



HAL
open science

Simulations multi-échelles de matériaux polymères

Gaëtan Maurel

► **To cite this version:**

Gaëtan Maurel. Simulations multi-échelles de matériaux polymères. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014. Français. NNT : 2014CLF22512 . tel-01163427

HAL Id: tel-01163427

<https://theses.hal.science/tel-01163427v1>

Submitted on 12 Jun 2015

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.

Numéro d'ordre : D.U. 2512

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL
U.F.R. Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° : 805

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
Spécialité : **Chimie Physique**

PAR

GAËTAN MAUREL

Master Recherche
spécialité Chimie

**SIMULATIONS MULTI-ÉCHELLES
DE MATÉRIAUX POLYMÈRES**

Soutenue publiquement le 24 novembre 2014, devant la commission d'examen :

| | | |
|-----------------|---|--------------------|
| J. BASCHNAGEL | (Professeur, ICS Strasbourg) | rapporteur |
| M. COUTY | (Ingénieur de Recherche, MICHELIN) | invité |
| J.-L. GARDETTE | (Professeur, UBP Clermont-Ferrand) | examinateur |
| F. GOUJON | (Maître de Conférences, UBP Clermont-Ferrand) | invité |
| P. MALFREYT | (Professeur, UBP Clermont-Ferrand) | directeur de thèse |
| B. ROTENBERG | (Chargé de Recherche, UPMC Paris) | rapporteur |
| B. SCHNELL | (Ingénieur de Recherche, MICHELIN) | co-encadrant |
| D. J. TILDESLEY | (Professeur, CECAM-EPFL Lausanne) | examinateur |

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse, et particulièrement Jörg BASCHNAGEL et Benjamin ROTENBERG pour le temps qu'ils ont consacré à le rapporter.

Mes remerciements vont ensuite à Patrice MALFREYT et Benoît SCHNELL pour leur grande disponibilité et la qualité de l'encadrement de ces travaux. Merci à eux de m'avoir laissé une grande autonomie de travail et pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je souhaite également remercier les établissements MICHELIN ainsi que l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) qui m'ont permis d'apprécier au cours de cette thèse CIFRE, les facettes académique et industrielle de la recherche.

Je remercie chaleureusement Florent pour son aide précieuse dans de nombreux domaines, qu'ils soient scientifiques, informatiques ou tout simplement conceptuels. Le rapprochement géographique de nos deux bureaux a sûrement dû nuire à sa tranquillité, plus particulièrement dans la période de rédaction de ce manuscrit. Merci encore pour tes nombreux conseils et astuces, notamment informatiquement parlant. Dans ce domaine, je remercie Julien qui a su me sortir de certaines situations pénibles malgré que bons nombres de mes problèmes « n'arrivent qu'à moi ».

Je tenais également à remercier Karine pour tout ce qu'elle a pu faire pour moi, aussi bien au niveau professionnel que personnel. Pour ne pas réitérer ma gaffe, je dirais qu'elle assurait le rôle de « grande sœur » de labo.

Un grand merci à Pierre et Jérémy pour ces nombreuses années en commun d'apprentissage de la chimie, plus ou moins douloureuses. Je salue l'un pour m'avoir supporté durant la majeure partie des TPs de toute sorte et le second pour m'avoir gentiment ramené en Twingo les jours de pluie. Nos positions géographiques éloignées (Chimie 5 – Chimie 7) n'ont, je l'espère, pas mis en défaut la *Luluche Team*.

Mes remerciements vont naturellement à Jean-Claude, pour l'ensemble son œuvre. Partager un bureau ensemble réservait toujours des surprises dont je tairais la nature pour le bien-être de tous. Nous ne mentionnerons pas non plus les violations de droits d'auteurs de certaines images/figures et codes de simulations. Merci à toi pour m'avoir montré les ficelles du métier de thésard, et plus généralement pour l'ensemble de nos échanges.

Sans oublier Mikaël, qui aurait pu économiser ou me faire économiser quelques kilomètres de couloir en s'installant directement dans mon bureau. L'art de la programmation a quelque peu souffert de notre rencontre. Il est vrai qu'en réunissant nos forces, et en limitant la consultation des codes sources résultants à un public averti, c'était plutôt réussi. Le summum étant la mise en forme de nos manuscrits sous L^AT_EX, ayant posée de nombreux problèmes techniques.

Je souhaite également remercier tous ceux que j'ai pu côtoyer durant cette thèse, notamment mes colocataires de bureau, Yohann, Joao et plus récemment Makha, mais aussi Gaëlle et Catarina pour les discussions que l'on a pu avoir. J'apporte mon soutien à Anthony et Nadège, pour qui le temps va rapidement devenir un ennemi. Bon courage pour la rédaction de vos manuscrits respectifs. Plus généralement, je remercie l'ensemble de l'équipe TIM de l'ICCF pour les moments de convivialité et souhaite bonne chance aux récents arrivants.

Une pensée pour les membres de ma famille qui ont pris le temps de venir me soutenir et par la même occasion ont pu affiner leur connaissance des simulations mésoscopiques. Je pense aussi très fort à ceux qui n'ont pas pu être présents à cette soutenance, achèvement de ces longues années d'études.

Mes derniers mots s'adressent à Céline, qui a su m'épauler durant cette thèse comme elle l'a toujours fait depuis de nombreuses années. Merci pour ta patience et pour nous avoir offert notre magnifique Margaux, qui a su agréablement perturber ces deux dernières années.

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Introduction générale | 1 |
| 1 | Vers le design moléculaire | 1 |
| 2 | Pneumatiques et performances | 2 |
| 3 | La modélisation, microscope virtuel | 3 |
| 4 | Objectifs et organisation du manuscrit | 7 |
| 2 | Théorie et propriétés des fondus de polymère | 11 |
| 1 | Généralités sur les polymères | 11 |
| 2 | Rhéologie et viscoélasticité | 13 |
| 3 | Propriétés thermomécaniques de matériaux polymères | 17 |
| 4 | Morphologie d'une chaîne en fondu | 24 |
| 5 | Polymères et réseaux | 29 |
| 3 | Modélisation de fondus de polymère | 41 |
| 1 | Thermodynamique statistique | 42 |
| 2 | Génération de configurations de fondus de polymère | 43 |
| 3 | Dynamique des particules dissipatives | 46 |
| 4 | Observables analysées | 52 |
| 5 | Logiciels | 56 |
| 6 | Conclusions | 57 |
| 4 | Développement de potentiels mésoscopiques | 59 |
| 1 | Approche <i>bottom-up</i> | 59 |
| 2 | Simulation à l'échelle moléculaire | 61 |
| 3 | Passage à l'échelle mésoscopique | 71 |
| 4 | Conclusions | 81 |
| 5 | Transférabilité de l'approche multi-échelle | 83 |
| 1 | Validation de l'approche multi-échelle | 84 |
| 2 | Étude de la transférabilité de la méthode | 91 |
| 3 | Conclusions | 102 |
| 6 | Propriétés mécaniques des fondus | 103 |
| 1 | Étude de fondus enchevêtrés | 103 |
| 2 | Élastomères et réseaux | 109 |
| 3 | Conclusions | 115 |
| 7 | Polymère sous confinement | 117 |
| 1 | Matériaux composites | 117 |
| 2 | Détermination du potentiel d'interaction croisée polymère-charge | 119 |
| 3 | Impact de la surface sur la matrice polymère | 125 |

| | |
|------------------------------|------------|
| 4 Conclusions | 133 |
| 8 Conclusion générale | 135 |
| Bibliographie | 141 |

Notations : Dans ce manuscrit, les vecteurs sont notés en **gras** alors que les scalaires sont en *italique*. Par exemple r_{ij} est la norme du vecteur \mathbf{r}_{ij} . La notion de fonction de distribution de paires revient souvent ainsi que les potentiels d'interaction associés. Il sera par exemple question de fonctions de distribution de paires de particules non liées. Par abus de langage, elles sont notées distributions de paires non liées. De la même manière, les potentiels resultants sont nommés potentiels non liés.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1

Sommaire

| | | |
|---|--|---|
| 1 | Vers le design moléculaire | 1 |
| 2 | Pneumatiques et performances | 2 |
| 3 | La modélisation, microscope virtuel | 3 |
| 4 | Objectifs et organisation du manuscrit | 7 |

1 Vers le design moléculaire

Depuis plusieurs décennies, les matériaux à base de polymère connaissent un essor remarquable. En 2012, près de 60 millions de tonnes de « matières plastiques » ont été produites au sein de l'Union Européenne (UE), avec pour principaux débouchés les secteurs de l'emballage, du bâtiment et de l'automobile¹ (figure 1.1). Les procédés d'injection, moulage et extrusion participent à leur simplicité de mise en œuvre, qui couplée à un coût relativement faible de la matière, en font de bons substituts aux matériaux plus classiques tels que les métaux ou les alliages. Les polymères se retrouvent ainsi dans de nombreux autres domaines d'application, comme les cosmétiques, les peintures ou les colles. Certains polymères existent naturellement, tels que le collagène, la cellulose ou le caoutchouc naturel, mais devant le fort intérêt de ces produits l'homme s'est très tôt attaché à pouvoir les synthétiser. En effet, un second atout réside dans la nature même de ces matériaux, élaborés à partir de l'enchaînement de *motifs monomères*. La diversité de ces *briques élémentaires* et la multitude d'assemblages possible ont une incidence directe sur les propriétés du produit fini, qui peuvent varier de manière drastique en fonction du type de monomère(s) utilisé(s). Ce constat

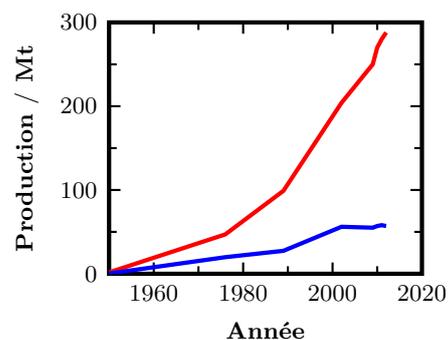


FIGURE 1.1 – Production mondiale et au sein de l'UE de matières plastiques.
— Production mondiale.
— Production UE.

ouvre la voie vers la notion de *design* moléculaire, où les matériaux seraient construits à façon, dans le but d’obtenir la structure moléculaire la plus adaptée à une application donnée. La compréhension de la relation *structure-propriétés*, si chère à la science des matériaux, apparaît primordiale à l’élaboration de matériaux toujours plus innovants et performants. Le principal challenge réside alors dans la capacité à pouvoir directement relier les propriétés macroscopiques d’un matériau à la structure des molécules le constituant.

Certaines propriétés mécaniques des polymères restent néanmoins en deçà de celles rencontrées pour certains métaux ou céramiques, largement utilisés dans l’industrie. Ils possèdent notamment un faible module de Young, grandeur qui caractérise la rigidité d’un matériau. Comme la plupart des technologies de pointe, les pneumatiques nécessitent des matériaux aux propriétés accrues, qui peuvent difficilement être obtenues avec un polymère « seul ». Il est d’ailleurs maintenant connu² qu’un ajout de particules, inorganiques ou organiques, dans une matrice polymère provoque une synergie au niveau de certaines propriétés mécaniques, électriques, magnétiques ou thermiques. Des améliorations du processus de mise en œuvre ou même du coût de production peuvent également être observées. Le recours à ces matériaux dits *composites*, issus du mélange de deux ou plusieurs composés, est alors nécessaire. Lorsque les particules, alors appelées *charges*, possèdent une dimension nanométrique, le matériau est qualifié de *nanocomposite*. L’effet sur l’amélioration des propriétés de la matrice est alors plus important, ces interactions avec les charges étant plus nombreuses de par une surface de contact plus grande. Cependant, le nombre de composants en interaction rend complexe la compréhension des phénomènes microscopiques sous-jacents et leur interprétation est à l’origine de nombreuses discussions.^{3,4}

2 Pneumatiques et performances

Dans le milieu industriel, un autre aspect s’ajoute à ces problématiques : la notion de *performance*. La relation structure-propriétés est alors insuffisante et il apparaît le triptyque structure-propriétés-performances. Sous ce terme de performance se regroupe un ensemble de comportements d’intérêt pour le matériau considéré. Dans le cas du pneumatique, l’adhérence fait notamment partie des performances principales, dont l’optimisation est en recherche constante.

Prenons l’exemple de la bande de roulement située sur la partie extérieure d’un pneumatique, constituée d’un mélange de gomme, charges et autres additifs (figure 1.2). Celle-ci est en contact direct avec le sol et doit assurer la transmission des efforts durant les phases d’accélération-freinage, mais également contrôler la trajectoire du véhicule en virage. L’adhérence est le résultat de divers



FIGURE 1.2 – Coupe d’un pneumatique. La bande de roulement est définie par la partie extérieure, en contact avec le sol.

mécanismes dont le phénomène d'indentation. Il correspond à la déformation de la bande de roulement engendrée par son glissement sur les aspérités du sol. La souplesse de la gomme, lui permettant d'épouser la forme du sol, est conférée par son caractère viscoélastique et le phénomène d'hystérèse associé.

Cependant, cette capacité à se déformer et à dissiper de l'énergie entraîne également l'apparition d'un autre phénomène : la résistance au roulement. À chaque tour de roue, la bande de roulement se déforme pour s'aplatir dans l'aire de contact avec le sol. La résistance au roulement étant directement reliée à la consommation de carburant, l'optimisation de l'adhérence ne doit donc pas être effectuée au détriment de cette dernière. En réalité, les domaines fréquentiels mis en jeu pour l'adhérence et la résistance au roulement sont bien distincts. Les défauts de la route ont des dimensions comprises entre le micron et le millimètre. L'indentation, responsable de l'adhérence, se produit alors pour des fréquences de sollicitation comprises entre 10^4 et 10^7 Hz. D'un autre côté, la déformation sur l'aire de contact, entraînant une résistance au roulement, n'intervient qu'à chaque tour de roue. Le domaine fréquentiel d'une telle sollicitation est donc de l'ordre de la dizaine de hertz.

D'autres performances, comme l'usure, participent à des problématiques plus globale de traitement des déchets. L'impact environnemental n'est donc pas négligeable et l'ensemble des performances doit être optimisé. Elles sont cependant corrélées les unes aux autres, rendant cette optimisation difficile.

L'amélioration des performances du pneumatique passe donc par une meilleure compréhension et la prédiction des mécanismes qui leur sont associés. On se retrouve donc avec un matériau de complexité croissante dont la structure moléculaire doit dans un premier temps être reliée à ses propriétés macroscopiques, puis par la suite aux performances du produit fini.

3 La modélisation, microscope virtuel

Les techniques de modélisation s'inscrivent dans ce contexte de compréhension et se placent en soutien des diverses mesures expérimentales existantes. Elles permettent notamment le rejet de candidats à la conception d'un nouveau matériau avant même leur synthèse, limitant de cette façon le coût et l'utilisation des matières premières. De plus, ces méthodes offrent une vision moléculaire, permettant une meilleure compréhension des interactions qui régissent le comportement du matériau. Ce degré de précision est difficilement atteignable avec des techniques expérimentales.

En considérant un ensemble de configurations atomistiques, il

est alors possible de remonter aux propriétés macroscopiques du matériau. Cependant, l'étude de matériaux plus complexes tels que les polymères se heurte à quelques difficultés, rendant leur modélisation délicate. L'enchaînement plus ou moins important des motifs monomères force le modélisateur à utiliser de nombreuses échelles de longueur pour caractériser la totalité du matériau. Cette diversité de longueurs s'étend de la représentation fine du matériau, laissant apparaître les atomes, jusqu'à une représentation plus grossière où le polymère est modélisé par un ensemble de chaînes (figure 1.3). L'étude complète d'un polymère doit donc être capable de rendre compte à la fois de tailles de quelques angströms, caractérisant les liaisons entre atomes et d'autre part des tailles de plusieurs micromètres définissant les domaines de cohérence. Il est également important de rendre compte des tailles intermédiaires, responsables notamment de la rigidité des chaînes polymères. En fonction du type de polymère considéré, ces tailles peuvent atteindre quelques dizaines de nanomètres.

Lorsque la matrice polymère est renforcée par des charges, des longueurs caractéristiques supplémentaires interviennent : la taille d'un agrégat de quelques dizaines de nanomètres et la zone permettant de décrire le réseau de percolation de ces agrégats, de plusieurs micromètres.

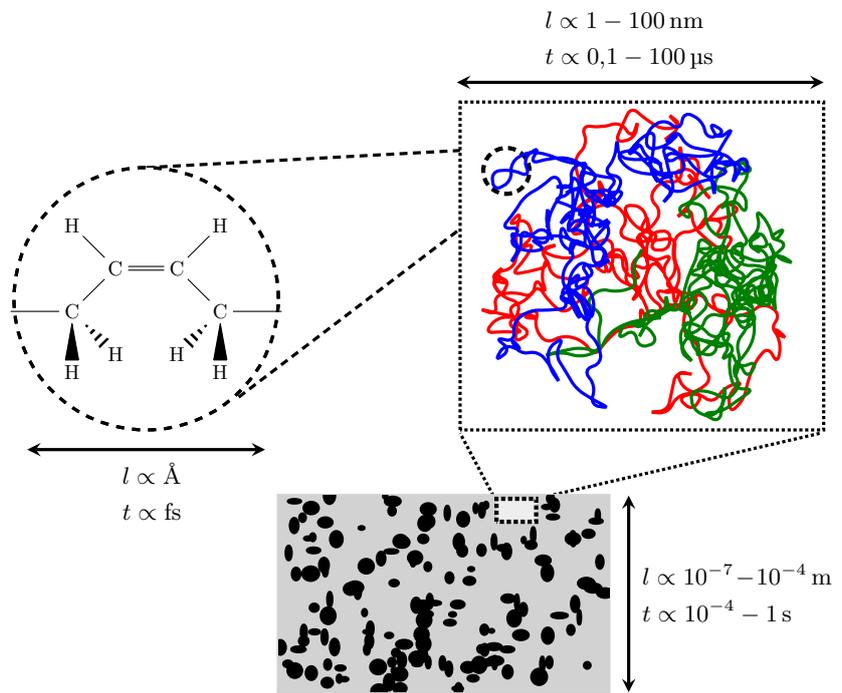


FIGURE 1.3 – Illustration des différentes échelles (spatiale et temporelle) caractéristiques d'un matériau polymère.

À cette distribution de longueur est associé un ensemble de temps caractéristiques tout aussi étendu. Les modes de vibration des liaisons interatomiques ont des périodes de l'ordre de 10^{-14} s, là où les changements de conformation par rotation s'observent à des temps de l'ordre de 10^{-11} s. La relaxation des chaînes macro-

moléculaires, plus lente, intervient après plusieurs nanosecondes et peut atteindre quelques millisecondes pour des polymères de masse molaire élevée présentant des enchevêtrements. Enfin, la fusion des domaines cristallins ou la relaxation de polymères dans leur états vitreux ne sont visibles qu’après des temps pouvant dépasser la seconde.

Une seule technique peut difficilement rendre compte à elle seule de cette diversité de taille et de temps. Il est donc nécessaire de connaître les limites de chaque outil de modélisation, aussi bien temporelles que spatiales, ainsi que les propriétés spécifiques accessibles à ces différentes échelles de représentation. Il n’est par exemple pas conseillé d’étudier la percolation d’un réseau de charges à l’aide d’une méthode moléculaire, tout du moins avec la puissance de calcul actuelle. Le tableau 1.1 et la figure 1.4 regroupent différents outils de modélisation de la matière et les associent aux échelles spatiales et temporelles sondées.

| Méthodes | Échelle spatiale | Échelle temporelle |
|------------------|------------------|--------------------|
| quantiques | Å | fs |
| moléculaires | nm | ns |
| mésoscopiques | µm-mm | µs-ms |
| milieux continus | cm | s |

TABLEAU 1.1 – Récapitulatif des tailles et des temps accessibles par différentes méthodes de simulation.

L’approche par *mécanique quantique* offre la meilleure description possible grâce à la prise en compte explicite des effets électroniques du système en visant la résolution de l’équation de Schrödinger. De ce fait, les calculs *ab initio* se limitent à l’étude de systèmes comportant une centaine d’atomes au maximum.

La simulation de systèmes plus représentatifs des matériaux polymères passe donc par la diminution du nombre de degrés de liberté du modèle. Les *simulations moléculaires*, dont les plus répandues sont de type Dynamique Moléculaire (DM) ou Monte Carlo (MC),⁵⁻⁷ s’appuient sur l’approximation de Born-Oppenheimer. Celle-ci permet de découpler les mouvements électroniques des mouvements nucléaires et ainsi, seules les positions des noyaux atomiques sont déterminées. Par conséquent, les effets électroniques comme la mésomérie ne peuvent pas être étudiés, tout comme la réactivité des espèces. Dans le cas d’un polymère, les ruptures possibles de chaîne lors de sollicitations mécaniques ne peuvent pas non plus être explorées, tout du moins avec les méthodes classiques. Les échelles accessibles par ce type de simulation, sont de l’ordre de quelques nanosecondes pour des systèmes de quelques nanomètres.

À plus grande échelle, des méthodes de *mécanique des milieux continus*, comme les méthodes d’éléments finis, utilisent des lois de comportement et ne sont pas adaptées pour la compréhension des mécanismes microscopiques ayant lieu dans des systèmes polymères

complexes. Les équations de la mécanique des fluides, comme celles de Navier-Stokes, sont intégrées pas à pas et permettent d'atteindre des temps de l'ordre de la seconde pour des tailles de plusieurs centimètres. La structure fine du matériau est totalement exclue à cette échelle de représentation, le nombre de degrés de liberté étant beaucoup trop important.

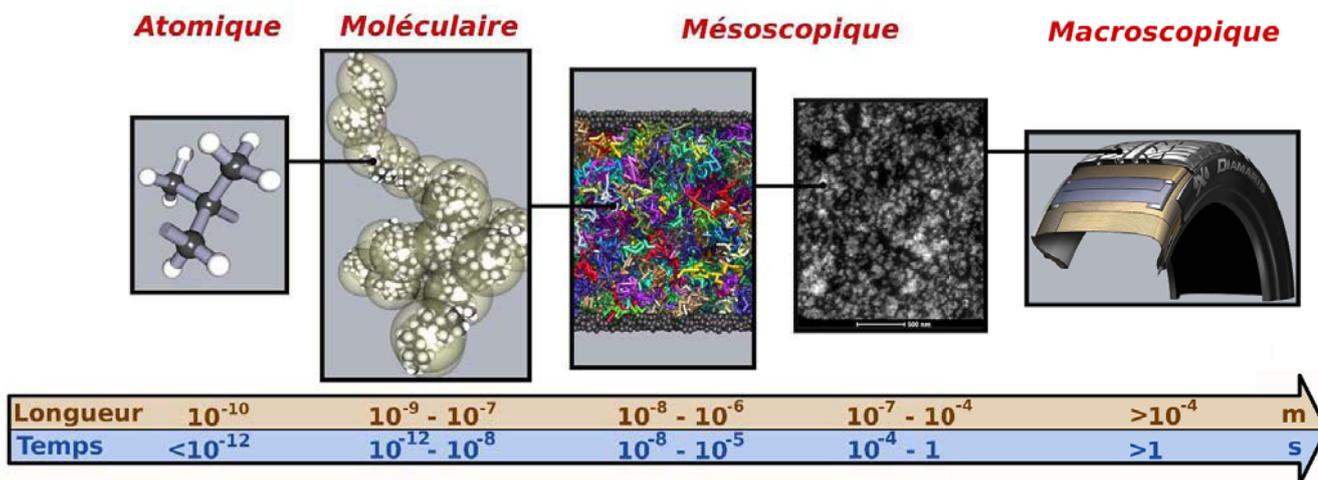


FIGURE 1.4 – Approche hiérarchique *bottom-up* nécessaire à la compréhension des propriétés de matériaux polymères. À l'échelle atomique, la microstructure des polymères est accessible (distinction des motifs monomères). L'échelle moléculaire est la première étape pour accéder à la topologie des chaînes polymères, même si certaines propriétés nécessitent une description de la matière à plus grande échelle. L'échelle mésoscopique fait donc le lien entre l'échelle moléculaire et l'échelle macroscopique, dans le but d'obtenir une relation structure-propriétés du produit fini.

Les simulations moléculaires et les simulations macroscopiques laissent ainsi une zone libre, conséquence des limitations de chaque méthode. Les systèmes à la fois trop grand et dont la complexité interne échappe aux simulations macroscopiques, sont alors étudiés à l'aide de méthodes *mésoscopiques*. À cette échelle intermédiaire, la Dynamique des Particules Dissipatives (DPD) constitue une bonne alternative pour simuler des systèmes comportant un grand nombre de particules sur des temps de l'ordre de la microseconde. Cette approche présente néanmoins le défaut de faire abstraction de toute « réalité chimique » dans son formalisme originel. Des questions se posent comme la possibilité de différencier deux familles de polymères de structures microscopiques proches ou encore la capacité qu'ont ces méthodes à reproduire correctement le comportement de systèmes polymères complexes.

Un compromis apparaît entre taille du système, temps simulé et précision de la méthode. Compte tenu des moyens de calcul actuels, l'étude complète d'un matériau polymère n'est pas envisageable en se limitant à une seule description de la matière. Le développement d'une stratégie multi-échelle et/ou multi-technique semble donc indispensable.

L'intérêt d'une telle approche est de réduire le nombre de de-

grés de liberté du système, tout en conservant les informations obtenues aux échelles inférieures. Contrairement aux méthodes mésoscopiques classiques, cela permet le maintien de la spécificité chimique apportée par la structure moléculaire de chaque espèce. Pour cela, les données obtenues par une simulation détaillée, de type DM, sont utilisées comme paramètres d'entrée d'une simulation utilisant un niveau de théorie plus grossier, la DPD.

4 Objectifs et organisation du manuscrit

Les matériaux polymères, de par leur diversité d'échelles spatiales et temporelles caractéristiques, continuent d'être à l'origine de nombreux développements théoriques et leur modélisation est effectuée à travers différentes descriptions. À l'aide de la puissance informatique actuelle, il apparaît dans la littérature une coexistence entre des simulations de type atomistique et des simulations à l'échelle gros grain (génériques et réalistes).⁸⁻¹³ Le besoin d'accéder à des propriétés macroscopiques telles que la viscoélasticité a permis le développement de modèles gros grain plus réalistes. De tels modèles nécessitent de prendre en compte la nature chimique du polymère et donc de coupler différentes représentations de la matière à travers une stratégie multi-échelle et/ou multi-technique. Durant ces travaux, le choix a été fait d'utiliser la dynamique des particules dissipatives pour la modélisation à l'échelle mésoscopique. Ce choix se justifie par plusieurs aspects. Dans un premier temps, la totalité des forces mis en jeu sont de paires, permettant ainsi d'assurer un comportement hydrodynamique. D'autre part, dans le cas de la DPD, la friction entre particules dépend de la distance qui les sépare, cette vision permet *a priori* une meilleure description de la friction locale et rend cette technique adaptée à l'étude de système hors équilibre (compression, cisaillement).

Après cette brève introduction présentant le contexte et les objectifs de ces travaux, un chapitre aborde diverses notions concernant les polymères en fondu. Outre les généralités intrinsèques des polymères, la rhéologie de ces matériaux est présentée. Par la suite, la morphologie des chaînes polymères et les différents marqueurs permettant leurs caractérisations sont décrits. L'élasticité particulière des caoutchoucs, de même que les théories relatives aux réseaux, font également l'objet de ce chapitre 2. Elles sont présentées dans le cas de réseaux temporaires ou permanents, illustrant respectivement la présence d'enchevêtrements ou d'une réticulation au sein d'un fondu de polymère.

Il est ensuite question de la modélisation de ces fondus et de la façon dont leurs propriétés macroscopiques sont extraites des simulations. Cette partie détaille les différents outils disponibles permettant la génération de configurations représentatives des systèmes

étudiés. Elle comporte également un rappel des travaux antérieurs à cette étude, traitant de la simulation de polymère, aussi bien à l'échelle moléculaire qu'à l'échelle mésoscopique. La technique de dynamique des particules dissipatives est ensuite présentée en détail, ainsi que les modifications apportées nécessaires au développement de la stratégie multi-échelle.

Le cœur de ce travail porte sur la jonction entre les différentes échelles de représentation de la matière. Les différentes techniques permettant de relier ces échelles sont présentées au cours du chapitre 4. Le protocole suivi pour l'étude des fondus est ensuite détaillé, en partant de la modélisation atomistique jusqu'aux simulations mésoscopiques. Le lien entre ces deux types de modélisation s'effectue par le biais de potentiels d'interaction effectifs, capables de rendre compte de la structure moléculaire au travers des différentes échelles. Leur développement est détaillé, ainsi que les divers ajustements requis par le caractère quantitatif de l'approche. La mise en place de la méthode multi-échelle est illustrée sur un fondu de *cis*-1,4-polybutadiène (*cis*-PB) largement utilisé dans l'industrie des caoutchoucs et s'étend jusqu'à l'échelle mésoscopique (figure 1.4).

Une fois les potentiels d'interaction développés pour l'étude des fondus à l'échelle mésoscopique, il est important de vérifier qu'ils possèdent un caractère transférable. L'ensemble de la méthodologie multi-échelle étant relativement coûteuse à mettre en œuvre, les potentiels doivent pouvoir supporter la variation de certains paramètres de la simulation. La transférabilité est donc mise à l'épreuve tout au long du chapitre 5 où la méthode est étendue à des systèmes de nature différente, que ce soit en terme de motif monomère, de longueurs de chaîne ou de conditions de simulation (température, pression).

Une fois validée, la méthode est utilisée pour la caractérisation du comportement mécanique des polymères. Les propriétés rhéologiques sont extraites des simulations mésoscopiques et discutées au sein du chapitre 6. L'étude est alors focalisée sur des systèmes polymères simplement enchevêtrés ou formant un réseau tridimensionnel permanent par l'intermédiaire d'une réticulation. La capacité de la DPD à reproduire le comportement de matériaux polymères lors de simulation hors équilibre est également discutée.

Modéliser le polymère seul n'a réellement d'intérêt que dans le développement de la méthodologie, ses propriétés mécaniques étant insuffisantes dans de nombreux domaines. La mise en relation de plusieurs composés provoque une amélioration de certaines propriétés. Ce dernier chapitre débute par l'historique des travaux visant la compréhension du comportement d'un polymère dans un état confiné. L'approche multi-échelle est alors appliquée à un système composite modèle, uniquement composé de polymère et de charges,

soulignant le caractère exploratoire de ce chapitre 6. Plus précisément, un fondu de *cis*-PB est confiné entre deux charges planes de silice. Les différentes propriétés statiques, dynamiques et rhéologiques sont ensuite comparées à celles obtenues pour la matrice polymère seule. Dans un deuxième temps, les chaînes polymères sont greffées de manière covalente à la surface de silice et l'effet de ce greffage est étudié sur les propriétés interfaciales. La modélisation de ce système vise une meilleure compréhension de l'interaction polymère-charge et plus particulièrement celle de l'action de la silice par rapport à d'autres charges courantes.

Le manuscrit se termine sur une partie exposant le bilan de cette approche multi-échelle et synthétisant les différentes réponses apportées. Des questions restent néanmoins ouvertes et d'autres sont apparues durant l'étude. Les perspectives, aussi bien méthodologiques qu'en terme d'application, sont présentées, ouvrant la voie à l'étude de matériaux de complexité supérieure, plus à même de décrire les matériaux de haute technologie.

THÉORIE ET PROPRIÉTÉS DES FONDUS DE POLYMÈRE

2

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 1 Généralités sur les polymères | 11 |
| 2 Rhéologie et viscoélasticité | 13 |
| 3 Propriétés thermomécaniques de matériaux polymères . . | 17 |
| 4 Morphologie d'une chaîne en fondu | 24 |
| 4.1 Chaîne à articulations libres | 25 |
| 4.2 Chaînes réelles | 27 |
| 5 Polymères et réseaux | 29 |
| 5.1 Réseaux de réticulation | 31 |
| 5.2 Enchevêtrements | 35 |

1 Généralités sur les polymères

Les polymères sont constitués d'un ensemble de *macromolécules* formées par la répétition d'atomes ou de groupes d'atomes, appelés motifs ou unités *monomères*. L'enchaînement covalent de ces motifs durant l'étape de polymérisation peut être plus ou moins important, ce qui permet de différencier les polymères des *oligomères* de masse molaire inférieure à 5000 g mol^{-1} . On retrouve souvent le terme de *chaînes* pour caractériser les macromolécules, de par le caractère linéaire de nombreux polymères.

Du fait de la multitude de processus d'amorçage et de terminaison possibles, les mécanismes et les cinétiques de polymérisation sont variés. Selon le processus de polymérisation (radicalaire, ionique ou polycondensation), la croissance des unités monomères est plus ou moins bien contrôlée, aboutissant à une distribution de

masse molaire des molécules. En effet, la formation d'un composé isomoléculaire est purement théorique et il s'avère qu'après polymérisation, une diversité dans la taille des chaînes est observée expérimentalement. Pour décrire cette distribution, il existe plusieurs indicateurs comme la masse molaire moyenne, qui est généralement définie en nombre \overline{M}_n ou en poids \overline{M}_w :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (2.1)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (2.2)$$

avec respectivement m_i , M_i et n_i la masse, la masse molaire et le nombre de molécules de degré de polymérisation i .

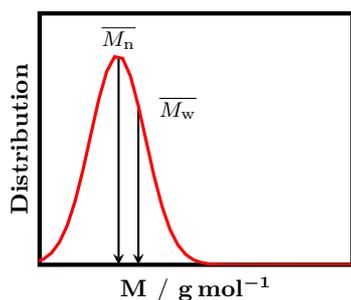


FIGURE 2.1 – Distribution des masses molaires classiquement rencontrée au sein d'un polymère.

Ces grandeurs sont obtenues par diverses méthodes expérimentales comme la chromatographie d'exclusion stérique (SEC)¹⁴ qui discrétise les molécules en fonction de leur taille. D'autres techniques telles que la diffusion de lumière ou de particules^{15,16} permettent également de quantifier la dispersion en taille des chaînes.

L'indice de polydispersité I_p caractérise également l'hétérogénéité des masses molaires des chaînes issues la polymérisation. Il est défini à l'aide du rapport des deux masses molaires moyennes \overline{M}_n et \overline{M}_w tel que :

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.3)$$

Cet indice informe sur la largeur de la distribution de taille des chaînes au sein du polymère. Dans le cas d'une polymérisation radicalaire, les mécanismes de propagation et de terminaison sont aléatoires, conduisant à un indice $I_p \sim 2$. À l'inverse, si la terminaison est maîtrisée comme au cours d'une polymérisation ionique, l'indice de polydispersité est proche de 1 et les chaînes macromoléculaires possèdent une distribution « fine » de taille. Idéalement, lorsque les chaînes ont toutes la même masse molaire, on qualifie le polymère de *monodisperse* et $I_p = 1$. Dans notre cas, l'étude porte sur ce type de polymère et la masse molaire moyenne des chaînes est notée M , avec $M = \overline{M}_n = \overline{M}_w$.

État structural

Les chaînes polymères peuvent être traitées à plusieurs niveaux de détail et l'état structural du polymère est divisé en deux grandes catégories : la *microstructure* et la *macrostructure*.

La microstructure informe sur la nature chimique des monomères constituant les chaînes polymères et de l'arrangement des atomes les uns par rapport aux autres. Lorsque les motifs monomères le long de la chaîne sont tous identiques, le polymère est

qualifié d'*homopolymère*. Inversement, un *copolymère* est le résultat de la polymérisation d'au moins deux types de monomère différents. La microstructure du polymère permet aussi de caractériser la répartition de ces motifs le long de la chaîne. On peut alors différencier les copolymères *statistiques* dont la distribution des monomères est aléatoire et les copolymères *à blocs* où les motifs monomères d'un même type sont regroupés par blocs. Enfin, d'autres propriétés comme la tacticité, caractérisant la régularité de la configuration des monomères successifs, ainsi que l'isomérisation font également partie de la microstructure du polymère.

La macrostructure décrit quant à elle l'agencement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres et leur topologie. Avec cette vision plus globale, on distingue les polymères *linéaires* et les polymères *ramifiés*. Ces derniers peuvent être scindés en sous-familles plus spécifiques comme les polymères *en étoile* ou *en peigne* (figure 2.3). La réticulation, connectant de manière covalente les chaînes entre elles et restreignant le nombre de dispositions possibles, est considérée comme une modification de la macrostructure du polymère. Cependant, par extension, elle peut parfois entrer dans la définition de la macrostructure.

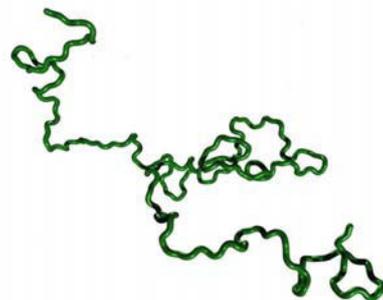


FIGURE 2.2 – Représentation d'une chaîne de polymère parfaitement linéaire.

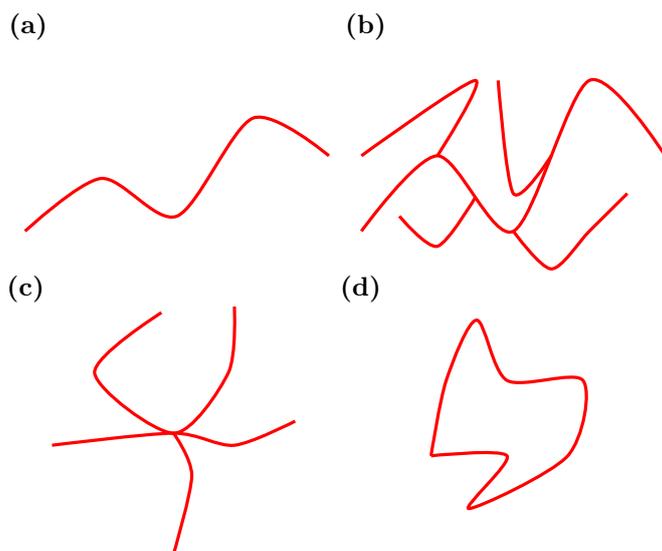


FIGURE 2.3 – Différentes macrostructures de chaîne observables dans le cas de polymère.

- (a) Chaîne linéaire.
- (b) Chaîne ramifiée.
- (c) Polymère en étoile.
- (d) Polymère en anneau.

L'état structural du polymère, aussi bien en terme de micro que de macrostructure, joue un rôle important sur les propriétés du matériau fini, notamment en ce qui concerne sa rhéologie.

2 Rhéologie et viscoélasticité

Sous l'action d'une force extérieure, un matériau tend généralement à se déformer. La rhéologie s'intéresse au suivi de cette déformation de la matière sous l'effet de la contrainte imposée. Les matériaux peuvent alors être distingués selon leur réponse méca-

nique et deux comportements antagonistes idéaux se démarquent : le solide élastique et le fluide visqueux.

Prenons l'exemple d'un cisaillement simple, schématisé sur la figure 2.4. Dans le cas d'un liquide purement visqueux, la contrainte ne dépend que de la vitesse de déformation, également appelée taux de cisaillement. Ainsi, à chaque instant la contrainte dépend uniquement de la rapidité avec laquelle le fluide est déformé. Un liquide newtonien idéal n'a donc pas d'effet mémoire, peu importe l'historique de la déformation, le travail mécanique fourni est totalement dissipé en énergie thermique.

