéaux présentés dans le paragraphe 8.3.1. On note tout d'abord que l'influence de liens de réticulation est toujours présente. On note surtout que les modules de cisaillement, à degré de réticulation égal, sont nettement plus faibles dans le cas d'un réseau généré par la méthode spatiale. On remarque aussi que ces valeurs sont situées entre les prédictions des modèles affines et fantômes.

8.5 Influence des contraintes topologiques sur les propriétés élastiques

Les systèmes simulés précédemment sont des systèmes fantômes puisqu'aucune méthode de non-croisement des chaînes n'a été utilisée. Les contraintes topologiques n'existent donc pas dans ces systèmes. Nous étudions ici différents systèmes en incluant des contraintes topologiques et nous comparerons leurs propriétés élastiques avec les systèmes fantômes correspondants.

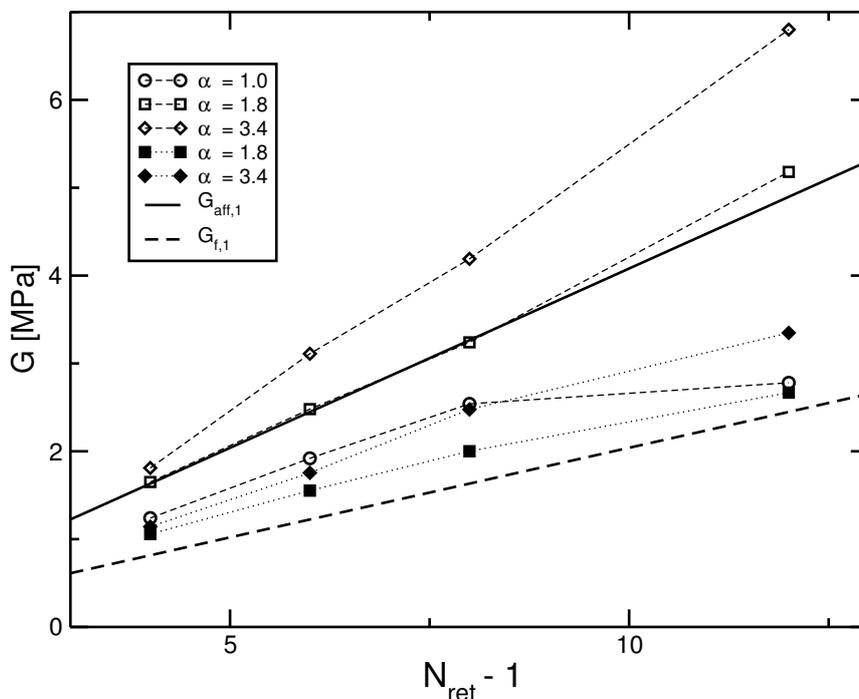


Fig. 8.15: Modules de cisaillement G pour des systèmes réticulés générés grâce à la méthode contrôlée (symboles vides) et pour des systèmes réticulés générés grâce à la méthode spatiale (symboles pleins).

- $l_r=0.78$ et $l_r=0.45$
- $N_{ret}=5$, $N_{ret}=7$ et $N_{ret}=9$

Les modules de cisaillement pour ces systèmes sont représentés sur la figure 8.16. Les résultats obtenus pour les mêmes systèmes, mais sans utilisation de répulsion segmentale sont rappelés sur cette figure.

On remarque que l'introduction de contraintes topologiques a pour conséquence d'augmenter la valeur du module de cisaillement. Cet effet a tendance à s'amenuiser pour les polymères fortement réticulés. Il serait difficile d'interpréter cette augmentation du module de cisaillement grâce au concept d'enchevêtrement piégé. Les chaînes du réseau des systèmes étudiés étant relativement courtes, il n'est pas possible, à cette échelle, de réellement définir de notion d'enchevêtrement. Ces variations du module de cisaillement pourraient au contraire être expliquées dans le cadre du modèle des jonctions contraintes. Il serait utile, afin d'avoir une meilleure vision des effets mis en œuvre dans ce durcissement du matériau par les contraintes topologiques de procéder à d'autres études.

8.6 Etudes des systèmes réticulés hors de l'équilibre

Si l'étude à l'équilibre des systèmes réticulés nous permet d'avoir accès à un grand nombre d'informations comme la valeur de G ou les propriétés structurales des chaînes du réseau, ainsi que les décorrélatons des modes de Rouse de celles-ci, les simulations hors de l'équilibre peuvent se révéler tout-à-fait intéressantes pour l'étude de la déformation du réseau. Le modèle du réseau affine considère que toutes les jonctions se transforment de manière affine en fonction de la déformation macroscopique. Il est évident que ceci ne sera pas observé dans nos systèmes tout simplement en raison des fluctuations existant dans le système. Dans le cadre du modèle fantôme, les jonctions sont libres de fluctuer mais leur position moyenne est une fonction affine de la

