

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

Flavien Lahmar

27 juin 2008

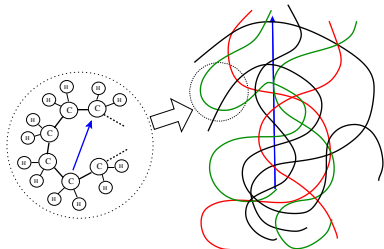
But de la modélisation : compréhension, prédiction de propriétés rhéologiques de systèmes polymériques.

Echelles de tailles :

- ▶ Longueur de liaison ≈ 0.1 nm
- ▶ Longueur de persistance ≈ 1 nm
- ▶ Dimension d'une chaîne ≈ 10 nm

Echelles de temps :

- ▶ Vibrations interatomiques ≈ 10 fs
- ▶ Rotation des liaisons ≈ 10 ps
- ▶ Relaxation des chaînes ≈ 100 ns

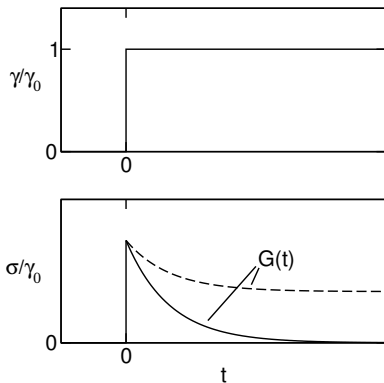
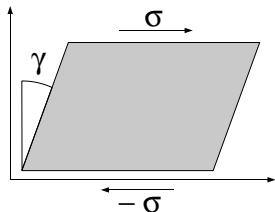


⇒ Approches multi-échelles

Caractérisation rhéologique d'un matériau

Module de relaxation en cisaillement :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt'$$

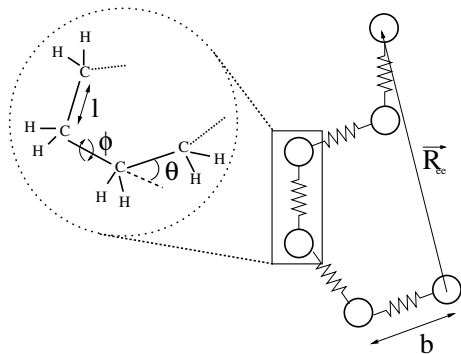


Plan

- ▶ Les fondus de polymères
- ▶ L'approche mésoscopique
- ▶ Dynamique des systèmes enchevêtrés
- ▶ Modélisation des élastomères
- ▶ Conclusion

- ▶ Les fondus de polymères
- ▶ L'approche mésoscopique
- ▶ Dynamique des systèmes enchevêtrés
- ▶ Modélisation des élastomères
- ▶ Conclusion

Modèle des chaînes gaussiennes



Caractéristiques :

- ▶ Longueur de Kuhn b
- ▶ Distribution gaussienne
- ▶ $\langle \vec{R}_{ee}^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{N} b$

Modèle de Rouse

Equation de Langevin du modèle :

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

Modes propres du système :

$$\vec{X}_k(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{R}_i(t) \cos \left[\frac{k\pi}{N} \left(i + \frac{1}{2} \right) \right]$$

$$\langle \vec{X}_k(t) \cdot \vec{X}_k(0) \rangle \propto \exp(-t/\tau_k)$$

$$\tau_k = \frac{\zeta b^2}{12k_B T \sin^2\left(\frac{k\pi}{2N}\right)} \quad \tau_R = \tau_1 = \frac{\zeta b^2 N^2}{3\pi^2 k_B T}$$

Diffusion du centre de masse des chaînes :

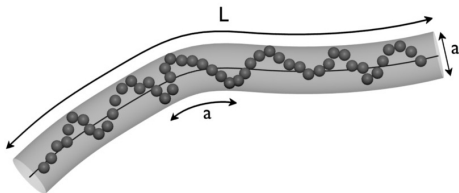
$$D_{CM} = \frac{k_B T}{N\zeta}$$

Module de relaxation en cisaillement :

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

Modèle de la reptation

Modèle du tube



Masse entre enchevêtrements :

$$N_e = \frac{a^2}{b^2}, \text{ ralentissement des modes } k \text{ tels que } k \leq \frac{N}{N_e}$$