Le solide possède quant à lui une forme définie qu'il adopte en l'absence de contrainte extérieure. Dans un solide parfaitement élastique, la contrainte n'est dépendante que de la déformation vis-à-vis de cette forme initiale. La totalité du travail mécanique mis en jeu pour déformer le solide est emmagasiné sous la forme d'énergie élastique. Contrairement au cas précédent, cette énergie pourra être restituée lors du relâchement de la contrainte et la déformation est qualifiée de *réversible*.

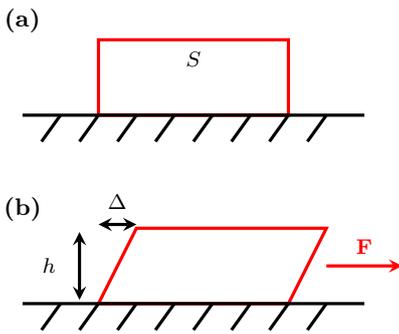


FIGURE 2.4 – Illustration d'un cisaillement simple.

(a) Solide avant cisaillement.

(b) Solide au cours du cisaillement.

Pour la majorité des matériaux « réels », le comportement observé est intermédiaire entre un solide élastique et un fluide visqueux. La réponse mécanique du matériau est dite *viscoélastique* et présente à la fois une dissipation et un stockage de l'énergie mécanique fournie lors de la déformation. De plus, l'historique de la déformation est important pour déterminer la contrainte au temps $t \neq t_0$.

Solide élastique et fluide visqueux

Considérons la contrainte de cisaillement σ , définie comme le rapport F/S de la force F appliquée sur une surface S . La déformation subie γ est représentée par le rapport Δ/h du déplacement relatif Δ sur l'écart avec le plan de cisaillement h (figure 2.4). Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, aussi appelé gradient de vitesse, représente la vitesse de déformation et s'exprime de la façon suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{h} \frac{\partial \Delta}{\partial t} \quad (2.4)$$

Si les quantités σ , γ et $\dot{\gamma}$ sont les mêmes en chaque point du matériau, la déformation est dite *homogène*.

Dans le cas d'un cisaillement simple, des modèles classiques permettent de relier la contrainte à la déformation pour des réponses purement élastiques ou totalement visqueuses telles que¹⁷ :

$$\sigma(t) = G\gamma(t) \quad \text{Loi de Hooke} \quad (2.5)$$

$$\sigma(t) = \eta\dot{\gamma}(t) \quad \text{Loi de Newton} \quad (2.6)$$

Dans chaque cas, un seul coefficient définit la réponse mécanique, le module de cisaillement G pour le solide élastique et la viscosité dynamique η pour le liquide visqueux. Pour rappel, la contrainte ne dépend que de la déformation dans le cas du solide et du taux de cisaillement pour le fluide, quel que soit le passé de la déformation. Le module élastique G et la viscosité η sont alors indépendants du temps. La loi de Hooke (équation 2.5) décrit la réponse mécanique de la plupart des solides dans l'hypothèse de petites déformations. En ce qui concerne la loi de Newton (équation 2.6), elle est largement utilisée dans le cadre de liquide composé de petites molécules.

Polymères viscoélastiques

Les polymères ont typiquement un comportement de fluide viscoélastique, présentant à la fois un caractère élastique et visqueux. Le matériau a la capacité de dissiper de l'énergie comme un fluide newtonien, mais il a également la possibilité d'en restituer une partie tel un ressort. Plusieurs modèles macroscopiques ont été développés pour rendre compte de ce comportement viscoélastique en s'appuyant sur les lois de Hooke et de Newton précédentes.¹⁸

Le modèle de Maxwell permet par exemple de décrire un comportement viscoélastique en utilisant la combinaison en série d'un amortisseur et d'un ressort. Le modèle de Voigt-Kelvin associe quant à lui la composante élastique en parallèle de la composante visqueuse. Une version « généralisée » de chacun de ces modèles est également disponible et consiste à mettre en série un nombre défini de modèle de Voigt ou d'associer en parallèle des éléments de Maxwell. Ces différents modèles sont schématisés sur la figure 2.6.

Diverses techniques, dont l'expérience de fluage (figure 2.5), permettent la caractérisation de la viscoélasticité des polymères. Au cours de cette expérience, la déformation du matériau est suivie au cours du temps suite à l'application d'une contrainte. La contrainte peut être appliquée sous la forme d'une traction uniaxiale ou par cisaillement, aboutissant respectivement à l'estimation du module de Young E ou du module de cisaillement G . Tout comme un solide hookéen, le fluide newtonien répond instantanément à la contrainte appliquée au temps t_0 . La déformation est également instantanée mais contrairement au solide élastique, elle se poursuit jusqu'à la suppression de la contrainte.

Une autre technique consiste non plus à appliquer une contrainte fixe, mais à soumettre l'échantillon à une déformation soudaine maintenue constante et d'observer la relaxation de la contrainte au cours du temps. Le modèle de Voigt permet essentiellement de rendre compte du comportement du polymère lors d'une expérience de fluage tandis que celui de Maxwell reproduit une expérience de relaxation de contrainte. Quoi qu'il en soit, ils restent insuffisants pour décrire la réponse viscoélastique d'un polymère dans sa tota-

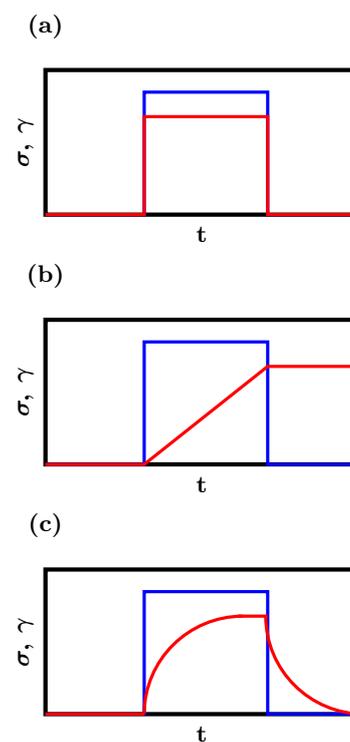


FIGURE 2.5 – Illustration d'une expérience de fluage impliquant différents types de matériau.

- Profil de contrainte σ .
- Profil de déformation γ .
- (a) Solide élastique.
- (b) Fluide visqueux.
- (c) Polymère viscoélastique.

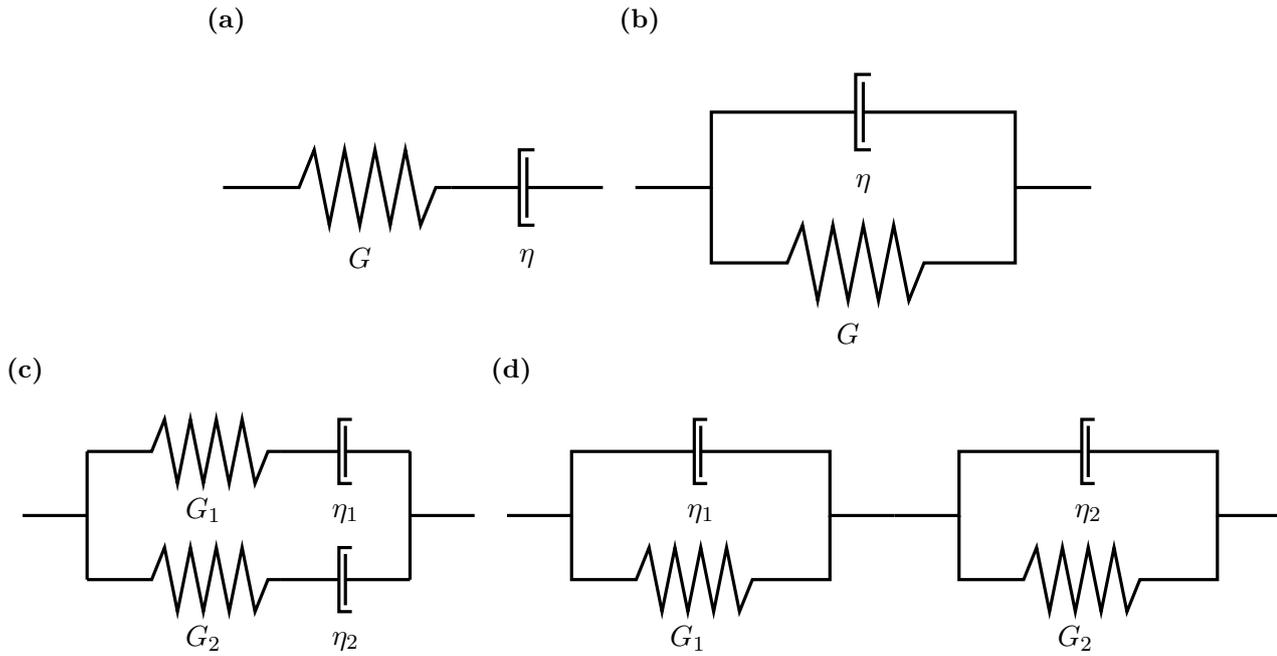


FIGURE 2.6 – Représentation des différents modèles permettant de décrire le comportement viscoélastique des polymères. Le ressort est caractérisé par un module élastique G et l'amortisseur par une viscosité η .
 (a) Modèle de Maxwell. (b) Modèle de Voigt. (c) Modèle de Maxwell généralisé. (d) Modèle de Voigt généralisé.

lité. Des associations plus complexes d'éléments de Maxwell et Voigt peuvent alors être réalisées (de Burgers, Zener, ...).¹⁹

Les méthodes de fluage et de relaxation de contrainte nécessitent néanmoins un suivi sur des périodes de temps assez longues et il est souvent plus judicieux d'avoir recours à des mesures mécaniques dynamiques (DMA) pour caractériser la viscoélasticité linéaire des matériaux polymères. Parmi ces mesures, on retrouve le cisaillement oscillatoire où la contrainte est appliquée de manière sinusoïdale avec une pulsation ω et une amplitude γ_0 de sorte que :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (2.7)$$

À partir du traitement du signal, il est possible de définir un module complexe G^* dont la partie réelle représente le module de stockage G' et la partie imaginaire celui de perte G'' tel que :

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.8)$$

Le module de conservation G' caractérise la réponse élastique à la sollicitation tandis que le module de perte G'' informe sur la réponse visqueuse du matériau. La quantité d'énergie dissipée par rapport à celle restaurée durant un cycle de déformation est représentée par le facteur de perte $\tan \delta$ qui s'écrit :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.9)$$

où δ correspond au déphasage du signal de réponse en déformation.

En utilisant le principe de superposition de Boltzmann, il est possible d'estimer la viscosité η à partir de la relation suivante²⁰ :

$$\eta = \int_0^{\infty} G(t) dt \quad (2.10)$$

Bien que les polymères soient caractérisés par un comportement viscoélastique pouvant être décrit par divers modèles, les variables mises en jeu dépendent de la température. Il est alors primordial d'étudier l'influence de celle-ci sur les propriétés rhéologiques des polymères dans le but d'obtenir des éléments de compréhension et ainsi pouvoir optimiser ces modèles.

3 Propriétés thermomécaniques de matériaux polymères

Le terme *thermomécanique* regroupe l'ensemble des comportements thermiques ayant une incidence directe sur les propriétés mécaniques des matériaux polymères. La variation de ce type de propriétés est sous l'influence de la structure du polymère, aussi bien la micro que la macrostructure. Les polymères, qu'ils soient naturels ou de synthèse, peuvent être regroupés en plusieurs catégories.

Les polymères *thermoplastiques* se ramollissent sous l'effet de la chaleur et redeviennent durs au-dessous d'une certaine température. Cette transformation est réversible et caractéristique des thermoplastiques. La structure moléculaire de ce type de polymère peut varier. On retrouve d'une part les polymères *amorphes*, ne présentant aucune organisation particulière à longues distances et d'autre part, les polymères *semi cristallins* où une structure organisée peut être observée dans certaines régions. Le taux de cristallinité mesure la proportion de zone cristalline vis-à-vis de la phase amorphe du polymère.

Contrairement aux thermoplastiques, les polymères *thermodurcissables* sont le plus souvent infusibles et insolubles. En effet, leur synthèse fait généralement intervenir une résine responsable d'un durcissement induit thermiquement ou par rayonnement. Leur forme finale étant difficilement modifiable, la mise en œuvre de ces matériaux est définitive.

Enfin, les *élastomères* regroupent l'ensemble des polymères dont les chaînes macromoléculaires sont liées les unes aux autres par un réseau, permanent ou non. Le caractère élastique « permanent » conféré par la réticulation chimique permet généralement d'augmenter la zone du domaine d'élasticité linéaire de ces polymères.

Transition vitreuse

Différencier un polymère amorphe d'un polymère semi cristallin n'est pas évident au premier abord. En effet, l'aspect transparent du matériau ne garantit pas qu'il soit amorphe. Un moyen de les discerner consiste à effectuer une analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC),²¹ les spectres issus de ces analyses étant caractéristiques des matériaux polymères.

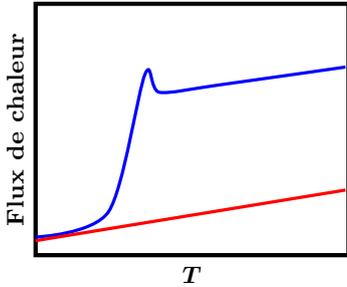


FIGURE 2.7 – Thermogrammes DSC permettant de déterminer la température de transition vitreuse d'un polymère.
 — Solide cristallin.
 — Polymère.

Contrairement à un solide classique, on observe à une certaine température un changement brutal se distinguant de l'évolution classique de la capacité calorifique (figure 2.7). Cette température notée T_g , dite de *transition vitreuse*, est caractéristique du passage d'un état vitreux dur à un état caoutchoutique plus ductile. Cette transition a une importance capitale quant à la détermination de la température d'usage des matériaux polymères. Elle définit la température maximale d'utilisation d'un polymère amorphe à l'état vitreux, comme un gobelet de polystyrène, mais également la limite minimale d'utilisation pour s'assurer des propriétés caoutchoutiques du matériau, comme dans le cas d'un pneumatique.

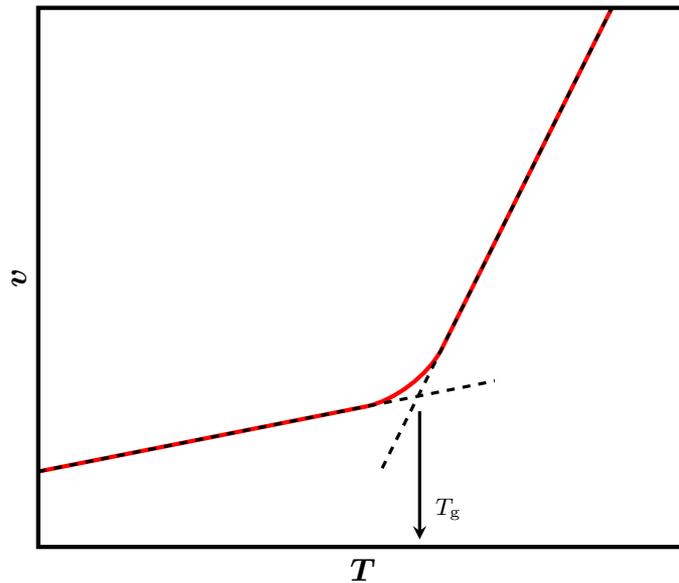


FIGURE 2.8 – Évolution du volume spécifique $v = 1/\rho$ du polymère lors d'une élévation de température au voisinage de sa T_g .

La transition vitreuse est accompagnée d'un grand nombre de manifestations, aussi bien volumiques que mécaniques. On remarque notamment un changement de pente dans l'évolution du volume en fonction de la température, pouvant être synonyme d'une transition thermodynamique de second ordre (figure 2.8). Néanmoins, le fait qu'expérimentalement la valeur de la T_g augmente en fonction de la vitesse de refroidissement dénote que ce phénomène ne peut pas à proprement parler être considéré comme une transition

thermodynamique.^{22,23}

À partir de la figure 2.8, il est possible de déterminer le coefficient de dilatation thermique α_p pour chaque état. Il s'exprime comme :

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.11)$$

Le phénomène de transition vitreuse est commun à tous les polymères, qu'ils soient amorphes ou semi cristallins. Néanmoins, l'amplitude du pic endothermique à la T_g est plus faible pour un polymère semi cristallin de par une quantité moindre de zone amorphe. De plus, la distinction entre ces deux types s'effectue en continuant l'élévation de température au delà de la T_g lors de l'expérience de DSC. Dans le cas d'un polymère semi cristallin, on observe la présence d'un autre phénomène endothermique (figure 2.9). En effet, l'énergie fournie est utilisée pour la fusion des cristallites à une température de fusion T_f , et cette transition n'a pas lieu pour un polymère amorphe dépourvu de phase cristalline.

Qu'il soit amorphe ou semi cristallin, le polymère peut uniquement se retrouver sous deux états physiques : liquide et solide, les nombreuses interactions moléculaires rendant impossible la vaporisation en empêchant les macromolécules de former une phase gaz à une température inférieure à la température de dégradation. La masse volumique ρ de ces systèmes denses est toujours de l'ordre de 1 g cm^{-3} . Dans le cadre de ce travail, les états cristallins ne sont pas abordés car les temps mis en jeu lors de la cristallisation ne sont pas accessibles par les techniques de modélisation moléculaire. Ainsi, seuls les états vitreux et plus particulièrement les états fluides au-dessus de la T_g , alors appelés *fondus*, sont étudiés.

Facteurs influençant la T_g

De nombreux facteurs font varier la température de transition vitreuse. On observe notamment une augmentation de la T_g avec la masse molaire. Cet effet est principalement dû à la diminution du nombre de bouts de chaîne et donc à la proportion de volume libre apportée. La figure 2.10 représente les différents états d'un polymère en fonction de sa masse molaire et de la température. Empiriquement, il est montré que²⁴ :

$$T_g = T_g^\infty - \frac{A}{M} \quad (2.12)$$

Par conséquent, la variation de T_g avec M devient indiscernable pour des valeurs de M importantes.

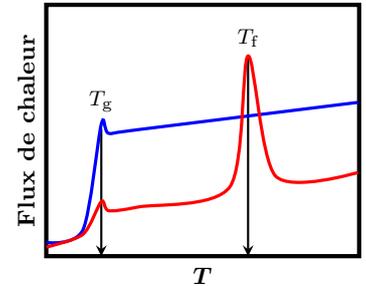


FIGURE 2.9 – Thermogrammes DSC de deux polymères différents. Le pic endothermique à haute température correspond à la fusion des domaines cristallins.
 — Polymère semi cristallin.
 — Polymère amorphe.

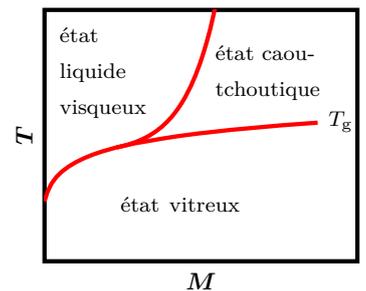


FIGURE 2.10 – Différents états accessibles par un matériau polymère en fonction de la température et de sa masse molaire.

La température de transition vitreuse est également intimement reliée à la structure moléculaire. Ainsi, chaque association de monomères engendre une valeur de T_g différente. Introduire des motifs rigides dans le squelette, tels des noyaux aromatiques, conduit à une augmentation importante de la T_g . De même, d'autres effets comme la tacticité ou la présence de groupements latéraux encombrants permettent également de modifier cette température.

L'ajout de *plastifiant* au sein d'une matrice polymère permet également d'abaisser la température de transition vitreuse du mélange obtenu. Selon sa miscibilité, cette nouvelle molécule permet l'ajout de volume libre au sein de la matrice polymère et contribue donc à l'abaissement de sa T_g . À l'inverse, à l'aide de résines « haute T_g », il est possible d'augmenter cette température. Un mélange avisé de ces différents additifs peut permettre un bon contrôle de la transition vitreuse, en vue d'applications spécifiques.

D'autres facteurs externes peuvent également affecter la transition vitreuse, comme la vitesse de refroidissement ou encore la fréquence de sollicitation mécanique du matériau.

Transition vitreuse et propriétés mécaniques

Outre la modification de propriétés volumiques, la transition vitreuse se manifeste sur le comportement mécanique des matériaux polymères. On remarque notamment une diminution de la rigidité du matériau lorsqu'il est chauffé au delà de la T_g . À de telles températures, le polymère se présente sous la forme d'un fluide viscoélastique, beaucoup moins rigide que lorsqu'il se trouve à l'état vitreux. La figure 2.11 représente l'évolution du module élastique en fonction de la température. Il caractérise la rigidité du matériau et une chute brutale de ce module est observée au voisinage de la T_g .

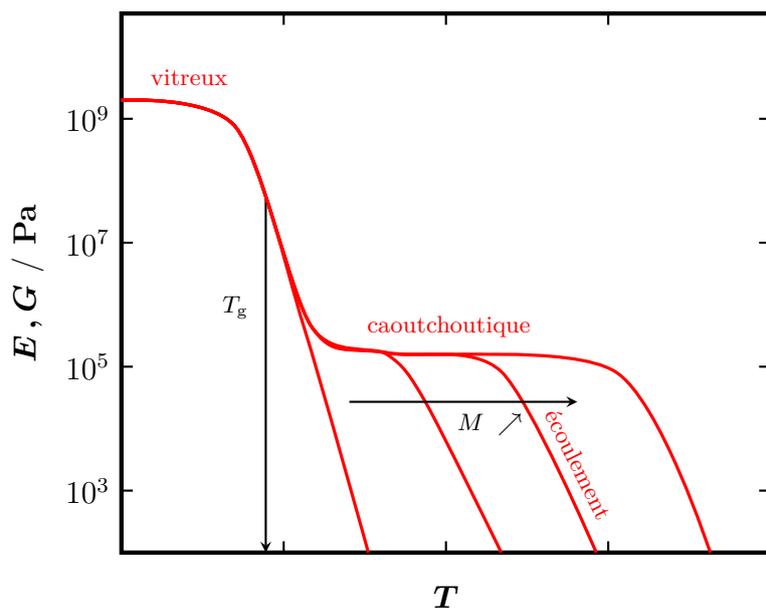


FIGURE 2.11 – Évolution du module élastique avec la température. La largeur de la zone caoutchoutique varie avec la masse molaire du polymère.

Le matériau passe d'un état vitreux, où le module est de l'ordre du GPa, à un état liquide de module nul, caractérisant l'écoulement du polymère. Si la masse molaire du polymère est suffisamment élevée, l'écoulement n'est pas obtenu immédiatement après la transition vitreuse et une zone « plateau » apparaît. Le polymère est dans un état *caoutchoutique* et présente un comportement viscoélastique avec un module associé de l'ordre du MPa.

Le même raisonnement peut être effectué, non plus en prenant en compte l'effet de la température sur le module, mais en considérant des variations de fréquence lors de sollicitations mécaniques. Reprenons l'exemple d'un cisaillement oscillatoire, de pulsation ω , permettant de caractériser le comportement viscoélastique du matériau. Lorsque ce dernier est sollicité à une fréquence trop élevée, il se comporte comme un système vitreux malgré une sollicitation effectuée à une température T supérieure à T_g (figure 2.12). Autrement dit, si la fréquence de sollicitation est supérieure à $1/\tau_c$, où τ_c est le temps moyen de relaxation à cette sollicitation, alors les relaxations « locales » au sein des chaînes macromoléculaires n'ont pas le temps de s'effectuer. À l'inverse, si la sollicitation est plus lente et que $f = \omega/2\pi < 1/\tau_c$, alors le système retrouve son comportement caoutchoutique. Une transition vitreuse, alors qualifiée de *dynamique*, peut être observée.

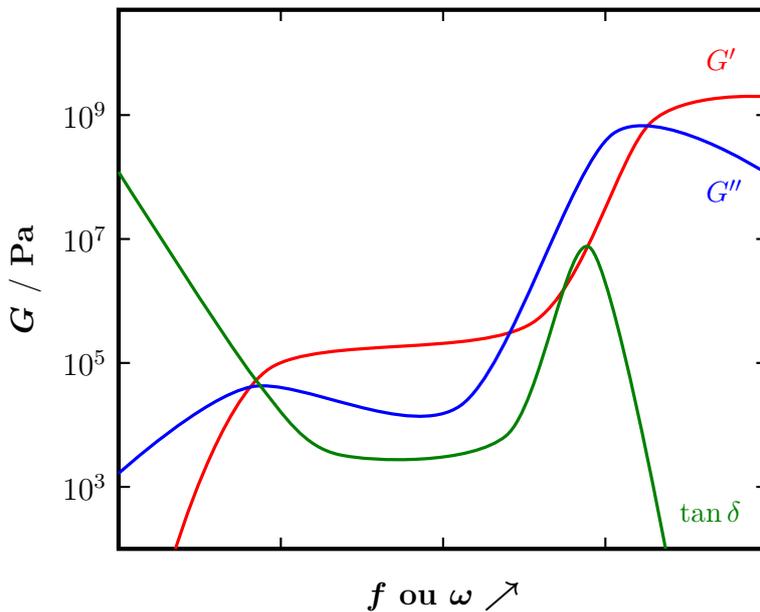


FIGURE 2.12 – Évolution du module élastique en fonction de la fréquence de sollicitation d'un matériau polymère à une température $T > T_g^{\text{DSC}}$.
 — Module de stockage G' .
 — Module de perte G'' .
 — Facteur de perte $\tan \delta$.

La chute du module au voisinage de cette transition vitreuse, déjà reportée sur la figure 2.11, est accompagnée d'une dissipation d'énergie. Cette dissipation, caractérisée par le facteur de perte $\tan \delta$ (équation 2.9), est représentée sur la figure 2.12 aux cotés du module de stockage G' et de perte G'' .

La figure 2.13 illustre le comportement « symétrique » de la tem-

pérature et de la fréquence de sollicitation. Un état de relaxation identique du polymère peut alors être observé soit en choisissant la température à une pulsation ω donnée, soit en imposant la fréquence de sollicitation à $T > T_g^{\text{DSC}}$ donnée. L'augmentation d'un facteur 1000 en fréquence a le même effet sur le comportement du polymère qu'un abaissement de température de 15 °C. Par exemple, un élastomère dont la transition vitreuse est à -20 °C à 0,1 Hz verra cette transition se produire aux alentours de 10 °C à 0,1 MHz.

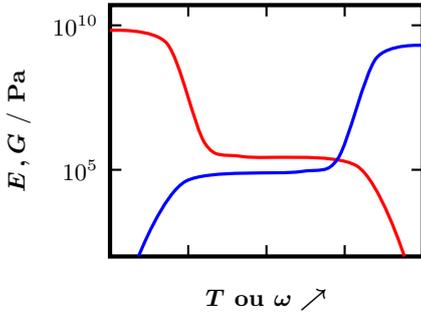


FIGURE 2.13 – Évolution du module élastique d'un matériau polymère :
 — En fonction de la température à pulsation fixée.
 — En fonction de la fréquence de sollicitation à $T > T_g^{\text{DSC}}$.

D'un point de vue pratique, la courbe de la figure 2.11 est obtenue en sollicitant le polymère à une certaine fréquence f . Lorsque f est très faible, de l'ordre de 0,1 Hz, la valeur de la T_g estimée correspond à celle mesurée expérimentalement par DSC. Cependant, comme il a été discuté précédemment, le phénomène de transition vitreuse est dépendant de la fréquence de sollicitation mécanique. Ainsi, l'évolution du module élastique avec la température, et par conséquent la dissipation d'énergie, diffèrent en fonction de la fréquence à laquelle le matériau est sollicité. Lorsque la fréquence des sollicitations mécaniques augmente, le pic de dissipation se décale à plus haute température (figure 2.14a). La valeur de la T_g n'est donc plus identique à celle obtenue par DSC. De plus, à une fréquence f donnée, cette dissipation d'énergie ne se produit pas à une seule température et s'étale sur toute une gamme. Il est alors possible de reporter la valeur du pic de $\tan \delta$ et sa largeur sur un graphique reliant la fréquence de sollicitation à la température (figure 2.14b).

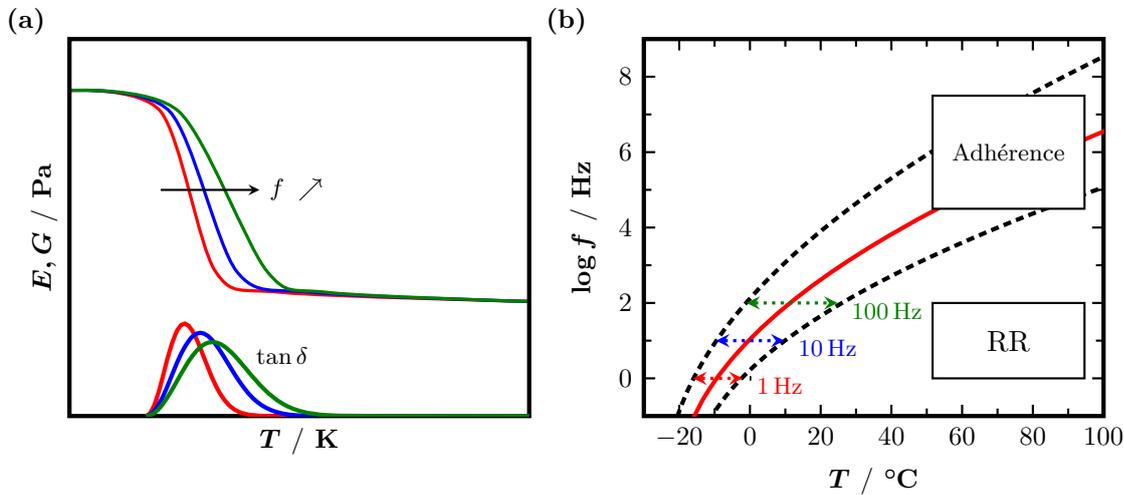


FIGURE 2.14 – Illustration du principe d'équivalence fréquence-température.

(a) L'évolution du module élastique en température varie en fonction de la fréquence des sollicitations mécaniques. Le pic de $\tan \delta$ se décale vers les hautes températures lorsque f augmente.

— 1 Hz. — 10 Hz. — 100 Hz.

(b) Tracé de la courbe fréquence-température. Les zones relatives à l'adhérence et à la résistance au roulement sont également représentées.

— Maximum du pic de $\tan \delta$. - - - Largeur du pic de dissipation.

Ce dernier graphique met en évidence une multitude de couples (ω, T) susceptibles de décrire le même état de dissipation (l'ensemble

des points de la courbe rouge de la figure 2.14b par exemple). La température et la fréquence de sollicitation jouent des rôles similaires au niveau de l'évolution des propriétés mécaniques du fondu. On parle alors d'équivalence *fréquence-température* et il est possible d'écrire :

$$E(\omega, T) = E(a_T \omega, T_0) \quad (2.13)$$

où a_T est appelé facteur de glissement et ne dépend que de T et T_0 .

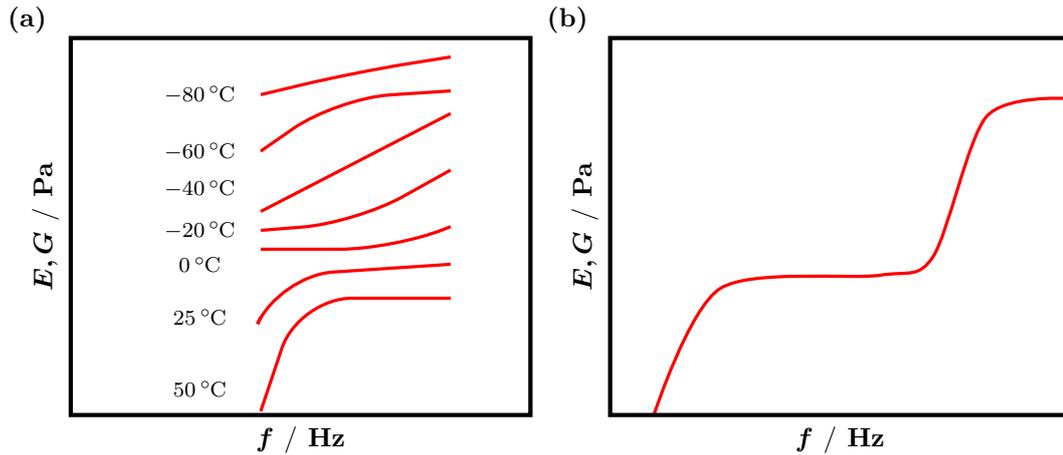


FIGURE 2.15 – Construction d'une courbe maîtresse à partir du principe d'équivalence fréquence-température. (a) Le module élastique est déterminé à partir de différentes mesures en fréquences à plusieurs températures. (b) L'assemblage de ces courbes selon l'équation 2.13 permet l'obtention d'une courbe maîtresse à T_0 .

Expérimentalement, les fréquences de sollicitation sont limitées à quelques centaines de hertz. La relation 2.13 permet alors d'obtenir l'intégralité de la courbe $E = f(\omega)$ (figure 2.12) et ainsi avoir accès à la gamme des fréquences de sollicitation supérieures au MHz. Pour ce faire, une courbe « maîtresse » est construite, résultant de la superposition de courbes représentant l'évolution du module élastique en fonction de ω à différentes températures (figure 2.15).

En terme d'application, une bonne estimation de cette transition vitreuse dynamique est primordiale en vue de l'optimisation de diverses performances. En effet, des phénomènes d'intérêt pour les pneumatiques tels que l'adhérence ou la résistance au roulement sont étroitement liés à cette dissipation d'énergie. Pour une performance telle que l'adhérence, il est important que le maximum du pic de dissipation se situe aux alentours de 10^6 Hz. Cependant, pour ne pas pénaliser la résistance au roulement qui doit rester faible, celui-ci doit également être suffisamment étroit pour éviter toute dissipation d'énergie sous 1000 Hz.

L'adhérence et la résistance au roulement n'intervenant pas dans les mêmes domaines de fréquence, la connaissance de la courbe fréquence-température (figure 2.14b) est réellement d'intérêt quant à l'obtention du meilleur compromis pour ces deux performances.

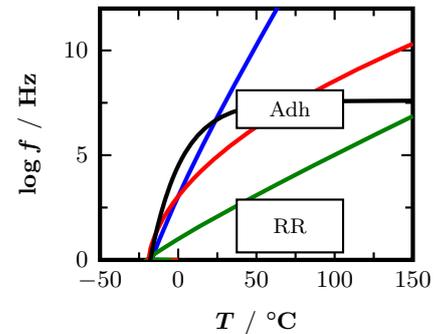


FIGURE 2.16 – Zone de dissipation maximale liée à la transition vitreuse dynamique de différents types de polymère virtuellement recalés à la même valeur de T_g . Les plages de température et de fréquence relatives à l'adhérence et à la résistance au roulement sont également représentées. — Polymère vinylique classique. — Mauvaise adhérence. — Résistance au roulement trop importante. — Polymère « idéal » pour le compromis adhérence-résistance au roulement.

Ce tracé peut également être obtenu par divers outils de modélisation, ce qui présente l'avantage de pouvoir directement étudier l'influence de la structure moléculaire sur l'équivalence fréquence-température (figure 2.16).

L'ensemble des propriétés mécaniques sont donc, pour la plupart, intimement reliées à la structure moléculaire des chaînes constituant le polymère. Il est donc important de calculer certaines grandeurs permettant de caractériser leur état conformationnel.

4 Morphologie d'une chaîne en fondu

Il a été montré précédemment qu'il est possible de décrire la chaîne en prenant en compte explicitement les différents atomes qui la composent. Cependant, cette description très locale ne permet pas de caractériser efficacement la conformation d'une chaîne dans un fondu. En effet, les chaînes ne sont pas figées et en raison de l'agitation thermique, elles sont en mouvement constant. Une telle description n'aura donc que peu d'intérêt et s'avère coûteuse.

Lorsque le polymère est observé à un niveau de détail plus grossier, la microstructure s'efface et laisse place à la macrostructure, qui traduit une organisation supérieure. La conformation exacte de chaque chaîne du polymère importe peu et une approche statistique utilisant des grandeurs moyennées paraît plus adaptée. La chaîne est alors traitée dans sa globalité, voire même dans un ensemble de chaînes constituant le fondu. Ainsi, la chaîne est modélisée par une succession de liaisons et il est possible de déterminer des longueurs caractéristiques de sa conformation à partir de son positionnement dans l'espace.

La longueur maximale d'une chaîne peut être calculée en considérant une chaîne totalement étirée. La conformation résultante, où les angles de valence sont tous à $109^{\circ}28'$ (conformation *anti*) est représentée sur la figure 2.17. De cette chaîne, il est possible d'extraire la longueur r_{\max} telle que :

$$r_{\max} = (N - 1) l_0 \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.14)$$

où $(N - 1)$ et l_0 sont respectivement le nombre et la longueur d'une liaison et θ l'angle formé par deux liaisons successives du squelette de la chaîne.

Cette situation où la chaîne est entièrement tendue ne peut exister qu'au sein d'un polymère cristallin et ne peut pas se rencontrer en fondu. En effet, la détermination du nombre de conformations possibles pour obtenir une telle chaîne montre qu'il n'existe qu'une seule. Cette forme est défavorable du point de vue entropique et une approche statistique montre que la chaîne privilégie

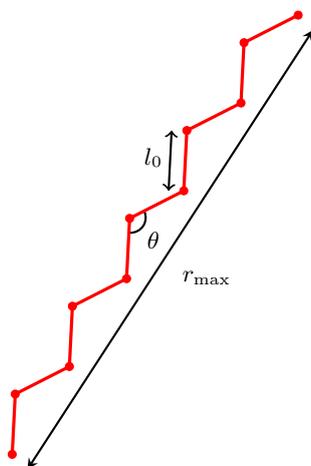


FIGURE 2.17 – Conformation d'une chaîne carbonée *trans* entièrement étirée.

une conformation sous forme de *pelote statistique*, correspondant à celle ayant le plus grand nombre de conformations possibles.

4.1 Chaîne à articulations libres

L'approche statistique permet de simplifier un calcul conformationnel lourd et fastidieux et permet la détermination des dimensions caractéristiques de la chaîne. La modélisation la plus simple et de considérer le nombre de liaisons ($N - 1$) comme étant la seule variable du modèle. Les angles de valence et les angles dièdres ne sont soumis à aucune contrainte et peuvent adopter toutes les valeurs possibles. Cette *marche au hasard* considère les particules comme des entités « fantômes », libres de se superposer les unes sur les autres. Plusieurs grandeurs peuvent ainsi être calculées, basées sur ce modèle.