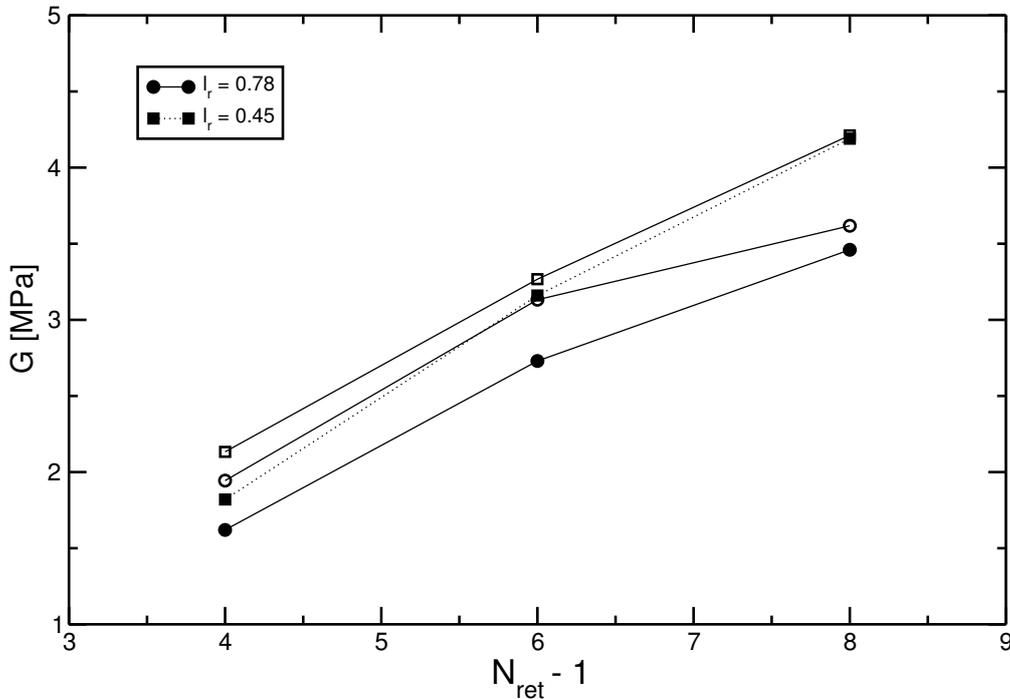


Fig. 8.16: Module de cisaillement G en fonction du degré de réticulation pour les systèmes réticulés fantômes (symboles pleins) et comprenant des contraintes topologiques (symboles vides).

déformation macroscopique. Le but des simulations hors de l'équilibre est donc d'avoir accès à un certain nombre de grandeurs :

- La déformation des jonctions du réseau.
- Les fluctuations hors de l'équilibre des positions des jonctions.
- La déformation des chaînes du réseau.

On peut ainsi étudier en particulier l'influence de la nature du réseau, de la longueur des liens de réticulation ou des contraintes topologiques sur ces grandeurs. Nous avons effectué relativement peu de simulations hors de l'équilibre, mais nous présentons ici quelques résultats illustrant les problématiques que l'on peut aborder hors de l'équilibre. Tous les résultats présentés ici ont été obtenus pour des systèmes idéaux avec $N_{ret} = 9$.

Les simulations hors de l'équilibre permettent en premier lieu d'illustrer l'origine entropique de l'élasticité des systèmes réticulés. La figure 8.17 représente ainsi l'évolution de l'énergie liée des segments formant les chaînes en fonction de la déformation λ pour différentes expériences d'élongation. On voit que cette énergie varie très peu sur la plage de déformations considérée. L'examen des fonctions de distributions de paires liées permet de confirmer que la structure interne des chaînes est très peu modifiée lorsque les chaînes sont déformées.

Dans nos systèmes, les jonctions ne sont pas ponctuelles, mais forment en réalité des chaînes courtes du réseau. Afin de nous rapprocher des représentations classiques des réseaux réticulés, nous calculons au cours de simulations hors de l'équilibre la position moyenne du centre des billes formant une jonction, définissant ainsi la position de la jonction. Il est ainsi possible d'observer le déplacement de ces jonctions au cours d'une déformation. Nous pouvons ainsi observer que le déplacement des positions moyennes des jonctions n'est pas affine en fonction de la déformation globale de la boîte de simulation. Ceci est représenté pour un système sur la figure 8.18. Nous avons mesuré les positions moyennes des jonctions d'un système non déformé, nous avons ensuite mesuré ces positions pour système déformé avec $\lambda = 1.05$, donc pour une déformation

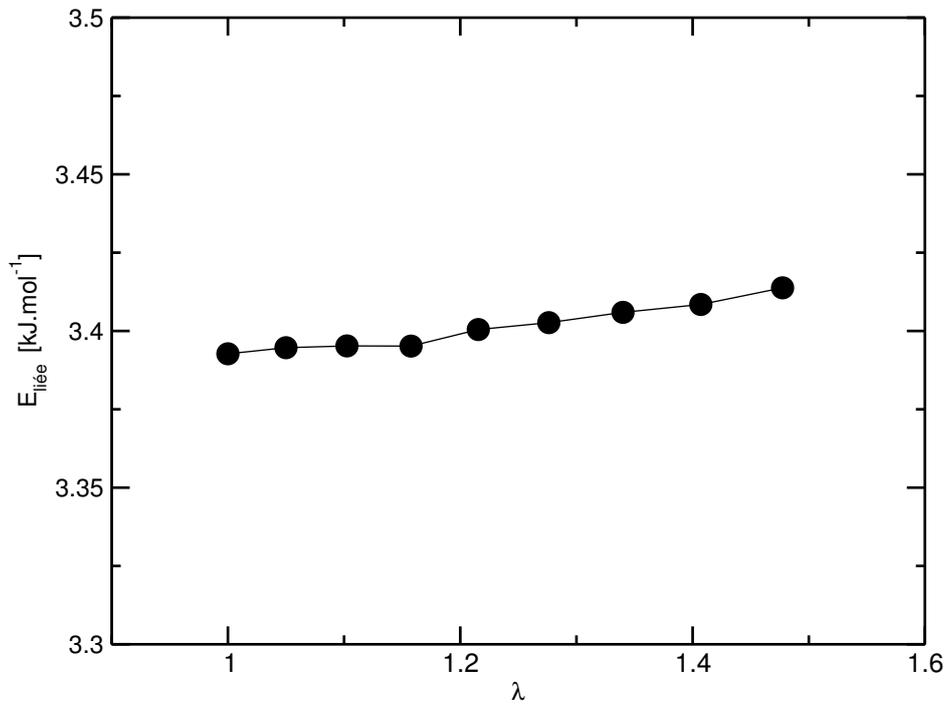


Fig. 8.17: Energie liée des billes en fonction de l'élongation λ

assez faible. On mesure ensuite l'écart entre ces positions et celles déduites par une transformation affine des positions non déformées. La figure 8.18 nous montre que l'on s'éloigne, dans nos systèmes, du modèle de chaînes fantômes.