Décorrélation du vecteur bout-à-bout :

$$\langle \vec{R}_{ee}(t) \cdot \vec{R}_{ee}(0) \rangle \propto \exp(-t/\tau_d)$$

$$\tau_d = \frac{\zeta N^3 b^4}{\pi^2 k_B T a^2}$$

Diffusion du centre de masse des chaînes :

$$D_{CM} = \frac{k_B T}{3\zeta} \frac{a^2}{b^2} \frac{1}{N^2}$$

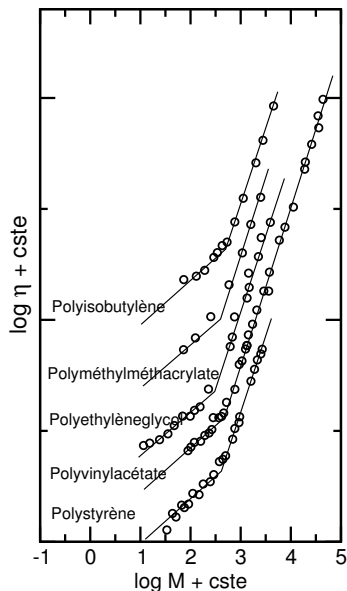
Transition dynamique

Modèle de Rouse :

- ▶ $D_{CM} \propto 1/N$
- ▶ $\tau \propto N^2$
- ▶ $\eta \propto N$

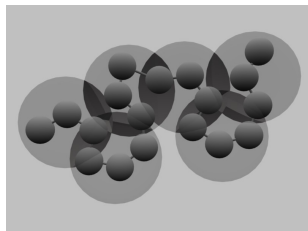
Modèle de la reptation :

- ▶ $D_{CM} \propto 1/N^2$
- ▶ $\tau \propto N^3$
- ▶ $\eta \propto N^3$



- ▶ Les fondus de polymères
- ▶ L'approche mésoscopique
- ▶ Dynamique des systèmes enchevêtrés
- ▶ Modélisation des élastomères
- ▶ Conclusion

La méthode DPD



Degré de nivellement λ

Forces dissipatives et aléatoires :

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

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

Relations de fluctuation-dissipation pour l'ensemble canonique :

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

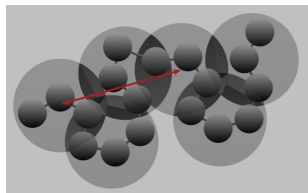
Hoogerbrugge and Koelman, *Europhys. Lett.*, 1992

Español and Warren, *Europhys. Lett.*, 1995

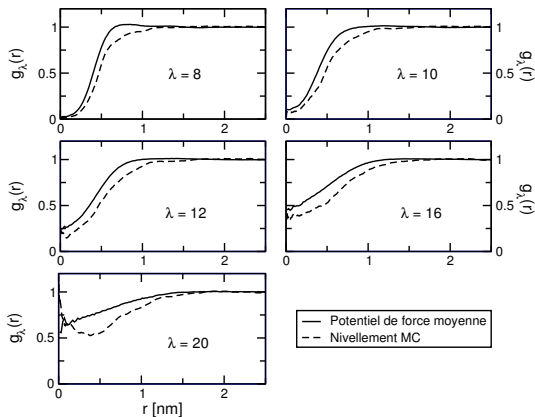
Construction de potentiels

Potentiel de force moyenne

MC : $T = 450$ K, $\rho = 0.766$ g/cm³



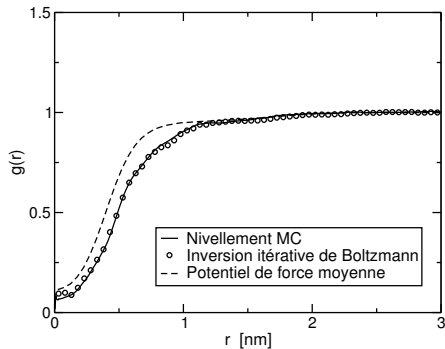
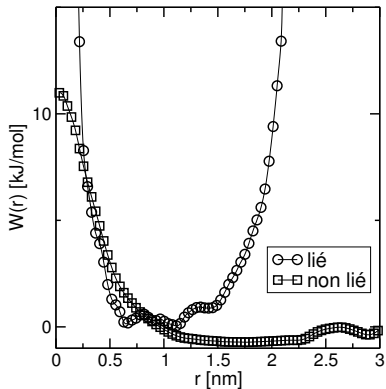
$$w(r) = -k_B T \ln g^{\text{MC}}(r) \quad \text{exact pour } \rho \rightarrow 0$$