Vecteur bout à bout

Parmi les dimensions caractéristiques utiles à la description d'une chaîne polymère, le vecteur bout à bout \mathbf{R}_{ee} est un des moyens le plus immédiat. Il représente le vecteur reliant les deux extrémités du *squelette* de la chaîne. Il peut être exprimé comme la somme des vecteurs \mathbf{r}_i caractérisant chaque liaison i . Ainsi, on obtient la formule suivante :

$$\mathbf{R}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \mathbf{r}_i \quad (2.15)$$

avec ($N - 1$) le nombre de liaisons de la chaîne. Toutefois, cette grandeur est en moyenne nulle pour un échantillon isotrope de chaînes. Il est alors plus judicieux de caractériser un ensemble de chaînes d'un fondu par le carré du module de ce vecteur :

$$R_{ee}^2 = \langle \mathbf{R}_{ee}^2 \rangle \quad (2.16)$$

où la moyenne est effectuée sur l'ensemble des chaînes N_c . Cette distance peut également s'écrire sous la forme :

$$R_{ee}^2 = \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \mathbf{r}_i \cdot \sum_{j=1}^{N-1} \mathbf{r}_j \right\rangle = \sum_{i,j} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = l_0^2 \sum_{i,j} \langle \cos \alpha_{ij} \rangle \quad (2.17)$$

avec l_0 la longueur d'équilibre d'une liaison et α_{ij} l'angle formé par les vecteurs \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j .

Le modèle de la chaîne à articulations libres, ou *marche aléatoire*, pose l'approximation qu'il n'existe aucune corrélation entre les différentes liaisons et donc que $\langle \cos \alpha_{ij} \rangle = 0$ pour $i \neq j$. Cette hypothèse est adéquate pour la modélisation mésoscopique de polymère en fondu, en raison de l'écrantage des interactions à longue

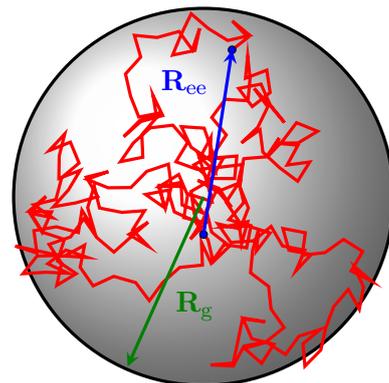


FIGURE 2.18 – Un polymère sous forme de pelote statistique.

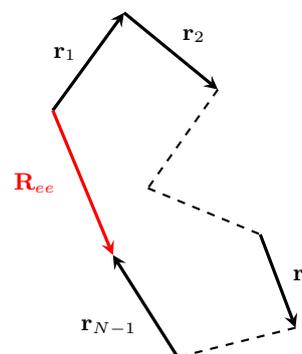


FIGURE 2.19 – Représentation d'une chaîne polymère avec le modèle de la marche au hasard.

distance. En incorporant cette absence de corrélation dans l'équation 2.17, on montre que :

$$R_{ee}^2 = (N - 1) l_0^2 \quad (2.18)$$

Si l'on considère des chaînes polymères suffisamment longues, on peut exprimer R_{ee} comme :

$$R_{ee} \approx \sqrt{N} l_0 \quad (2.19)$$

Rayon de giration

Expérimentalement il est difficile d'avoir accès à R_{ee} et il n'a de sens que pour les polymères possédant un fort caractère linéaire. En effet, cette distance ne peut pas être calculée dans le cas de molécules ramifiées, telles que les polymères en étoile. Il s'avère plus avantageux de décrire les dimensions des chaînes constituant le polymère grâce à la notion de *rayon de giration*. Il représente le rayon de la sphère pouvant englober le polymère qui adopte la forme d'une pelote (figure 2.18) et s'écrit comme :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})^2 \quad (2.20)$$

avec $\mathbf{r}_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$ le centre de masse de la chaîne.

Toujours en considérant l'absence de corrélation spatiale des liaisons, l'équation 2.20 peut s'écrire sous la forme :

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \rangle \quad (2.21)$$

En passant par la limite continue et la fractalité des chaînes donnant $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \approx (i - j) l_0^2$, la relation suivante est obtenue pour un fondu de chaînes linéaires :

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R_{ee}^2 \rangle}{6} \quad (2.22)$$

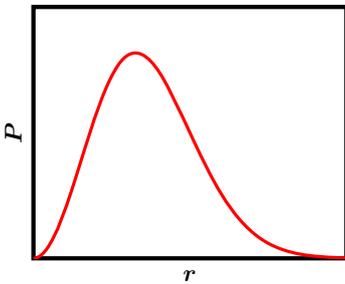


FIGURE 2.20 – Distribution gaussienne des distances bout à bout pour un fondu de chaîne idéale.

Distribution des distances entre extrémités

Les valeurs moyennes des distances entre les extrémités de chaîne polymère sont caractéristiques d'un type de microstructure, mais il est également important de s'intéresser aux distributions de ces longueurs. Ainsi, en considérant que les trois directions de l'espace sont équiprobables, on peut montrer¹⁷ que les dimensions d'une chaîne macromoléculaire suivant une marche au hasard sont régies par une fonction de distribution gaussienne continue telle que :

$$P(r) dr = \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3r^2}{2 \langle r^2 \rangle} \right) 4\pi r^2 dr \quad (2.23)$$

avec $r = R_{ee}$. Cette fonction, tracée sur la figure 2.20, met en avant la faible probabilité d'une conformation où la chaîne est totalement étirée.

4.2 Chaînes réelles

Les relations précédentes partent du principe que les liaisons ne sont pas corrélées les unes avec les autres. Toutefois, il existe des corrélations entre liaisons pour chaque chaîne du fondu dense malgré un écrantage de ces dernières à longue distance. Les corrélations n'interviennent alors que sur de courtes distances. L'équation 2.17 peut donc prendre la forme :

$$R_{ee}^2 = l_0^2 \sum_{i,j}^{N-1} \langle \cos \alpha_{ij} \rangle = l_0^2 \sum_{i=1}^{N-1} C_i \quad (2.24)$$

où $C_i = \sum_j^{N-1} \langle \cos \alpha_{ij} \rangle$ permet le calcul du coefficient caractéristique de Flory C_N , défini comme :

$$C_N = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} C_i. \quad (2.25)$$

Ce coefficient représente les corrélations qui existent entre les liaisons dans un fondu dense, marquant la présence de contraintes locales telles que l'encombrement stérique ou des interactions de type électrostatique. Il rend compte des valeurs restreintes des angles entre liaisons, défavorisant les petits angles et empêchant le repliement de la chaîne ; on parle alors de rigidité locale. Il dépend de N et pour des chaînes de dimensions importantes, C_N tend vers une valeur limite C_∞ de manière monotone (figure 2.21). De cette façon, l'équation 2.24 devient :

$$R_{ee}^2 = (N-1) C_N l_0^2 \quad (2.26)$$

et dans le cas où le nombre de particules N est grand, cette formule peut s'écrire :

$$R_{ee}^2 \approx N C_\infty l_0^2 \quad (2.27)$$

La rigidité locale peut aussi être quantifiée par la *longueur de persistance* l_p qui renseigne sur la persistance des corrélations d'orientation des vecteurs de liaison le long du squelette de la chaîne. Elle est définie comme¹⁷ :

$$l_p = \frac{1}{l_0} \sum_{k=0}^{\infty} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+k} \rangle \quad (2.28)$$

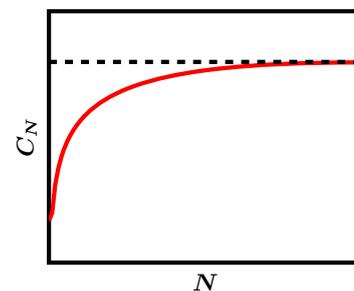


FIGURE 2.21 – Coefficient caractéristique de Flory C_N . Lorsque le nombre de liaisons $N-1$ devient grand, C_N tend vers C_∞ .

où la moyenne des produits scalaires est effectuée pour chaque chaîne. Cette longueur peut être reliée au coefficient de Flory, caractérisant lui aussi la rigidité, par la relation :

$$C_\infty = 2 \frac{l_p}{l_0} - 1 \quad (2.29)$$

Certains modèles tentent de s'approcher du comportement réel des chaînes polymères en incorporant des contraintes entre les liaisons du modèle à articulations libres. Parmi ces modèles, on trouve le modèle de la chaîne à rotation libre (FRC) qui fixe un angle entre les liaisons, laissant libre l'angle dièdre. Le modèle de la chaîne à rotation gênée (HR) ainsi que la théorie RIS (*Rotational Isomeric State*) n'autorisent que certaines valeurs de cet angle dièdre, énergétiquement favorables.

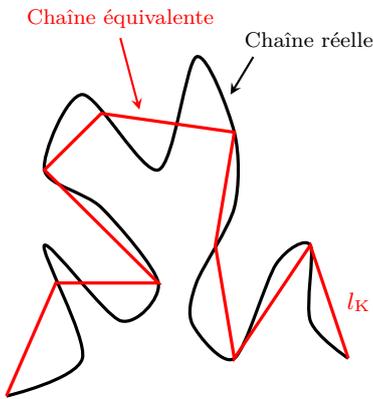


FIGURE 2.22 – Chaîne polymère réelle et la chaîne équivalente correspondante.

Une autre façon de décrire la conformation des chaînes réelles consiste à utiliser le modèle à articulations libres mais d'introduire la notion de *chaîne équivalente*. La chaîne polymère est ainsi représentée comme une succession de segments indépendants les uns des autres. L'utilisation du modèle de la marche aléatoire avec cette nouvelle description des chaînes conduit alors à modifier la relation 2.17 qui devient :

$$R_{ee}^2 = \sum_{i,j}^{N_s} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = l_K^2 \sum_{i,j}^{N_s} \langle \cos \alpha_{ij} \rangle = N_s l_K^2 \quad (2.30)$$

où N_s est le nombre de segments statistiques de longueurs l_K et $\langle \cos \alpha_{ij} \rangle = 0$ pour $i \neq j$ de part l'absence de corrélation entre ces segments.

Ces segments sont nommés *segments de Kuhn* et représentent le segment minimal capable de s'orienter indépendamment du segment précédent. Il est généralement composé de plusieurs monomères mais sa définition n'est pas unique et varie en fonction de la nature du polymère considéré. D'après les équations 2.26, 2.29 et 2.30, on déduit que :

$$l_K = 2l_p - l_0 \quad (2.31)$$

On remarque ainsi deux approches pour caractériser la rigidité d'une chaîne dans un fondu. L'approche de type Kuhn, qui incorpore la rigidité locale au sein d'un nouveau segment de longueur $l_K > l_0$. Ce type d'approche permet de conserver l'hypothèse de segments décorrélés les uns des autres. La vision de Flory garde la représentation atomique des chaînes polymères mais ajoute une corrélation entre les liaisons. Ainsi, ces deux représentations des chaînes peuvent être reliées par la valeur de R_{ee}^2 , qui s'exprime comme :

$$R_{ee}^2 = N_s l_K^2 = N C_\infty l_0^2 \quad (2.32)$$

Cette relation permet le passage de la chaîne équivalente à la chaîne réelle. Par ailleurs, les simulations effectuées au cours de ce travail permettent l'obtention de ces différentes grandeurs (l_0 , l_K , l_p , C_∞) pour chaque microstructure de polymère.

5 Polymères et réseaux

Les considérations mécaniques précédentes ne concernaient que les chaînes polymères « libres » dans un fondu. Il a été montré que le comportement mécanique du polymère était modifié lorsque la masse molaire des chaînes augmentait (figure 2.11). La sollicitation d'un fondu de polymère dont les chaînes ne sont pas suffisamment longues provoque un écoulement, caractéristique du comportement liquide. Lorsque la masse molaire atteint une certaine valeur, cet écoulement est retardé et il apparaît un plateau caoutchoutique d'autant plus long que la masse molaire est importante. Ce comportement est relié à la présence d'*enchevêtrements* au sein du fondu, les chaînes polymères ayant une longueur suffisante pour s'entremêler.

Afin de modifier davantage les propriétés mécaniques d'un fondu et d'empêcher en particulier un comportement fluide irréversible, il est fréquent de lier chimiquement les chaînes polymères les unes avec les autres, on parle alors de *réticulation*. Les chaînes ainsi maintenues n'ont plus la possibilité de s'écouler sous contrainte. De par ce réseau de réticulation, le plateau caoutchoutique persiste à haute température (figure 2.23) et le polymère ainsi réticulé est appelé *élastomère*.

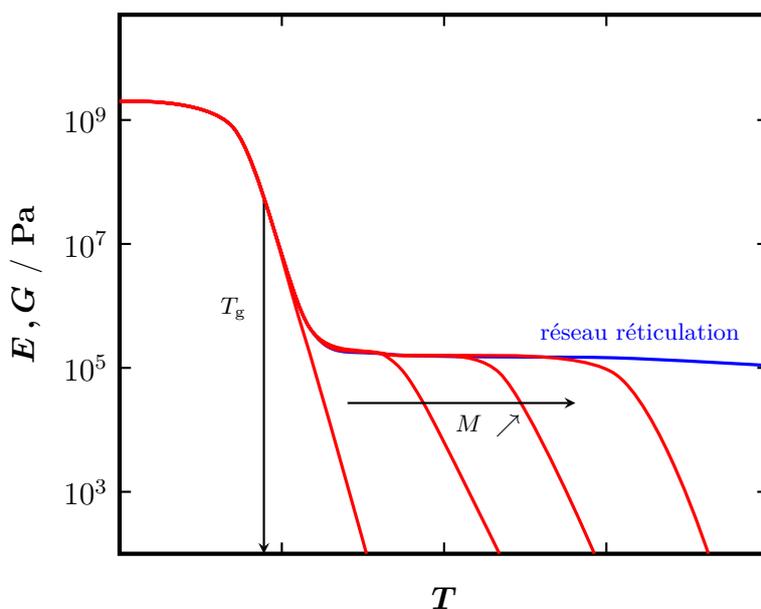


FIGURE 2.23 – Module élastique en fonction de la température à plusieurs masses molaires. La présence d'un réseau de réticulation permet au plateau caoutchoutique de persister à haute température.

Avant d'entrer plus en détail dans la description des théories relatives aux enchevêtrements et aux réseaux de réticulation, il est

important de comprendre l'origine de l'élasticité des caoutchoucs.

Élasticité entropique

Les élastomères sont, comme leur nom le suggère, le plus fréquemment utilisés pour leur caractère élastique. Contrairement à de nombreux solides élastiques, les caoutchoucs peuvent subir des déformations importantes tout en restant dans le domaine d'élasticité. Cette propriété est conférée par le caractère *entropique* de l'élasticité de ces matériaux.

Étant donné que la chaîne isolée tend vers une forme de pelote statistique, toute déformation tendant à perturber cet état va engendrer une force de rappel vers cette position d'équilibre. Pour illustrer ce phénomène ainsi que le comportement particulier des matériaux polymères, prenons l'exemple d'un poids de masse m suspendu à une éprouvette de métal ou de caoutchouc de longueur initiale L_0 . Sous l'effet de la masse m , l'éprouvette se stabilise à une longueur L_{eq} différente en fonction du matériau (figure 2.24). Le solide métallique se déforme peu sous la contrainte, alors que le caoutchouc subit une déformation importante de plusieurs pourcents. Lorsque l'éprouvette subit une élévation de température, celle-ci adopte une nouvelle longueur L . L'éprouvette métallique s'allonge ($L > L_{eq}$), comportement classique de la majorité des solides. L'éprouvette constituée de caoutchouc présente quant à elle une longueur $L < L_{eq}$.

Chacun de ces deux comportements est relié au type d'élasticité du matériau considéré. Pour les solides classiques, de type acier, l'élasticité est d'origine *enthalpique* car l'état d'équilibre correspond à l'état d'enthalpie minimale. L'organisation d'un solide cristallin varie peu avec la température, outre une légère dilatation thermique et sa capacité de déformation linéaire est très limitée. À l'inverse, les matériaux polymères possèdent un élasticité dite *entropique*. Les conformations des chaînes polymères disponibles sont restreintes par la déformation causée par le poids et la contribution énergétique est faible par rapport à la diminution d'entropie du système. Contrairement aux solides classiques, l'état d'équilibre correspond à l'état de désordre maximal. La déformation diminue l'entropie du système en ordonnant les chaînes polymères. Ainsi, en chauffant le matériau polymère, le nombre de configurations accessibles augmente et l'éprouvette se rétracte, signe que les chaînes retournent sous la forme de pelote.

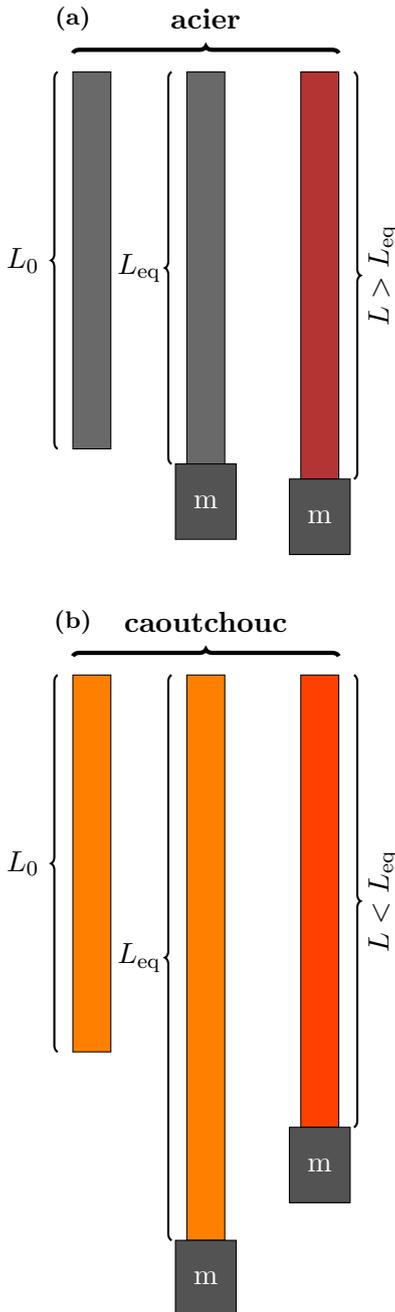


FIGURE 2.24 – Types d'élasticité rencontrés pour différents matériaux.
 (a) Enthalpique pour l'acier.
 (b) Entropique pour le caoutchouc.

Pour observer ce comportement élastique, la présence d'un réseau au sein du matériau est nécessaire, obtenu généralement après réticulation de la matrice polymère.

5.1 Réseaux de réticulation

Le réseau de réticulation d'un polymère permet d'obtenir un régime élastique. Contrairement à un état plastique, on observe une réversibilité, plus ou moins totale de ce réseau après déformation. Cette réversibilité s'étend sur de grandes amplitudes, de 10 % à une centaine de pourcents en fonction de l'élastomère.

La création de ce réseau tridimensionnel s'effectue par le biais du processus de réticulation liant les chaînes macromoléculaires entre elles. Cette réaction est le plus souvent initiée thermiquement ou par rayonnement, ce qui permet la formation de radicaux. Ces radicaux, extrêmement réactifs, viennent généralement rompre les doubles liaisons C=C le long du squelette carboné, créant ainsi des ponts entre les chaînes. La technique de réticulation la plus ancienne mais néanmoins la plus courante reste la *vulcanisation* au soufre, avec la création de ponts soufrés.²⁵

Les jonctions sont caractérisées par leur fonctionnalité. Cette grandeur, généralement comprise entre 3 et 5, représente le nombre de sous chaînes participant à un nœud de réticulation. Ainsi, on obtient une masse molaire moyenne des sous chaînes situées entre les nœuds du réseau, notée M_{cl} et caractérisant la densité de réticulation du matériau.

En fonction de la méthode et des agents de réticulation choisis, le réseau obtenu peut être de nature différente. Néanmoins, on peut considérer un réseau modèle de fonctionnalité 4 où toutes les chaînes constituant le polymère sont liées entre elles par leurs extrémités (figure 2.27). De par l'absence de bout de chaîne pendante, le réseau est qualifié de *parfait*.

Analyse thermodynamique

Les propriétés élastiques d'un réseau peuvent être calculées par une approche thermodynamique. Ainsi, la force engendrée f dépend de la longueur L dans la direction de l'élongation et peut être reliée à la variation d'énergie libre élastique ΔF suivant¹⁷ :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} = f_E + f_S \quad (2.33)$$

La première partie de l'équation 2.33 représente la variation d'énergie interne lors de la déformation tandis que le deuxième terme correspond à la contribution entropique liée au changement de configuration du système sous cette même déformation. En considérant le caractère entropique de l'élasticité des caoutchoucs décrite précédemment, la contribution énergétique peut être négligée de-

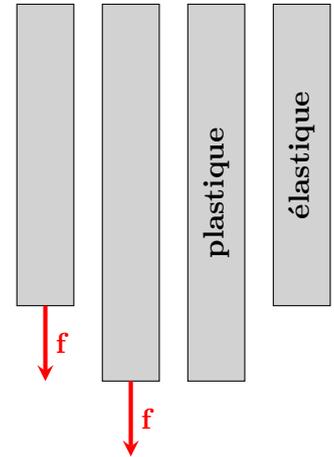


FIGURE 2.25 – Différents comportements de matériaux suite à l'application et au retrait d'une contrainte.

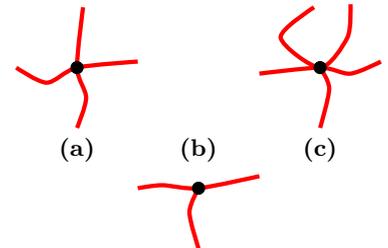


FIGURE 2.26 – Fonctionnalité d'un pont entre chaînes.

- (a) $f = 4$.
- (b) $f = 3$.
- (c) $f = 5$.

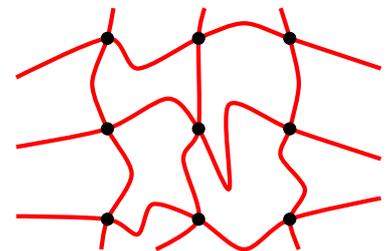


FIGURE 2.27 – Chaînes polymères créant un réseau parfait après réticulation. L'intégralité des bouts de chaîne participent à la formation d'un nœud.

vant la contribution entropique et l'équation 2.33 devient :

$$\left(\frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial L}\right)_{T,V} \approx f_S = -T \left(\frac{\partial S_{\text{el}}}{\partial L}\right)_{T,V} \quad (2.34)$$

Sachant que l'élongation peut être définie par $\lambda = L/L_0$, la contrainte est déterminée à partir de f_S selon la relation :

$$\sigma = \frac{f}{S} = \frac{1}{S} \left(\frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial L}\right)_{T,V} = \frac{1}{L_0 S} \left(\frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial \lambda}\right)_{T,V} \quad (2.35)$$

où S est la section de l'élément de volume $V = L_0 S$.

La détermination de la variation d'énergie libre élastique requiert donc l'estimation de la variation d'entropie du polymère subissant la déformation. L'entropie est alors calculée à l'aide de l'équation de Boltzmann²⁶ qui s'exprime comme :

$$S = k_B \ln \Omega(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et $\Omega(\mathbf{r})$ est défini suivant :

$$P(\mathbf{r}) = \frac{\Omega(\mathbf{r})}{\int \Omega(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \quad (2.37)$$

avec $P(\mathbf{r})$ la probabilité de l'équation 2.23 d'avoir un vecteur bout à bout compris entre \mathbf{r} et $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$. Ainsi, l'entropie d'une chaîne polymère s'exprime de la manière suivante :

$$S_{\text{el}} = -\frac{3}{2} k_B \frac{r^2}{\langle r^2 \rangle} + \text{cste} \quad (2.38)$$

À partir des équations 2.34 et 2.38, l'énergie libre F d'une chaîne idéale s'écrit :

$$F_{\text{el}} = \frac{3}{2} k_B T \frac{r^2}{\langle r^2 \rangle} + \text{cste} \quad (2.39)$$

Réseau affine

Afin de simplifier les calculs et pouvoir obtenir les propriétés mécaniques du réseau, plusieurs approximations sont nécessaires. La première consiste à considérer la déformation comme affine. Ainsi, lorsque le réseau est étiré selon z d'une quantité λ_z , chaque sous chaîne est également déformée de cette même quantité. Les situations étudiées au cours de ces travaux ne traitent pas de cas où les contributions volumiques jouent un rôle important, tels que le gonflement ou les gels. Ainsi, les systèmes d'élastomères sont supposés incompressibles, aboutissant à $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$.

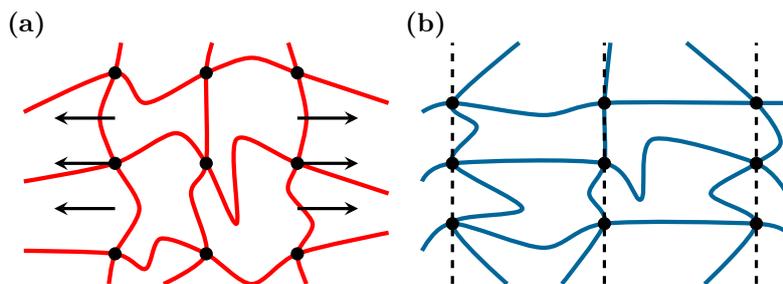


FIGURE 2.28 – Déformation affine subie par l'ensemble des nœuds du réseau.

Considérons une sous chaîne dont les extrémités sont définies par deux points de réticulation. Au repos, l'énergie libre de la sous chaîne est calculée à l'aide de l'équation 2.39. En utilisant la même équation pour le calcul de l'énergie libre de cette sous chaîne subissant une déformation affine et en considérant le système isotrope, la variation d'énergie libre s'exprime comme :

$$\Delta F_{\text{el}} = \frac{1}{2} k_{\text{B}} T \left(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3 \right) \quad (2.40)$$

Pour un réseau constitué de N_ν sous chaînes l'équation précédente peut donc s'écrire sous la forme :

$$\Delta F_{\text{el}} = \frac{1}{2} \frac{N_\nu k_{\text{B}} T}{V} \left(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3 \right) \quad (2.41)$$

De plus, le système est supposé axisymétrique selon z et $\lambda_x = \lambda_y = 1/\sqrt{\lambda_z}$, permettant ainsi d'exprimer la contrainte σ associée à cette déformation comme :

$$\sigma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = \frac{\rho R T}{M_{\text{cl}}} \left(\lambda - \lambda^{-2} \right) \quad (2.42)$$

avec M_{cl} la masse molaire moyenne des sous chaînes présentes entre les points de réticulation du réseau.

La déformation peut être définie par $\varepsilon = \Delta L/L_0 = \lambda - 1$ avec $\Delta L = L - L_0$. En se plaçant dans le cas de faible déformation, à savoir $\varepsilon \ll 1$, l'équation 2.42 devient :

$$\sigma = \frac{\rho R T}{M_{\text{cl}}} (3\varepsilon) \quad (2.43)$$

Dans ce domaine de faible déformation, il a été montré précédemment que la contrainte est reliée linéairement à la déformation par la loi de Hooke donnant ainsi :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.44)$$

Le module de Young E peut être relié au module élastique G par la formule suivante²⁷ :

$$E = 2(1 + \nu)G \quad (2.45)$$

avec le coefficient de Poisson ν caractérisant la variation de volume durant la déformation et s'exprimant comme :

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{d\varepsilon} \right) \right) \quad (2.46)$$

De par le caractère incompressible des élastomères, cette variation de volume dV n'est pas significative et le coefficient de l'équation 2.46 prend alors la valeur 0,5. À l'inverse, une absence hypothétique de contraction latérale lors de l'élongation entraînerait $\nu \rightarrow 0$.

Dans l'hypothèse d'un élastomère parfaitement incompressible, l'équation 2.45 conduit à $E = 3G$. En effectuant l'analogie entre les équations 2.43 et 2.44, on aboutit à :

$$G_{\text{affine}} = \frac{\rho RT}{M_{\text{cl}}} \quad (2.47)$$

Réseau fantôme

Pour rappel, dans le modèle affine, les points de réticulation suivent la même déformation que la déformation macroscopique. L'ensemble des sous chaînes subissent alors la même déformation ΔL , indépendamment de leur taille. Ce modèle permet de rendre compte des modules élastiques à très faibles déformations mais les surestime dès lors qu'elles deviennent plus importantes. James et Guth²⁸ ont alors proposé un modèle dit *fantôme*, permettant de pallier ce défaut. Dans celui-ci, les sous chaînes sont toujours considérées gaussiennes mais certains nœuds peuvent relaxer et ainsi mieux répartir la tension au sein du réseau. Néanmoins, certains nœuds du réseau restent fixes afin d'éviter son effondrement et continuent de suivre une déformation affine.

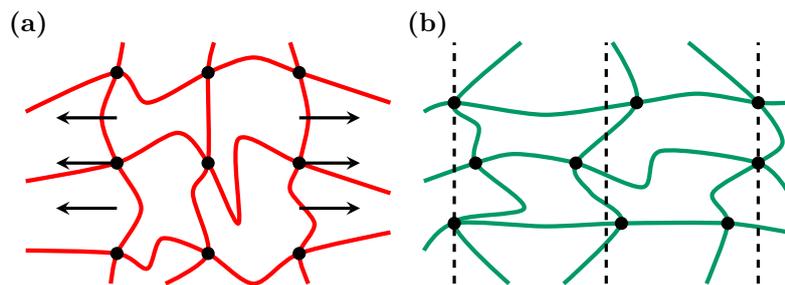


FIGURE 2.29 – Réseau fantôme, où certaines jonctions relaxent, minimisant ainsi la variation d'énergie libre liée à la déformation.

La fluctuation des points de réticulation permet une minimisation de l'énergie du système et la variation d'énergie libre est plus faible que dans le cas du modèle affine pour un allongement donné. Cette diminution peut être prise en compte par l'ajout d'un préfacteur dans l'expression du module de cisaillement G tel que :

$$G_{\text{fantôme}} = \left(1 - \frac{2}{f} \right) \frac{\rho RT}{M_{\text{cl}}} \quad (2.48)$$

avec f la fonctionnalité du réseau. Quelle que soit cette fonctionnalité, les degrés de liberté supplémentaires conférés aux points de réticulations entraînent $G_{\text{fantôme}} < G_{\text{affine}}$. Dans la limite d'une fonctionnalité importante des nœuds de réticulation, le comportement du réseau fantôme rejoint celui du réseau affine. En effet, les points ayant une grande fonctionnalité ne peuvent pas énormément fluctuer et sont donc quasiment fixes. Pour des fonctionnalités classiques de 4, le module G du réseau fantôme correspond à la moitié de celui prédit par le modèle affine.

Réseaux réels

Le comportement d'un matériau élastomère « réel » est connu pour être intermédiaire entre ces deux extrêmes. Les réseaux réels présentent de nombreuses imperfections, ce qui diminue d'autant la valeur du module G . On retrouve notamment les groupements « pendants » de bouts de chaîne qui ne supportent pas la tension et ne contribuent pas au calcul de ce module. On définit alors un nombre de sous chaînes effectif $N_{\nu_{\text{eff}}}$:

$$N_{\nu_{\text{eff}}} = N_{\nu} \left(1 - \frac{M_{\text{cl}}}{M} \right) \quad (2.49)$$

Expérimentalement, il est montré que la totalité de la courbe de déformation du domaine élastique ne peut être suivie avec une seule théorie. Le modèle affine modélise convenablement le comportement du réseau sous de faibles déformations, où la libre fluctuation des nœuds du réseau est restreinte par la présence d'enchevêtrements. Lors d'une déformation de plus grande amplitude, les chaînes se désenchevêtrent et le comportement mécanique du réseau se rapproche de celui prédit par le modèle fantôme, les nœuds du réseau n'étant plus contraints. Mooney et Rivlin²⁹ ont ainsi fourni un modèle semi empirique permettant de rendre compte de ce comportement, observable pour de nombreux élastomères. Sur la figure 2.30, la diminution du module G avec la déformation est visible. On assiste alors au passage progressif d'un comportement « affine » avec un module élevé, vers un comportement « fantôme » de module plus faible.

Comme cela vient d'être mentionné, les enchevêtrements sont en partie responsables de la modification des réseaux sous contrainte ; ils contribuent plus généralement aux propriétés mécaniques particulières des élastomères et d'un point de vue théorique, ils peuvent être traités par une approche similaire à celle des réseaux de réticulation.

5.2 Enchevêtrements

Les chaînes macromoléculaires d'un fondu de polymère ne sont pas obligatoirement liées chimiquement les unes aux autres comme

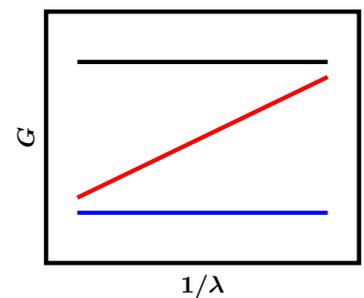


FIGURE 2.30 – Évolution du module élastique G en fonction l'élongation pour différents modèles de réseaux.
 — Modèle affine.
 — Modèle fantôme.
 — Modèle de Mooney-Rivlin.

dans les systèmes réticulés précédents. Dans ce cas de figure, le système devrait donc s'écouler sous contrainte. Toutefois, certains fondus peuvent présenter un comportement élastique, lorsque la masse molaire des chaînes les constituant est suffisamment élevée. Le ralentissement de l'écoulement, observable sur la figure 2.23, est attribué à la présence d'enchevêtrements dans le système. Dans un fondu dense, les chaînes polymères sont imbriquées les unes dans les autres et le nombre d'enchevêtrements augmente avec la masse molaire du fondu. Le croisement de ces chaînes étant physiquement proscrit, le mouvement des chaînes polymères n'est plus libre car leur déplacement est restreint par les chaînes voisines. On parle alors de fondu de chaînes enchevêtrées ou par abus de langage de *fondus enchevêtrés*.

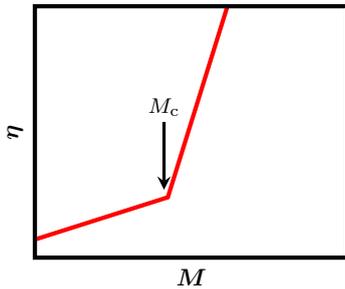


FIGURE 2.31 – Dépendance en masse molaire de la viscosité et détermination de la masse critique M_c .

Le modèle de Rouse³⁰ permet de décrire la dynamique de chaînes d'un fondu de faible masse molaire. À l'aide de ce modèle, il est alors possible de relier des grandeurs dynamiques, telles que la viscosité η à la masse molaire du fondu. Cependant, ces prédictions ne sont valables que jusqu'à une masse molaire seuil, notée M_c pour laquelle la dynamique du fondu dévie du modèle. Au delà de M_c , on remarque expérimentalement³⁰ que la viscosité augmente davantage avec la masse molaire (figure 2.31) :

$$\eta \propto M \quad \text{si } M \leq M_c \quad (2.50)$$

$$\eta \propto M^{3,4} \quad \text{si } M > M_c$$

Une théorie rigoureuse décrivant les mouvements moléculaires au sein d'un tel système s'avère complexe et reste toujours débattue, un modèle effectif étant souvent utilisé : le modèle du tube.³¹ Ce modèle fait l'approximation que la chaîne polymère est confinée à l'intérieur d'une région en forme de tube, créée par les chaînes environnantes (figure 2.32).

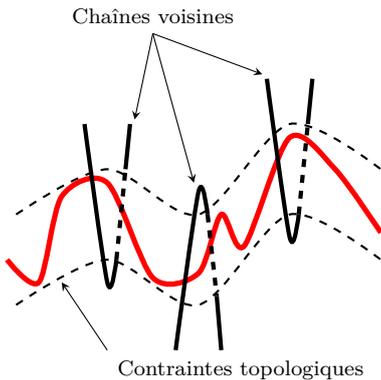


FIGURE 2.32 – Contraintes topologiques au sein d'un fondu enchevêtré.

Ce tube est caractérisé par son axe, défini comme étant le chemin le plus court entre les deux extrémités de la chaîne, tout en tenant compte des différentes contraintes topologiques imposées par les chaînes voisines. Ce chemin est appelé *chemin primitif*.

Par similitude avec les réseaux de réticulation, les points d'enchevêtrements peuvent être considérés comme des jonctions d'un réseau et une analogie à la théorie de l'élasticité caoutchoutique précédemment décrite (équation 2.47) permet d'exprimer le module élastique G comme :

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (2.51)$$

avec M_e la masse molaire moyenne des segments entre enchevêtrements. Dans ce cas, ces segments de chaîne sont considérés comme des sous chaînes d'un réseau de réticulation avec généralement $M_e \approx$

$M_c/2$,^{20,32} avec M_c la masse critique déterminée sur la figure 2.31.

Cette expression ne prend évidemment pas en compte le fait que les enchevêtrements ne sont pas des contraintes permanentes, contrairement aux points de réticulation sur lesquels la théorie est initialement développée. Dans un fondu enchevêtré, la chaîne est plus longue que son chemin primitif et peut donc se mouvoir à l'intérieur de celui-ci. Les mouvements perpendiculaires à l'axe du tube sont contraints, tandis que les mouvements le long de l'axe du tube ne présentent pas de restrictions particulières. Ainsi, la chaîne peut s'extraire de son tube par ses extrémités via un mouvement de reptation (figure 2.33). De Gennes introduit la notion de *tube de reptation*,³³ donnant un temps de vie limité aux enchevêtrements.

La théorie de la reptation a ensuite été améliorée avec l'apparition de plusieurs effets, dont les fluctuations de contour de chaîne et la libération de contraintes topologiques. Ces effets permettent, entre autres, de reproduire correctement l'évolution de la viscosité en fonction de la masse molaire dans le cas d'un polymère enchevêtré, là où le modèle de la reptation initial donne $\eta \propto M^3$.

L'ajout de ces déplacements au sein du tube modifie la réponse du matériau à la contrainte et pour prendre en compte le caractère éphémère des enchevêtrements, un préfacteur³⁴ a été introduit dans l'équation 2.51. On peut estimer le module de cisaillement au plateau comme :

$$G_N^0 = \frac{4}{5} \frac{\rho RT}{M_e} \quad (2.52)$$

La chaîne polymère étant restreinte à son tube de reptation, la dynamique associée est ralentie. Ce ralentissement peut par exemple être observé en étudiant le déplacement carré moyen (MSD) des monomères constituant le fondu. Il s'exprime sous la forme :

$$\text{MSD}(t) = \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle \quad (2.53)$$

avec respectivement $\mathbf{r}_i(t)$ et $\mathbf{r}_i(0)$ la position du centre de masse du monomère i à l'instant t et à $t = 0$.

Pour des temps très courts, les particules peuvent être considérées comme isolées et suivent un régime ballistique, où le déplacement est simplement proportionnel au carré du temps, à savoir $\text{MSD}(t) \sim t^2$.

Un ralentissement est ensuite observé pour des temps $t \leq \tau_e$, où τ_e est le temps de Rouse pour une sous chaîne de masse M_e , en d'autres termes comprise entre deux enchevêtrements. Les monomères ne ressentent que l'environnement local qui les entoure et les contraintes topologiques présentes au sein du fondu enchevêtré

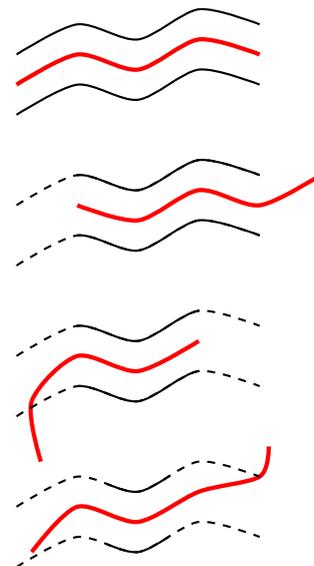


FIGURE 2.33 – Mouvements à l'intérieur du tube de reptation.