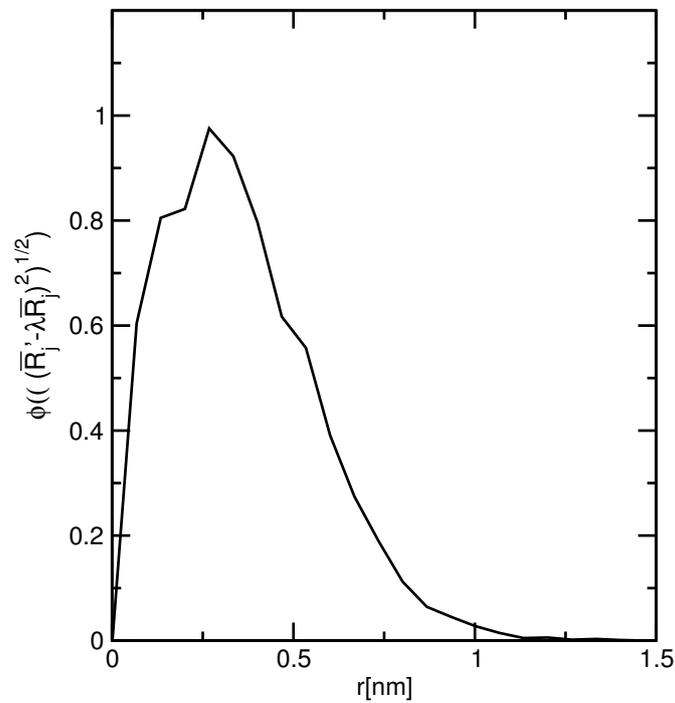


Fig. 8.18: Distribution de l'écart par rapport à la déformation affine du réseau de jonctions

8.7 Etude de chaînes longues

Les systèmes étudiés précédemment présentent des longueurs de chaînes avant réticulation relativement courtes. L'approche mésoscopique nous permet d'aborder des systèmes plus réalistes. Nous avons ainsi mené des simulations pour des systèmes réticulés à partir de configurations en fondus de longueur de chaînes égale à 73 billes. Cette valeur est choisie car elle permet d'étudier une grande diversité de degrés de réticulation tout en restant dans le cadre des réseaux idéaux. Nous avons donc étudié les systèmes suivants :

- $l_r=0.78$ et $l_r=0.45$
- $N_{ret}=3$, $N_{ret}=4$, $N_{ret}=5$ et $N_{ret}=7$

Nous n'utilisons pas de méthode de non-croisement des chaînes. Les données relatives à ces systèmes sont représentées sur la figure 8.19. Y figurent également les systèmes idéaux simulés avec les contraintes holonomiques pour les chaînes courtes. La variable N_{ret} n'étant utile pour représenter le degré de réticulation que pour une longueur de chaînes du fondu donnée, nous utilisons plutôt la densité de chaînes du réseau réticulé d_{ch} définie par :

$$d_{ch} = \frac{(N_{ret} - 1)N_c}{V} \quad (8.8)$$

où N_c est le nombre de chaînes de fondus dans la boîte de simulation et V est le volume de la boîte de simulation.

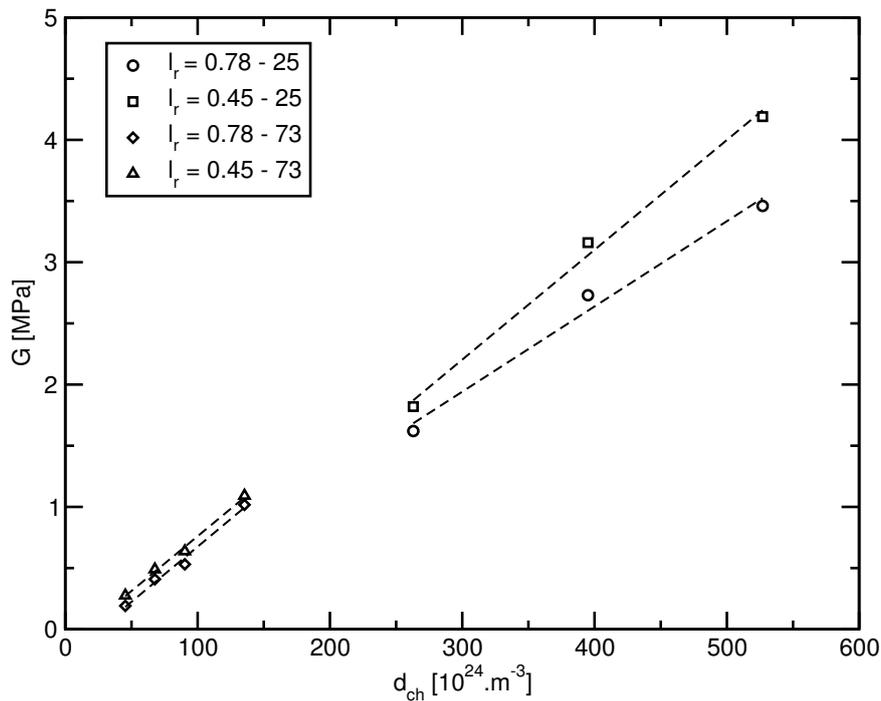


Fig. 8.19: Module de cisaillement en fonction de la densité de chaînes du réseau réticulé, pour deux longueurs de liens de réticulation.

La longueur des liens de réticulation semble encore avoir une influence sur les modules de cisaillement. La différence entre les modules de cisaillement à une densité constante ne semble pas disparaître même pour des valeurs très faibles. Les droites de régression pour les systèmes simulés avec la même longueur de lien pour les chaînes longues et les chaînes courtes semblent être loin de se confondre. Les simulations concernant ces systèmes doivent être poursuivies, la statistique n'étant pas encore très

bonne, et il serait intéressant d'étudier d'autres densités de réticulation afin d'avoir une vision plus nette. L'ordre de grandeurs des modules pour les systèmes de chaînes longues est tout de même en accord avec les prédictions des différents modèles et avec les valeurs déterminées sur les systèmes de chaînes courtes.