Construction de potentiels

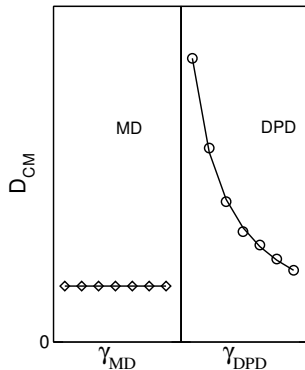
Inversion itérative de Boltzmann

$$w_{i+1}(r) = w_i(r) + k_B T \ln \left[\frac{g_i(r)}{g^{MC}(r)} \right]$$



Différence entre la MD et la DPD

- ▶ DPD : potentiels à variations faibles. Forces dissipatives et aléatoires :
 - ▶ Thermostat
 - ▶ Influence sur les propriétés dynamiques
- ▶ MD : potentiels à variations fortes. Forces dissipatives et aléatoires :
 - ▶ Thermostat



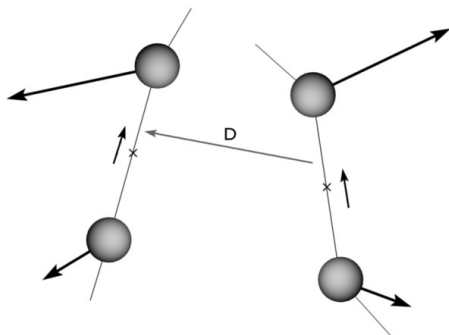
- ▶ Les fondus de polymères
- ▶ L'approche mésoscopique
- ▶ Dynamique des systèmes enchevêtrés
- ▶ Modélisation des élastomères
- ▶ Conclusion

La méthode de la répulsion segmentale

But : réintroduire les contraintes topologiques dans le système

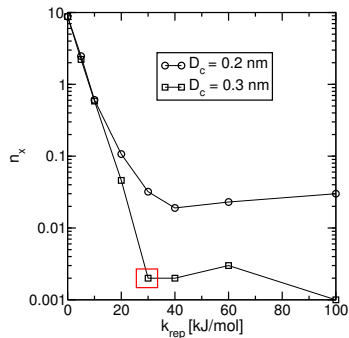
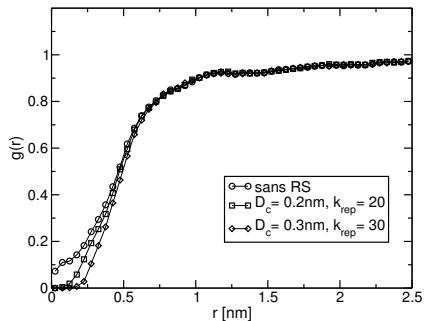
Potentiel répulsif entre segments :

$$U(D) = k_{\text{rep}} \left(1 - \frac{D}{D_c} \right)$$

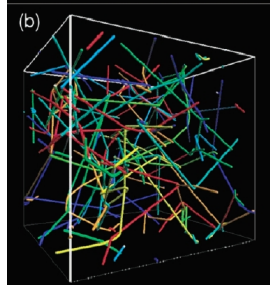
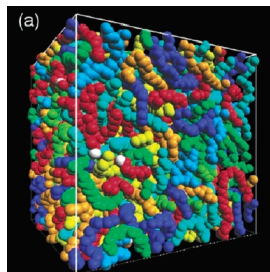


La méthode de la répulsion segmentale

Réglage des paramètres k_{rep} et D_c



Analyses topologiques



8 systèmes : $N=6$ (C_{120}) \rightarrow $N=40$ (C_{800})

$$a = \frac{R_{ee}^2}{L} \quad N_e = N \frac{R_{ee}^2}{L^2}$$

N	a	N_e	P_{CT}	N_{CT}
6	3.40	5.75	0.67	1.82
8	3.81	6.70	0.82	2.20
10	4.13	7.48	0.89	2.56
12	4.33	7.95	0.94	2.75
15	4.54	8.55	0.97	3.07
20	4.81	9.24	0.99	3.38
30	5.02	9.82	1.00	3.66
40	5.03	9.99	1.00	3.81