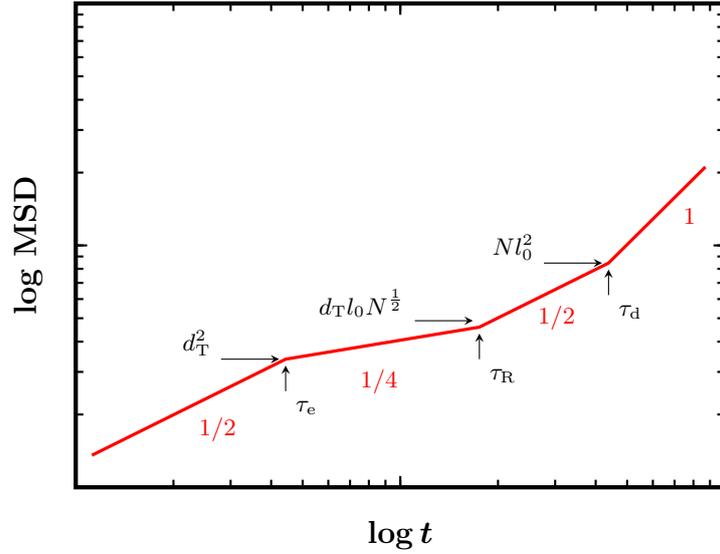


FIGURE 2.34 – Déplacement carré moyen d'un monomère en fonction du temps pour un fondu de polymère enchevêtré.

n'interviennent pas. Ils décrivent une marche aléatoire de telle sorte que le diamètre du tube d_T est égal à la longueur de la sous chaîne enchevêtrée, c'est à dire $d_T \propto M_e$. Le déplacement carré moyen des monomères suit alors une loi d'échelle $t^{\frac{1}{2}}$ prévue par le modèle de Rouse.

À des temps plus longs, compris entre τ_e et τ_R , le déplacement des monomères est contraint par le tube de reptation ; cela s'apparente à une dynamique de Rouse unidirectionnelle le long du chemin primitif. Les déplacements perpendiculaires à l'axe du tube sont supprimés. Le MSD du monomère est ralenti et montre une dépendance temporelle en $t^{\frac{1}{4}}$.

Lorsque $t \geq \tau_d$, où τ_d est le temps de désenchevêtrement, le déplacement carré moyen du monomère est similaire à celui du centre de masse de la chaîne, suivant une loi d'échelle en t^1 . Dans cet intervalle de temps, le coefficient de diffusion D peut être déterminé à l'aide de la relation d'Einstein qui le relie au MSD suivant :

$$\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle = 6Dt \quad (2.54)$$

L'ensemble de ces régimes, caractérisant le comportement dynamique d'un fondu enchevêtré, est représenté sur la figure 2.34 avec les temps et les longueurs caractéristiques du passage de l'un à l'autre. Pour résumer,

$$\text{MSD}(t) \simeq \begin{cases} Nl_0^2 (t/\tau_R)^{\frac{1}{2}} & t \leq \tau_e, \\ Nl_0^2 (t/\tau_R)^{\frac{1}{2}} & \tau_e \leq t \leq \tau_R, \\ d_T l_0 \sqrt{N} (t/\tau_d)^{\frac{1}{2}} & \tau_R \leq t \leq \tau_d, \\ Nl_0^2 (t/\tau_d)^{\frac{1}{2}} & \tau_d \leq t. \end{cases} \quad (2.55)$$

Une manière de vérifier les différentes théories des matériaux polymères introduites au cours de ce chapitre, en perpétuelle amélioration, est d'utiliser les différentes techniques de modélisation. La génération de configurations représentatives de ces matériaux est alors nécessaire. Les outils de simulation doivent donc être à même de décrire convenablement la structure et la topologie des molécules dans les systèmes polymères étudiés.

MODÉLISATION DE FONDUS DE POLYMÈRE

3

Sommaire

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Thermodynamique statistique | 42 |
| 2 | Génération de configurations de fondus de polymère | 43 |
| 2.1 | Représentation atomistique | 43 |
| 2.2 | Représentation mésoscopique | 45 |
| 3 | Dynamique des particules dissipatives | 46 |
| 3.1 | Forces mises en jeu | 46 |
| 3.2 | Intégration des équations du mouvement | 49 |
| 3.3 | Conditions expérimentales | 51 |
| 4 | Observables analysées | 52 |
| 5 | Logiciels | 56 |
| 6 | Conclusions | 57 |

Les simulations numériques permettent, si les interactions moléculaires sont correctement modélisées, de représenter le comportement d'un système au cours du temps. Plusieurs horizons de temps sont envisageables et les méthodes diffèrent en fonction des échelles spatiales et temporelles qu'elles peuvent échantillonner.

La thermodynamique statistique est tout d'abord présentée. Elle permet d'extraire les propriétés macroscopiques d'un système à partir d'un ensemble de configurations. La génération de ces configurations peut être effectuée par le biais de simulations numériques, listées dans une deuxième partie aux côtés des limites engendrées par l'étude de systèmes polymères. En effet, de tels systèmes nécessitent une méthode adaptée à leurs différents temps et tailles caractéristiques décrits dans le chapitre précédent. Une autre section est entièrement consacrée à la Dynamique des Particules Dissipatives (DPD), cette dernière ayant été retenue pour la simulation

mésoscopique de fondus de polymère. Le chapitre se termine par la description des méthodes de calcul de diverses propriétés structurales, dynamiques et énergétiques d'intérêt pour ces systèmes.

1 Thermodynamique statistique

Dans les simulations moléculaires, les particules sont caractérisées par leurs positions et leurs quantités de mouvement. Malheureusement, ces grandeurs ne correspondent pas à des propriétés accessibles par des mesures expérimentales « réelles », ne permettant pas un niveau d'information aussi détaillé. La thermodynamique statistique est alors nécessaire pour relier ces grandeurs microscopiques à des grandeurs macroscopiques observables, telles que la température ou la pression.

Les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{p} , caractérisant respectivement la position et la quantité de mouvement de chaque particule, sont libres de varier dans les trois dimensions de l'espace (figure 3.1). En l'absence de contrainte particulière, un système à N particules possède donc $6N$ degrés de liberté. On note $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ un point de l'espace des phases représentant un état possible du système.

Un *ensemble statistique* est défini comme un ensemble de points Γ de l'espace des phases qui partage des grandeurs macroscopiques communes (P, T, μ). Pour un ensemble statistique donné, chaque point Γ de l'espace des phases est associé à une densité de probabilité ρ_{ens} . Cette densité de probabilité change en fonction de l'ensemble statistique utilisé. Considérons l'exemple d'un ensemble statistique où la température du système est choisie proche de 0 K. La densité de probabilité d'un point dont la quantité de mouvement est élevée sera pratiquement nulle. À l'inverse, cette densité sera d'autant plus élevée que la quantité de mouvement de ce point sera faible.

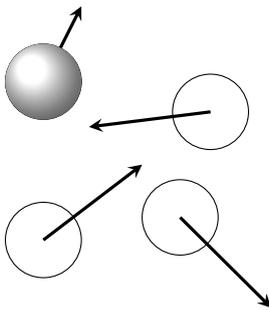


FIGURE 3.1 – Particules caractérisées par leurs position et leurs quantités de mouvement.

Pour un ensemble statistique donné, il est possible de calculer une grandeur macroscopique $A(\Gamma)$ pour chaque point Γ de l'espace des phases. La moyenne de ces $A(\Gamma)$ pondérés par leur densité de probabilité ρ_{ens} correspond à la grandeur macroscopique A_{obs} observable expérimentalement.

$$A_{\text{obs}} = \langle A(\Gamma) \rangle_{\text{ens}} = \sum_{\Gamma} A(\Gamma) \rho_{\text{ens}}(\Gamma) \quad (3.1)$$

La fonction de partition Q_{ens} d'un ensemble statistique peut être définie telle que :

$$\rho_{\text{ens}}(\Gamma) = \frac{\omega_{\text{ens}}(\Gamma)}{Q_{\text{ens}}} \quad (3.2)$$

avec $\omega_{\text{ens}}(\Gamma)$ la probabilité de trouver le point Γ dans l'espace des

phases. Cette fonction de partition peut alors s'écrire :

$$Q_{\text{ens}} = \sum_{\Gamma} \omega_{\text{ens}}(\Gamma) \quad (3.3)$$

et la grandeur $A_{\text{obs}}(\Gamma)$ s'exprime alors comme :

$$A_{\text{obs}}(\Gamma) = \frac{\sum_{\Gamma} \omega_{\text{ens}}(\Gamma) A(\Gamma)}{\sum_{\Gamma} \omega_{\text{ens}}(\Gamma)} \quad (3.4)$$

La fonction de partition donne accès à l'intégralité des grandeurs thermodynamiques du système. Le calcul de cette fonction de partition reste cependant impossible, le système pouvant adopter une infinité d'états Γ . Une alternative au calcul de cette fonction est néanmoins possible, puisque la majorité des états Γ ont une densité de probabilité quasiment nulle et leur contribution est donc négligeable. Il est alors envisageable de générer uniquement un échantillon de points Γ de l'espace des phases. Cet échantillon doit être représentatif de l'ensemble statistique considéré pour que la moyenne de $A(\Gamma)$ soit le plus proche possible de la valeur observable A_{obs} .

Il existe plusieurs façons de générer un grand nombre de configurations. Cette génération peut s'effectuer selon un processus aléatoire de type markovien, comme dans le cas de simulations de type Monte Carlo (MC). Les configurations peuvent également être produites par des simulations de Dynamique Moléculaire (DM). Cette dernière génère des *trajectoires* et non plus des points statistiques dans l'espace des phases. Cependant, cette équivalence entre MC et DM n'est pas toujours observable, notamment lors de la simulation de verrou de phases métastables, pour lesquels les temps accessibles par simulation sont plus courts que les temps caractéristiques des phénomènes d'intérêt.

2 Génération de configurations de fondus de polymère

2.1 Représentation atomistique

Les simulations moléculaires (DM et MC) utilisent majoritairement une description atomistique de la matière. Elles sont basées sur l'approximation de Born–Oppenheimer qui découple les mouvements électroniques du mouvement nucléaire, ce dernier étant beaucoup plus lent. Ainsi, seuls les noyaux des atomes sont modélisés et ces méthodes peuvent être utilisées pour simuler raisonnablement des systèmes allant de 10^2 jusqu'à 10^5 atomes.

Simulation Monte Carlo

L'utilisation d'une méthode de type Monte Carlo⁵ s'avère délicate pour la simulation de systèmes denses comme les fondus de po-

lymère. Malgré l'ajout de mouvements complexes comme la reptation³⁵ ou le biais configurationnel³⁶ dédiés à leur modélisation, ces types de simulation restent limités à des polymères de faible masse molaire. En effet, ces types de mouvement ne sont acceptés que lorsque le critère de Métropolis³⁷ est vérifié et leur chance de réussite est d'autant plus faible que le système étudié est dense.

Il est également difficile de relier le nombre de pas MC à un temps explicite. Les propriétés dynamiques telles que la relaxation du vecteur bout à bout, ne sont donc pas directement accessibles, de par le caractère aléatoire de la méthode d'échantillonnage. L'étude reste alors concentrée sur les propriétés statiques. Le comportement dynamique des polymères étant complexe, il paraît important de choisir une méthode permettant un suivi temporel de ces systèmes.

Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est basée sur la résolution des équations du mouvement de Newton et permet le calcul de la trajectoire des particules au cours du temps. Les valeurs moyennes de diverses grandeurs physiques peuvent ainsi être calculées aussi bien pour des propriétés structurales d'équilibre que pour celles dépendantes du temps.

Cependant, la résolution de ces équations n'est pas effectuée de façon continue et elles nécessitent d'être intégrées numériquement à intervalles réguliers. La stabilité d'intégration dépend du pas de temps et de la méthode d'intégration utilisé. Il faut souligner que ce pas de temps ne doit pas excéder la plus petite relaxation caractéristique du système, généralement représentée par les vibrations interatomiques. Le pas de temps couramment utilisé dans les simulations moléculaires varie donc de 0,1 à 2 fs. Ainsi, la DM ne permet l'étude des systèmes que sur des temps de quelques dizaines de nanosecondes. Les relaxations lentes, comme la relaxation des chaînes macromoléculaires, ne sont pas accessibles par cette technique. Or, ces relaxations jouent un rôle primordial au niveau des propriétés viscoélastiques et mécaniques des matériaux polymères. Elles sont également d'autant plus lentes que la masse moléculaire des chaînes est élevée, rendant ainsi l'étude de polymères fortement enchevêtrés quasiment impossible à cette échelle de représentation.

L'utilisation d'un pas de temps variable³⁸ permet néanmoins d'atteindre des temps de simulations plus longs, en autorisant l'intégration de certaines interactions avec un pas de temps plus important. L'étude d'un fondu de polymère faiblement enchevêtré peut également être effectuée en considérant une représentation de la matière de type *atome unifié*. Le nombre de degrés de liberté du système est diminué en faisant abstraction des vibrations des liaisons C–H. La masse de chaque hydrogène est alors reportée au carbone impliqué dans cette liaison. Cependant, ce dernier cas s'écarte déjà

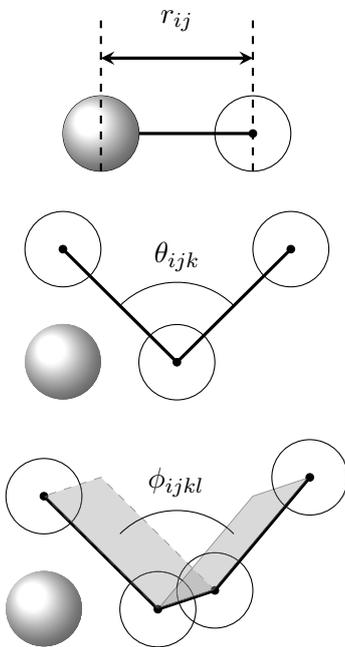


FIGURE 3.2 – Modélisation de la connectivité entre particules.

- (a) Liaison.
- (b) Angle.
- (c) Angle dièdre.

de la description atomique du système et constitue un premier pas vers une représentation *gros grains* de la matière.

Le besoin de faire abstraction de certains détails atomiques se fait alors sentir pour accéder à des propriétés d'intérêt pour les matériaux polymères. Le passage à une échelle supérieure avec une représentation mésoscopique est alors requis.

2.2 Représentation mésoscopique

Les méthodes de modélisation mésoscopique ont toutes pour point commun la diminution des degrés de liberté du système. Parmi ces méthodes, certaines sont uniquement utilisées pour la simulation de systèmes modèles et les particules mésoscopiques ne représentent alors aucune structure moléculaire spécifique. D'autres attachent une importance particulière à la conservation d'un lien entre les représentations mésoscopique et atomistique, dans le but de modéliser le plus fidèlement possible les comportements de systèmes réels.

La simplification du système peut être effectuée de diverses manières. Il est par exemple possible de faire exception de certaines molécules du système, supposées négligeables. Ainsi, la dynamique brownienne peut être utilisée pour la simulation de suspension colloïdales, le solvant étant considéré comme un milieu continu. La thermalisation s'effectue par le biais du mouvement brownien des particules. Les détails atomiques de ce type de systèmes ne sont pas forcément primordiaux et ce type de dynamique permet de rendre compte de nombreux comportements expérimentaux.³⁹

À l'image du modèle *atome unifié*, il est également possible de réduire la complexité du système en ne considérant plus les temps de relaxations rapides, comme les vibrations interatomiques. Ainsi, chaque particule mésoscopique est constituée de plusieurs atomes ou groupes d'atomes. La taille du système peut alors être fortement diminuée, tout comme le nombre d'interactions entre ces nouvelles entités.

Les degrés de liberté du système peuvent être réduits en discrétisant l'espace des configurations disponibles, comme dans le formalisme du modèle de liens fluctuants (BFM).⁴⁰ Ces types de simulation, *sur réseau*, utilisent des mouvements de type Monte Carlo qui complexifient la relation entre ces modèles et les systèmes réels. Cependant, de nombreux travaux montrent qu'il est tout de même possible d'observer des phénomènes dynamiques de systèmes polymères par le biais de ces méthodes sur réseau.^{41,42}

D'un autre côté, les méthodes mésoscopiques hors réseau s'inspirent du formalisme de la dynamique moléculaire et déterminent la trajectoire des particules en interaction. Le pas de temps est en général élevé, dû aux interactions plus faibles et moins nombreuses

des billes gros grains. De ce fait, ces types de simulation peuvent parcourir plus rapidement les échelles de temps et d'espace. On retrouve les méthodes de type *billes-ressorts*,^{43,44} capables d'atteindre des relaxations lentes rencontrées dans les systèmes polymères et ce même dans le cas où ils sont fortement enchevêtrés. Des modèles plus élaborés, comme le modèle de *liens glissants*,^{45,46} s'intéressent plus particulièrement à ces systèmes enchevêtrés, en fixant *a priori* des points d'enchevêtrement, pouvant se déplacer le long des chaînes.

Malgré l'effort fourni par l'ensemble de ces techniques pour simuler le comportement réaliste de systèmes polymères, leurs limites sont généralement atteintes lorsqu'il est question de la simulation de polymères spécifiques. Le plus souvent, les polymères sont traités de manière générique ; les détails moléculaires sont ignorés et seul un nombre d'enchevêtrements exprimé en segments de Kuhn est décrit. D'autres méthodes, *systématiques*, permettent la conservation des caractéristiques physiques et chimiques du polymère étudié au travers des différentes échelles de représentation. Au cours de ces travaux, la dynamique des particules dissipatives a été retenue de par sa capacité à reproduire des comportements dynamiques de fluide, puis a été adaptée à la simulation de polymère en fondu dense.

3 Dynamique des particules dissipatives

La Dynamique des Particules Dissipatives (DPD), introduite en 1992 par Hoogerbrugge et Koelman,⁴⁷ permet la simulation de systèmes fluides. Elle est constituée d'un mélange de dynamique moléculaire et de dynamique brownienne. Contrairement à ces techniques, la DPD a été développée afin d'observer des comportements hydrodynamiques de fluides.

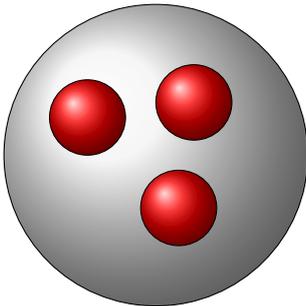


FIGURE 3.3 – Représentation d'une particule mésoscopique regroupant plusieurs atomes ou molécules.

3.1 Forces mises en jeu

Tout comme la dynamique moléculaire, la dynamique des particules dissipatives repose sur l'intégration des équations du mouvement de Newton. Cependant, les particules élémentaires à ce niveau de description de la matière ne sont plus des atomes. Les entités dont on simule la trajectoire sont des *billes*, représentant initialement des particules de fluide. Dans le cas de notre étude, ces billes possèdent un caractère quantitatif plus marqué et englobent un certain nombre d'atomes (figure 3.3). Les forces qui régissent l'interaction des particules entre elles diffèrent également de celles rencontrées en DM. Elles sont scindées en trois composantes et on distingue pour chaque bille les contributions conservative, dissipative et aléatoire :

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} \left(\mathbf{f}_{ij}^C + \mathbf{f}_{ij}^D + \mathbf{f}_{ij}^R \right) = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \quad (3.5)$$

avec \mathbf{f}_{ij}^C la force conservative, \mathbf{f}_{ij}^D la force dite dissipative et \mathbf{f}_{ij}^R la force aléatoire.

Contrairement à la dynamique brownienne, l'ensemble de ces forces sont additives par paires. La quantité de mouvement est ainsi conservée et le comportement hydrodynamique du système peut être observé.

Force conservative

Dans son formalisme initial, la force conservative du potentiel DPD est purement répulsive et s'exprime sous la forme :

$$\mathbf{f}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \mathbf{e}_{ij} & \text{pour } r_{ij} \leq r_c \\ 0 & \text{pour } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (3.6)$$

avec a_{ij} la constante d'interaction entre les particules i et j , \mathbf{e}_{ij} le vecteur unitaire reliant i à j , r_{ij} la norme de $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ et r_c le rayon de coupure.

Contrairement à la force couramment utilisée dans les simulations atomistiques et dérivant d'un potentiel interatomique de type Lennard-Jones (LJ), la force conservative des simulations DPD ne diverge pas pour $r_{ij} = 0$ (figure 3.4). Le potentiel d'interaction généré par cette force est dit *mou* du fait que les billes peuvent s'interpénétrer. La raison de ce chevauchement provient de la nature même des billes mésoscopiques, représentant plusieurs atomes ou monomères. Les centres de masse des particules peuvent donc *a priori* coïncider. Le facteur a_{ij} étant faible devant la répulsion en r^{-12} d'un potentiel de type LJ, le pas de temps de la simulation peut être augmenté. De plus, la force conservative de la DPD s'annule au rayon de coupure, contrairement à celle issue du potentiel LJ qui nécessite des considérations particulières pour éviter une discontinuité trop importante à $r_{ij} = r_c$.

Dans le but de simuler des systèmes polymères, il est nécessaire de modéliser la connectivité au sein d'une chaîne macromoléculaire. Pour ce faire, une contribution est ajoutée à la force conservative précédente et se présente sous la forme suivante :

$$\mathbf{f}_{ij}^b = k_{ij} (r_{ij} - r_0) \mathbf{e}_{ij} \quad (3.7)$$

où r_0 représente la longueur d'équilibre d'une liaison entre billes adjacentes et k_{ij} la constante de raideur du ressort modélisant cette liaison. On remarque que cette force suit une loi de Hooke classique et dérive d'un potentiel harmonique. Ce potentiel est par ailleurs largement utilisé pour la modélisation de liaison entre deux atomes consécutifs.

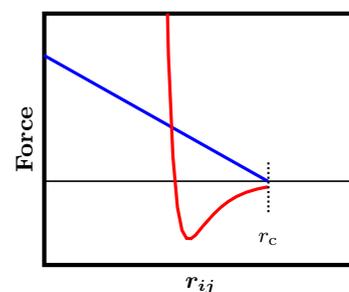


FIGURE 3.4 – Différences entre les forces régissant les simulations atomistiques et mésoscopiques.

— Force dérivée d'un potentiel de Lennard Jones.

— Force utilisée au cours des simulations DPD classiques.

Forces dissipative et aléatoire

Le thermostat de la DPD est lui aussi différent de ceux rencontrés en dynamique moléculaire. Il est en réalité constitué de la combinaison d'une force aléatoire et d'une force dissipative, issues de l'équation de Langevin. La force dissipative permet de dissiper de l'énergie dans le système par le biais d'une friction locale, assimilable à une force visqueuse, tandis que la force aléatoire réinjecte de l'énergie afin d'éviter un « gel » du système. Cette dernière caractérise l'agitation du mouvement brownien et représente les collisions constantes entre particules.

Les simulations doivent permettre l'observation d'un comportement hydrodynamique, ce qui nécessite le respect de certaines conditions : l'invariance galiléenne et la conservation de la quantité de mouvement. L'ensemble des forces étant des forces de paires, une force égale mais de sens opposé est appliquée à chaque entité de la paire, soit $\mathbf{f}_{ij} = -\mathbf{f}_{ji}$. La troisième loi de Newton est vérifiée, entraînant ainsi la conservation de la quantité de mouvement. Concernant l'invariance galiléenne, il est nécessaire que les forces dépendent uniquement des positions et des vitesses relatives de chaque particule. Ces hypothèses sont satisfaites par le jeu de forces suivant :

$$\mathbf{f}_{ij}^D = -\gamma\omega_D(r_{ij})(\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\mathbf{e}_{ij} \quad (3.8)$$

$$\mathbf{f}_{ij}^R = \sigma\omega_R(r_{ij})\theta_{ij}\frac{1}{\sqrt{\delta t}}\mathbf{e}_{ij} \quad (3.9)$$

avec $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ la vitesse relative d'une paire de particules i et j , $\omega_D(r_{ij})$ et $\omega_R(r_{ij})$ des fonctions de poids, γ le coefficient de friction, $\theta_{ij} = \theta_{ji}$ un bruit blanc gaussien tel que $\langle \theta_{ij} \rangle = 0$ et σ l'amplitude de ce bruit. Ce bruit θ_{ij} de moyenne nulle et de variance unitaire est indépendant dans le temps mais également d'une paire à l'autre.

Pour illustrer le fonctionnement de la force dissipative, considérons les particules i et j se rapprochant l'une de l'autre. Les vecteurs \mathbf{f}_{ij}^D et \mathbf{e}_{ij} sont de même sens car $\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} < 0$. Si les particules s'éloignent l'une de l'autre, $\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} > 0$ et les vecteurs \mathbf{f}_{ij}^D et \mathbf{e}_{ij} sont de sens opposé. Dans tous les cas, la force dissipative est une force visqueuse qui s'oppose au mouvement relatif de chaque paire de particules.

Le coefficient de friction γ représente l'amplitude de cette force. Si celui-ci tend vers 0, l'énergie cinétique du système diverge car rien ne dissipe l'énergie fournie par la force aléatoire. À l'inverse, si le coefficient σ de cette dernière s'annule, le système tend vers un gel progressif puisque l'énergie cinétique est uniquement dissipée. Il apparaît donc essentiel de relier ces deux forces entre elles.

Théorème de fluctuation-dissipation

Initialement, les fonctions de poids ont été choisies par Hoogerbrugge et Koelman⁴⁷ de façon que $\omega_D(r_{ij}) = \omega_R(r_{ij})$. Español et Warren⁴⁸ ont cependant démontré que cette relation ne fournit pas une distribution d'équilibre des points de l'espace des phases cohérente dans l'ensemble canonique NVT . Pour que l'état d'équilibre soit respecté et donc que le volume de l'espace des phases soit invariant par rapport au temps, à savoir $\partial\rho_{\text{ens}}/\partial t = 0$, il est nécessaire que :

$$\omega_R(r)^2 \sigma^2 = 2\omega_D(r) \gamma k_B T \quad (3.10)$$

En pratique, les deux égalités suivantes doivent être vérifiées :

$$\begin{cases} \sigma^2 = 2\gamma k_B T \\ \omega_R^2(r) = \omega_D(r) = \omega(r) \end{cases} \quad (3.11)$$

Ces équations constituent les relations de fluctuation-dissipation de la méthode DPD. Les paramètres des forces dissipative et aléatoire ne peuvent donc pas être choisis indépendamment. En effet, la quantité d'énergie réinjectée dans le système par la force aléatoire doit être reliée à l'énergie dissipée par la force dissipative. Les fonctions de poids atténuent la valeur des forces dissipative et aléatoire à longues distances et s'écrivent généralement sous la forme :

$$\omega(r_{ij}) = \begin{cases} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right)^2 & \text{pour } r_{ij} \leq r_c \\ 0 & \text{pour } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (3.12)$$

Ce thermostat DPD présente l'avantage, outre celui de rendre compte de comportements hydrodynamiques, de ne recourir qu'à des interactions locales. Il permet ainsi de palier à un des principaux défauts du thermostat Nosé-Hoover, à savoir l'utilisation d'une force non locale.

3.2 Intégration des équations du mouvement

La résolution des équations du mouvement n'est pas effectuée de façon continue, elle doit être réalisée numériquement à intervalles réguliers en utilisant des approches de type différences finies. Cette discrétisation permet le calcul des nouvelles positions et vitesses des atomes au temps $t + \delta t$ à partir de celles disponibles au temps t . Initialement, les simulations de DPD ont utilisé l'algorithme d'Euler. Il s'agit d'un développement de Taylor tronqué au premier ordre pour les positions et les vitesses. Les forces sont ensuite déterminées à partir de ces dernières.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \delta t \mathbf{v}_i(t) \\ \mathbf{v}_i(t + \delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\delta t}{m} \mathbf{f}_i(t) \\ \mathbf{f}_i(t + \delta t) &= \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(t + \delta t), \mathbf{v}_i(t + \delta t)) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Cependant ce schéma simple d'intégration comporte de nombreux défauts, dont une mauvaise reproduction des fonctions de distribution radiale $g(r)$, propriétés structurales dont nous verrons l'importance lors du développement de la méthode multi-échelle. La conservation de la quantité de mouvement n'est également plus respectée⁴⁹⁻⁵¹ lorsque δt augmente, ce qui est préjudiciable pour des simulations mésoscopiques où le pas de temps est conséquent. De plus, cet algorithme ne permet pas une réversibilité dans le temps : la trajectoire dépend du sens de parcours de l'axe temporel.

| | $t - \delta t$ | t | $t + \delta t$ |
|----------------|----------------|-----|----------------|
| \mathbf{r}_i | | 3 | |
| \mathbf{v}_i | | 2 | |
| \mathbf{f}_i | 1 | | |

FIGURE 3.5 – Illustration de l'algorithme *LeapFrog*.

| | $t - \delta t$ | t | $t + \delta t$ |
|----------------|----------------|-----|----------------|
| \mathbf{r}_i | | 1 | |
| \mathbf{v}_i | | 3 | |
| \mathbf{f}_i | | 2 | |

FIGURE 3.6 – Illustration de l'algorithme *Velocity-Verlet*.

| | $t - \delta t$ | t | $t + \delta t$ |
|----------------|----------------|-----|----------------|
| \mathbf{r}_i | | 1 | |
| \mathbf{v}_i | | 2 | 4 |
| \mathbf{f}_i | | 3 | |

FIGURE 3.7 – Illustration de l'algorithme *DPD-Velocity-Verlet*.

L'algorithme de Verlet, et notamment la version Verlet-Vitesse (de l'anglais *Velocity-Verlet*) permet une meilleure stabilité de l'intégration des équations du mouvement :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2m} \mathbf{f}_i(t) \\
 \mathbf{f}_i(t + \delta t) &= \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(t + \delta t)) \\
 \mathbf{v}_i(t + \delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2m} (\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \delta t))
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

On remarque que ce dernier ne nécessite pas les positions et les forces des temps antérieurs à t contrairement à l'algorithme *LeapFrog* (figure 3.5) qui est une version améliorée de l'équation 3.13 régulièrement utilisée dans les simulations de DM. De plus, l'algorithme VV présente l'avantage d'assurer la réversibilité dans le temps (équation 3.14). Cependant, cette même équation montre que les forces sont supposées indépendantes des vitesses, ce qui ne devrait pas être le cas dans le cadre de la DPD (équation 3.8). Groot et Warren⁵⁰ ont alors proposé une version modifiée de l'algorithme Verlet-Vitesse (DPD-VV). Il peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2m} \mathbf{f}_i(t) \\
 \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2m} \mathbf{f}_i(t) \\
 \mathbf{f}_i(t + \delta t) &= \mathbf{f}_i\left(\mathbf{r}_i(t + \delta t), \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)\right) \\
 \mathbf{v}_i(t + \delta t) &= \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{\delta t}{2m} \mathbf{f}_i(t + \delta t)
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

Cet algorithme n'est malgré tout pas réversible puisque la force calculée à $t + \delta t$ ne correspond pas à la vitesse à $t + \delta t$ dont elle permet le calcul. Une version nommée DPD-SC, proposée par Pagonabarraga *et al.*,⁵¹ corrige cet écart à la réversibilité en répétant de manière auto cohérente les deux dernières étapes de l'algorithme DPD-VV. Ce schéma engendre évidemment un coût supplémentaire en temps de calcul, même si celui-ci permet de corriger certains artefacts sur les fonctions de distribution radiale. Les données issues des deux algorithmes ont été confrontées^{52,53} et il s'avère que les

deux méthodes sont performantes. Malgré une amélioration significative de certaines propriétés structurales apporté par DPD-SC, la rapidité d'exécution de l'algorithme DPD-VV, ainsi que sa simplicité d'implémentation justifie son utilisation pour les simulations mésoscopiques présentées au cours de ce manuscrit.

3.3 Conditions expérimentales

Pour calculer une propriété macroscopique, le système étudié devrait avoir une taille comparable à celle de l'expérience. Pour 1 cm^3 de fondu de polymère, cela représente un nombre de particules de l'ordre du nombre d'Avogadro \mathcal{N}_A . Le temps de calcul pour obtenir une moyenne temporelle sur un tel système n'est pas envisageable avec les moyens actuels, tout comme l'espace nécessaire au stockage d'une configuration (10^{12} To).

Conditions périodiques aux limites

Les conditions périodiques aux limites sont alors utilisées pour diminuer ce temps de calcul tout en conservant une bonne représentation des conditions expérimentales. Initialement, un nombre N de particules est défini et celles-ci sont réparties dans un volume fini V créant ainsi la boîte centrale. Cette boîte, le plus souvent parallélépipédique, est répliquée dans les 3 directions de l'espace pour simuler un milieu « infini » (figure 3.8). Ainsi, chaque particule située au bord de la boîte ressent le même environnement qu'une particule initialement placée au centre de la boîte. Au cours de la simulation, si une particule sort de la boîte centrale, une particule *image* entre dans cette même boîte par le côté opposé.

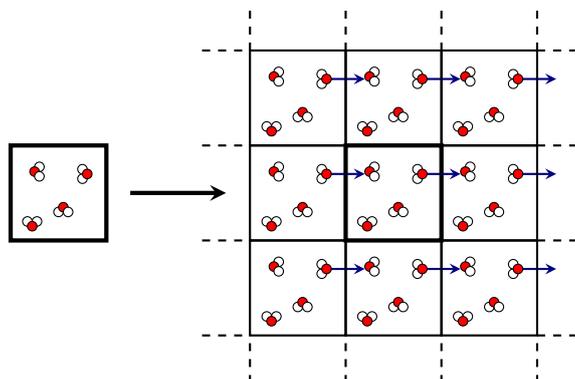


FIGURE 3.8 – Illustration des conditions périodiques aux limites.

Rayon de coupure et convention d'image minimum

Le calcul des interactions entre particules est la partie la plus coûteuse au cours d'une simulation de type moléculaire ou mésoscopique. Pour diminuer ce temps de calcul, la notion de rayon de coupure permet de tronquer le calcul des interactions à une certaine distance. Ce rayon de coupure ne peut pas être choisi au hasard et possède en réalité des bornes. La borne inférieure n'est pas imposée,

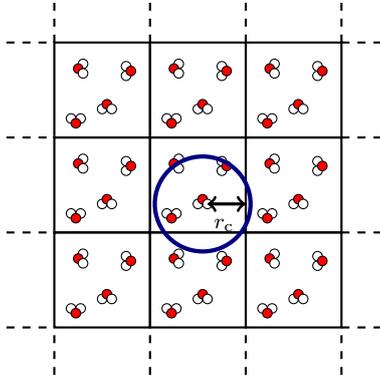


FIGURE 3.9 – Illustration du rayon de coupure r_c .

mais un rayon de coupure trop faible négligera trop les interactions entre particules. À l'inverse, la borne supérieure est imposée par la convention d'image minimum représentée sur la figure 3.9. Une particule ne doit effectivement pas interagir avec son *image* répliquée dans une boîte adjacente, ni même avec l'image d'une particule dont l'interaction aurait déjà été prise en compte. Pour remplir ces conditions, la valeur maximum de ce rayon de coupure doit être inférieure à la moitié d'une longueur de boîte dans la dimension observée.

Taille minimum du système

Dans le cas de systèmes polymères, une autre limitation intervient. Il a été montré que la distance bout à bout R_{ce} évolue comme $\sqrt{N}l_0$. En vue de limiter les interactions de la chaîne avec elle-même ainsi que son auto-enchevêtrement, les dimensions de la boîte de simulation doivent donc être choisies minutieusement. Le rayon bout à bout doit au moins être inférieur à la demi arête de la boîte de simulation. Considérons une boîte d'arête a contenant N_c chaînes composées chacune de N billes. La densité particulaire d'un tel système peut s'écrire :

$$n = \frac{N_c N}{a^3} \quad (3.16)$$

Pour que la condition précédente soit respectée, le nombre de chaînes présent dans la boîte de simulation doit être supérieur à $8\sqrt{N}l_0^3 n$. La simulation de polymères possédant une masse molaire élevée est donc à la fois ralentie par une dynamique des chaînes plus lente, mais aussi par l'augmentation du nombre de chaînes minimal à considérer.

4 Observables analysées

Comme nous l'avons vu précédemment, la thermodynamique statistique permet de relier les positions et vitesses des particules à des grandeurs physiques comparables à celles obtenues par des techniques expérimentales. Ces grandeurs macroscopiques d'équilibre sont calculées en moyennant les valeurs instantanées de chaque configuration, qu'elle soit atomistique ou mésoscopique, dans un ensemble statistique défini.

Les ensembles statistiques, de type NVT ou NpT , permettent de déterminer les variables et les constantes d'un système. On fixe, par exemple, le nombre de particule N d'un système et/ou sa température cible T . Lorsque une température cible est fixée, un thermostat permet de la réguler. Pour la DPD, ce thermostat est fourni par le couple de forces dissipative et aléatoire et les relations de fluctuation-dissipation. Lorsque le volume V n'est pas constant, sa fluctuation est gérée par un barostat qui contrôle la pression P du système. Les propriétés extraites des simulations peuvent être sépa-

rées en plusieurs catégories : les grandeurs thermodynamiques, les propriétés structurales et les propriétés dynamiques.

Propriétés macroscopiques

La température est reliée à l'énergie cinétique du système et donc aux vitesses de chaque particule le constituant. Le théorème d'équipartition de l'énergie donne :

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T \quad (3.17)$$

La pression résulte quant à elle des collisions entre particules au sein du système. Sa régulation est essentielle, notamment en vue de la création de potentiels d'interaction « réalistes », à même de reproduire des propriétés comme la densité. La fluctuation du volume est permise et les simulations s'effectuent dans l'ensemble isobare-isotherme NpT , nécessitant donc l'implémentation d'un barostat. La méthode de Berendsen est utilisée pour contrôler ces changements de volume.⁵⁴ Les dimensions L_x, L_y et L_z de la boîte ainsi que la position de toutes les particules sont multipliées par un facteur κ (figure 3.10) telles que :

$$\kappa = \left[1 - \frac{\chi_T \delta t}{\tau_p} (p_{\text{cible}} - p_{\text{inst}}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.18)$$

avec τ_p le temps de relaxation du barostat et χ_T le coefficient de compressibilité isotherme qui s'exprime comme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3.19)$$

Ce dernier n'a pas l'obligation de correspondre à la compressibilité observable expérimentalement à condition que le rapport $\delta t / \tau_p$ soit choisi judicieusement. Habituellement, τ_p est choisi de manière à être supérieur à $100 \delta t$ et la raideur du barostat peut également, d'une manière plus commode, s'exprimer selon $Q_p = \tau_p / \chi_T$.