8.8 Conclusion

Ce chapitre reste assez phénoménologique. Nous avons montré un certain nombre de résultats sur les systèmes réticulés permettant de dégager des problématiques d'intérêt qu'il faudra approfondir. Le rôle des liens de réticulation semble être important dans les propriétés élastiques des systèmes. De même la nature du réseau semble avoir une forte influence sur le module de cisaillement. L'intérêt des systèmes idéaux que nous avons abordés dans un premier temps réside évidemment dans leur simplicité. L'utilisation combinée des simulations à l'équilibre et des simulations hors de l'équilibre peut apporter une aide précieuse quant à la validation de modèles théoriques d'élasticité, ou au développement de nouveaux modèles. La possibilité pour les simulations d'autoriser ou non le croisement des chaînes permet d'étudier l'influence des contraintes topologiques sur le module de cisaillement. L'étude des systèmes de chaînes longues doit être poursuivie en particulier en utilisant la répulsion segmentale, afin de quantifier l'influence des contraintes topologiques et, puisque les chaînes du réseau seront relativement longues, des enchevêtrements. Les dynamiques hors de l'équilibre sur ce genre de système peuvent également se révéler très intéressantes, notamment en combinaison avec les analyses topologiques. L'on pourra alors étudier des problématiques concernant la déformation du potentiel confinant associé au tube dans les élastomères.

Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons étudié plusieurs types de systèmes : des systèmes non enchevêtrés, des systèmes enchevêtrés et des systèmes réticulés, en nous intéressant à quatre problématiques principales :

- La détermination de potentiels mésoscopiques permettant de reproduire de la manière la plus précise possible la structure de la matière à l'échelle mésoscopique. La procédure a été mise en place et validée pour le polyéthylène pour lequel nous disposons de données microscopiques.
- L'influence des paramètres ajustables γ et r_C de la DPD sur les propriétés dynamiques d'un fondu de chaînes DPD, le lien entre ces paramètres et le coefficient de friction d'une chaîne de Rouse, et finalement le lien entre ces paramètres, le degré de nivellement adopté pour la modélisation d'une dynamique et les forces conservatives utilisées.
- La reproduction d'une dynamique de système enchevêtré, et des transitions dans les lois d'échelles dynamiques, caractéristiques du passage du régime de Rouse au régime de reptation, grâce à l'utilisation de potentiels mésoscopiques et d'une méthode de non croisement des chaînes.
- La modélisation d'élastomères pour la détermination des modules de cisaillement de systèmes présentant des caractéristiques structurales différentes.

Nous reprenons ici, pour les différentes problématiques, les principaux résultats obtenus ainsi que les conclusions relatives. Nous élargirons ensuite notre propos aux perspectives ouvertes à plus ou moins long terme par ce travail.

Conclusion

Dans le cadre de l'approche multi-échelle des polymères, le passage, rigoureux et quantitatif d'une description microscopique à une description mésoscopique est permis par le développement de potentiels permettant de reproduire correctement la structure du système nivelé. Cette structure présente les caractéristiques de la matière molle mais reste directement reliée à la nature microscopique du polymère, par l'intermédiaire de grandeurs caractéristiques comme la longueur de Kuhn. Le potentiel de force moyenne est la première approche envisageable pour le développement de potentiels mésoscopiques. Cette approche, formellement exacte pour les densités nulles, permet de fournir des champs de force directement reliés à la structure de la matière, déterminée par une opération de nivellement sur des données microscopiques. Cette approche, simple à mettre en œuvre, présente cependant l'inconvénient de reproduire les données structurales de manière approximative. L'utilisation de méthodes itératives, comme la méthode itérative de Boltzmann que nous avons adoptée, permet d'affiner les potentiels de force moyenne de manière à reproduire correctement les fonctions de distributions de paires. Cette procédure demande relativement peu d'investissement en terme de programmation et de temps de calcul et se révèle particulièrement efficace pour le développement de potentiels mésoscopiques du polyéthylène. L'utilisation de ces potentiels permet ainsi de reproduire avec une bonne précision la structure locale et globale d'un fondu de polyéthylène.

Le passage d'une représentation microscopique à une représentation mésoscopique modifie le type de dynamique considérée. Dans une simulation en MD, la dynamique sera de nature brownienne si l'on considère des temps suffisamment longs. Dans une simulation en DPD, la dynamique est intrinsèquement de type brownien, puis qu'elle est dominée par les termes dissipatifs et aléatoires du thermostat, et fait intervenir des paramètres ajustables, le rayon de coupure des interactions, r_C et du coefficient de friction de la DPD, γ . L'étude de l'influence de ces paramètres sur la dynamique

de systèmes pseudo-fantômes, ou non enchevêtrés permet d'observer que les effets du rayon de coupure sont principalement volumiques, et montre que le coefficient de friction de la DPD peut être relié de manière linéaire au coefficient de friction défini par le modèle de Rouse. Cette étude montre également qu'il faut être prudent quant au choix des paramètres de la dynamique de manière à faire coïncider la fenêtre temporelle de la dynamique brownienne de la DPD avec celle de la chaîne de Rouse associée au système étudié. En d'autres termes, le temps de relaxation le plus rapide associé à la modélisation mésoscopique de la chaîne doit être supérieur au temps diffusif associé à la masse des billes et au coefficient de friction de la dynamique, lui-même relié aux paramètres r_C et γ . Les relations ainsi déterminées entre les paramètres du modèle de Rouse et ceux de notre technique de simulation permettent de mettre en évidence la possibilité de « scaling » de la dynamique, globale et locale, obtenue par la simulation. Il est donc possible, pour les systèmes non enchevêtrés, de réaliser une simulation avec des paramètres permettant de minimiser les temps de calcul et de déterminer les propriétés dynamiques d'un système réaliste, *i.e.* d'un système qui serait simulé avec les paramètres permettant de retrouver des valeurs expérimentales, par des relations linéaires simples. Nous ne disposons cependant pas, à l'heure actuelle, d'une méthode efficace de nivellement dynamique, c'est-à-dire qui permette de déterminer les paramètres γ et r_C directement à partir de simulations microscopiques. Cette détermination repose actuellement sur l'utilisation de simulations utilisant plusieurs valeurs de γ et r_C et sur l'interpolation des paramètres redonnant les valeurs expérimentales ou déterminées par des simulations microscopiques de données comme le coefficient de diffusion, ou les temps de relaxation locales du système.