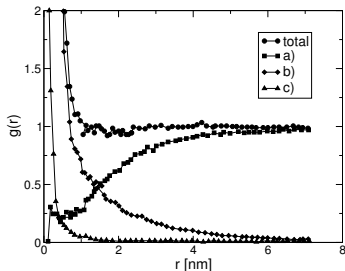
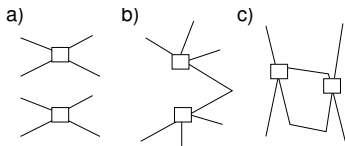
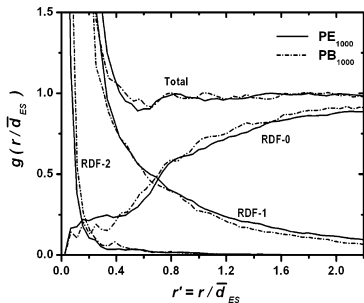
Tzoumanekas and Theodorou, *Macromolecules*, 2006

Everaers *et al.*, *Science*, 2004

Réseau d'enchevêtrements

Equivalence du réseau
d'enchevêtrements :

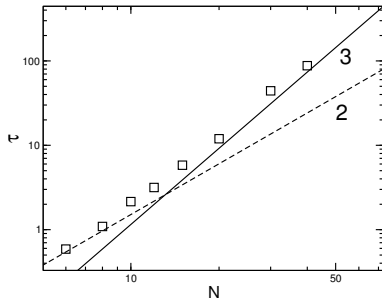
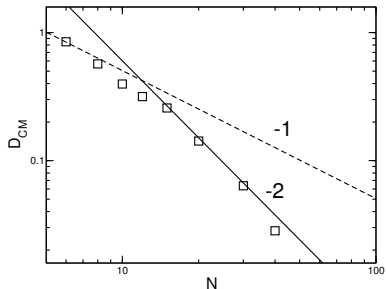
- ▶ représentation microscopique
- ▶ représentation mésoscopique



Tzoumanekas and Theodorou,
Macromolecules, 2006

Dynamique globale

Ralentissement de la
dynamique globale des chaînes
et de la diffusion.



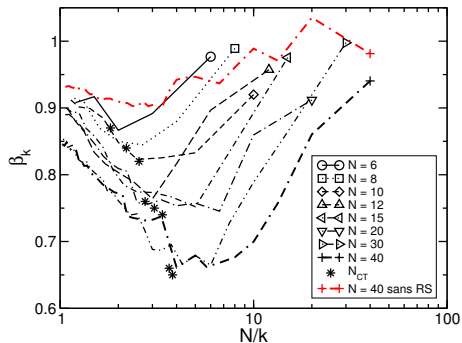
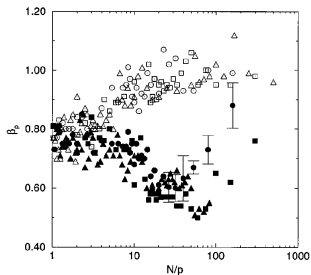
$$D_{CM} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left(\vec{R}_{CM}(t) - \vec{R}_{CM}(0) \right)^2 \right\rangle$$

$$\left\langle \vec{R}_{ee}(t) \cdot \vec{R}_{ee}(0) \right\rangle \propto \exp(-t/\tau)$$

Dynamiques locales

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

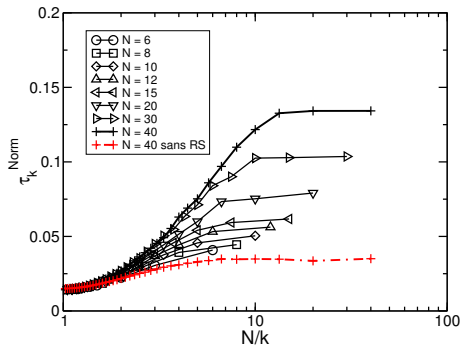
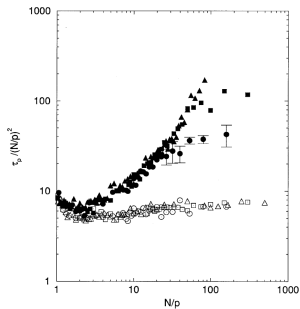
β_k : paramètre d'étirement