Dans le cas d'un système hétérogène, la pression moyenne du système représente mal l'équilibre mécanique du système. Il est alors intéressant de ne plus regarder une valeur moyennée de pression, mais un profil de pression selon une direction donnée. La pression doit alors être représentée sous la forme de tenseur, résultat de la combinaison d'un terme cinétique et d'un terme configurationnel.

$$\mathcal{P}_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i m_i \mathbf{v}_i^\alpha \mathbf{v}_i^\beta + \sum_{i>j} \mathbf{r}_{ij}^\beta \mathbf{f}_{ij}^\alpha \right) \quad (3.20)$$

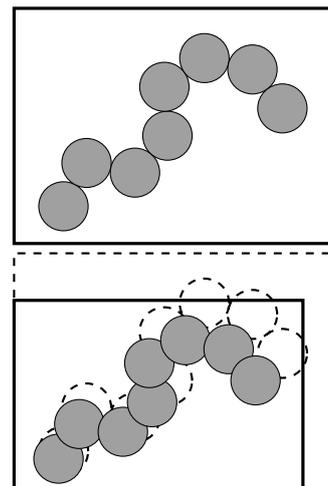


FIGURE 3.10 – Barostat de Berendsen

L'action du barostat doit alors être anisotrope et peut être utilisée dans des simulations hors équilibre, où la régulation des différentes dimensions de la boîte de simulation est gérée de manière indépendante. Parmi les méthodes de calcul du tenseur de pression, la définition d'Irving-Kirkwood^{55,56} a été retenue. La contribution de deux particules i et j à un élément de volume Δz est prise en compte si cet élément de volume se situe entre ces deux particules, autrement dit que le vecteur $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ le traverse (figure 3.12). En considérant une interface plane, la composante $\alpha\beta$ peut s'exprimer sous la forme générale :

$$\mathcal{P}_{\alpha\beta}^{\text{IK}}(z) = \rho_N(z) k_B T_{\alpha\beta}(z) + \frac{1}{A} \left(\sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij}^\beta \mathbf{f}_{ij}^\alpha \frac{1}{z_{ij}} \theta\left(\frac{z - z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_j - z}{z_{ij}}\right) \right) \quad (3.21)$$

avec ρ_N la densité particulaire, A l'aire de l'interface plane, z_{ij} la composante positive sur l'axe z de \mathbf{r}_{ij} et $\theta(a)$ une fonction de type *Heaviside* valant 1 lorsque a est positif et nulle pour $a < 0$.

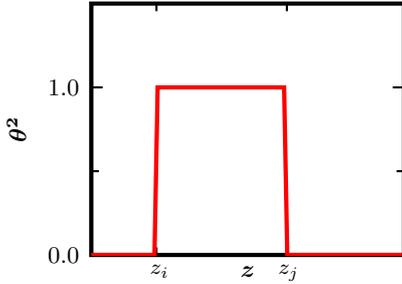


FIGURE 3.11 – Produit des deux fonctions θ de *Heaviside* de l'équation 3.21.

D'après la figure 3.11, on remarque que le terme configurationnel est non nul pour chaque élément de volume Δz compris entre les particules i et j . Ainsi, chaque tranche de la boîte comprise entre les particules i et j reçoit la contribution de cette paire de particules ij .

Le vecteur \mathbf{r}_{ij} doit être calculé en tenant compte des conditions périodiques du système. Cependant, nous verrons par la suite que les systèmes hétérogènes étudiés ne sont pas périodiques selon la dimension z . Numériquement, l'épaisseur de taille finie de chaque tranche impose certaines modifications. En effet, la tranche contenant la particule i ne doit prendre en compte que la partie effectivement traversée par le vecteur \mathbf{r}_{ij} , soit une épaisseur $a < \Delta z$. Il en est de même pour ce qui concerne la particule j avec une épaisseur b réellement effective. Le schéma 3.12 représente les tranches bénéficiant de la contribution des particules i et j au tenseur de pression.

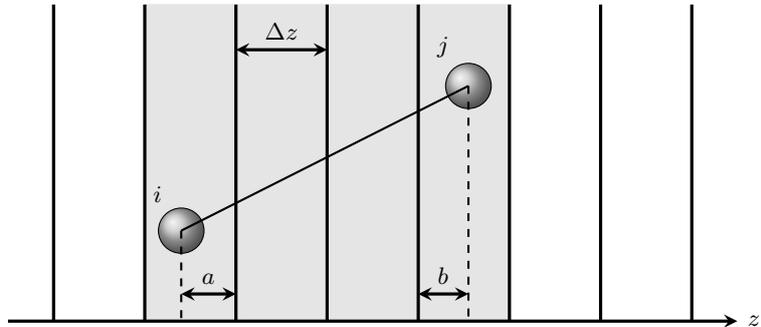


FIGURE 3.12 – Contribution des particules i et j au calcul du tenseur de pression configurationnel.

Propriétés statiques

Les propriétés statiques telles que le vecteur bout à bout \mathbf{R}_{ee} , le rayon de giration R_g et le coefficient de Flory C_∞ peuvent être directement déterminées avec le formalisme présenté au cours du chapitre 2. En effet, le nombre ainsi que les longueurs des différentes liaisons sont accessibles, les positions \mathbf{r} et les quantités de mouvement \mathbf{p} étant enregistrées au cours de la simulation.

D'autres propriétés structurales présentent également un certain intérêt pour les systèmes polymères étudiés. Le paramètre d'ordre P_2 permet la mesure de l'anisotropie d'un système. Il s'exprime sous la forme :

$$P_2 = \frac{3 \langle \cos^2 \alpha_{ij} \rangle - 1}{2} \quad (3.22)$$

où α_{ij} représente l'angle formé par le vecteur liaison \mathbf{r}_{ij} et l'axe de symétrie recherché. Cette fonction varie de 1, lorsque les vecteurs sont parfaitement parallèles, à $-0,5$ quand ceux-ci sont orthogonaux les uns par rapport aux autres.

La fonction de distribution radiale $g(r)$, aussi appelé fonction de distribution de paires,⁵⁷ est aussi un indicateur de l'état structural du système. Dans le cas d'un liquide, celle-ci s'exprime comme :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\langle \rho(r) \rangle} \quad (3.23)$$

où $\rho(r)$ et $\langle \rho(r) \rangle$ sont respectivement les probabilités de trouver une paire de particules à une distance r l'une de l'autre dans le liquide et dans l'état de référence, ce dernier étant le plus souvent le système isotrope homogène possédant la masse volumique du liquide. Expérimentalement, cette grandeur n'est pas accessible et il est préférable d'avoir recours au facteur de structure statique $S(q)$, mesurable grâce à des techniques de diffusion de neutrons.⁵⁸⁻⁶¹ Ce facteur n'est autre que la fonction correspondant à $g(r)$ dans l'espace réciproque et peut être obtenu en effectuant une transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale. Il s'exprime généralement sous la forme :

$$S(q) = 1 + \rho \int dr \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) g(r) \quad (3.24)$$

Propriétés dynamiques

Les simulations, pour peu qu'elles prennent en considération l'aspect temporel, peuvent permettre de remonter aux propriétés dynamiques du système. Les relaxations sont caractérisées par diverses fonctions dont la plus simple s'exprime de la façon suivante :

$$A(t) = \left\langle \frac{\mathbf{X}(t) \cdot \mathbf{X}(0)}{X(0)X(t)} \right\rangle \quad (3.25)$$

avec $A(t)$ la propriété dynamique étudiée, $\mathbf{X}(t)$ et $\mathbf{X}(0)$ respectivement un vecteur caractéristique de la relaxation au temps t et au temps $t = 0$. Ce type de corrélation est utilisé au cours de ce manuscrit pour caractériser la relaxation du vecteur bout à bout \mathbf{R}_{ce} . Il est communément admis que la décorrélation du vecteur par rapport à sa position initiale est atteinte pour un temps τ_A , menant à :

$$A(\tau_A) = \frac{1}{e} \quad (3.26)$$

La fonction de relaxation P_2 utilisé pour la détermination du paramètre d'ordre, peut également permettre la caractérisation de propriétés dynamiques. Elle est issue d'un polynôme de Legendre d'ordre 2 et l'équation 3.22 peut s'écrire sous la forme :

$$P_2(t) = \frac{3 \langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle^2 - 1}{2} \quad (3.27)$$

avec $\mathbf{u}(t)$ et $\mathbf{u}(0)$ les vecteurs unitaires de \mathbf{X} . Cette fonction tend vers 0 lorsque le vecteur \mathbf{X} a perdu toute information de sa position initiale.

Des informations concernant la diffusion des espèces peuvent également être obtenues par le biais des simulations. Elles ont un accès directe aux positions \mathbf{r} de chaque particule et leur déplacement carré moyen est facilement calculable à l'aide de l'équation 2.53. Dans le régime diffusif, le coefficient de diffusion D peut être calculé à partir de la formule 2.54. Dans le cas de systèmes polymères fortement enchevêtrés, le temps t nécessaire à l'observation d'un régime diffusif peut cependant atteindre plusieurs millisecondes.

5 Logiciels

Pour l'étude des fondus de polymère à l'échelle moléculaire, le champ de force COMPASS⁶² est utilisé. Il est optimisé pour l'étude de phases condensées et permet de rendre compte de tous les types d'interaction entre les différents atomes du système. Une représentation *tout-atome* est cependant nécessaire à l'exploitation de ce champ de force, tout comme le recours à un logiciel commercial, COMPASS n'étant pas libre de droit. La suite logiciel Materials Studio Accelrys⁶³ est utilisée pour l'ensemble des simulations atomistiques. Cette suite possède également de puissants outils de création de système, qui se sont avérés très utiles durant cette thèse. La construction des potentiels mésoscopiques ainsi que les simulations à cette échelle sont quant à elle effectuées à l'aide d'un code développé au sein du laboratoire.

6 Conclusions

L'obtention de propriétés macroscopiques par simulation s'effectue par le biais de la thermodynamique statistique, reliant ces grandeurs à l'organisation des particules (positions, vitesses). Les configurations peuvent être générées à l'aide de diverses méthodes, mais l'échelle de représentation atomistique (DM et MC) montre rapidement ses limites lorsqu'il est question de systèmes polymères. Les chaînes de masse molaire élevée confèrent au système un grand nombre de degrés de liberté et engendrent ainsi des relaxations s'étalant sur une large échelle temporelle et spatiale.

L'utilisation d'une méthode gros grain est alors conseillée dans le but de sonder les relaxations les plus lentes de ces systèmes. Le choix de la DPD comme technique mésoscopique est motivé par plusieurs points. Elle utilise uniquement des forces de paires, ce qui permet la conservation de la quantité de mouvement totale et par conséquent l'observation de comportements hydrodynamiques. Cet atout, couplé à l'utilisation d'une friction locale fonction de la distance, fait de la DPD un technique de choix pour étudier les propriétés viscoélastiques de systèmes polymères. Les vitesses des particules n'étant prises en compte que de manière relative, la DPD paraît bien adaptée à des simulations hors équilibre.

Cependant, des interrogations concernant l'aspect quantitatif de ces méthodes mésoscopiques restent en suspens. Il est alors nécessaire de s'assurer de l'aspect réaliste de telles simulations. Une démarche multi-échelle est alors développée, permettant le transfert de la spécificité moléculaire du système au niveau mésoscopique. La microstructure du polymère étant négligée à ce niveau de représentation, sa spécificité est donc retranscrite par le biais de potentiels d'interaction réalistes qui nécessite l'apport de diverses modifications à la définition classique de la DPD.

DÉVELOPPEMENT DE POTENTIELS MÉSOSCOPIQUES

4

Sommaire

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Approche <i>bottom-up</i> | 59 |
| 2 | Simulation à l'échelle moléculaire | 61 |
| 2.1 | Systèmes étudiés et protocole | 62 |
| 2.2 | Validation du champ de force | 64 |
| 2.3 | Étude de phénomènes locaux | 66 |
| 2.4 | Limitations et nécessité du changement d'échelle | 69 |
| 3 | Passage à l'échelle mésoscopique | 71 |
| 3.1 | Théorie du travail réversible | 71 |
| 3.2 | Nivellement | 71 |
| 3.3 | Inversion Itérative de Boltzmann | 76 |
| 3.4 | Correction de la pression | 80 |
| 4 | Conclusions | 81 |

1 Approche *bottom-up*

Les systèmes polymères ont déjà été étudiés auparavant par le biais de simulations, mais la plupart d'entre elles se limitent à une seule représentation de la matière, que ce soit atomique ou mésoscopique.^{12,64–68} Cependant, plus le matériau est complexe et plus il est difficile de quantifier les différents phénomènes mis en jeu en utilisant un seul niveau de résolution. Une approche multi-échelle est alors nécessaire, les différents niveaux étant le plus souvent imbriqués et corrélés les uns aux autres. Cette stratégie peut se présenter sous différentes formes :

- séquentielle,^{69–72} où des simulations à plusieurs échelles sont effectuées séparément et s'échangent des informations. Ces

informations peuvent être des structures, des paramètres ou des énergies.

- hybride^{73–75} qui implique l'utilisation simultanée de plusieurs niveaux de représentation. Cette vision permet d'étudier précisément une zone tout en simulant plus grossièrement son environnement. Parmi ces méthodes hybrides, les méthodes mixtes (QM/MM) sont largement utilisées pour l'étude de l'amarrage protéine-ligand (*docking*).
- adaptative^{76–79} avec la possibilité de changer à tout moment la représentation de la matière pour une molécule donnée.

Quelle que soit la forme utilisée, le passage entre les différents niveaux de description de la matière est primordial et fait l'objet de nombreux développements méthodologiques.

Le chapitre précédent a montré que la dynamique des particules dissipatives (DPD) apparaît être une méthode de choix pour simuler le comportement des fondus de polymère à l'échelle mésoscopique. Pour atteindre les relaxations les plus lentes et ainsi caractériser le comportement mécanique d'un fondu, le modèle doit en effet être simplifié. En raison de cette simplification, une perte des informations fines est observée. De nombreux travaux ont déjà été réalisés sur des macromolécules plus ou moins complexes, que ce soit pour des applications biologiques ou dans le domaine des matériaux.^{10,80,81} Les propriétés ainsi calculées sont dites génériques et les relier de manière quantitative à des systèmes polymères réels requiert un redimensionnement des données simulées. Dans notre étude, l'objectif étant de conserver la spécificité chimique des monomères à l'échelle mésoscopique, une paramétrisation fine des forces de la DPD est alors nécessaire. Dans ce souci de transférabilité, la jonction entre les différentes échelles doit s'effectuer du point de vue structural et thermodynamique et non pas uniquement par le biais de facteurs de redimensionnement en fonction du modèle.

Plusieurs approches permettent d'ajuster les forces pour représenter au mieux un système donné et peuvent être regroupées en deux grandes familles. Lorsque les grandeurs macroscopiques sont utilisées pour obtenir les différents paramètres d'interaction, on parle d'approche *top-down*. Ces techniques nécessitent de nombreuses données expérimentales pour élaborer les modèles, comme la détermination de diagramme de phases,⁸² le calcul de coefficients de compressibilité ou de diffusion.⁸³ On retrouve entre autres la SDPD (pour *Smoothed-DPD*⁸⁴) plutôt réservé à l'échelle mésoscopique grossière et plus éloignée de la structure moléculaire. D'autres techniques, comme la MDPD (pour *ManyBody-DPD*), possèdent un formalisme plus complexe avec des potentiels non plus uniquement dépendant de r , mais également de la densité locale.⁸⁵ L'étude d'équilibres de phases liquide-vapeur est alors envisageable.

À l'inverse, dans une approche de type *bottom-up*, les paramètres d'interaction mésoscopiques sont issus de la structure des molécules simulées à l'aide d'une simulation à une échelle plus fine. Ce type d'approche est privilégié dans ces travaux puisqu'il offre la possibilité d'obtenir à la fois la structure moléculaire, par le biais des simulations à petites échelles, mais également les propriétés macroscopiques accessibles uniquement aux échelles supérieures. Ces méthodes présentent l'avantage de ne recourir qu'à peu de données expérimentales, contrairement à des méthodes de type liens glissants (*Slip-Link*).^{45,86} L'accès à la structure fine par le biais des simulations à petites échelles rend cette approche hiérarchique plus adaptée au design de nouveaux matériaux, la relation structure-propriétés étant naturellement définie.

Les potentiels mésoscopiques peuvent être développés selon différentes méthodes à partir des simulations atomistiques. On distingue ainsi les techniques basées sur la structure, comme l'*Inversion Itérative de Boltzmann* (IBI)^{87,88} utilisée au cours de ces travaux, mais aussi les techniques de *Reverse/Inverse Monte Carlo Sampling*.⁸⁹

D'un autre côté, on retrouve la méthode de *Force Matching*,⁹⁰ où le champ de force gros grain est déterminé en faisant correspondre les forces instantanées macroscopiques et les forces du système atomistique correspondant. Généralement, ce type d'approche fournit un potentiel à plusieurs corps contrairement au potentiel effectif de paires donné par les approches structurales introduites précédemment.

Le chapitre présente en détail l'intégralité de l'approche multi-échelle, en partant des simulations atomistiques d'un fondu de polymère jusqu'aux simulations mésoscopiques de ce même fondu. Le développement des potentiels mésoscopiques, permettant la jonction entre les deux échelles, est également décrit. Le chapitre se termine sur l'ajustement des potentiels en vue de reproduire le plus fidèlement possible le comportement réel du fondu.

2 Simulation à l'échelle moléculaire

Un des enjeux majeurs de cette approche multi-échelle est d'atteindre des temps simulés d'au moins quelques microsecondes. Les relaxations lentes deviennent accessibles et les propriétés mécaniques du polymère peuvent être extraites. Cependant, une telle étude ne doit pas perdre l'information concernant la structure fine de la chaîne polymère. Des monomères de structures chimiques proches peuvent avoir des comportements mécaniques différents^{91,92} et il est donc indispensable que la méthode conserve les propriétés chimiques de chaque système. Ainsi, l'approche multi-échelle se doit de reposer sur un champ de force atomistique robuste, permettant une reproduction fidèle de la réalité du système à cette échelle.

2.1 Systèmes étudiés et protocole

Le copolymère styrène-butadiène (SBR) est le caoutchouc synthétique le plus produit dans le monde et largement utilisé pour la fabrication de pneumatiques. Le *cis*-1,4-polybutadiène (*cis*-PB), qui est en quelque sorte un cas particulier de SBR sans styrène, est également très utilisé ; il est obtenu par synthèse organométallique, permettant de s'assurer de sa configuration *cis*. Il possède néanmoins d'excellentes propriétés mécaniques qu'il conserve à basse température de par sa faible température de transition vitreuse. La démarche *bottom-up* est donc développée sur ce polymère.

Spécifications et construction des systèmes

La première étape consiste à générer des configurations initiales de fondu de polymère. Les simulations moléculaires sont effectuées à l'aide du logiciel MS Accelrys⁶³ en utilisant une représentation *tout atome* du système. Les paramètres d'interaction sont issus du champ de force COMPASS.⁶² L'intégration des équations du mouvement est effectuée à l'aide de l'algorithme *Velocity-Verlet* (VV) avec un pas de temps de 1 fs. Le rayon de coupure r_c pour les interactions de type Lennard-Jones est fixé à 12,5 Å. Les systèmes de départ sont composés d'homopolymères monodisperses dont la longueur de chaîne est de 200 monomères, soit 800 carbones. Les chaînes ainsi formées de 200 monomères possèdent une masse molaire de 10,8 kg mol⁻¹.

Une telle dimension de chaîne correspond à un rapport $M/M_e \approx 5$ et assure la présence d'enchevêtrements au sein du fondu. Cependant, il a été démontré précédemment que le nombre de chaînes doit être adapté en conséquence. L'équation 3.16 donne le nombre de chaînes nécessaire pour éviter leur auto-enchevêtrement par le biais des conditions périodiques. D'après cette équation, le nombre de chaînes minimum pour un fondu de polymère d'une densité proche de 1,0 g cm⁻³ est en toute rigueur de 150. Afin de réduire le temps de calcul, il est nécessaire de limiter le nombre de particules composant le système. Il n'est alors constitué que de 40 chaînes conduisant à des distances bout à bout supérieures à la longueur d'une demi boîte de simulation. Cependant, la création d'un tel système permet tout de même au rayon de giration R_g de rester inférieur à la demi longueur de boîte, limitant ainsi les interactions d'une chaîne avec elle-même par le biais des conditions périodiques.

La construction d'un système de fondu de polymère peut être d'autant plus complexe que sa masse volumique est élevée. Dans ce travail, les systèmes initiaux sont créés de telle sorte que la masse volumique du fondu soit de l'ordre de 0,6 g cm⁻³. Cette masse volumique, représentant celle d'un fondu à très haute température, permet d'insérer plus facilement les chaînes polymères dans la boîte de simulation.

La création est répétée de manière à obtenir cinq systèmes de composition identique mais dont les positions des atomes sont différentes. Cette démarche a pour but de limiter l'incertitude sur les valeurs déterminées par la simulation en créant des systèmes statistiquement indépendants. En toute rigueur, le nombre de systèmes devrait être beaucoup plus élevé mais un compromis doit être effectué pour conserver un temps de calcul raisonnable. Dans la suite de ce manuscrit, les données issues des simulations sont systématiquement moyennées sur ces cinq systèmes.

Équilibration des fondus

Pour rappel, la thermodynamique statistique permet de remonter aux propriétés macroscopiques d'un système, à condition que les configurations générées soient bien représentatives de celui-ci. Pour cette raison, les systèmes doivent subir une phase *d'équilibration*, préalable à tout calcul de propriétés. De cette manière, les chaînes macromoléculaires adoptent des conformations totalement décorréelées et indépendantes de celles imposées par la construction du système.

Les systèmes sont initialement équilibrés dans l'ensemble statistique NpT à une température de 600 K sur une durée de 2 ns et sous une pression de 0,1 MPa. La température et la pression sont contrôlées en utilisant l'algorithme de Berendsen⁹³ avec un temps de relaxation de 0,1 ps pour le thermostat et le barostat. Les chaînes polymères ayant des conformations aléatoires lors de la création des systèmes, cette équilibration leur permet de tendre vers la forme de pelote statistique attendue. Notons qu'à une température aussi élevée, il est évident que le polymère subit en réalité des dégradations dont la simulation moléculaire ne peut rendre compte. Cette température est donc purement virtuelle et elle n'a pour effet que de favoriser la dynamique du fondu, et ainsi faciliter l'étape d'équilibration.

Une phase de relaxation isotherme à une température imposée de 300 K succède à cette phase d'équilibration, les autres paramètres étant conservés (NpT , 0,1 MPa). Cette *trempe* porte le système dans des conditions de pression et de température qui reflètent celles naturellement appliquées à un échantillon de polymère en laboratoire, sans système de régulation de pression ou de température particulier, soit 300 K et 0,1 MPa.

À température ambiante, la dynamique du fondu devient plus lente et la perte de corrélation avec la configuration initiale serait beaucoup plus longue. La figure 4.1 illustre ce ralentissement de la dynamique des chaînes polymères du fondu. Le temps nécessaire à la relaxation totale du système est de quelques nanosecondes à 600 K alors qu'il serait de l'ordre de la microseconde à 300 K. Cette obser-

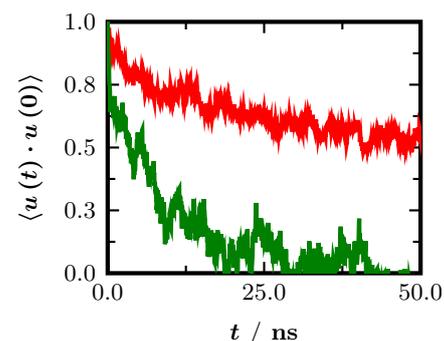


FIGURE 4.1 – Décorrélation du vecteur bout à bout \mathbf{R}_{ee} à différentes températures.

— À 300 K.
— À 600 K.

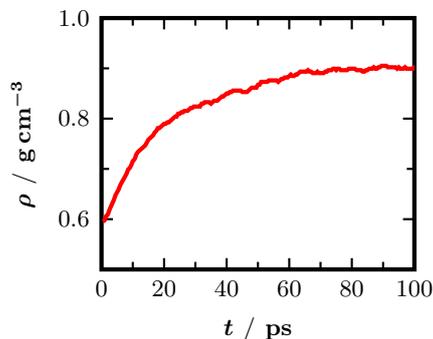


FIGURE 4.2 – Équilibration de la masse volumique lors de la phase de refroidissement d'un fondu de *cis*-PB. À $t = 0$ la température passe de 600 à 300 K.

vation justifie d'une part l'utilisation du approche multi-échelle pour l'étude complète des fondus de polymère à température ambiante et d'autre part la phase d'équilibration préalable à une température fictive plus élevée (600 K).

Bien que la masse volumique du système s'équilibre relativement rapidement autour de sa valeur moyenne au bout de quelques picosecondes (figure 4.2), il est néanmoins impossible de considérer les chaînes équilibrées sur cette seule propriété. La prochaine étape consiste donc à vérifier que le champ de force atomique utilisé est correct pour la simulation de fondus de polymères amorphes, et plus précisément pour l'étude de grandeurs locales comme la masse volumique ou les relaxations segmentales.

2.2 Validation du champ de force

Avant de débiter l'acquisition de données, les configurations sont traitées afin de juger de l'efficacité de la période d'équilibration. Ainsi, la distribution des distances bout à bout peut être analysée (figure 4.3). Ces distances ainsi que les rayons de giration associés doivent satisfaire une distribution gaussienne attendue pour un fondu équilibré (équation 2.23). Sur la figure 4.3, on remarque que la phase d'équilibration a permis de tendre vers une distribution gaussienne des distances R_{ee} , contrairement à celle directement issue de la construction des systèmes.

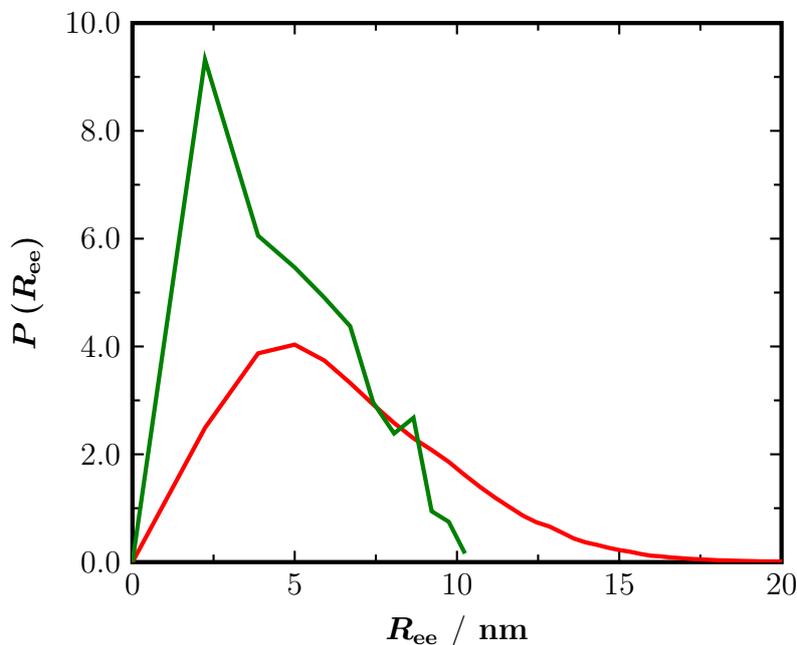


FIGURE 4.3 – Distributions des distances bout à bout des chaînes de C_{800} .
 — Durant la phase d'équilibration.
 — Durant la phase d'acquisition.

De plus, les valeurs obtenues pour la distance bout à bout et le rayon de giration (tableau 4.1) sont en bon accord avec celles obtenues expérimentalement.⁹⁴ La relation entre R_{ee} et R_g (équation 2.22) donne un rapport proche de 6, caractéristique du com-

portement idéal des chaînes polymères d'un fondu.

| | $R_{ee}^{sim}/M/\text{Å}^2 \text{ mol g}^{-1}$ | $R_{ee}^{exp}/M/\text{Å}^2 \text{ mol g}^{-1}$ | R_{ee}^2/R_g^2 |
|-----------|--|--|------------------|
| C_{800} | $0,74 \pm 0,03$ | $0,758^{94}$ | 6,1 |

Ces différents points permettent de vérifier que les systèmes sont physiquement réalistes et capables de reproduire de manière quantitative le comportement gaussien des chaînes polymères en fondu.

Un autre moyen de s'assurer de la stabilisation du fondu est le calcul du coefficient caractéristique de Flory C_∞ . La valeur R_{ee}^2/M étant disponible expérimentalement pour de longues chaînes, il est judicieux d'un point de vue théorique de la considérer comme la limite des coefficients caractéristiques de Flory $C_{N_{ij}}$ (équation 2.25) s'exprimant comme :

$$\frac{R_{ij}^2}{M_{ij}} = \frac{N_{ij}}{M_{ij}} C_{N_{ij}} l_0^2 \quad (4.1)$$

où $N_{ij} = |i - j|$ le nombre de liaisons et M_{ij} la masse molaire de la sous chaîne composée de N_{ij} liaisons.

Les informations apportées par ce rapport R_{ij}^2/M_{ij} complètent celles déjà fournies par la distribution et la valeur de R_{ee} et insistent sur la conformation locale des chaînes. La distance bout à bout seule renseigne sur le comportement de la chaîne entière et n'est pas à même de caractériser les différents sous segments la composant. Ainsi, une rigidité locale trop importante ne serait pas forcément visible sur la valeur R_{ee} . Sur la figure 4.4, les deux courbes tendent vers la même valeur de R_{ij}^2/M_{ij} lorsque N_{ij} est grand, à savoir R_{ee}^2/M . Cependant, pour des sous segments de faible longueur, on remarque qu'une ou plusieurs chaînes mal équilibrées voient leurs valeurs de R_{ij}^2/M_{ij} supérieures à R_{ee}^2/M , caractérisant une rigidité locale trop importante. L'évolution monotone de R_{ij}^2/M_{ij} en fonction de N_{ij} assure une rigidité locale correcte des chaînes polymères.

Au vu de l'ensemble de ces propriétés, le champ de force atomique est validé. Il permet une bonne reproduction, en accord avec l'expérience, des grandeurs caractéristiques de fondus de polymère. Il est par exemple capable de rendre compte de l'évolution de la masse volumique du fondu en fonction de la taille des chaînes le constituant. La masse volumique du *cis*-PB est suivie pour différentes masses molaires et reportée sur la figure 4.5. Elle atteint une valeur seuil pour une certaine valeur de masse molaire et présente au-dessous une évolution importante de la masse volumique avec la masse molaire des chaînes. Afin de simuler des fondus de polymère comparables à l'expérience, il est important de se placer au-delà de

TABLEAU 4.1 – Distance bout à bout et rayon de giration moyens obtenus par dynamique moléculaire d'un fondu de *cis*-PB à 300 K.

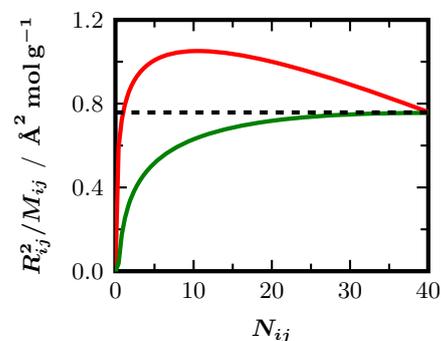


FIGURE 4.4 – Caractérisation de la rigidité locale par le biais du coefficient caractéristique de Flory C_∞ .

— Durant la phase d'équilibration.
 — Durant la phase d'acquisition.
 - - - Valeur de R_{ee}^2/M expérimentale.⁹⁴

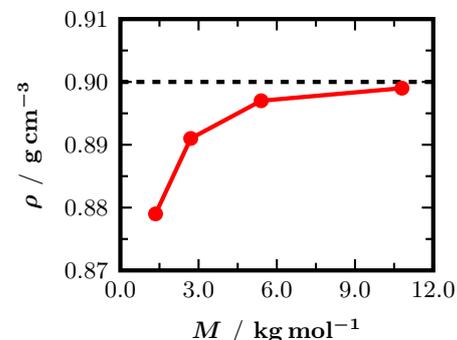


FIGURE 4.5 – Évolution de la masse volumique d'un fondu de *cis*-PB à 300 K en fonction de la masse molaire des chaînes.

cette masse molaire.

Les simulations moléculaires peuvent donc être utilisées pour la production de configurations de fondu, celles-ci étant nécessaires au passage à l'échelle supérieure.

2.3 Étude de phénomènes locaux

Bien que la finalité de cette étude soit l'obtention de potentiels mésoscopiques, l'étude des fondus de polymère à l'échelle moléculaire reste utile. Il est important d'étudier le système aux différentes échelles, les représentations fines de la matière n'étant pas uniquement utiles pour nourrir des simulations à l'échelle supérieure. De nombreuses propriétés ne sont observables qu'avec ce niveau de précision, notamment des relaxations rapides de liaisons ou des phénomènes plus complexes comme la transition vitreuse.⁹⁵

Transition vitreuse

La transition vitreuse fait partie de ces phénomènes inaccessibles par la méthode de DPD. Les mouvements mis en jeu au voisinage de cette transition sont locaux et sont alors inclus à l'intérieur de la bille gros grain à l'échelle mésoscopique. L'utilisation de simulations moléculaires est alors requise pour estimer la T_g d'un fondu de polymère.

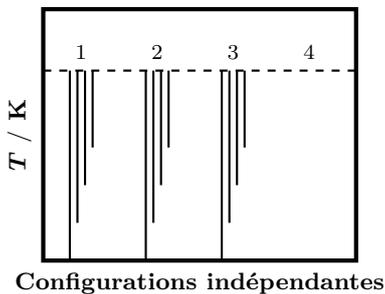


FIGURE 4.6 – Protocole suivi pour la détermination de la T_g .

Pour ce faire, il est possible de reproduire une expérience de dilatométrie et suivre l'évolution d'un polymère lors d'un refroidissement par simulation. Néanmoins, ce type d'approche met en jeu des vitesses de refroidissement beaucoup trop rapides et conduit à une nette surestimation des températures de transition vitreuse.^{95,96} Une autre méthode est alors appliquée et consiste à faire subir plusieurs trempes à un fondu équilibré à haute température. Les températures cibles s'étalent sur une plage de 50 à 300 K. Suite à cette phase d'une durée de 2 ns permettant d'atteindre une température d'équilibre, une phase d'acquisition de même durée est effectuée (2 ns). La figure 4.6 schématise le protocole suivi pour déterminer la température de transition vitreuse. Les simulations étant effectuées dans l'ensemble statistique NpT , les fluctuations de volume sont permises et il est alors possible de suivre l'évolution du volume spécifique $v = 1/\rho$ du fondu en fonction de la température (figure 4.7). Une rupture de pente est observable et deux régimes peuvent être distingués.

À basse température, le volume spécifique v varie peu avec la température, caractéristique d'un polymère à l'état vitreux. À plus haute température, la variation de volume est plus importante.

Le coefficient de dilatation thermique peut être calculé à partir des points de la figure 4.7 et à l'aide de l'équation 2.11. La pente

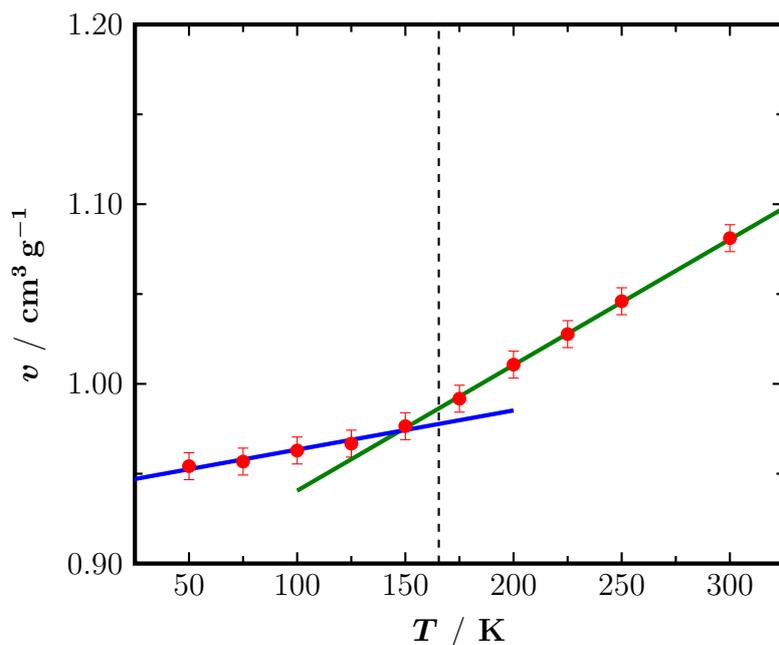


FIGURE 4.7 – Reproduction d’une expérience de dilatométrie d’un fondu de *cis*-PB. Les coefficients de dilatation α_p sont calculés à partir de la pente de chaque droite. La rupture de pente caractérise la température de transition vitreuse T_g .
 ● Volume spécifique v du fondu de *cis*-PB en fonction de la température.
 — $\propto \alpha_p$ de l’état vitreux.
 — $\propto \alpha_p$ de l’état caoutchoutique.

de chaque régime est alors reliée à un coefficient de dilatation et la rupture de pente indique la transition vitreuse. Dans le cas du fondu de *cis*-PB étudié, ce changement s’effectue pour une température légèrement inférieure à la température de transition vitreuse expérimentalement mesurée par DSC^{21,97} (165 K). Cet écart pourrait être diminué par la création de nouveaux systèmes initiaux, améliorant la statistique du tracé. Néanmoins, au-dessus de cette T_g , un coefficient de dilatation thermique α_p de $6,5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ est calculé, en bon accord avec la valeur de $6,7 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ disponible dans la littérature.⁹⁸

Les simulations moléculaires sont donc particulièrement bien adaptées à la simulation de fondu de polymère au-dessus de leur température de transition vitreuse, même si la détermination de cette température reste semi quantitative.

Relaxation segmentale

Outre les propriétés statiques des fondus, les simulations de dynamique moléculaire fournissent des informations sur des propriétés dynamiques. En suivant la trajectoire au cours du temps, il est alors possible de calculer les temps de relaxation de diverses régions du fondu.

Il peut donc être intéressant d’étudier la relaxation segmentale, qui contrairement à la relaxation des chaînes, s’observe pour des temps de modélisation accessibles par DM. Elle renseigne sur la dynamique des liaisons et peut être caractérisée par la fonction P_2 , définie dans l’équation 3.27. L’orientation d’une liaison de type C–C, présente le long du squelette d’une chaîne de *cis*-PB, est alors suivie

au cours du temps (figure 4.8).

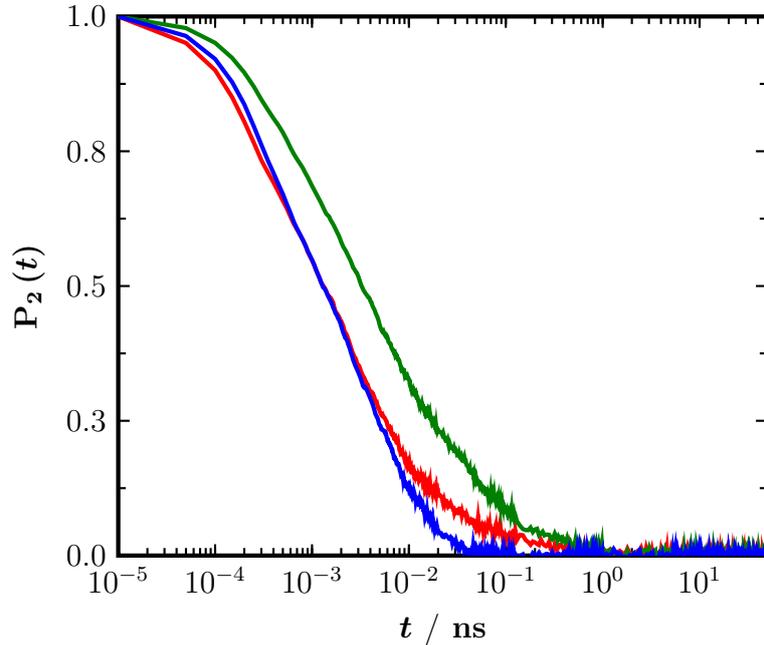


FIGURE 4.8 – Relaxation segmentale des différentes liaisons du *cis*-PB à une température de 300 K.