Les potentiels mésoscopiques que nous avons développés nous permettent d'étudier les propriétés dynamiques et rhéologiques de fondus de polyéthylène. La forme de ces potentiels ne permet cependant pas d'observer directement des dynamiques réalistes, mettant en évidence le rôle des contraintes topologiques pour les polymères de haut poids moléculaire. La méthode de répulsion segmentale permet d'éviter les croisements non désirés des chaînes au cours de la dynamique et, moyennant un réglage correct des paramètres du potentiel répulsif, de procéder à l'étude de systèmes plus réalistes. Il nous est donc possible, en gardant des temps de simulation raisonnables, de déterminer les principales grandeurs dynamiques et rhéologiques de systèmes présentant des tailles de chaînes croissantes, en autorisant ou non les croisements de chaînes. Nous pouvons ainsi comparer les dynamiques locales de systèmes pseudo-fantômes et de systèmes enchevêtrés. Nous déterminons également les lois d'échelles dynamiques pour les coefficients de diffusion ou les temps de relaxation des vecteurs bout-à-bout. Dans le cas des systèmes enchevêtrés, nous pouvons observer une transition dans ces lois d'échelles d'un régime proche du régime de Rouse à un régime fortement ralenti. L'on observe que ce ralentissement est sélectif quant aux modes de relaxation des chaînes. L'impossibilité pour les chaînes de se croiser donne donc naissance à des contraintes topologiques influençant grandement les dynamiques à toutes les échelles. L'étude des propriétés rhéologiques de ces systèmes permet également d'observer une transition dans la loi d'échelle concernant la viscosité. Il est ainsi possible d'identifier une masse critique dans notre système, masse qui caractérise le passage d'une dynamique légèrement différente d'une dynamique de Rouse, où les contraintes topologiques jouent déjà un rôle important sans pour autant confiner totalement la dynamique des modes les plus lents, à une dynamique de type reptation, où un certain nombre de modes, représentant la relaxation de sous-chaînes de poids moléculaire supérieur à la masse entre enchevêtrements, sont ralentis de manière homogène. Des analyses topologiques ont permis de comparer des paramètres statiques, reliés au modèle du tube et déterminés sur un certain nombre de configurations issues de la dynamique, à nos données dynamiques. Nous pouvons

ainsi voir un bon accord entre les observations faites à partir de nos simulations et les paramètres caractérisant les contraintes topologiques. Ces données sont cependant en accord assez médiocre avec les données expérimentales ou issues de simulations microscopiques pour le polyéthylène. Ceci est dû à la méthode de non-croisement des chaînes qui modifie la structure des chaînes et rend la comparaison entre nos systèmes et les systèmes microscopiques difficile. Le fondu de polyéthylène simulé en DPD est donc un système de pseudo-polyéthylène, mais les phénomènes observés, les transitions dynamiques ainsi que le réseau d'enchevêtrements créé sont similaires à ce que l'on peut obtenir grâce à une description microscopique. Il est possible de développer des potentiels permettant de mieux rendre compte de la structure du polyéthylène avec l'utilisation de la répulsion segmentale. Ces potentiels présentent cependant l'inconvénient de ne pas être transférables pour différentes longueurs de chaînes.

La méthode DPD permet également d'aborder les systèmes réticulés pour lesquels l'on peut contrôler la distribution en longueur des chaînes considérées. L'approche mésoscopique permet d'équilibrer facilement une grande variété de systèmes, tâche qui peut se révéler plus délicate en MD. Il est ainsi possible d'étudier des systèmes idéaux ou des systèmes plus réalistes. Les modules de cisaillement $G(t)$ sont déterminés par l'approche de Green-Kubo, comme dans le cas des fondus de polymères. Cette approche doit cependant être adaptée au cas des systèmes étudiés dont la représentation en DPD n'est pas directement ergodique. L'ajustement des potentiels de réticulation permet de montrer, dans le cas des systèmes fortement réticulés, que la longueur des liens entre les chaînes a une grande influence sur les propriétés élastiques. La nature du réseau semble aussi avoir une influence. La forme des potentiels et la méthode de non-croisement des chaînes permet d'étudier à la fois des systèmes fantômes ne comprenant pas de contraintes topologiques ainsi que des systèmes plus réalistes. Cette étude est menée principalement pour des systèmes fortement réticulés, dans lesquels la taille des chaînes du réseau reste inférieure à la taille caractéristique des enchevêtrements déterminée pour les fondus. Les contraintes topologiques semblent tout de même avoir une influence sur le module de cisaillement. La simulation permet également d'étudier, hors de l'équilibre, différentes propriétés comme les fluctuations des jonctions, et la non-affinité de la déformation au niveau de ces jonctions.

Perspectives

Nous indiquons ici quelles sont les perspectives ouvertes par ce travail. Nous distinguons quatre axes principaux :

- Le raffinement du passage entre la description microscopique et la description mésoscopique.
- Les problématiques liées aux mélanges
- Les problématiques liées aux élastomères

Les potentiels mésoscopiques développés dans ce travail et utilisés pour l'étude des transitions dans les lois d'échelles dynamiques se révèlent imparfaits quant à la reproduction de la structure du polyéthylène à l'échelle mésoscopique lorsque l'on utilise une méthode de non-croisement des chaînes. L'on pourra ainsi s'intéresser au développement de potentiels optimisés permettant, en combinaison avec la méthode de répulsion segmentale, de correctement reproduire la structure du polymère pour différentes longueurs de chaînes et de réduire au maximum le nombre de croisements au cours de la dynamique. Les potentiels développés sont déterminés dans un seul état thermodynamique. Il pourrait être intéressant de s'intéresser à plusieurs états afin d'augmenter le champ d'action des simulations DPD.