Dynamiques locales

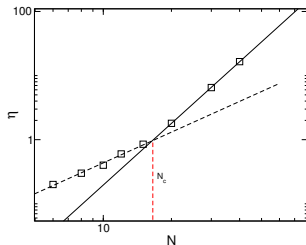
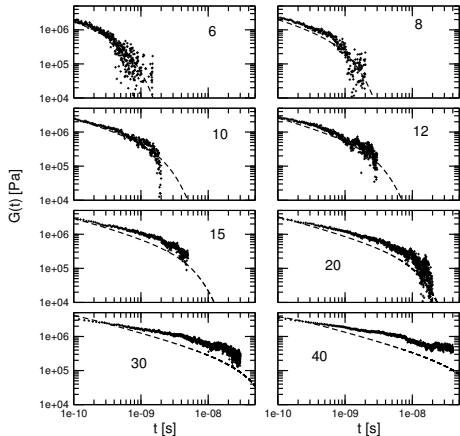
$$\tau_k = \frac{\tau_k^*}{\beta_k} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_k}\right)$$

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



Propriétés rhéologiques

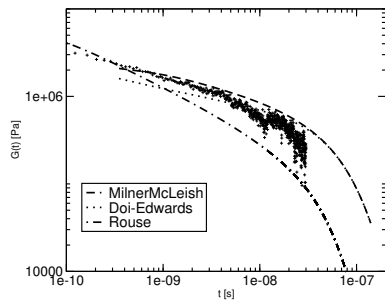
$$G(t) = \frac{V}{k_B T} \langle \sigma_{xy}(t) \sigma_{xy}(0) \rangle$$
$$\eta = \int_0^{\infty} G(t) dt$$



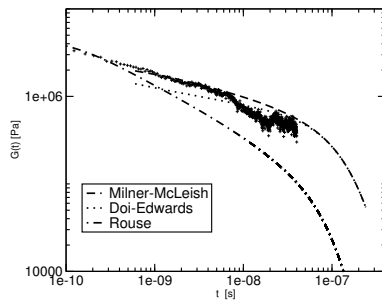
$$M_c \approx 2M_e$$

Propriétés rhéologiques

$N = 30$



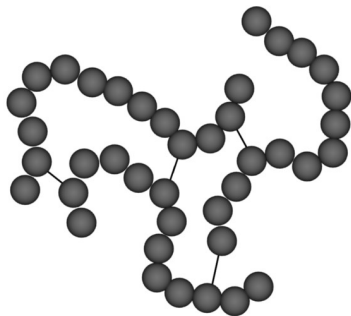
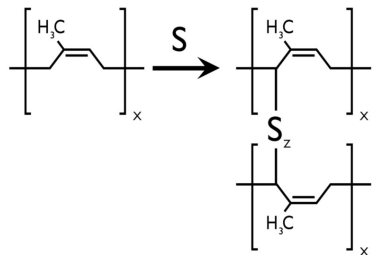
$N = 40$



Milner and McLeish, *Phys.Rev.Lett.*, 1998

- ▶ Les fondus de polymères
- ▶ L'approche mésoscopique
- ▶ Dynamique des systèmes enchevêtrés
- ▶ **Modélisation des élastomères**
- ▶ Conclusion

Systèmes réticulés



Problématiques :

- ▶ Polydispersité concernant les liens de réticulation
- ▶ Vulcanisation : processus aléatoire, influence du réseau ?

Théorie des élastomères

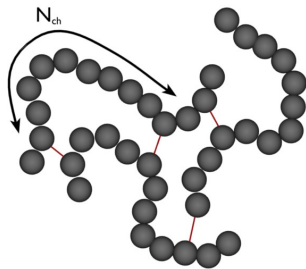
- ▶ Solides viscoélastiques
- ▶ Grandes déformations réversibles
- ▶ Modèle des réseaux affines :

$$G = \frac{\nu k_B T}{V}$$

- ▶ Modèle des réseaux fantômes :