- Liaisons CH₂–CH₂.
- Liaisons CH=CH.
- Liaisons CH₂–CH.

Un temps de relaxation caractéristique τ_c peut être extrait de cette courbe à l'aide d'une équation du type KWW (Kolhraush-Williams-Watts)⁹⁹ de la forme :

$$P_2(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (4.2)$$

$$\tau_c = \tau \left(\frac{\Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right)}{\beta}\right)$$

avec τ_c la valeur moyenne caractérisant la relaxation et $\beta \leq 1$ renseignant sur son hétérogénéité dynamique.

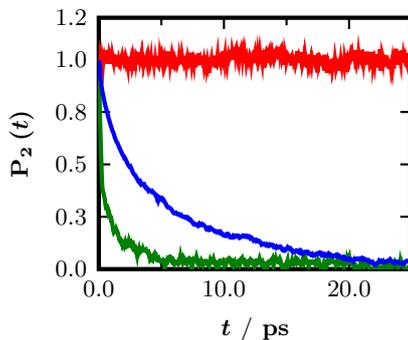


FIGURE 4.9 – Fonction d'autocorrélation des différents angles dièdres du *cis*-PB à 300 K.

- Angle CH₂–CH=CH–CH₂.
- Angles CH₂–CH₂–CH=CH.
- Angles CH–CH₂–CH₂–CH.

Plus β est faible et plus la relaxation possède de composantes différentes. Ce temps de relaxation τ_c présente l'avantage de pouvoir être également déterminé par une expérience RMN.¹⁰⁰ L'étude de la relaxation segmentale donne des renseignements sur la mobilité locale du polymère et peut être reliée à des phénomènes macroscopiques comme la transition vitreuse. Si la relaxation d'une liaison entre monomères est plus lente dans un fondu que dans un autre à une température donnée, la température de transition vitreuse sera potentiellement différente. L'effet de la mobilité locale sur la relaxation segmentale est visible sur la figure 4.8, où la double liaison C=C relaxe moins rapidement que les liaisons simples C–C plus flexibles.

Ces considérations peuvent être appuyées par l'étude de la fonction d'autocorrélation des torsions, permettant le suivi temporel des angles dièdres de la chaîne.

2.4 Limitations et nécessité du changement d'échelle

La relaxation à l'échelle segmentale est suffisamment rapide pour être facilement étudiée par dynamique moléculaire mais, comme mentionné précédemment, cette méthode montre rapidement ses limites dans le cadre de l'étude dynamique de longues chaînes macromoléculaires.

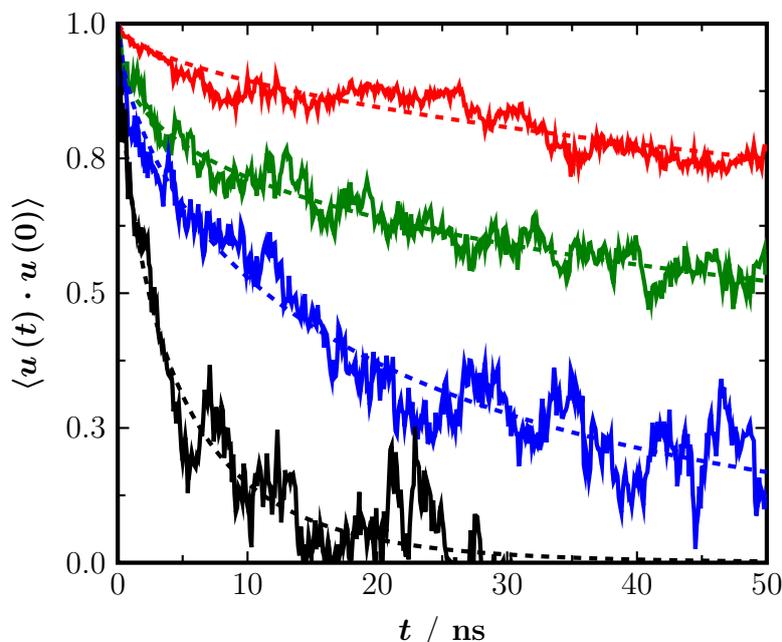


FIGURE 4.10 – Relaxation du vecteur bout à bout à 300 K pour diverses longueurs de chaîne de *cis*-PB.
— C₈₀₀, soit $M = 10,8 \text{ kg mol}^{-1}$.
— C₄₀₀, soit $M = 5,4 \text{ kg mol}^{-1}$.
— C₂₀₀, soit $M = 2,7 \text{ kg mol}^{-1}$.
— C₁₀₀, soit $M = 1,35 \text{ kg mol}^{-1}$.
--- Fit KWW (équation 4.2).

La figure 4.10 montre la fonction d'autocorrélation du vecteur bout à bout d'un fondu de *cis*-PB pour des longueurs de chaînes de 200, 100 et 50 monomères. Cette fonction mesure le degré de relaxation des chaînes polymères au sein du fondu et à quelle vitesse l'empreinte de la configuration initiale s'efface. La fonction $\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle$ ne s'annule pas au terme des 50 ns de simulation et un ralentissement de la relaxation est observé lorsque la longueur de chaîne augmente. L'augmentation de la masse molaire des chaînes a donc un effet similaire à une diminution de température. Pour rappel, la relaxation des chaînes est ralentie lorsqu'on diminue la température du système (comparaison des systèmes à 600 à 300 K sur la figure 4.1). Le temps caractéristique de la relaxation du vecteur \mathbf{R}_{ee} est souvent supérieur au temps de la simulation moléculaire, même en considérant des chaînes de faible masse molaire. La décorrélation totale de du vecteur bout à bout n'est atteinte en DM que pour une longueur de chaîne de 25 monomères. Ce type de système ne peut pas vraiment être considéré comme représentatif d'un polymère, mais plutôt d'un oligomère. Le comportement d'un fondu enchevêtré n'est plus assuré et par conséquent il n'est pas intéressant de poursuivre l'étude d'un tel système.

L'équation 4.2, représentée par les courbes pointillés sur la fi-

gure 4.10, permet d’extrapoler un temps caractéristique de cette relaxation. Les valeurs de τ , β et τ_c à une température de 300 K sont regroupées dans le tableau 4.2.

| | τ / ns | β | τ_c / ns |
|------------------|-------------|---------|---------------|
| C ₁₀₀ | 4,4 | 1,00 | 4,4 |
| C ₂₀₀ | 22 | 0,91 | 23 |
| C ₄₀₀ | 121 | 0,83 | 134 |
| C ₈₀₀ | 424 | 0,71 | 529 |

TABLEAU 4.2 – Temps caractéristiques de relaxation des chaînes de longueurs différentes dans un fondu de *cis*-PB à 300 K.

La valeur de $\beta < 1$ correspond à une relaxation s’écartant du modèle de Rouse ; en d’autres termes cette valeur suggère la présence d’enchevêtrements au sein du fondu, entraînant une hétérogénéité dans la relaxation des chaînes. Ce paramètre β décroît avec l’augmentation de la masse molaire, signe d’un état d’enchevêtrement plus important. Le temps caractéristique τ_c de cette relaxation pour le fondu de *cis*-PB reste de quelques nanosecondes, même lorsque la longueur des chaînes est divisée de moitié (100 monomères). À température ambiante, il réside donc une corrélation entre les configurations issues de la simulation de dynamique moléculaire de 50 ns. Avec les moyens de calculs actuels, la dynamique moléculaire n’est pas à même de suivre la relaxation d’une chaîne de polymère enchevêtrée puisque la simulation d’un tel système sur quelques microsecondes prendrait plusieurs années à ce degré de précision. De nombreuses propriétés, notamment mécaniques, requièrent des simulations aux échelles temporelles de ces relaxations et il paraît donc préférable de changer d’échelle de simulation pour étudier le comportement des chaînes au sein du fondu.

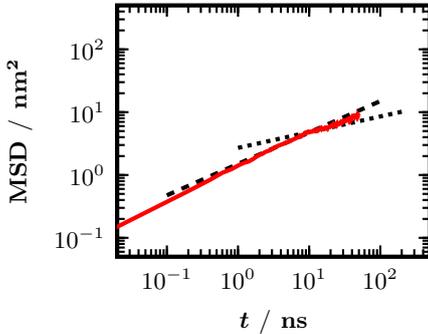


FIGURE 4.11 – Déplacement carré moyen d’un monomère de *cis*-PB dans un fondu enchevêtré de $10,8 \text{ kg mol}^{-1}$. Le régime de reptation, caractéristique des polymères enchevêtrés, n’est pas atteint au cours de la simulation de DM.

--- Loi d’échelle $t^{0,5}$.
 Loi d’échelle $t^{0,25}$.

L’étude du déplacement carré moyen des monomères (MSD) souligne également les limites de ces méthodes moléculaires. Sur la figure 4.11, le déplacement carré moyen du monomère de *cis*-PB varie avec la racine carré du temps. Ces variations correspondent avec celles attendues par le modèle de Rouse.³⁰ Même si la dynamique du polymère aux temps courts est correcte, le monomère n’atteint jamais le régime de diffusion avec les longueurs de chaînes utilisées. Le temps simulé de 50 ns est même insuffisant pour observer le ralentissement caractéristique d’un fondu enchevêtré. Rappelons que la présence du tube de reptation affecte la dynamique de la chaîne et le déplacement du monomère montre une dépendance temporelle en $t^{1/4}$. On observe toutefois sur la figure 4.11 une pente inférieure à $t^{1/2}$, marquant le début du régime de reptation. Une fois encore, un changement d’échelle s’impose pour l’étude dynamique de ce fondu enchevêtré.

3 Passage à l'échelle mésoscopique

Les configurations de fondu de *cis*-PB générées par dynamique moléculaire sont utilisées pour le développement de potentiels mésoscopiques conservatifs. Ceux-ci étant basés sur la structure des chaînes polymères, les paramètres d'interaction de la DPD sont directement reliés à la spécificité chimique du polymère étudié. Cette section traite du développement de ces potentiels chimiquement réalistes et plus généralement du passage de l'échelle moléculaire à l'échelle mésoscopique.

3.1 Théorie du travail réversible

Afin de conserver la spécificité chimique de chaque polymère et de décrire correctement à l'aide d'un modèle gros grain la configuration des fondus, la structure des chaînes doit être extraite des simulations moléculaires. Pour ce faire, la fonction de distribution radiale $g(r)$ (équation 3.23) décrite dans le chapitre précédent est utilisée. Elle permet de caractériser l'organisation des particules au sein du système et fournit des informations sur la structure du fondu à l'échelle atomique. Dans le cas de notre étude sur les polymères, le fondu dense est comparé à un état de référence assimilable à un gaz idéal où les particules n'interagissent pas mais qui possède la densité du fondu.

À partir de ces fonctions de distribution radiale (RDF), un potentiel effectif regroupant l'ensemble des interactions entre particules du fondu peut être déterminé. Ce *potentiel de force moyenne* (PMF), basé sur les RDFs, est radial et uniquement dépendant de la distance r séparant deux particules. Il s'exprime comme :

$$\omega(r) = -k_{\text{B}}T \ln(g(r)) \quad (4.3)$$

avec k_{B} la constante de Boltzmann.

D'après la théorie du travail réversible,²⁶ ce potentiel est défini comme le travail réversible nécessaire pour amener deux particules du liquide, d'une distance infinie à une distance r donnée. La construction du potentiel d'interaction à partir des RDFs provenant de simulations moléculaires permet d'injecter les détails atomiques dans les billes mésoscopiques.

3.2 Nivellement

Lorsque l'on passe d'une simulation moléculaire à une simulation mésoscopique, il est nécessaire de redéfinir la représentation du système. Ce changement de description constitue la procédure de nivellement ou *coarse-graining* et le degré de nivellement λ est défini comme le nombre de monomères inclus dans une bille mésoscopique, particule élémentaire de la DPD.

Le centre de masse \mathbf{R}_μ de la bille *gros grain* est défini comme le centre de masse des λ monomères consécutifs selon :

$$\mathbf{R}_\mu = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{n\lambda} m_i \mathbf{r}_i \quad (4.4)$$

avec n le nombre de particules par monomère, λ le nombre de monomères par bille, \mathbf{r}_i et m_i respectivement la position et la masse de la particule i et M la masse de la bille telle que :

$$M = \sum_{i=1}^{n\lambda} m_i \quad (4.5)$$

Cette procédure de nivellement est illustrée sur la figure 4.12 où l'on observe la réduction du nombre de particules représentant une

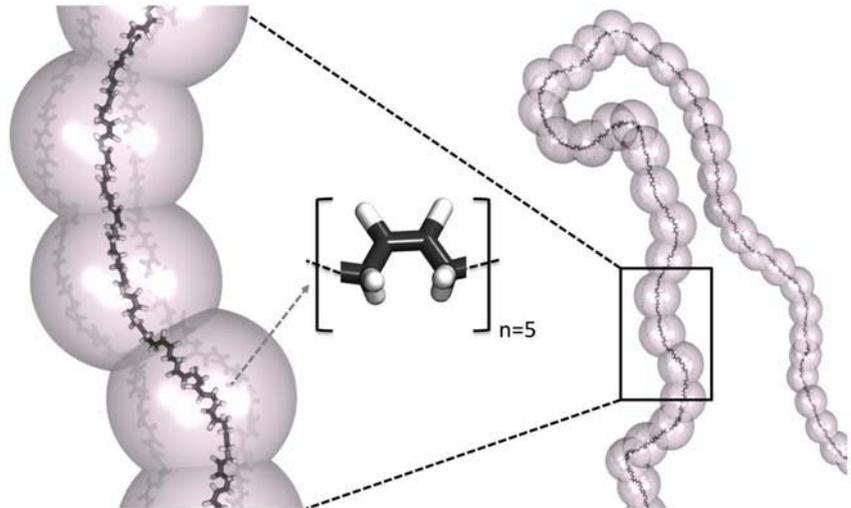


FIGURE 4.12 – Principe du nivellement d'une configuration atomistique.

Au cours de cette procédure, un compromis doit être effectué vis-à-vis de ce degré de nivellement. Il serait intéressant de choisir un degré de nivellement important pour réduire au maximum le nombre de degrés de liberté du système. Ainsi, le parcours de l'espace des configurations serait accéléré. Cependant, le calcul de certaines propriétés n'est possible que si la représentation du système le permet. Une telle représentation, où λ est élevé, ne serait plus à même de reproduire le comportement d'un fondu de polymère enchevêtré. En effet, les différents phénomènes responsables de ce comportement seraient inclus dans une bille mésoscopique trop « grosse » et la méthode ne pourrait plus rendre compte de la physique des enchevêtrements.

À l'inverse, le choix d'un nivellement trop faible permettrait l'étude de relaxations rapides mais nécessiterait l'utilisation d'un pas de temps volontairement petit. Un tel pas de temps, couplé à

une diminution minimale du nombre de particules du système, réduit considérablement l'efficacité et l'intérêt d'une méthode mésoscopique. Le degré de nivellement λ ne doit donc pas être choisi arbitrairement et dépend des phénomènes que l'on souhaite traiter.

Un nivellement de 5 monomères par bille est retenu au cours de cette étude. Suite à ce nivellement, la masse d'une bille mésoscopique de *cis*-PB est alors de 270 g mol^{-1} et reste bien inférieure à la masse d'enchevêtrement M_e estimée⁹⁴ à 2400 g mol^{-1} . Ces particules DPD sont ensuite utilisées pour représenter des chaînes de masse $M > M_e$ pouvant atteindre $10,8 \text{ kg mol}^{-1}$, soit 40 billes gros grain, et ainsi espérer rendre compte de la physique des enchevêtrements. L'étude des propriétés mécaniques d'un fondu enchevêtré peut être effectuée tout en conservant un pas de temps « mésoscopique » de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes. Au cours de ce travail, un pas de temps de 50 fs est utilisé sans qu'aucun croisement de liaisons ne soit détecté durant la dynamique, conservant ainsi les contraintes topologiques du système enchevêtré.

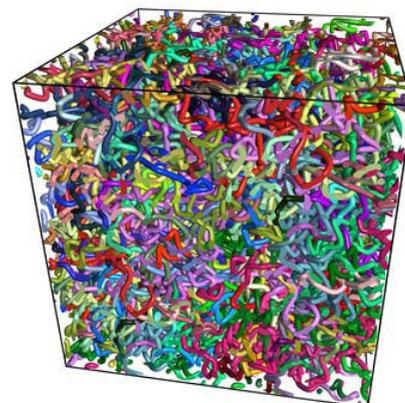


FIGURE 4.13 – Illustration d'une boîte de simulation contenant un fondu de *cis*-PB

Billes glissantes, augmentation de la statistique

Le nivellement est effectué à partir des configurations microscopiques. Plus le nivellement est important et plus le nombre de billes dans le système est faible. La construction du potentiel de force moyenne requiert cependant une bonne statistique sur les fonctions de distribution de paires pour que la force résultante ne soit pas trop bruitée et discontinue. Ces « bruits » engendrent de gros problèmes de stabilité du système. Pour un changement infime de la distance r entre deux particules, la force subie par celles-ci peut changer de signe. Pour palier à ce problème et ne pas avoir à traiter un très grand nombre de configurations, un maximum d'information est extrait de chaque configuration microscopique.

Les billes mésoscopiques sont construites en formant toutes les combinaisons possibles de λ monomères pour chaque chaîne. Le nivellement principal est celui que l'on peut qualifier d'intuitif (figure 4.14a) et débute dès le premier atome. Les nivellements suivants excluent successivement les premiers atomes du premier monomère pour former un nouveau système gros grains (figure 4.14b). Le glissement des billes mésoscopiques le long de la chaîne polymère augmente significativement la statistique des fonctions de distribution de paires.

Cette augmentation artificielle du nombre de conformations permet d'utiliser uniquement 10 configurations moléculaires de *cis*-PB, tout en ayant des RDFs bien définies. Les configurations sont néanmoins choisies décorréélées les unes des autres. Pour cela, elles sont issues de configurations équilibrées et décorréélées statistiquement à haute température.

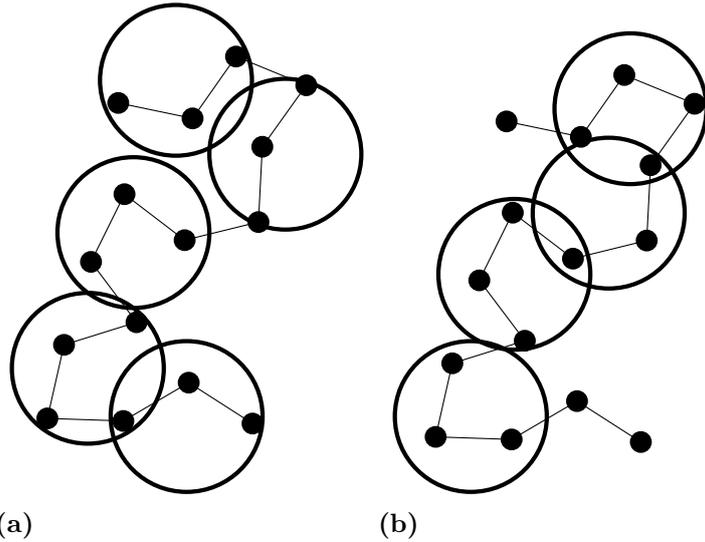


FIGURE 4.14 – Amélioration de la statistique du nivellement avec $\lambda = 3$.

(a) Nivellement « intuitif ».

(b) Glissement des billes le long de la chaîne.

Potentiels d'interaction initiaux

Pour simuler un fondu de polymère, nous avons pu voir dans le chapitre précédent que la force conservative était scindée en plusieurs composantes : une force dite non liée et une force de liaison entre billes permettent de simuler une chaîne polymère. Le potentiel d'interaction total s'exprime alors comme :

$$\omega_{\lambda}^{\text{total}} = \omega_{\lambda}^{\text{nb}} + \omega_{\lambda}^{\text{b}} \quad (4.6)$$

Cette séparation fait l'approximation de l'absence de corrélation entre les différents degrés de liberté du système. La fonction de distribution radiale est également divisée en différentes parties et chacune permet le calcul du potentiel d'interaction correspondant.

$$\begin{aligned} \omega_{\lambda}^{\text{nb}}(r) &= -k_{\text{B}}T \ln \left(g_{\lambda}^{\text{nb}}(r) \right) \\ \omega_{\lambda}^{\text{b}}(r) &= -k_{\text{B}}T \ln \left(g_{\lambda}^{\text{b}}(r) \right) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Les potentiels d'interaction bille-bille intermoléculaires et intramoléculaires sont obtenus à partir des RDFs calculées sur les configurations nivelées (figure 4.15). La fonction de distribution radiale non liée prend en compte toutes les paires de particules, à l'exception de celles participant à la même liaison. En ce sens, le potentiel non lié gère indépendamment l'interaction entre deux billes de chaînes différentes ou faisant partie de la même chaîne. Dans ce dernier cas, le potentiel n'est appliqué que si les deux particules sont séparées de plus d'une liaison.

Lorsque $g(r) = 0$, la valeur de $\omega_{\lambda}(r)$ ne peut pas être déterminée d'après l'équation 4.8. Une extrapolation gaussienne est alors utilisée pour les valeurs de r faibles de façon que la fonction $\omega_{\lambda}(r)$ reste continue et dérivable.

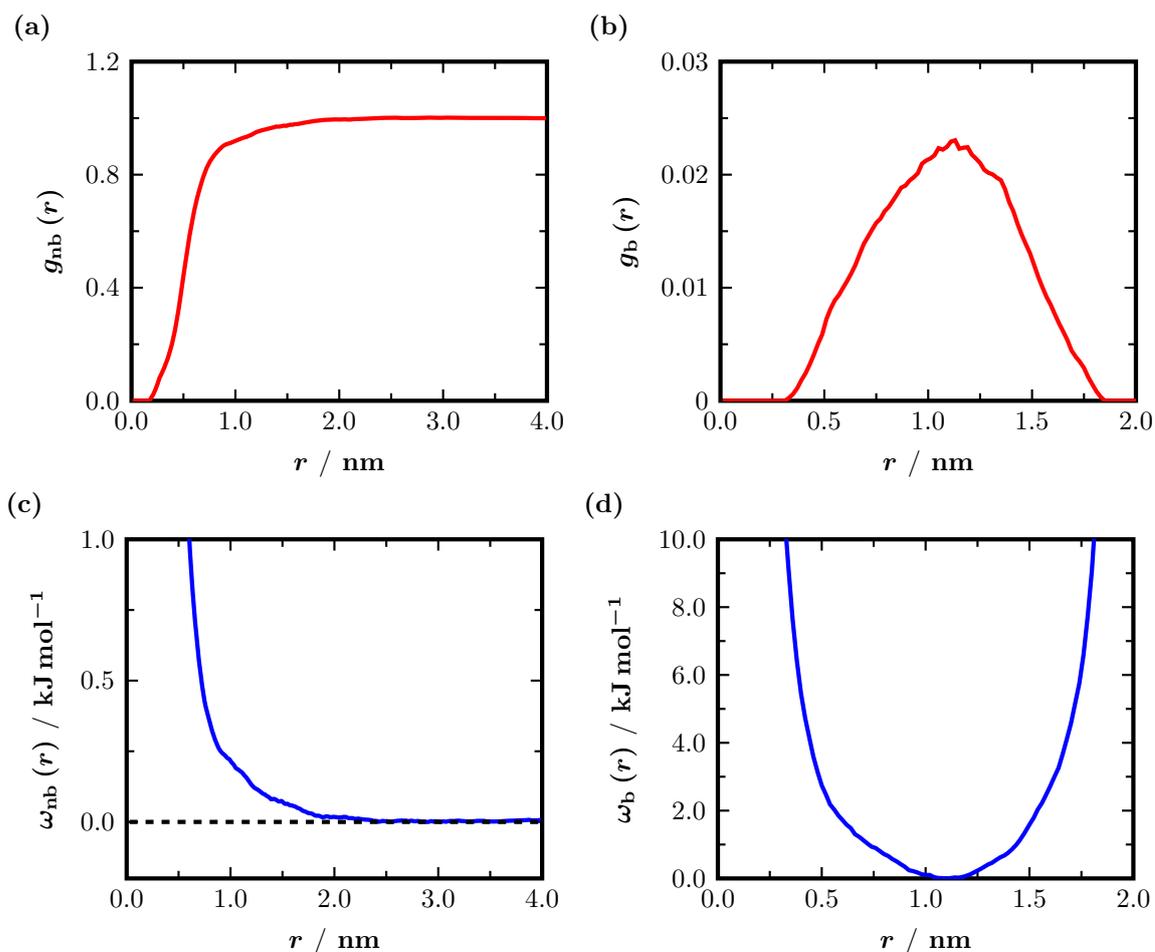


FIGURE 4.15 – Distributions de paires et potentiels obtenus à partir de l'équation 4.8 appliquée sur les configurations atomistiques d'un fondu de *cis*-PB nivelées à $\lambda = 5$.

(a) RDF de paires non liées. (b) Distribution de liaison. (c) Potentiel d'interaction non lié. (d) Potentiel de liaison.

Répulsion segmentale, potentiel de pliage

Malgré le nivellement utilisé ($\lambda = 5$), la figure 4.15a montre un certain volume exclu entre les particules. Il est représenté par l'annulation de la fonction de distribution radiale pour les faibles valeurs de r . Lorsque le nivellement devient trop important, celui-ci disparaît puisque les billes sont extrêmement « molles » et s'interpénètrent.

Ce volume exclu permet une répulsion importante des particules lorsqu'elle se trouve à une distance r faible l'une de l'autre. En effet, contrairement à la force conservative classique des simulations DPD, la partie répulsive du potentiel non lié mésoscopique réaliste obtenu est similaire à celle d'un potentiel Lennard-Jones.¹⁰¹ Ainsi, les violations de topologie au sein du fondu sont très rares et il n'est pas nécessaire d'ajouter une force de répulsion segmentale supplémentaire,¹⁰² modifiant la structure et les grandeurs thermodynamiques du système. De plus, la calibration du champ de force mésoscopique est perturbée par l'ajout de cette force empirique, ce

qui pourrait remettre en cause le caractère quantitatif de l'approche. La répulsion segmentale augmente également le nombre d'interactions à prendre en compte et donc le temps de simulation.

La conservation des contraintes topologiques, dues au non croisement des chaînes polymères, autorise l'étude de fondus enchevêtrés. Le désenchevêtrement observable est donc directement relié au désentrelacement des chaînes polymères les unes avec les autres, et non pas lié à des phénomènes non physiques de chaînes « fantômes ».

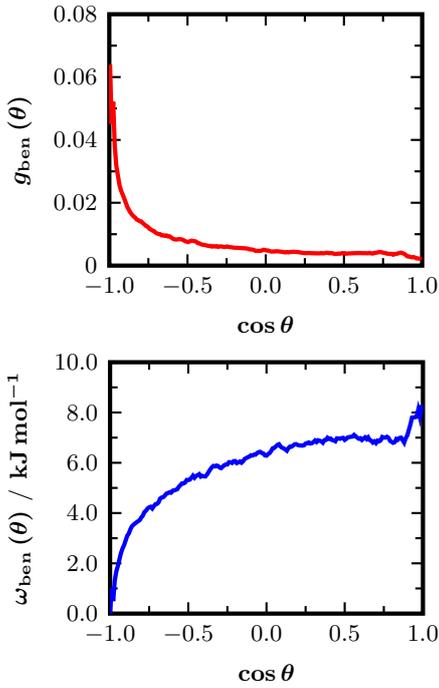


FIGURE 4.16 – Interaction de pliage pour un fondu de *cis*-PB.

— Distribution angulaire en cosinus.
— Potentiel d'angle.

Cependant un autre problème intervient lorsque le degré de nivellement augmente. La longueur de Kuhn, représentant la longueur nécessaire pour considérer les chaînes comme un enchaînement de segments aléatoirement orientés, est alors inférieure à la taille de la bille mésoscopique. La conformation des chaînes peut être décrite par une marche aléatoire et toutes les orientations sont équiprobables. Les angles formés entre trois billes successives peuvent donc prendre n'importe quelle valeur ; en particulier, il est possible d'observer des angles nuls, ce qui n'est pas *a priori* physiquement réaliste. Pour éviter de tels phénomènes, le pas de temps peut être diminué mais l'intérêt de l'approche mésoscopique est perdu. Une autre solution consiste en l'utilisation d'un potentiel angulaire, une troisième composante est donc ajoutée à la force conservative. Ainsi, la distribution angulaire des billes est calculée à partir des configurations atomistiques et l'inversion de cette distribution fournit un potentiel angulaire que l'on applique au cours de la simulation DPD.

$$\omega_{\lambda}^{\text{total}} = \omega_{\lambda}^{\text{nb}} + \omega_{\lambda}^{\text{b}} + \omega_{\lambda}^{\text{ben}} \quad (4.8)$$

$$\omega_{\lambda}^{\text{ben}}(\theta) = -k_{\text{B}}T \ln \left(g_{\lambda}^{\text{ben}}(\theta) \right)$$

On remarque sur la figure 4.16 que les petits angles sont défavorisés par le potentiel angulaire afin de tendre vers le modèle de la chaîne à rotation libre (FRC), c'est à dire où la distribution des angles le long des chaînes vérifie la statistique de Boltzmann. Ce potentiel ne se substitue pas à la force conservative non liée, les particules en position 1-3 subissent à la fois la force non liée et la force dérivant de ce potentiel angulaire. Pour des valeurs de λ faibles, il peut être pertinent d'ajouter un potentiel pour l'angle dièdre formé par quatre billes consécutives.¹⁰³ Néanmoins, le développement d'un potentiel de torsion n'est pas requis pour le degré de nivellement choisi dans cette étude ($\lambda = 5$).

3.3 Inversion Itérative de Boltzmann

L'ensemble des potentiels ayant été développés, ils se présentent initialement sous la forme :

$$\omega_0^{\text{nb,b,ben}} = -k_{\text{B}}T \ln \left(g_0^{\text{nb,b,ben}} \right) \quad (4.9)$$

Cependant, leur utilisation dans une simulation de DPD ne fournit pas de résultats satisfaisants. Les données structurales, comme les fonctions de distribution radiale, obtenues via des simulations mésoscopiques ne sont pas en bon accord avec celles obtenues lors des simulations moléculaires (figure 4.17). Un ajustement des potentiels par le biais d'un processus itératif est alors requis. Malgré une mauvaise reproduction des interactions au sein d'un fondu dense, les potentiels initiaux $\omega_0(r)$ constituent néanmoins un point de départ acceptable en vue d'un ajustement. Pour ce faire, l'inversion itérative de Boltzmann (IBI) est utilisée. Cette méthode a été développée par Müller-Plathe¹⁰⁴ et permet, une fois les potentiels ajustés, de rendre compte de la structure correcte d'un fondu de polymère à l'échelle mésoscopique.

Ainsi, à l'aide de ces potentiels de départ, une trajectoire est simulée par DPD et les fonctions de distribution de paires $g(r)$ sont calculées à partir de ces configurations mésoscopiques (figure 4.17). Une correction est ensuite apportée à $\omega_0(r)$ et les nouveaux potentiels $\omega(r)$ sont recalculés de telle sorte que :

$$\omega_{i+1}(r) = \omega_i(r) + k_B T \ln \left(\frac{g_i(r)}{g^{\text{cible}}(r)} \right) \quad (4.10)$$

avec $g^{\text{cible}}(r) = g_0(r)$ la distribution de paires calculée à partir des configurations atomistiques et $g_i(r)$ celle issue de la simulation mésoscopique utilisant les potentiels $\omega_i(r)$.

L'ajustement des potentiels est effectué simultanément sur les potentiels non lié, lié et angulaire. Le schéma itératif de l'équation 4.10 est répété jusqu'à la convergence des distributions de paires et donc des potentiels d'interaction (figure 4.18).

À la suite de cet ajustement, les différentes RDFs obtenues à l'aide du modèle mésoscopique reproduisent de façon correcte la structure du fondu de *cis*-PB. Leur convergence s'observe rapidement et les potentiels d'interaction associés sont représentés sur les figures 4.18 et 4.19. Il est cependant nécessaire que le calcul des RDFs soit effectué sur un nombre important de configurations. Ainsi, la structure du fondu de polymère peut s'équilibrer et être représentative des modifications apportées aux potentiels. Les itérations doivent alors être séparées d'environ 1 ns, ce qui correspond à 20 000 pas en utilisant un pas de temps de 50 fs. La convergence de l'ensemble des distributions de paires est généralement observée après un cycle de 5 itérations.

Discretisation des potentiels

Au cours de ce processus d'itération, l'utilisation d'une forme analytique pour les potentiels d'interaction n'est plus envisageable. Des potentiels *tabulés* sont alors introduits. Ils sont définis par leur

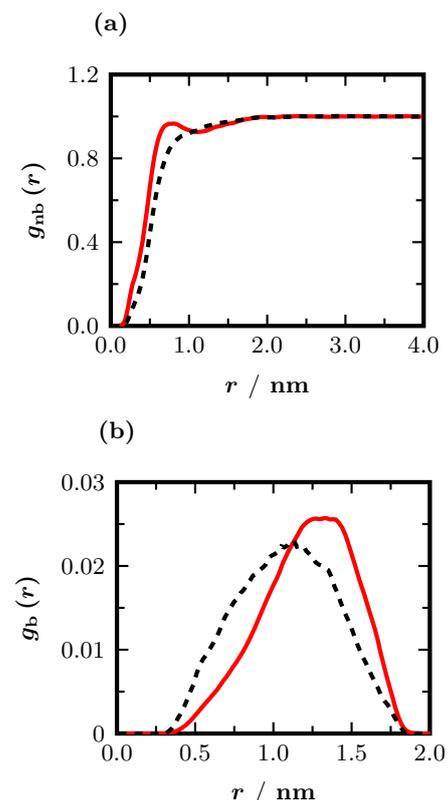


FIGURE 4.17 – Reproduction des $g(r)$ à l'aide d'une simulation DPD.

— $g(r)$ obtenues avec les potentiels $\omega_0(r)$.

- - - $g_0(r)$ calculées à partir de simulations atomistiques.

(a) Interaction non liée.

(b) Interaction de liaison.

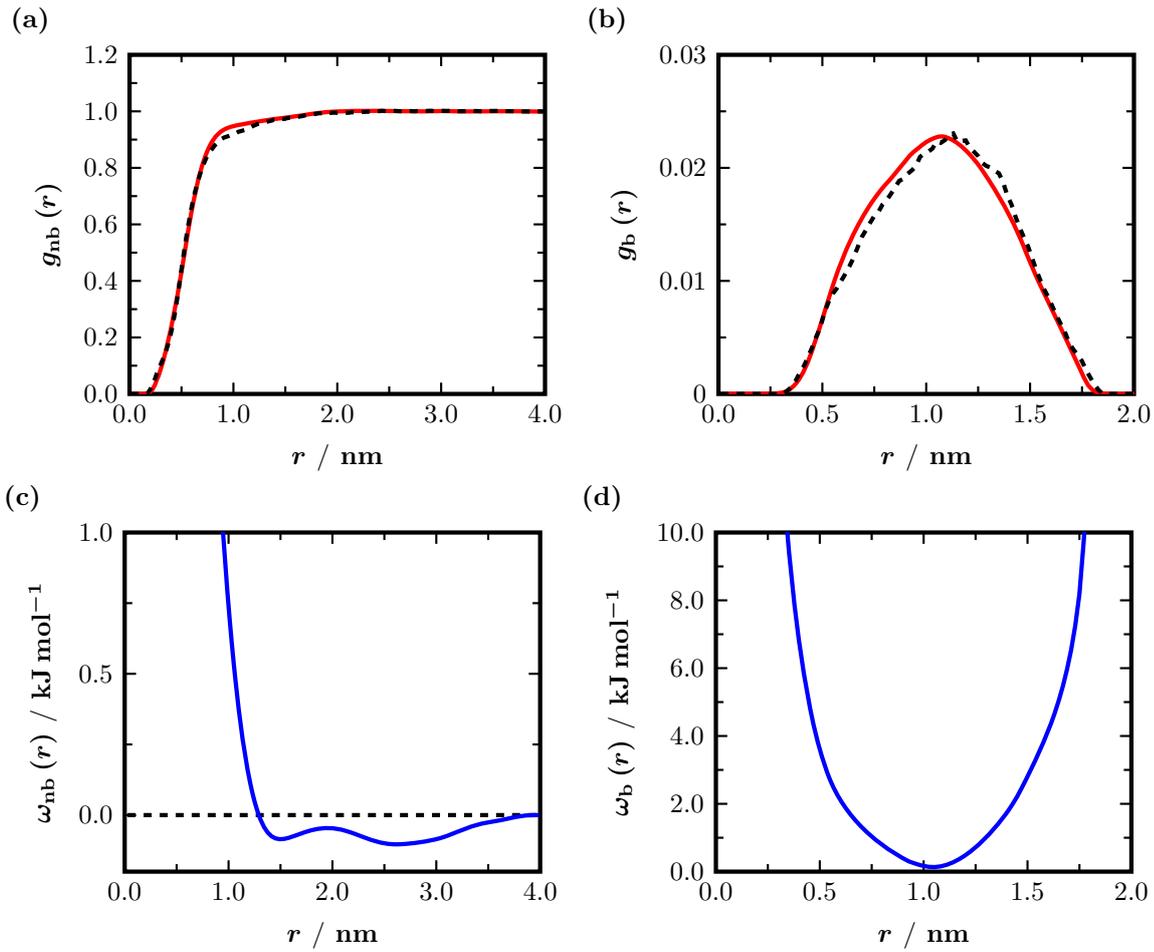


FIGURE 4.18 – Distributions de paires pour les particules non liées (a) et pour les particules d’une liaison (b) obtenues à la fin de l’inversion itérative de Boltzmann. Potentiels d’interaction associés pour les paires non liées (c) et liées (d).