Le passage de la description microscopique à la description mésoscopique ne concerne pas seulement le développement de potentiels. La détermination des relations entre les potentiels utilisés, le degré de nivellement adopté et les paramètres de la DPD pourrait être abordée dans la continuité des résultats déjà exploités pour $\lambda = 10$. Il serait intéressant de disposer d'une procédure de détermination directe des paramètres redonnant à l'échelle mésoscopique des propriétés dynamiques réalistes.

Ce travail ouvre également la voie à la modélisation des mélanges, pour l'étude de plusieurs problématiques d'intérêt : la dynamique de fondus bidisperses de chaînes courtes, les propriétés rhéologiques de fondus bidisperses de chaînes longues et courtes, la modélisation des copolymères, et des mélanges binaires. Certaines de ces problématiques ont été sommairement abordées au cours de ce travail. Nous avons écrit un code permettant de gérer les copolymères, les mélanges binaires ainsi que les fondus bidisperses. Le développement de potentiels et de règles de mélanges pour ces systèmes constitue donc une perspective immédiate. Nous avons vu que la dynamique des systèmes simulés en DPD était largement dominée par les termes dissipatifs et aléatoires et donc reliée aux paramètres dynamiques de la méthode. Les coefficients de friction associés aux chaînes courtes, non enchevêtrées, sont dépendants de la masse des chaînes. Les mélanges de ce type de chaînes présentent ainsi la propriété suivante : les coefficients de diffusion des espèces sont dépendants de la fraction molaire. Nous avons mené une courte étude sur ce genre de systèmes et il en ressort que la dynamique des chaînes n'est pas dépendante de la fraction molaire, ce qui est une illustration supplémentaire de l'influence de la friction de la DPD sur les propriétés dynamiques. Il est donc nécessaire, pour aborder ce genre de système d'utiliser des coefficients de friction γ spécifiques à chaque longueur de chaînes et de déterminer des règles de mélanges pour la combinaison des forces dissipatives et aléatoires. Plus directement, l'on pourra s'intéresser à l'étude des propriétés rhéologiques de systèmes bidisperses. Quel est l'impact de la présence de chaînes courtes dans un fondu enchevêtré ? Quelle est la dépendance des propriétés rhéologiques en fonction de la fraction de chaînes courtes ? Ce genre de problématique peut être abordée assez simplement à la suite de ce travail. Enfin, les problématiques liées aux mélanges binaires et aux copolymères nécessitent le développement de potentiels de mélange. L'utilisation de règles de mélanges sur des potentiels mésoscopiques de corps purs ou l'application de la méthode itérative de Boltzmann à partir de simulations microscopiques de mélanges constituent certainement des points de départ à envisager.

La problématique des élastomères doit être approfondie. Les résultats présentés dans ce travail restent dans une approche purement phénoménologique. Il reste cependant beaucoup de systèmes à étudier. On pourra s'intéresser par exemple à l'influence des enchevêtrements pour des systèmes présentant de plus grandes variations en terme de densité de réticulation. On pourra également s'intéresser à d'autres paramètres et à leur influence sur les modules de cisaillement comme la rigidité des chaînes. Il pourrait être utile de travailler sur une meilleure modélisation des liens de réticulation, afin d'avoir une représentation plus réaliste. L'utilisation des simulations hors de l'équilibre pourra être étendue, la compréhension des propriétés élastiques d'un système ne pouvant se faire que par le biais de la valeur déterminée à l'équilibre du module de cisaillement. La déformation du réseau, les fluctuations au niveau des jonctions pourront ainsi être étudiées en fonction des différents paramètres de variation et en particulier en fonction de la présence ou non de contraintes topologiques. Les simulations que nous pouvons mener peuvent se révéler particulièrement utiles pour la validation, ou le développement de modèles théoriques d'élasticité.

Bibliographie

- [1] P.Oswald. *Rhéophysique Ou comment coule la matière*. Belin, 2005.
- [2] J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J.S. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, and J. Des Cloizeaux. *Macromolecules*, 7 :863, 1974.
- [3] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford Science Publications, 1987.
- [4] N. C. Karayiannis, V. G. Mavrantzas, and D. N. Theodorou. *Phys. Rev. Lett.*, 88(10) :105503–1–4, 2002.
- [5] V. A. Harmandaris, V. G. Mavrantzas, D. N. Theodorou, M. Kröger, J. Ramirez, H. C. Ottinger, and D. Vlassopoulos. *Macromolecules*, 36 :1376–1387, 2003.
- [6] I. Carmesin and K. Kremer. *Macromolecules*, 21 :2819–2823, 1988.
- [7] L. Mattioni, J. P. Wittmer, J. Baschnagel, J.-L. Barrat, and E. Luijten. *Europ. Phys. J. E*, 10 :369–385, 2003.
- [8] K. Kremer and G. S. Grest. Dynamics of entangled linear polymer melts : A molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 92(8) :5057–5086, 1990.
- [9] W. Tschöp, K. Kremer, J. Batoulis, T. Bürger, and O. Hahn. *Acta Polym.*, 49 :61–74, 1998.
- [10] R. Faller and D. Reith. *Macromolecules*, 36 :5406–5414, 2003.
- [11] D. Reith, H. Meyer, and F. Müller-Plathe. *Macromolecules*, 34(7) :2335–2345, 2001.
- [12] J. T. Padding and W. J. Briels. *J. Chem. Phys.*, 115(6) :2846–2859, 2001.
- [13] P.J. Hoogerbrugge and J.M.V.A Koelman. *Europhys. Lett.*, 19(155), 1992.
- [14] U. Frisch, B. Hasslacher, and Y. Pomeau. *Phys. Rev. Lett.*, 56(14) :1505–1508, 1986.
- [15] R. D. Groot and P. B. Warren. *J. Chem. Phys.*, 107(11) :4423–4435, 1997.
- [16] A. G. Schlijper, P. J. Hoogerbrugge, and C. W. Manke. *J. Rheol.*, 39(3) :567–579, 1995.
- [17] P. Español and P. Warren. *Europhys. Lett.*, 30(4) :191–196, 1995.
- [18] C. A. Marsh and J. M. Yeomans. *Europhysics Lett.*, 37 :511–516, 1997.
- [19] K. E. Novik and P. V. Coveney. *J. Chem. Phys.*, 109(18) :7667–7677, 1998.
- [20] I. Pagonabarraga, M. H. J. Hagen, and D. Frenkel. *Europhys. Lett.*, 42(4) :377–382, 1998.
- [21] Gerhard Besold, Ilpo Vattulainen, Mikko Karttunen, James M. Polson, G. Besold, I. Vattulainen, M. Karttunen, and J. M. Polson. *Phys. Rev. E*, 62(6) :R7611–7614, 2000.
- [22] P. Nikunen, M. Karttunen, and I. Vattulainen. *Comput. Phys. Comm.*, 153 :407–423, 2003.