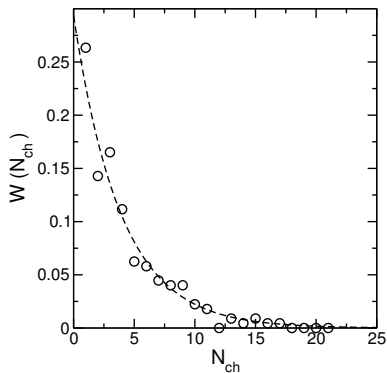
$$G = \frac{\nu k_B T}{2V}$$

ν : nombre de chaînes du réseau

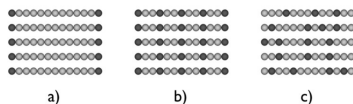


Construction de configurations réticulées

Méthode spatiale



Méthode contrôlée

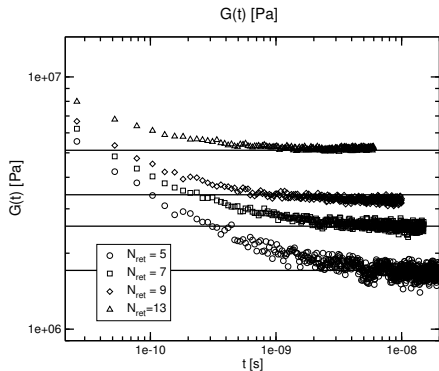
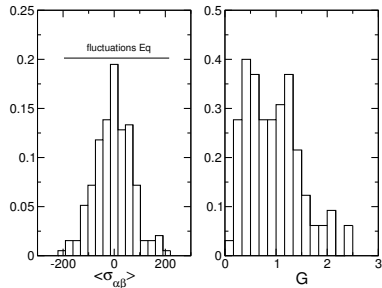


Equilibration

- ▶ Ajout d'un potentiel de type lié
- ▶ Equilibration possible en raison de la forme des potentiels

Détermination du module de cisaillement

Nécessité de faire la
moyenne sur les variables
gelées



Variation de la longueur des liens

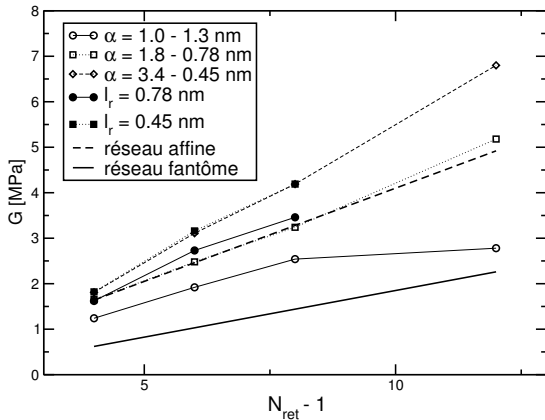
Deux possibilités :

- ▶ Potentiel lié :

$$w_{ret}^{\alpha}(r) = w_{ret}(\alpha r)$$

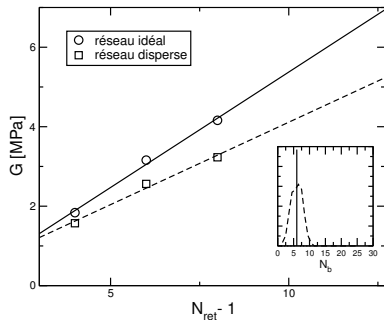
- ▶ Contraintes holonomiques :

$$\|\vec{R}_i - \vec{R}_j\| = l_r$$

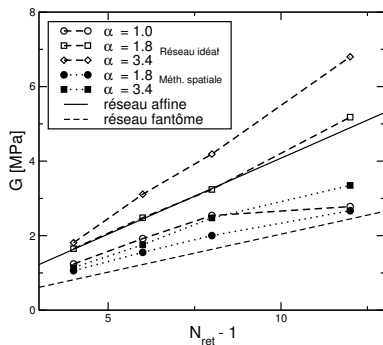


Influence du réseau sur les propriétés élastiques

Influence d'une faible dispersité



Différents types de réseaux



- ▶ Les fondus de polymères
- ▶ L'approche mésoscopique
- ▶ Dynamique des systèmes enchevêtrés
- ▶ Modélisation des élastomères
- ▶ Conclusion

Conclusions

- ▶ Construction de potentiels mésoscopiques aptes à reproduire les propriétés statiques
- ▶ Reproduction d'une transition dynamique vers un régime dynamique enchevêtré
- ▶ Possibilité de caractériser les propriétés élastiques de plusieurs types d'élastomères

Perspectives

- ▶ Raffinement de la construction des potentiels et/ou des méthodes de non croisement de chaînes pour une meilleure modélisation des polymères enchevêtrés, en particulier des propriétés structurales.
- ▶ Etude de la problématique des enchevêtrements dans les élastomères
- ▶ Etude de la problématique des mélanges :
 - ▶ Développement de potentiels de mélanges
 - ▶ Problématiques de reptation dans les mélanges bidisperses