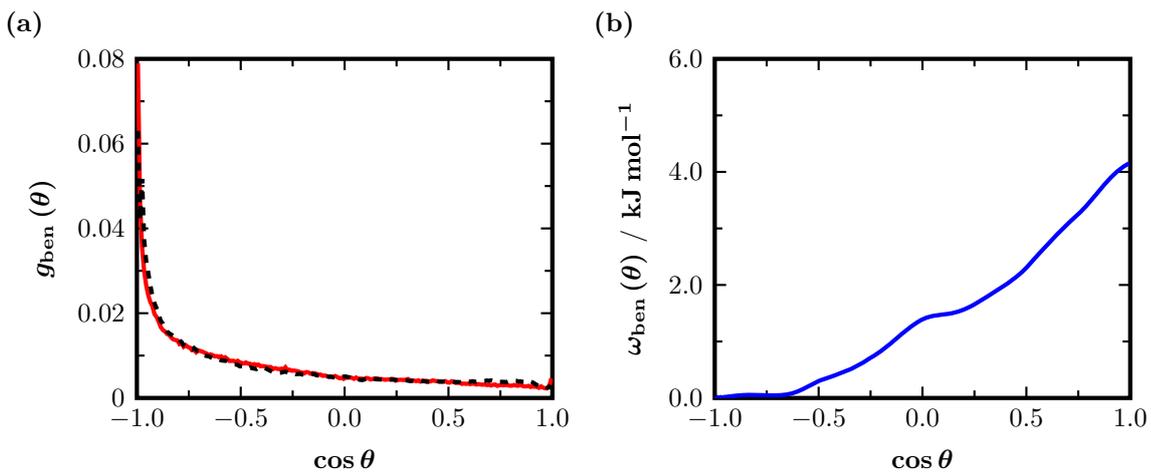


FIGURE 4.19 – Interaction de pliage entre particules consécutives formant un angle suite à l’application de la méthode IBI. (a) Distribution de paires angulaire. (b) Potentiel d’interaction résultant.

nombre de points n , l'intervalle entre ces points δr ainsi qu'une valeur r_0 de départ. La valeur du potentiel $w(r_i)$ est tabulé avec r_i qui s'exprime comme :

$$r_i = r_0 + (i - 1) \delta r \quad \text{avec } i = 1, \dots, n \quad (4.11)$$

La valeur du potentiel n'est connue que pour des valeurs de r_i discrètes. Pour obtenir la valeur du potentiel quelle que soit la valeur de r , le concept de *spline cubique* est utilisé.¹⁰⁵ La valeur du potentiel pour un r quelconque devient :

$$\omega(r) = A\omega_i + B\omega_{i+1} + C\omega_i'' + D\omega_{i+1}'' \quad (4.12)$$

avec ω_i'' la dérivée seconde de ω au point i et A , B , C et D les coefficients dépendant de r définis comme :

$$\begin{aligned} A &= \frac{r_0 + i\delta r - r}{\delta r} \\ B &= 1 - A = \frac{r - r_0 - (i - 1)\delta r}{\delta r} \\ C &= \frac{1}{6} (A^3 - A) \delta r^2 \\ D &= \frac{1}{6} (B^3 - B) \delta r^2 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Ce type d'interpolation *spline cubique* est plus adapté qu'une simple interpolation linéaire car la fonction $\omega(r)$ générée est dérivable et sa dérivée est continue. Ces éléments sont importants puisque la force entre les particules dérive de ce potentiel $w(r)$. Cette dérivée prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \omega' &= \frac{d\omega}{dr} = \frac{\omega_{i+1} - \omega_i}{\delta r} \\ &\quad - \frac{3A^2 - 1}{6} \omega_i'' \delta r \\ &\quad + \frac{3B^2 - 1}{6} \omega_{i+1}'' \delta r \end{aligned} \quad (4.14)$$

Les équations 4.12 et 4.14 nécessitent de connaître la valeur de la dérivée seconde $\omega''(r)$ pour tout r . Elle s'obtient avec l'extrapolation linéaire suivante :

$$\omega'' = \frac{d^2\omega}{d^2r} = A\omega_i'' + B\omega_{i+1}'' \quad (4.15)$$

L'algorithme d'obtention de $\omega_{i=1,n}''$ à partir des valeurs tabulées de ω_i est présenté plus en détails dans la référence [105]. L'expression des différents potentiels devient :

$$\omega^{\text{nb,b}}(i) = -k_B T \ln \left(g^{\text{nb,b,ben}}(r_0 + (i - 1) \delta r) \right) \quad (4.16)$$

avec $i = 1, \dots, n$.

3.4 Correction de la pression

Une fois les potentiels ajustés à l'aide de la méthode IBI décrite jusqu'ici, ceux-ci sont capables de reproduire correctement les différentes fonctions de distribution radiale des simulations moléculaires. Bien que la structure soit correctement reproduite (figures 4.18 et 4.19), les propriétés d'ensemble telles que l'énergie ou la pression sont très mal estimées.

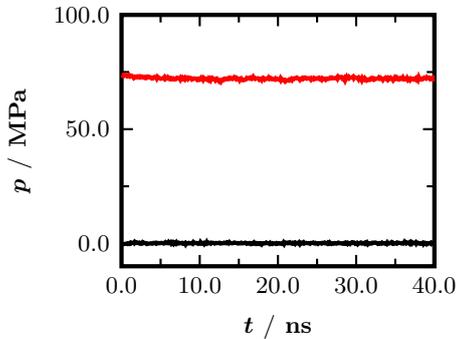


FIGURE 4.20 – Fluctuations de pression d'un fondu de *cis*-PB lors d'une simulation DPD dans l'ensemble NpT à 300 K.

— Avant l'ajout de $\Delta\omega_{\text{press}}$ ($p = 72$ MPa).

— Après correction de la pression $p = 0,1$ MPa.

Cette mauvaise estimation de la pression est partiellement liée au nivellement des configurations de DM. De plus, la construction des potentiels de départ et les itérations successives ont rendu ces potentiels fortement répulsifs. La pression résultante est surestimée (figure 4.20) malgré une reproduction correcte de la structure du fondu. La pression calculée au sein du fondu de *cis*-PB à 300 K est de 72 MPa, ce qui dévie fortement des conditions thermodynamiques appliquées aux configurations atomiques ($p = 0,1$ MPa). Sous une telle pression, le modèle est incapable de rendre compte efficacement du comportement d'un polymère soumis aux conditions normales de température et de pression.

Dans l'optique d'utiliser ces potentiels dans l'ensemble NpT , la pression doit être corrigée pour pouvoir autoriser les fluctuations « naturelles » de la boîte de simulation. Un biais est appliqué au potentiel¹⁰⁴ non lié, le rendant plus attractif et visant à restaurer la pression. Il se présente sous la forme :

$$\Delta\omega_{\text{press}} = A \left(1 - \frac{r}{r_c} \right) \quad (4.17)$$

où A est obtenu par un processus itératif jusqu'à convergence et r_c le rayon de coupure du potentiel pour lequel $\omega(r)$ s'annule. D'un point de vue théorique, le paramètre A doit également pouvoir être déterminé à l'aide de l'expression du viriel.¹⁰⁶

L'application de ce biais influe peu sur la structure du fondu. Néanmoins, la méthode IBI est à nouveau effectuée à partir du potentiel corrigé comprenant 5 itérations d'une nanoseconde chacune. Une fois la convergence des distributions de paires atteintes, la pression du système fluctue autour de 0,1 MPa et l'accord entre les RDFs atomiques et mésoscopiques reste excellent (figures 4.20 et 4.21). Des simulations mésoscopiques sont alors effectuées dans l'ensemble NpT et donnent accès à des grandeurs comme la densité du fondu de polymère. Elles sont également plus à même de représenter le comportement « réel » de ces systèmes, les techniques expérimentales étant généralement effectuées à pression atmosphérique. La figure 4.21 montre la différence du potentiel non lié incluant la correction de pression avec celui directement issu de la méthode IBI.

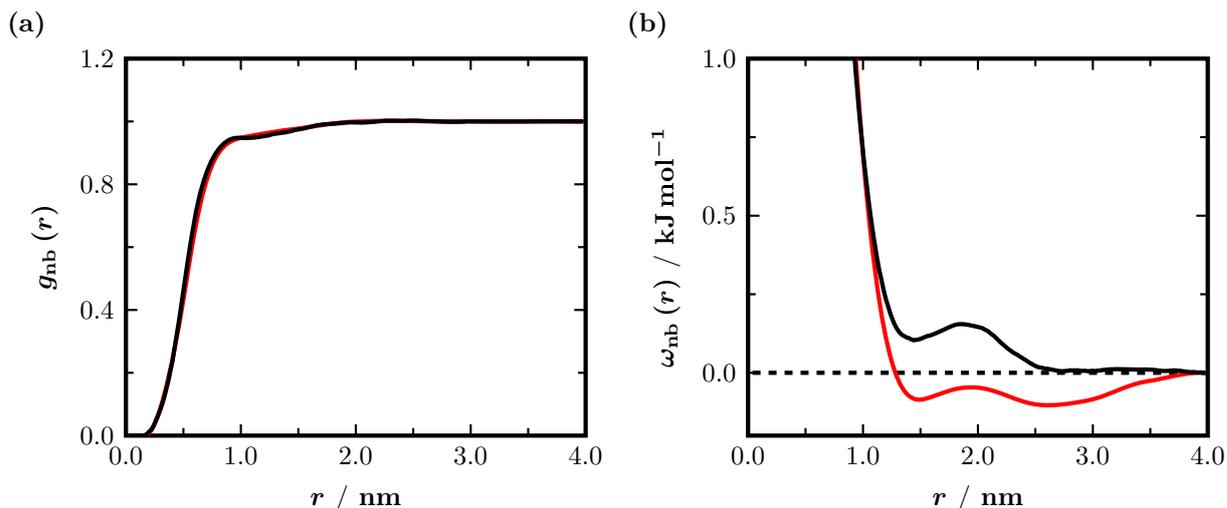


FIGURE 4.21 – Influence de la correction de pression sur (a) les fonctions de distributions de paires non liées et (b) les potentiels non liés. L'ensemble de ces propriétés sont issues du processus complet IBI.

— Sans la correction de pression.

— Avec la correction du potentiel.

4 Conclusions

La première étape de cette démarche multi-échelle a été de s'assurer de la validité des simulations atomistiques. De par leur structure moléculaire, la construction de systèmes polymères peut être complexe et la plupart du temps effectuée à faible densité. Des phases d'équilibration ont donc été menées jusqu'à l'obtention du comportement idéal des chaînes, à savoir un rapport $R_{ee}^2/R_g^2 = 6$ et une distribution gaussienne des distances bout à bout.

Des études structurales et dynamiques ont ensuite été réalisées, de nombreuses propriétés n'étant accessibles qu'à cette échelle de représentation. Ainsi la température de transition vitreuse, la dilatation thermique ainsi que les relaxations segmentales ont été quantifiées et confrontées avec des données expérimentales. Malgré un très bon accord avec l'expérience, les simulations atomistiques ne sont pas à même de rendre compte des relaxations plus lentes. La décorrélation du vecteur bout à bout \mathbf{R}_{ee} n'est pas observée, tout comme ne l'est pas le régime de reptation caractéristique de polymères enchevêtrés de masse molaire importante.

Un passage à l'échelle supérieure est alors réalisé, par le biais d'un nivellement et du développement d'un champ de force mésoscopique. La méthode DPD a subi diverses modifications, notamment au niveau des potentiels d'interaction devenus tabulés et plus répulsifs. Ces changements peuvent remettre en question l'emploi du terme DPD pour les simulations effectuées au cours de ces travaux, celle-ci étant à l'origine caractérisée par la mollesse des interactions entre particules. Néanmoins, cette dénomination est conservée puisque la partie dynamique reste assurée par les relations de

fluctuation-dissipation (équation 3.11) propres à cette technique.

La méthode d'inversion itérative de Boltzmann permet d'obtenir relativement rapidement des potentiels d'interaction, capable de reproduire des propriétés structurales comme les fonctions de distributions de paires. Cependant, d'autres grandeurs expérimentales comme la pression nécessitent un ajustement supplémentaire. Une fois effectué, celui-ci n'interfère pas sur la bonne reproduction de la structure du fondu de polymère. Toutefois, l'unicité des potentiels initiaux (équation 4.3) n'est pas maintenue au cours des processus d'ajustements itératifs. De plus, lors de la correction de pression, il a été montré que les distributions de paires peuvent être correctement reproduites à l'aide de potentiels présentant des formes différentes.

La méthode ne fournit pas un potentiel d'interaction unique ; il existe théoriquement une multitude de potentiels respectant la relation du viriel et pouvant reproduire les données structurales des configurations atomistiques. Par conséquent, rien n'assure qu'il soit capable de reproduire d'autres propriétés du système atomistique de départ. Le chapitre suivant traite de l'aspect quantitatif de la méthode et la simulation de divers systèmes est effectuée en vue d'étudier la transférabilité de cette approche multi-échelle.

TRANSFÉRABILITÉ DE L'APPROCHE MULTI-ÉCHELLE

5

Sommaire

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Validation de l'approche multi-échelle | 84 |
| 1.1 | Conditions de simulation | 84 |
| 1.2 | Structure du fondu de <i>cis</i> -PB | 85 |
| 1.3 | Dynamique du fondu | 88 |
| 2 | Étude de la transférabilité de la méthode | 91 |
| 2.1 | Transférabilité en degré de nivellement | 91 |
| 2.2 | Transférabilité en microstructure | 94 |
| 2.3 | Transférabilité en longueur de chaînes | 97 |
| 2.4 | Transférabilité en température | 99 |
| 3 | Conclusions | 102 |

Le chapitre précédent vient d'expliciter la méthode d'obtention des potentiels mésoscopiques, mais seules quelques propriétés ont été vérifiées, comme la structure des chaînes ($g(r)$) et la pression macroscopique. Une étude plus approfondie des propriétés des fondus de polymères doit être menée, en vue de valider l'approche multi-échelle. Dans une première section, le *cis*-PB est étudié en détail, tant au niveau structural que dynamique. La suite du chapitre est consacrée à l'étude de la transférabilité des potentiels gros grain. Cette transférabilité est testée sur plusieurs paramètres dont la température, la masse molaire des chaînes et la nature chimique des monomères. Elle peut se présenter sous différentes formes. Par exemple, les potentiels peuvent directement être transférés d'un système à l'autre, du moment que seule la température change. Cependant, il paraît évident que ces potentiels sont tributaires des conditions dans lesquelles ils ont été développés et ne peuvent pas être utilisés avec n'importe quel système. La modification du degré de nivellement λ ou du type de monomère considéré implique

par exemple un nouveau développement des potentiels. Malgré tout, la méthode précédemment décrite reste identique, quel que soit le système étudié.

1 Validation de l’approche multi-échelle

1.1 Conditions de simulation

Unités réelles

Au cours de ces travaux, le développement de potentiels mésoscopiques vise la prédiction quantitative des propriétés de fondu. En ce sens, il est nécessaire de modifier les unités classiques de la DPD. Les unités utilisées tout au long des simulations mésoscopiques sont qualifiées de *réelles*, par opposition aux unités réduites de la DPD dans son formalisme initial. Les simulations peuvent ainsi être directement confrontées aux mesures expérimentales, sans qu’un redimensionnement des grandeurs calculées soit nécessaire. L’analyse dimensionnelle des équations du mouvement fixe l’unité de temps DPD à la nanoseconde lorsque les énergies sont en J mol^{-1} , les masses en kg mol^{-1} et les longueurs en nm. La valeur du coefficient de friction γ s’exprime alors en $\text{kg mol}^{-1} \text{ns}^{-1}$.

Paramètres des simulations

Les simulations mésoscopiques de *cis*-PB sont effectuées dans l’ensemble NpT à une température de 300 K et à une pression de 0,1 MPa. La pression est contrôlée à l’aide de l’algorithme de Berendsen⁹³ avec un paramètre Q_p de 0,1 MPa s. Le système, composé de 40 chaînes de 40 billes chacune, est simulé avec un pas de temps de 50 fs. Le rayon de coupure r_c des interactions non liées est fixé à une valeur de 4 nm et le coefficient de friction γ de la DPD est choisi à $300 \text{ kg mol}^{-1} \text{ns}^{-1}$. Il est évident que les propriétés dynamiques du fondu sont impactées par le choix de ce paramètre γ , tout comme le choix du rayon de coupure.^{107,108} Ces choix ont été préalablement effectués en se basant sur les travaux effectués par Lahmar et Rousseau.¹⁰⁸ Ils ont étudié l’influence de r_c et γ sur la dynamique globale et locale d’un fondu de polymère et ont conclu qu’une valeur de γ de $300 \text{ kg mol}^{-1} \text{ns}^{-1}$ permet une reproduction correcte des temps de relaxation des chaînes polymères. Ainsi, aucun facteur de redimensionnement n’est requis pour corriger la dynamique du fondu, même s’il sera montré ultérieurement que des études approfondies restent nécessaires pour aboutir à une reproduction parfaitement quantitative de celle-ci.

Le degré de nivellement est conservé à 5 monomères par bille, conduisant à une particule de masse égale à 270 g mol^{-1} . La force conservative utilisée au cours des simulations de DPD dérive du potentiel $\omega_\lambda^{\text{total}}(r)$ incluant la somme des potentiels $\omega_\lambda^{\text{nb}}(r)$, $\omega_\lambda^{\text{b}}(r)$ et $\omega_\lambda^{\text{ben}}(r)$ représentés sur les figures 4.18 et 4.19. L’acquisition des

données est réalisée au cours d’une simulation de 20 millions de pas correspondant à un temps simulé de 1000 ns. Le fait d’atteindre de tels temps de simulation permet de pouvoir faire l’équilibration du système à 300 K et ne plus avoir recours à l’utilisation d’une température fictive de 600 K.

Afin de valider la méthode et plus précisément les potentiels mésoscopiques développés, diverses propriétés d’un fondu de *cis*-PB sont extraites de simulations de DPD et confrontées avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. À la différence de la phase de développement des potentiels, les configurations mésoscopiques de départ n’ont plus aucun lien avec les configurations atomistiques et sont générées aléatoirement. Une période d’équilibration d’une centaine de nanosecondes est alors effectuée, préalablement à tout calcul.

1.2 Structure du fondu de *cis*-PB

Une partie de la structure a déjà été étudiée lors du chapitre précédent par l’intermédiaire des fonctions de distributions de paires (figures 4.18 et 4.19). Malgré le fait que ces distributions fournissent de nombreuses informations sur l’organisation du fondu et peuvent être directement reliées à des grandeurs expérimentales ($S(q)$), il est tout de même souhaitable de vérifier que les autres grandeurs structurales sont également correctement décrites.

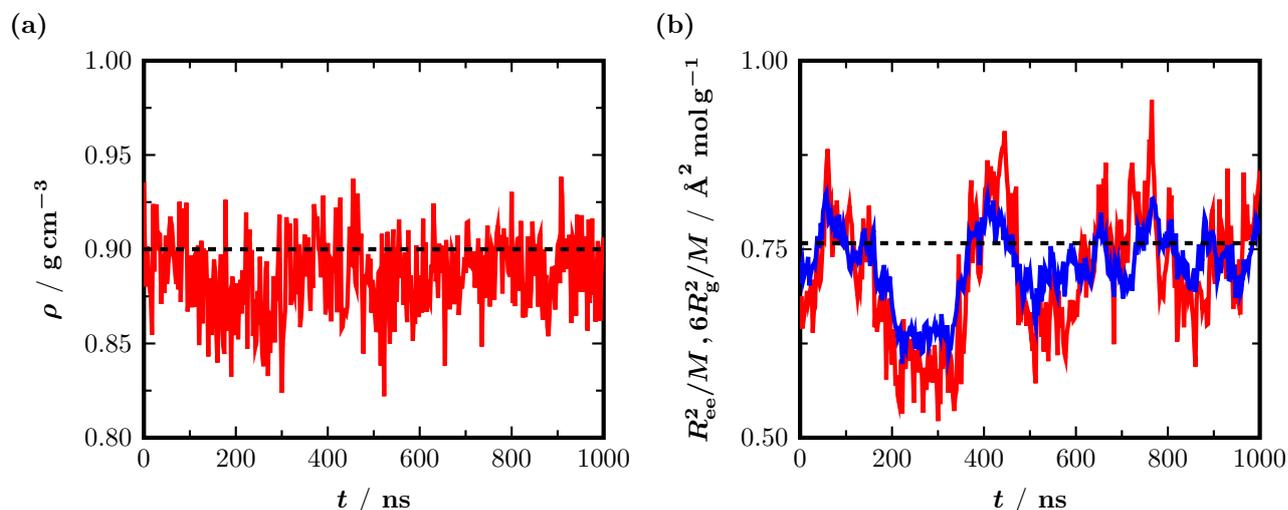


FIGURE 5.1 – Évolution temporelle de propriétés thermodynamiques et structurales d’un fondu de *cis*-PB de $10,8 \text{ kg mol}^{-1}$ au cours d’une simulation DPD.

--- Valeurs expérimentales issues de la référence [94].

(a) Masse volumique à 0,1 MPa et 300 K.

(b) Distance bout à bout R_{ee}^2 (—) et rayon de giration R_g^2 (—) des chaînes polymères. La valeur du rayon de giration est exprimée comme $6R_g^2/M$ pour rendre compte du comportement gaussien des chaînes conduisant à $R_{ee}^2/R_g^2 = 6$.

La figure 5.1a montre l’évolution temporelle de la masse volumique du *cis*-PB au cours d’une simulation de DPD. La valeur

moyenne obtenue à 300 K est de $0,89 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$. Les potentiels mésoscopiques offrent une excellente reproduction de la masse volumique du *cis*-PB avec une déviation de 1 % de la valeur déterminée expérimentalement de $0,90 \text{ g cm}^{-3}$.⁹⁴ La correction de pression effectuée sur le potentiel non lié lors de son optimisation est efficace et permet la simulation correcte du fondu dans l’ensemble NpT autour de la pression atmosphérique. Le développement de potentiels réalistes ouvre ainsi la voie vers la prédiction quantitative de grandeurs macroscopiques.

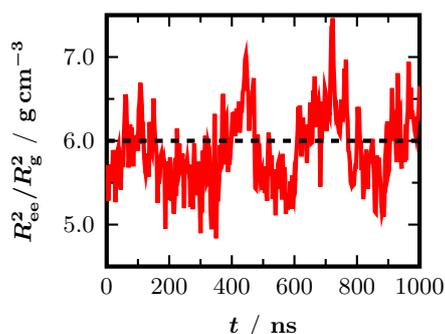


FIGURE 5.2 – Rapport entre la distance bout à bout R_{ee}^2 et le rayon de giration R_g^2 des chaînes de *cis*-PB. Un rapport de 6 caractérise le comportement d’une chaîne gaussienne idéale.

Le traitement des configurations mésoscopiques permet également de remonter à la distance bout à bout. Cette distance, ou plutôt son carré, est caractéristique d’un polymère donné lorsqu’elle est normée par la masse molaire du fondu. À l’échelle mésoscopique, son calcul nécessite une attention particulière. Le nivellement de la configuration atomistique entraîne une perte d’information au niveau des bouts de chaîne et généralement $R_{ee}^{\text{atom}} > R_{ee}^{\text{més}}$. Cependant, les dimensions des chaînes simulées et le degré de nivellement faible autorisent l’approximation $R_{ee}^{\text{més}} \simeq R_{ee}^{\text{atom}}$. En moyennant sur l’ensemble de la trajectoire de DPD (figure 5.1b), une valeur de $0,71 \pm 0,08 \text{ \AA}^2 \text{ mol g}^{-1}$ est obtenue pour R_{ee}^2/M . L’écart à la valeur expérimentale⁹⁴ ($R_{ee}^2/M=0,758 \text{ \AA}^2 \text{ mol g}^{-1}$) est de 5 %. L’évolution de R_{ee}^2/M en fonction du temps est reportée sur la figure 5.1b, tout comme la valeur du rapport R_g^2/M . Le rapport de la distance bout à bout sur le rayon de giration R_{ee}^2/R_g^2 de 6,1 est en accord avec la valeur attendue de 6 pour des chaînes gaussiennes idéales¹⁷ (figure 5.2).

Comme dans le cas des simulations atomistiques, il est possible de caractériser l’état de relaxation des sous segments composant la chaîne. La grandeur R_{ij}^2/M_{ij} issue de l’équation 2.26 est donc tracée en fonction du nombre de liaisons n_{ij} composant la sous chaîne (figure 5.3). Cette quantité augmente de manière monotone jusqu’à atteindre un plateau. Sa valeur est proche de la valeur R_{ee}^2/M attendue lorsque $n_{ij} = (N - 1)$.

Le même calcul est effectué pour un système dont les chaînes ne sont composées que de 8 billes, soit 40 monomères. Bien que les chaînes soient trop courtes pour atteindre la valeur du plateau, l’évolution de R_{ij}^2/M_{ij} reste similaire à celle de longues chaînes équilibrées. Le comportement attendu à partir du modèle de la chaîne à rotation libre (FRC) est également représenté sur la figure 5.3. Le modèle utilise les paramètres $l_{ij} = 1,05 \text{ nm}$ pour la longueur moyenne d’une liaison et $\cos \theta_{ijk} = -0,296$ correspond à la valeur moyenne du cosinus de l’angle formé par deux liaisons consécutives.

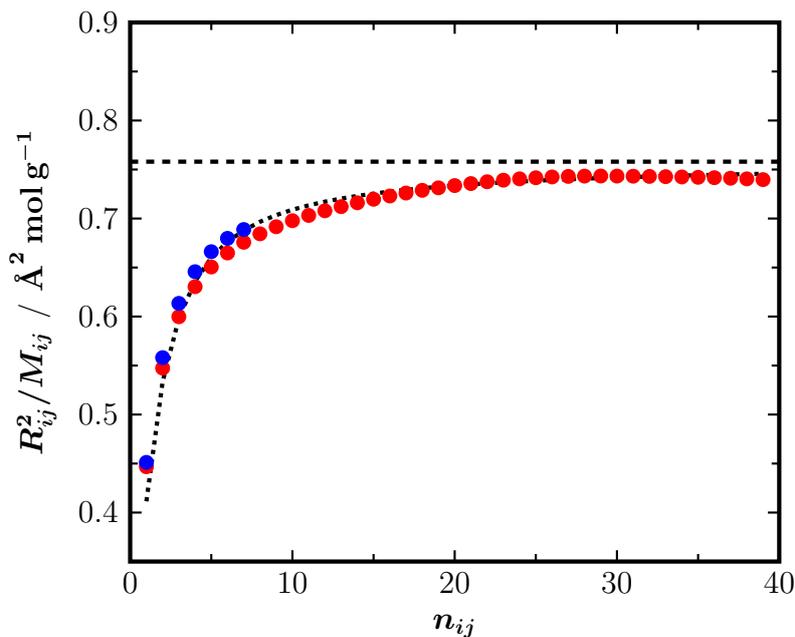


FIGURE 5.3 – Distance moyenne R_{ij}^2/M_{ij} en fonction de la longueur n_{ij} d'une sous chaîne de *cis*-PB.

● $M = 10,8 \text{ kg mol}^{-1}$, soit 40 billes.
 ● $M = 2,16 \text{ kg mol}^{-1}$, soit 8 billes.
 --- Lorsque $n \rightarrow \infty$, la valeur R_{ee}^2/M est atteinte.
 Modèle de la chaîne à rotation libre (FRC).

En utilisant ce modèle, le rapport R_{ij}^2/n_{ij} s'exprime comme :

$$\frac{R_{ij}^2}{n_{ij}} = \left[\frac{1 - \cos \theta_{ijk}}{1 + \cos \theta_{ijk}} + \frac{2 \cos \theta_{ijk} [1 - (-\cos \theta_{ijk})^{n_{ij}}]}{(1 + \cos \theta_{ijk}^2)} \frac{1}{n_{ij}} \right] l_{ij}^2 = C_{n_{ij}} l_{ij}^2 \quad (5.1)$$

où $C_{n_{ij}}$ est le coefficient caractéristique de Flory,¹⁸ qui pour rappel sature vers une valeur limite $C_\infty \approx R_{ee}^2/Nl^2$ pour un nombre de liaisons largement supérieur au nombre moyen de liaisons entre enchevêtrements. La comparaison avec ce modèle est pertinente puisqu'aucun potentiel n'est ajouté pour caractériser l'angle dièdre entre quatre particules DPD. Comme le montre la figure 5.3, le rapport calculé à partir de la modélisation gros grain est en parfait accord avec celui prédit par le modèle de la chaîne à rotation libre pour toutes les tailles de chaîne. L'équilibration du fondu à l'échelle gros grain est assurée au terme de la simulation mésoscopique. La valeur plateau de R_{ij}^2/M_{ij} n'est cependant atteinte que pour des valeurs de n_{ij} très proche du nombre de liaisons totale des chaînes des systèmes étudiés. On pressent d'ores et déjà que la masse molaire des chaînes polymères est insuffisante pour rendre compte du comportement de polymères fortement enchevêtrés.

Le modèle FRC étant capable de décrire correctement la conformation des chaînes du fondu, le potentiel angulaire doit gouverner à lui seul la distribution angulaire. La distribution des angles de liaison, calculée à partir des simulations mésoscopiques, est représentée sur la figure 5.4. La probabilité $P(\theta)$ d'obtenir un angle θ uniquement avec le potentiel $\omega^{\text{ben}}(\theta)$ est également ajoutée. Cette

probabilité $P(\theta)$ s'exprime sous la forme :

$$P(\theta) = A \sin \theta \exp\left(-\frac{\omega^{\text{ben}}(\theta)}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (5.2)$$

Elle est calculée en ajustant le potentiel $\omega^{\text{ben}}(\theta)$ de la figure 4.19b avec une équation quadratique $C[\cos \theta + 1]^2$, visible sur la figure 5.4b. En considérant $\int_0^\pi P(\theta) d\theta = 1$, le facteur de normalisation A de l'équation 5.2 s'écrit comme :

$$A = \frac{2\pi\sqrt{C/k_{\text{B}}T}}{180\sqrt{\pi}\text{erf}\left(2\sqrt{C/k_{\text{B}}T}\right)} \quad (5.3)$$

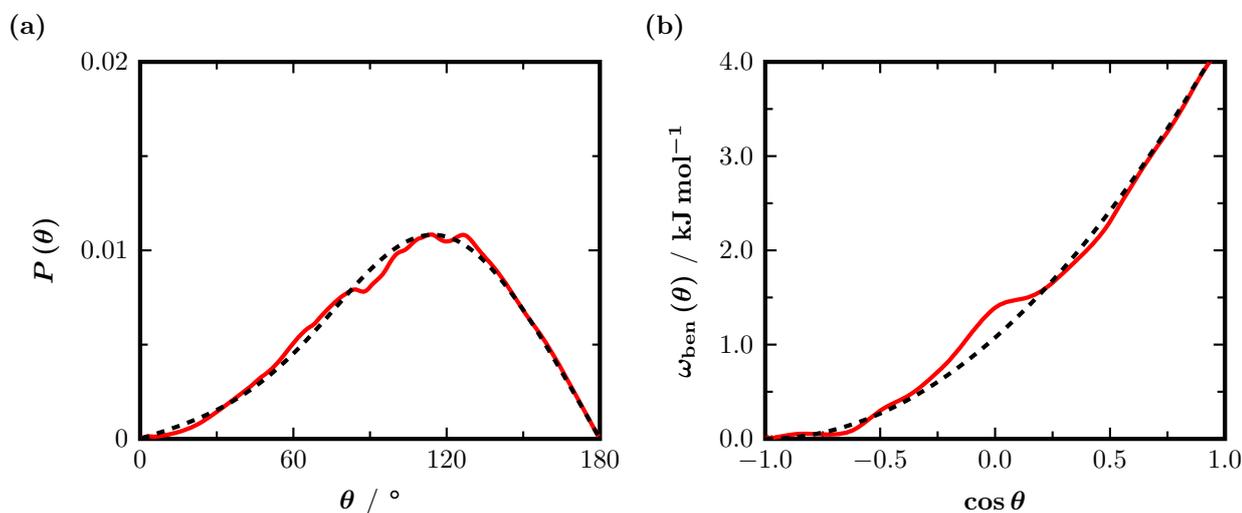


FIGURE 5.4 – Distribution angulaire d'un fondu de *cis*-PB en utilisant un degré de nivellement de $\lambda = 5$.

(a) Distribution des angles (—) formés par les liaisons entre billes au cours de la simulation DPD et distribution angulaire attendue (---) par le modèle FRC.

(b) Potentiel angulaire $\omega^{\text{ben}}(\theta)$ (—) développé à l'aide de la méthode IBI et l'ajustement quadratique $C[\cos \theta + 1]^2$ (---) effectué sur le potentiel $\omega^{\text{ben}}(\theta)$.

La distribution angulaire moyennée sur l'ensemble de la trajectoire DPD correspond bien à celle calculée à l'aide de l'équation 5.2. Le comportement des angles formés par les liaisons entre billes est donc majoritairement gouverné par le potentiel angulaire, comme prévu par le modèle FRC.

1.3 Dynamique du fondu

La dynamique du fondu est tout d'abord étudiée en calculant la fonction d'autocorrélation du vecteur bout à bout \mathbf{R}_{ee} , définie par l'équation 3.25. Cette fonction est suivie pour des longueurs de chaîne différentes, à savoir 4, 8 et 40 billes (figure 5.5).

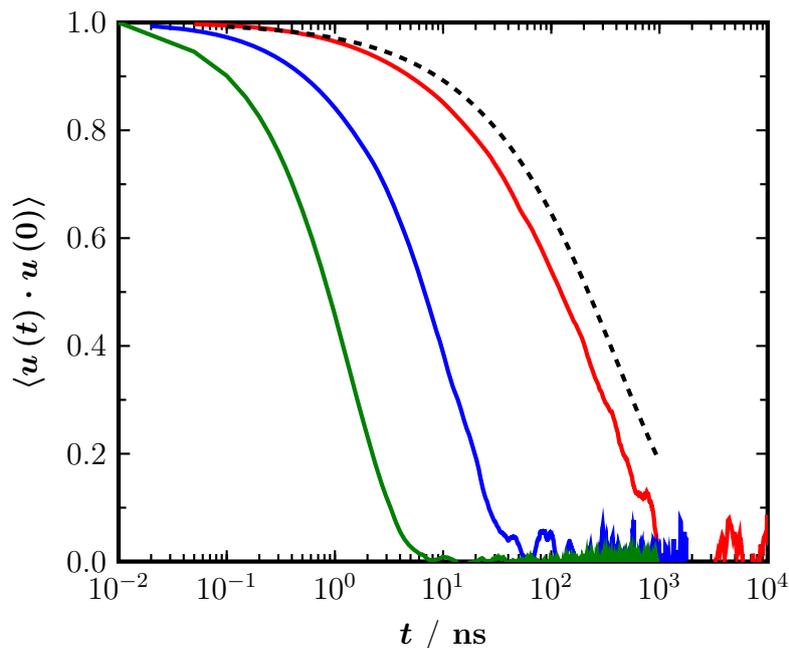


FIGURE 5.5 – Fonctions d’autocorrélation du vecteur bout à bout du *cis*-PB pour des longueurs de chaînes différentes en utilisant le modèle gros grains.

— C_{800} , soit 40 billes.
— C_{160} , soit 8 billes.
— C_{80} , soit 4 billes.
- - - Ajustement issu du C_{800} simulé à l’échelle moléculaire.

Pour le système composé de 40 chaînes de 4 billes, la fonction s’annule au bout de quelques nanosecondes tandis que la décorrélation des chaînes de 40 billes n’a lieu que pour des temps de quelques microsecondes. Pour cette taille de chaîne, la relaxation du vecteur bout à bout est proche de celle obtenue par les simulations atomistiques (courbe pointillée de la figure 5.5). La dynamique des chaînes est correctement reproduite à l’échelle mésoscopique, justifiant ainsi l’utilisation d’un coefficient de friction γ de $300 \text{ kg mol}^{-1} \text{ ns}^{-1}$. Comme la plupart des modélisations utilisant une représentation gros grain de la matière, la dynamique du fondu simulée par DPD reste légèrement trop rapide et pourrait être améliorée par une optimisation fine du coefficient de friction γ . De nouvelles approches ont été abordées récemment¹⁰⁹ et visent à déterminer la force de friction avec une approche *bottom-up* similaire à celle développée ici pour les forces conservatives. Elles sortent néanmoins du cadre de ce travail de thèse et ne seront pas plus détaillées.

Il est toutefois important de noter qu’avec une modélisation mésoscopique, il est possible d’atteindre la relaxation complète des chaînes polymères constituées de 200 monomères (40 billes) alors qu’elle n’est pas observée avec les simulations moléculaires. En effet, la simulation d’un fondu de polymère sur $2 \mu\text{s}$ requiert 1 semaine en DPD sur une machine de calcul classique (12 cœur de 2,66 GHz chacun). La même simulation demanderait plus de 2 ans pour atteindre ces $2 \mu\text{s}$ sur la même architecture en utilisant une représentation *atome unifié* et près d’un siècle avec une représentation *tout atome* du système. Cela montre l’attrait des modèles gros grain pour la prédiction de propriétés thermodynamiques, structurales et dynamiques des systèmes polymères de masse molaire importante.

La dynamique de ces trois tailles de chaînes (4, 8 et 40) est également étudiée par le biais du déplacement carré moyen (MSD) (figure 5.6). À cause du degré de nivellement élevé ($\lambda = 5$), le régime balistique en t^2 n’est pas visible. Les résolutions temporelles et spatiales imposées respectivement par le pas de temps et la dimension de la bille empêche l’observation de ce régime. Aux temps courts, on remarque cependant une accélération de la dynamique par rapport au régime de Rouse, conduisant à une pente légèrement supérieure à $t^{0.5}$.

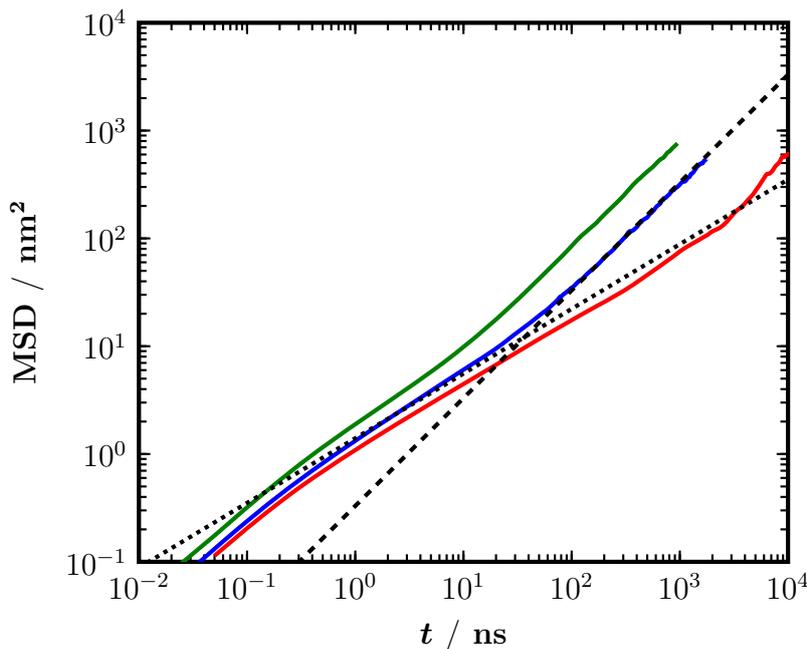


FIGURE 5.6 – Déplacements carrés moyens des billes constituant les chaînes de *cis*-PB.

- C_{800} , soit 40 billes.
- C_{160} , soit 8 billes.
- C_{80} , soit 4 billes.
- Loi d’échelle en $t^{1/2}$.
- Loi d’échelle en t^1 .