- [23] I. Vattulainen, M. Karttunen, G. Besold, and J. M. Polson. *J. Chem. Phys.*, 116(10) :3967–3979, 2002.
- [24] X. Guerrault. Simulation moléculaire de fondus de polymères par la méthode de la dynamique de particules dissipatives. *Thèse - Orsay Université Paris-Sud XI*, 2004.
- [25] D. A. McQuarrie. *Statistical mechanics. Harper and Row*, 1976.
- [26] P. J. Daivis and D. J. Evans. Comparison of constant pressure and constant volume nonequilibrium simulations of sheared model decane. *J. Chem. Phys.*, 100(1) :541–547, 1994.
- [27] D.J. Evans and G.P. Morris. *Statistical mechanics of nonequilibrium liquids. Academic Press*, 1990.
- [28] B.J. Edwards, C. Baig, and D.J. Keffer. *J. Chem. Phys.*, 123 :114106, 2005.
- [29] D. Chandler. *Introduction to modern statistical mechanics. Oxford University Press*, 1987.
- [30] W. Tschöp, K. Kremer, O. Hahn, J. Batoulis, and T. Bürger. *Acta Polym.*, 49 :75–79, 1998.
- [31] J. T. Padding and W. J. Briels. *J. Chem. Phys.*, 117(2) :925–943, 2002.
- [32] H. Fukunaga, T. Aoyagi, J.-I. Takimoto, and M. Doi. Derivation of a coarse-grained potential for polyethylene. *Comput. Phys. Chem.*, 142 :224–226, 2001.
- [33] H. Fukunaga, J.-i. Takimoto, and M. Doi. *J. Chem. Phys.*, 116(18) :8183–8190, 2002.
- [34] M. Murat and K. Kremer. *J. Chem. Phys.*, 108(10) :4340–4348, 1998.
- [35] R. L. Henderson. *Phys. Lett. A*, 49(3) :197–198, 1974.
- [36] D. Reith, H. Meyer, and F. Müller-Plathe. *Computer Phys. Comm.*, 148 :299–313, 2002.
- [37] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling. *Numerical Recipes : The art of scientific computing. Cambridge University Press*, 1989.
- [38] D. Reith, M. Pütz, and F. Müller-Plathe. *J. Comput. Chem.*, 14(13) :1624–1636, 2003.
- [39] X. Guerrault, B. Rousseau, and J. Farago. *J. Chem. Phys.*, 121(13) :6538–6546, 2004.
- [40] N. C. Karayiannis, A. E. Giannousaki, V. G. Mavrantzas, and D. N. Theodorou. *J. Chem. Phys.*, 117(11) :5465–5479, 2002.
- [41] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, and A. Zirkel. *Macromolecules*, 27(17) :4639–4647, 1994.
- [42] P. E. Rouse. *J. Chem. Phys.*, 21(7) :1272–1280, 1953.
- [43] S.F. Edwards. *Proc. Soc. London*, 92(9), 1967.
- [44] P.G. De Gennes. *J. Chem. Phys.*, 55(1) :572, 1971.
- [45] M. Doi and S.F. Edwards. *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, 74 :1789, 1978.
- [46] W.W. Graessley. *Adv. Polym. Sci.*, 47 :67, 1982.
- [47] J.D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers. Wiley*, 1986.
- [48] T.C.B. McLeish. *Advances in physics*, 51(6) :1379, 2002.
- [49] S.T. Milner and T.C.B. McLeish. *Phys. Rev. Letters*, 81(3) :725, 1998.
- [50] S.T. Milner and T.C.B. McLeish. *Macromolecules*, 30 :2159, 1997.

- [51] A.E. Likhtman and T.C.B. McLeish. *Macromolecules*, 35 :6332, 2002.
- [52] D. S. Pearson, G. ver Strate, E. von Meerwall, and F. C. Schilling. *Macromolecules*, 20(5) :1133–1141, 1987.
- [53] T.P. Lodge. *Phys. Rev. Letters*, 83(16) :3218, 1999.
- [54] M.E. Komlosch and P.T. Callaghan. *J.Chem.Phys.*, 109 :10053, 1998.
- [55] C. A. Marsh, G. Backx, and M. H. Ernst. Fokker-planck-boltzmann equation for dissipative particle dynamics. *Europhysics Lett.*, 38 :411–415, 1997.
- [56] P. Español and M. Serrano. *Phys. Rev. E*, 59(6) :6340–6347, 1999.
- [57] J. S. Shaffer. *J. Chem. Phys.*, 103(2) :761–772, 1995.
- [58] W. Paul, G. D. Smith, and D. Y. Yoon. *Macromolecules*, 30(25) :7772–7780, 1997.
- [59] P. Kindt and W. J. Briels. *J. Chem. Phys.*, 123 :224903–9, 2005.
- [60] T. Soddemann, B. Dünweg, and K. Kremer. *Phys. Rev. E*, 68 :46702–8, 2003.
- [61] N. A. Spenley. *Europhys. Lett.*, 49(4) :534–540, 2000.
- [62] K. Kremer and G.S. Grest. *J. Chem. Phys.*, 92 :5057–5086, 1989.
- [63] W. Paul, K. Binder, D.W. Heermann, and K. Kremer. *J. Chem. Phys.*, 95 :7726–7740, 1991.
- [64] S. Kumar and R. G. Larson. *J. Chem. Phys.*, 114 :6937–6941, 2001.
- [65] G. Pan and C.W.Manke. *Int.J.Mod.Phys.B*, 17(1-2) :231–235, 2003.
- [66] R.Kohlrausch. *Ann.Phys.*, 12(3) :393, 1847.
- [67] G.Williams and D.C. Watts. *Trans. Faraday Soc.*, 66 :80, 1970.
- [68] R.G. Palmer, D.L. Stein, E. Abrahams, and P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, 53(10) :958, 1984.
- [69] K.L. Ngai and J. Skolnick. *Macromolecules*, 24 :1561, 1991.
- [70] K.L. Ngai, S.L. Peng, and J. Skolnick. *Macromolecules*, 25 :2184, 1992.
- [71] M. Doi and S. F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [72] L. H. Sperling. Introduction to physical polymer science. page 537, 2006.
- [73] R. Everaers, S.K. Sukumaran, G.S. Grest, C. Svaneborg, A. Sivasubramanian, and K. Kremer. *Science*, 303(5659) :823, 2004.
- [74] C. Tzoumanekas and D.N. Theodorou. *Macromolecules*, (39) :4592–4604, 2006.
- [75] L. J. Fetters, D. J. Lohse, and S. T. Milner. *Macromolecules*, 32 :6847–6851, 1999.
- [76] B. Erman and J.E. Mark. *Structures and Properties of Rubberlike Networks*. Oxford Press University, 1997.
- [77] J.E. Mark and B. Erman. *Rubberlike Elasticity. A Molecular Primer*. Wiley-Interscience : New-York, 1988.
- [78] W. Kuhn. *J. Polym. Sci.*, (1) :380, 1946.
- [79] L.R.G. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*. Clarendon Press : Oxford, 1975.
- [80] H.M. James and E. Guth. *J. Chem. Phys*, (21) :1039, 1953.
- [81] H.M. James. *J. Chem. Phys*, 15.
- [82] A. Kloczkowski, J.E. Mark, and B. Erman. *Macromolecules*, 22 :1423, 1989.

- [83] B.E. Eichinger. *Macromolecules*, 5 :496, 1972.
- [84] W.W. Graessley. *Macromolecules*, 8 :865, 1975.
- [85] G. Ronca and G. Allegra. *J. Chem. Phys.*, 63 :4990, 1975.
- [86] B. Erman and P. Flory. *Macromolecules*, 15 :800, 1982.
- [87] N.R. Langley. *Macromolecules*, 1 :348, 1968.
- [88] W.W. Graessley. *Adv. Polym. Sci.*, 1 :16, 1974.
- [89] B. Erman and L. Monnerie. *Macromolecules*, 25 :4456, 1982.
- [90] S.F. Edwards and T.A. Vilgis. *Polymer*, 27 :483, 1986.
- [91] R.C. Ball, M. Doi, S.F. Edwards, and M. Warner. *Polymer*, 22 :1010, 1981.
- [92] W.L. Vandoolaeghe and E.M. Terentjev. *J.Chem.Phys.*, 123 :034902, 2005.
- [93] J.M. Adams, Y.Mao, and W.L. Vandoolaeghe. *J.Chem.Phys*, 127 :114907, 2007.
- [94] R.J. Gaylord and J.F. Douglas. *Polym. Bull.*, 23 :529, 1990.
- [95] M. Rubinstein and S. Panyukov. *Macromolecules*, 30 :8036, 1997.
- [96] R. Everaers. *Eur. Phys. J.B.*, 4 :341, 1998.
- [97] B. Mergell and R. Everaers. *Macromolecules*, 34 :5675, 2001.
- [98] W. Oppermann and N. Rennar. *Prog. Coll. Polym. Sci.*, 75 :49, 1987.
- [99] J.E. Mark and J.G. Curro. *J. Chem. Phys.*, (79) :5705, 1983.
- [100] J. Gao and J.H. Weiner. *Macromolecules*, (24) :1519, 1991.
- [101] J. Gao and J.H. Weiner. *Macromolecules*, (24) :5179, 1991.
- [102] E.R. Duering, K. Kremer, and G.S. Grest. *Phys. Rev. Lett.*, 67(25) :3531, 1991.
- [103] E.R. Duering, K. Kremer, and G.S. Grest. *Macromolecules*, 26 :3241, 1993.
- [104] R. Everaers and K. Kremer. *Macromolecules*, 28 :7291, 1995.
- [105] R. Everaers and K. Kremer. *Phys. Rev. E*, 53 :R37, 1996.
- [106] C. Svaneborg, G.S. Grest, and R. Everaers. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :257801, 2004.
- [107] R. Everaers. *New Journal of Physics*, 1 :12.1, 1999.
- [108] D.R. Rottach, J.G. Curro, G.S. Grest, and A.P. Thomson. *Macromolecules*, 37 :5468, 2004.
- [109] D.R. Rottach, J.G. Curro, Joanne Budzien G.S. Grest, C. Svaneborg, and R. Everaers. *Macromolecules*, 39 :5521, 2006.
- [110] D.R. Rottach, J.G. Curro, Joanne Budzien G.S. Grest, C. Svaneborg, and R. Everaers. *Macromolecules*, 40 :131, 2007.
- [111] C. Svaneborg, G.S. Grest, and R. Everaers. *Polymer*, 46 :4283, 2005.
- [112] J. Oberdisse, G. Ianniruberto, F. Greco, and G. Marrucci. *Rheol. Acta*, 46 :95, 2006.
- [113] H.C. Andersen. *J. comput. Phys.*, 52 :24, 1983.
- [114] P.J. Flory. *Chem. Rev.*, 35 :51, 1944.
- [115] M. Rubinstein, E. Helfand, and D.S. Pearson. *Macromolecules*, 19(6) :1754, 1987.