Pour des chaînes de faible longueur, la transition entre le régime de Rouse et le régime d’Einstein de diffusion libre (t^1) s’observe à des temps de quelques nanosecondes. Ce changement s’opère pour des temps d’autant plus grands que la longueur de chaîne augmente, comme attendu par les temps de Rouse associés à ces tailles. Pour les chaînes les plus longues, la transition s’observe aux alentours de la microseconde, similaire au temps observé pour la décorrélation complète du vecteur \mathbf{R}_{ee} . Un léger ralentissement est également remarqué par rapport à la dynamique de Rouse. Cependant les chaînes ne sont pas assez longues pour qu’une pente en $t^{0.25}$ soit observée.¹¹⁰ En effet, un telle pente est caractéristique d’un fondu fortement enchevêtré et correspond au régime de reptation.³⁰ Cette observation est cohérente avec le fait que le plateau du coefficient $C_{n_{ij}}$ n’est atteint que pour $n_{ij} \approx N$ même dans le cas des chaînes simulées les plus longues (40 billes), signe de chaînes relativement peu enchevêtrées. Les propriétés dynamiques des fondus de polymère étudiés (4, 8 et 40 billes) permettent uniquement l’observation d’un comportement proche de celui décrit par la théorie de Rouse.

Les coefficients d'autodiffusion peuvent être déterminés dans la limite des temps longs pour chaque longueur de chaîne. Ils sont reportés dans le tableau 5.1 avec les temps τ et les paramètres d'hétérogénéité β de la relaxation des chaînes.

| | τ / ns | β | $D / 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ |
|-----------|-------------|---------|---|
| C_{80} | 1,3 | 0,91 | 13,5 |
| C_{160} | 11 | 0,86 | 5,2 |
| C_{800} | 221 | 0,65 | 1,0 |

Les coefficients D calculés, de l'ordre de $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, sont cohérents avec ceux obtenus à l'aide des simulations atomistiques.¹¹¹ En outre, la tableau 5.1 montre que le paramètre β est proche de 1 pour des chaînes courtes et diminue lorsque la longueur des chaînes augmente. Cette observation était déjà visible au niveau moléculaire et caractérise un système dont le nombre d'enchevêtrement croît et s'éloigne d'une dynamique de Rouse. Toutefois, même si les fondus composés de chaînes de 40 billes commencent effectivement à s'éloigner d'un comportement de type Rouse, cela reste à peine observable sur des propriétés comme le MSD (figure 5.6).

2 Étude de la transférabilité de la méthode

Tout comme le développement de champ de force à l'échelle moléculaire, la création de potentiels mésoscopiques vise une certaine transférabilité. Bien évidemment, celle-ci n'est pas aussi complète que celle observée pour les paramètres des champs de force moléculaires et seules quelques conditions initiales peuvent varier, le champ de force mésoscopique développé n'étant pas capable de représenter n'importe quel système. Ainsi, le changement de degré de nivellement λ ou de type de monomère nécessite un développement systématique des potentiels d'interaction. La température ou la composition du système (nombre et longueur des chaînes) peuvent cependant être fixées à des valeurs différentes de celles utilisées lors du développement des potentiels.

2.1 Transférabilité en degré de nivellement

Un degré de nivellement inférieur ($\lambda = 4$) est utilisée pour étudier le *cis*-PB. Le protocole reste le même et le développement des potentiels s'effectue avec les mêmes configurations issues de la dynamique moléculaire. À l'issue de l'optimisation complète, comprenant deux cycles d'itération et une correction de la pression, les différentes distributions de paires ainsi que les potentiels ont convergé vers leurs cibles respectives. Les différentes RDFs ainsi que la forme finale des potentiels mésoscopiques sont visibles sur la figure 5.8.

TABLEAU 5.1 – Temps de relaxation τ et paramètres β de la fonction d'autocorrélation des \mathbf{R}_{ee} et coefficients d'autodiffusion D obtenus par simulation DPD du *cis*-PB.

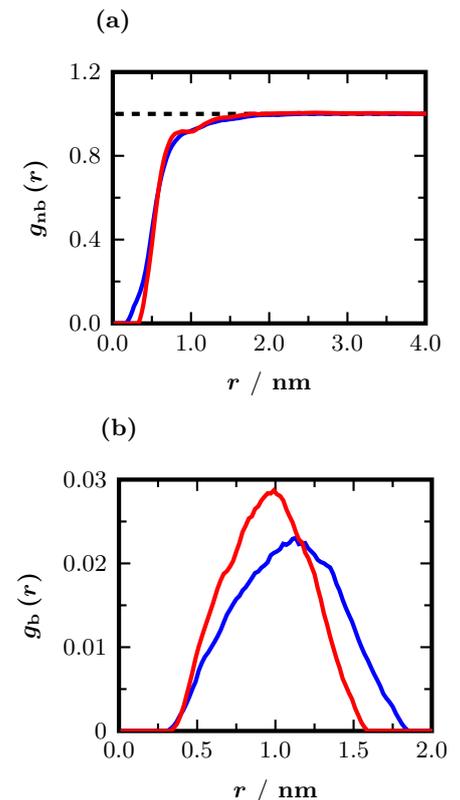


FIGURE 5.7 – Comparaison des fonctions de distribution de paires à différents degrés de nivellement.

— $\lambda = 4$. — $\lambda = 5$.

(a) Entre particules non liées.

(b) Entre particules participant à une méliation.

L'utilisation d'un degré de nivellement inférieur entraîne une interpénétration des billes moins prononcée et les particules mésoscopiques sont plus « dures ». La figure 5.7 rend compte de ce phénomène, la valeur de r pour laquelle $g(r)^{\text{nb}}$ devient nulle est plus grande que pour $\lambda = 5$. Le potentiel géant l'interaction non liée est alors plus répulsif et conserve son allure de type Lennard-Jones. Ce caractère répulsif limite donc l'emploi d'un pas de temps élevé. De plus, la distribution des longueurs de liaison est plus étroite lorsque le nivellement est faible et la vibration d'une liaison est alors plus rapide. Un pas de temps de 10 fs est donc nécessaire à la stabilité de la simulation pour ce niveau de détail.

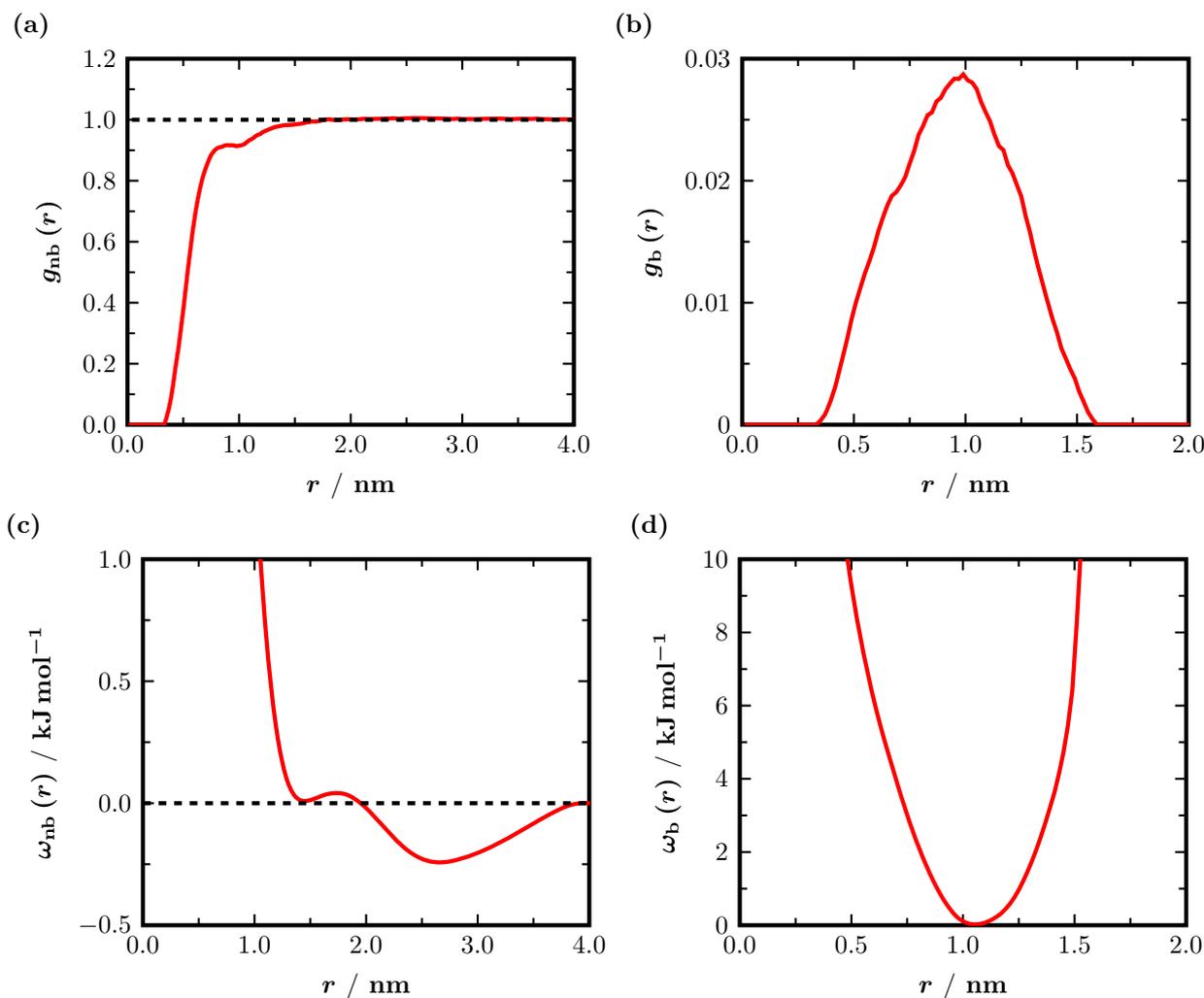


FIGURE 5.8 – Distributions de paires et potentiels mésoscopiques associés après un nivellement de $\lambda = 4$. (a) RDFs de paires non liées. (b) Distribution de liaison. (c) Potentiel d'interaction non lié. (d) Potentiel de liaison.

La diminution du nombre de particules est également moindre pour $\lambda = 4$ et le calcul des interactions est donc plus coûteux. Par conséquent, les simulations mésoscopiques à $\lambda = 4$ sont uniquement concentrées sur les propriétés structurales du fondu, l'accès aux relaxations lentes étant limité. La figure 5.9 montre l'évolution

5.2 – Étude de la transférabilité de la méthode

temporelle de la masse volumique, de la distance bout à bout et du rayon de giration du *cis*-PB à ce degré de nivellement.

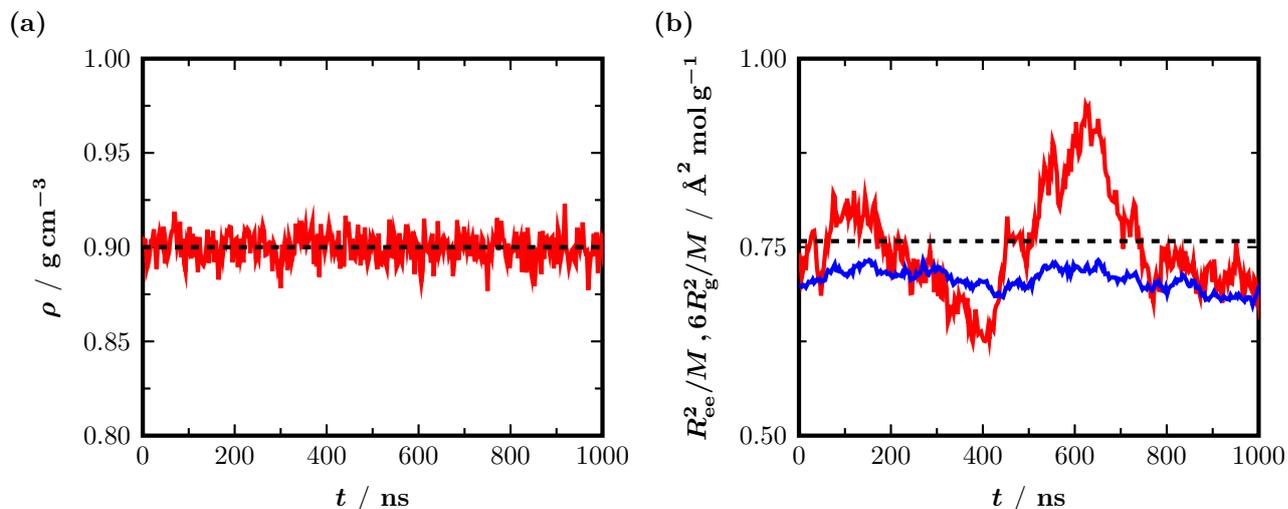


FIGURE 5.9 – Propriétés structurales du *cis*-PB de $10,8 \text{ kg mol}^{-1}$, soit 40 chaînes de 50 billes à $\lambda = 4$. --- Valeurs expérimentales issues de la référence [94].

(a) Masse volumique à 0,1 MPa et 300 K.

(b) Distance bout à bout R_{ee}^2 (—) et rayon de giration R_g^2 (—) des chaînes polymères. La valeur du rayon de giration est exprimée comme $6R_g^2/M$ pour rendre compte du comportement gaussien des chaînes conduisant à $R_{ee}^2/R_g^2 = 6$.

Les chaînes conservent leur comportement gaussien avec un rapport R_{ee}^2/R_g^2 proche de 6. La masse volumique et la distance bout à bout sont aussi en excellente adéquation avec les simulations à $\lambda = 5$ et les données expérimentales (traits pointillés sur la figure 5.9). Les fluctuations de la masse volumique sont cependant plus faibles qu’au cours des simulations effectuées à un nivellement supérieur. La présence d’un volume exclu plus important ainsi que la distribution étroite des longueurs de liaison rendent la bille mésoscopique plus dure. De plus, sa masse est moindre et son mouvement impacte moins la masse volumique du fondu. Ces considérations rejoignent également le fait qu’au niveau atomistique, les fluctuations de volume restent faibles. Ainsi, plus le niveau de nivellement augmente et plus le système est compressible, autorisant ainsi des variations de volume plus importantes. Il sera par ailleurs question dans la suite de ce manuscrit de l’étude de la compressibilité du système suite au nivellement.

| | $\rho / \text{g cm}^{-3}$ | | $R_{ee}^2/M \text{ \AA}^2 \text{ mol g}^{-1}$ | | R_{ee}^2/R_g^2 |
|---------------|---------------------------|-------|---|-------|------------------|
| | sim | exp | sim | exp | |
| $\lambda = 5$ | $0,885 \pm 0,021$ | | $0,71 \pm 0,08$ | | 5,9 |
| $\lambda = 4$ | $0,900 \pm 0,008$ | 0,900 | $0,74 \pm 0,07$ | 0,758 | 6,3 |

TABLEAU 5.2 – Valeurs des masses volumiques, distances bout à bout, et rapport R_{ee}/R_g pour un fondu de *cis*-PB à deux degrés de nivellement différents. Les valeurs expérimentales sont issues de la référence [94].

La même étude est effectuée avec un nivellement encore plus important ($\lambda = 10$). Les contraintes topologiques au sein d’un tel

système ne sont plus conservées et de nombreux croisements de liaisons apparaissent durant la simulation. L’étude n’est alors pas poursuivie avec ce degré de nivellement, la taille importante des billes ne permettant pas l’étude du comportement viscoélastique du *cis*-PB avec l’approche multi-échelle quantitative développée ici.

2.2 Transférabilité en microstructure

Un des enjeux majeurs de cette approche est de pouvoir distinguer plusieurs microstructures de polymère tout en utilisant une représentation gros grain du fondu. En effet, il n’est pas trivial de conserver la spécificité chimique des monomères à l’échelle mésoscopique. Dans le but de tester l’aspect quantitatif des potentiels mésoscopiques réalistes, l’étude est étendue à deux nouveaux fondus.

Le premier système est composé d’une polyoléfine, polymère entièrement saturé : le polyisobutylène (PIB). Sa grande perméabilité aux gaz le rend attractif pour des applications dans le domaine des pneumatiques mais il entre également dans la composition de nombreux autres matériaux (joints, cosmétiques, chewing-gums).

Un polymère siliconé est également étudié : le polydiméthylsiloxane (PDMS), le caoutchouc silicone le plus fabriqué. La force de la liaison Si–O lui offre entre autres une bonne résistance aux rayonnements ultra-violet. Le PDMS se retrouve également dans une multitude de produits (shampoings, additif alimentaire E900).

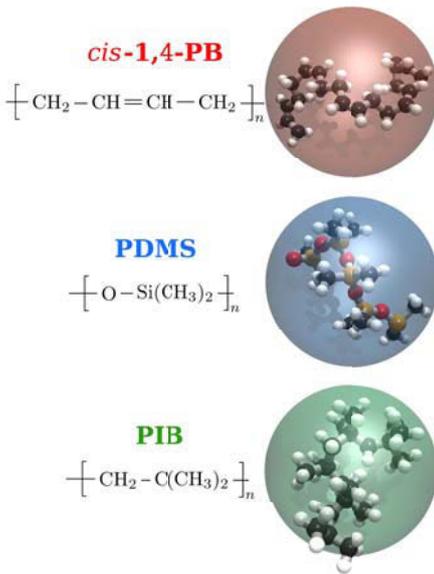


FIGURE 5.10 – Chaînes de polymères de microstructures différentes.

Les fondus constitués de ces microstructures présentent des propriétés structurales et dynamiques variées que l’approche multi-échelle doit être capable de reproduire. Comme dans le cas d’un changement de degré de nivellement, il est évident que les potentiels mésoscopiques doivent être systématiquement développés pour correspondre à chaque système étudié. Les systèmes de fondu de PIB et de PDMS sont créés et équilibrés suivant le protocole décrit dans le chapitre 4. Les configurations issues de l’échelle moléculaire sont traitées puis nivelées en conservant un degré de nivellement $\lambda = 5$. L’enchaînement des nouvelles billes (figure 5.10) forme alors le nouveau système mésoscopique et les différentes distributions de paires sont calculées à partir de ces configurations nivelées (figure 5.11).

Tout d’abord, il peut être noté que la distinction entre les différents types de monomères est déjà visible sur les RDFs. Ainsi, la méthode peut espérer rendre compte de la différence de comportement entre ces fondus. Sur la figure 5.11a, on remarque que le PIB et le PDMS possèdent plusieurs couches d’organisation, représentées par les oscillations de la fonction de distribution de paires non liées. Contrairement au *cis*-PB, le PDMS et le PIB comportent des groupements latéraux de type méthyle (CH_3). L’encombrement stérique de ces groupements engendre une restriction de conforma-

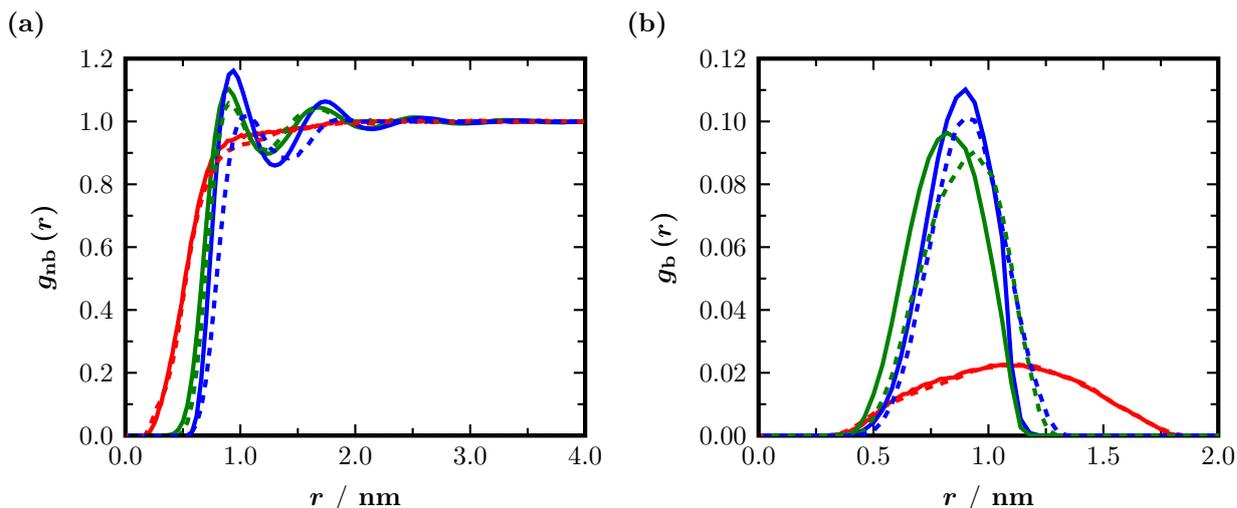


FIGURE 5.11 – Fonctions de distributions de paires de particules non liées et liées pour trois fondus de polymère, utilisant chacun un degré de nivellement $\lambda = 5$.

— *cis*-PB. — PIB. — PDMS. - - - $g(r)$ cibles. — $g(r)$ obtenues par DPD.

(a) Paires non liées. (b) Paires liées.

tion, génératrice d’une structure particulière, et ce même pour un degré de nivellement élevé de $\lambda = 5$. De plus, le PDMS possède des liaisons polarisées de type Si-O, provoquant également une certaine organisation au sein du fondu. Le *cis*-PB n’ayant aucune de ces particularités, sa distribution de paires non liées ne présente pas d’organisation préférentielle et tend vers 1 de manière monotone.

Les distributions de paires impliquées dans une liaison entre particules de PIB et de PDMS diffèrent également (figure 5.11b). Les billes provenant de la procédure de nivellement sont plus dures que dans le cas du *cis*-PB, d’autant que les RDFs non liées s’annulent pour des valeurs de r plus grandes que dans le cas du *cis*-PB. La contribution angulaire est elle aussi calculée (figure 5.12) mais ne présente pas d’information particulière hormis la restriction des petits angles de liaison, commune aux trois fondus.

L’ensemble de ces distributions de paires résulte du processus complet d’optimisation (figures 5.11 et 5.12). Leur comparaison avec les distributions cibles est convenable, car il est important de rappeler que l’optimisation est effectuée simultanément sur l’ensemble des potentiels (lié, non lié et angulaire) et nécessite donc un compromis. De plus, la convergence est atteinte puisque l’ajout d’itérations supplémentaires ne modifie que faiblement les potentiels d’interaction et par conséquent les RDFs. La forme finale des différentes contributions au potentiel d’interaction total est représentée sur les figures 5.13 et 5.14. La structuration de la matière est directement observable sur les potentiels d’interaction, ce qui laisse penser que la distinction entre les types de monomères est réalisable à l’échelle mésoscopique par le biais de cette méthode.

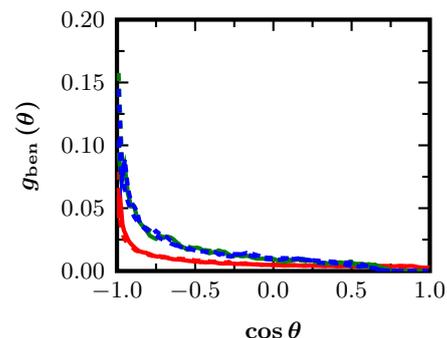


FIGURE 5.12 – Fonctions de distributions de paires de particules formant un angle.

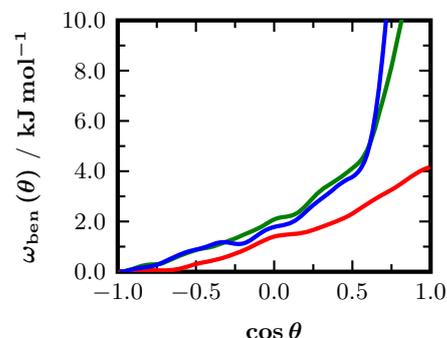


FIGURE 5.13 – Potentiels de paires formant un angle.

Des simulations de DPD sont ensuite réalisées dans l’ensemble NpT pour chacun des trois types de fondu. Les systèmes sont composés de 40 chaînes de 40 billes de *cis*-PB, PIB et PDMS, soit des masses molaires respectives de 10,8, 11,2 et 14,8 kg mol⁻¹. Le temps simulé est équivalent à 1 μs en utilisant un pas de 50 fs à une température de 300 K et sous une pression de 0,1 MPa.

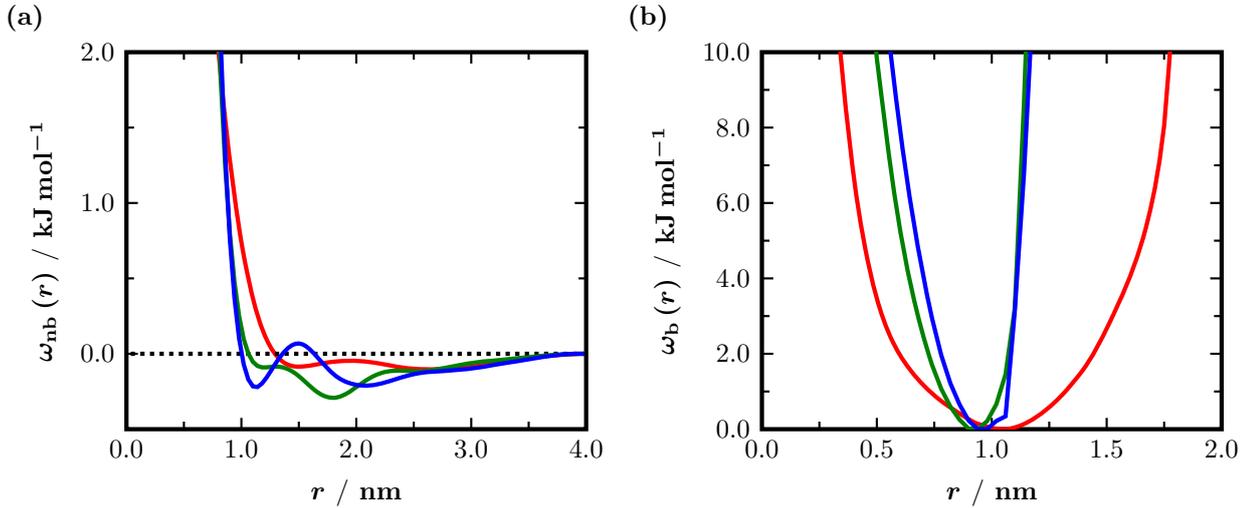


FIGURE 5.14 – Potentiels régissant les interactions entre particules pour trois fondus de polymère, obtenus à la suite du processus complet d’optimisation (correction de pression incluse).

— *cis*-PB. — PIB. — PDMS.

(a) Potentiels de type non lié. (b) Potentiels de liaison.

La figure 5.15 trace l’évolution de la masse volumique et de la distance bout à bout en fonction du temps pour chaque fondu. La confrontation de ces résultats avec ceux disponibles dans la littérature⁹⁴ montre que les simulations mésoscopiques sont capables de reproduire correctement les valeurs de masse volumique et de R_{ee}^2/M . La distinction entre les différents fondus est observable à la fois sur la masse volumique et sur ces distances caractéristiques. De plus, les chaînes sont correctement équilibrées et satisfont la relation 2.22, leur conférant le caractère de chaîne idéale. Les valeurs de ρ , R_{ee}^2/M ainsi que le rapport R_{ee}/R_g sont reportées dans le tableau 5.3.

TABLEAU 5.3 – Valeurs des masses volumiques, distances bout à bout, et rapport R_{ee}/R_g pour chaque type de polymère. Les valeurs expérimentales sont issues de la référence [94].

| | $\rho / \text{g cm}^{-3}$ | | $R_{ee}^2/M \text{ \AA}^2 \text{ mol g}^{-1}$ | | R_{ee}^2/R_g^2 |
|----------------|---------------------------|-------|---|-------|------------------|
| | sim | exp | sim | exp | |
| <i>cis</i> -PB | $0,885 \pm 0,021$ | 0,900 | $0,71 \pm 0,08$ | 0,758 | 5,9 |
| PIB | $0,920 \pm 0,008$ | 0,918 | $0,52 \pm 0,06$ | 0,570 | 6,2 |
| PDMS | $0,968 \pm 0,007$ | 0,970 | $0,42 \pm 0,04$ | 0,422 | 6,1 |

Comme lors de l’étude du *cis*-PB à $\lambda = 4$, on remarque que le PIB et le PDMS possèdent des fluctuations de masse volumique moins marquées. L’interprétation donnée précédemment reste valable puisqu’ici encore, les variations faibles de volume peuvent être reliées au caractère dur des billes mésoscopiques. En effet, sur la

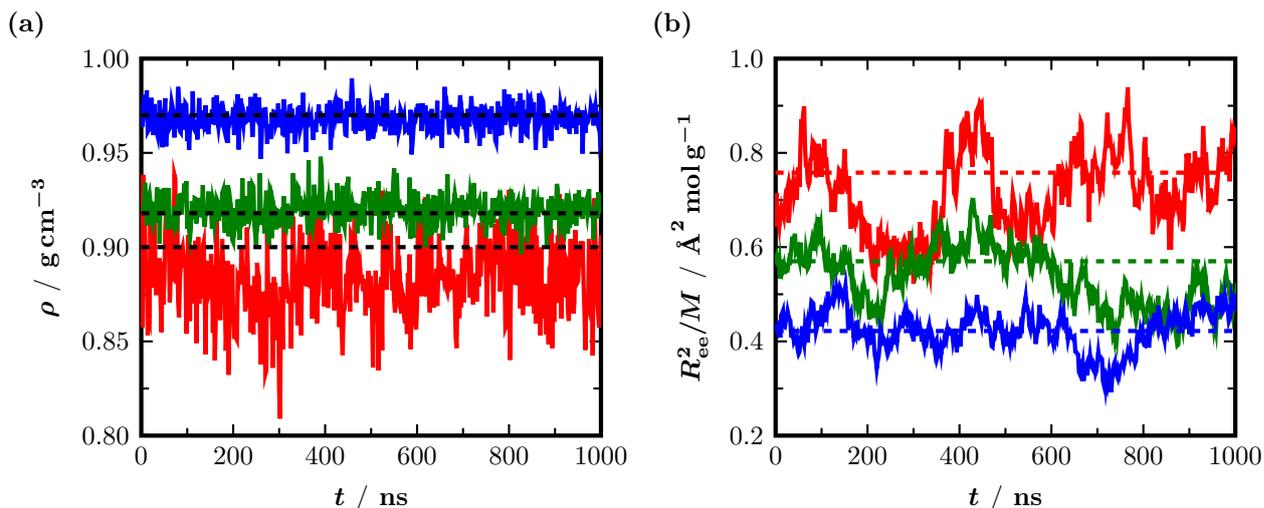


FIGURE 5.15 – Évolution temporelle de la masse volumique et de la distance bout à bout R_{ee}^2 pour différents fondus composés de 40 chaînes de 40 billes chacune à 300 K sous une pression de 0,1 MPa.

— *cis*-PB. — PIB. — PDMS.
 --- Valeurs mesurées expérimentalement.⁹⁴

figure 5.14, les différents potentiels de ces deux fondus, permettant de rendre compte de leurs structures respectives, montrent une répulsion forte des particules DPD aux petites distances r .

Le développement de nouveaux potentiels d'interaction permet de reproduire quantitativement les propriétés structurales de chaque fondu de polymère. Malgré l'utilisation d'un degré de nivellement de $\lambda = 5$, la spécificité chimique des monomères introduite dans la bille gros grain est conservée. La méthodologie permettant d'être quantitatif au niveau mésoscopique peut donc être transférée d'un polymère à un autre.

2.3 Transférabilité en longueur de chaînes

La création de nouveaux potentiels d'interaction n'est pas systématique. L'étude de certains systèmes peut être menée sans pour autant nécessiter la mise en place de toute la procédure de développement. Ainsi, la longueur de la chaîne polymère peut être modifiée et il est intéressant de vérifier la validité des potentiels d'interaction pour des chaînes de longueur plus importante. De cette manière, le développement des potentiels pourrait être facilité en effectuant les simulations moléculaires sur des systèmes de taille réduite.

Pour vérifier la transférabilité en longueur, celle-ci est fixée à 160 billes pour chaque type de polymère, soit 800 monomères par chaîne en conservant $\lambda = 5$. Les masses molaires résultantes sont donc respectivement de 43,2, 44,8 et 59,2 kg mol^{-1} pour les fondus de *cis*-PB, PIB et PDMS. Les forces d'interaction dérivent des mêmes potentiels développés pour les systèmes de 40 billes (figures 5.13 et 5.14) et les paramètres de simulation sont identiques ($T = 300 \text{ K}$,

$p = 0,1 \text{ MPa}$, $t = 1 \mu\text{s}$ et $\delta t = 50 \text{ fs}$). Dans le but de conserver un temps de calcul analogue à l’étude précédente, le nombre de chaînes de chaque système a été réduit à 20. Ainsi, le nombre de particules total dans la boîte n’est que doublé et une simulation d’une micro-seconde reste réalisable en moins de deux semaines. Néanmoins, ce nombre de chaînes constitue la limite basse instaurée par l’équation 3.16, où seul le rayon de giration est inclus dans la demi boîte.

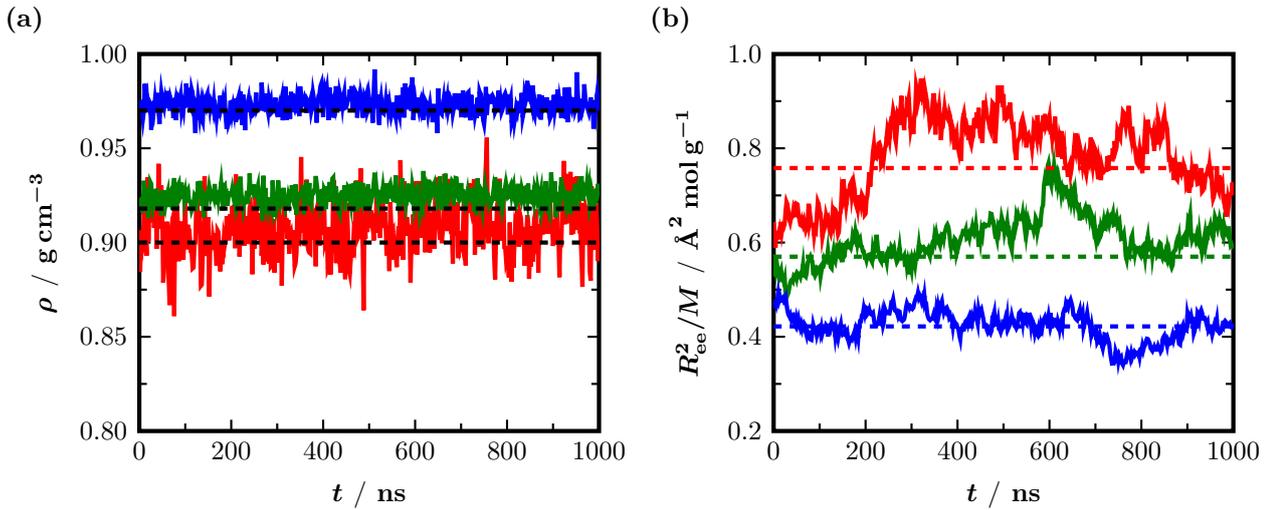


FIGURE 5.16 – Évolution temporelle de la masse volumique et de la distance bout à bout pour les différents fondus constitués de chaînes de 160 billes.

— *cis*-PB. — PIB. — PDMS.
 - - - Valeurs mesurées expérimentalement.⁹⁴

L’évolution temporelle des masses volumiques et des distances bout à bout est suivie (figure 5.16) et une nouvelle fois celles-ci sont en accord avec les données expérimentales. Les différentes valeurs relatives à ces propriétés structurales, ainsi que le rapport R_{ee}/R_g , sont rapportés dans le tableau 5.4.

TABLEAU 5.4 – Valeurs des masses volumiques, distances bout à bout, et rapport R_{ee}/R_g pour chaque type de polymère (20 chaînes de 160 billes).

| | $\rho / \text{g cm}^{-3}$ | | $R_{ee}^2/M \text{ \AA}^2 \text{ mol g}^{-1}$ | | R_{ee}^2/R_g^2 |
|----------------|---------------------------|-------|---|-------|------------------|
| | sim | exp | sim | exp | |
| <i>cis</i> -PB | $0,907 \pm 0,014$ | 0,900 | $0,78 \pm 0,08$ | 0,758 | 6,1 |
| PIB | $0,925 \pm 0,005$ | 0,918 | $0,61 \pm 0,05$ | 0,570 | 6,2 |
| PDMS | $0,973 \pm 0,005$ | 0,970 | $0,42 \pm 0,03$ | 0,422 | 6,3 |

Le fait de pouvoir utiliser les potentiels dans des conditions différentes de celles de leur développement permet une certaine liberté d’utilisation, autorisant ainsi la simulation de systèmes polymères de haute masse molaire et donc présentant un nombre d’enchevêtrements conséquent.

2.4 Transférabilité en température

La longueur des chaînes n'est pas la seule variable ne nécessitant pas le développement complet de nouveaux potentiels. La température, bien qu'entrant dans la définition du potentiel de force moyenne (équation 4.3), peut être modifiée *a posteriori*. La gamme de température où le potentiel reste valable s'étend sur quelques centaines de Kelvin, généralement de 250 à 500 K.

L'examen de la dilatation du fondu avec la température permet de rendre compte de la transférabilité des potentiels. L'étude est alors menée sur l'ensemble des trois polymères en fondu et suit le protocole suivant. Les systèmes sont portés à une température de 600 K pendant un temps de 250 ns, suffisant pour relaxer les chaînes polymères. Suite à cette période d'équilibration, les systèmes subissent chacun une trempe à une température différentes allant de 125 à 500 K. L'étude portant uniquement sur la masse volumique et celle-ci s'équilibrant rapidement, des simulations de production de 250 ns sont effectuées.

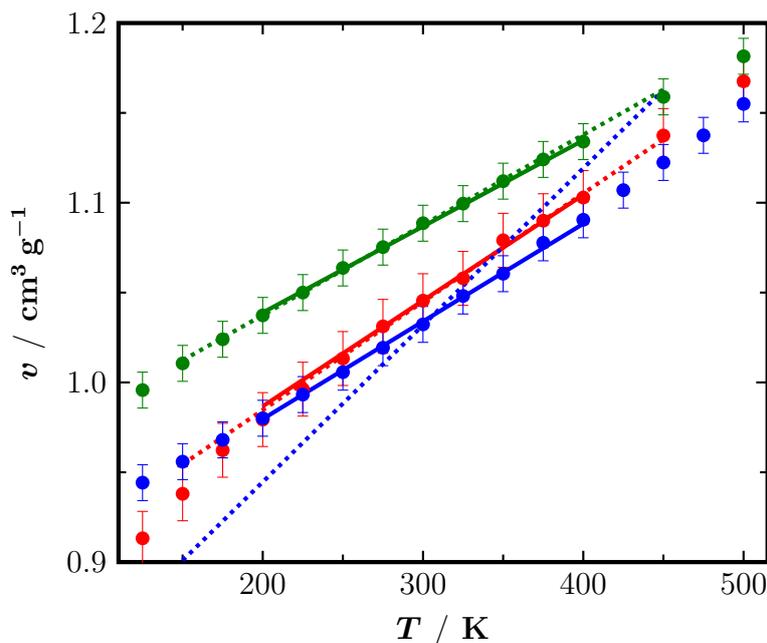


FIGURE 5.17 – Expérience de dilatométrie reproduite par simulation pour trois fondus de polymères.

● *cis*-PB. ● PIB. ● PDMS.
 — α_p obtenus par simulation.
 α_p mesurés expérimentalement.⁹⁷

La figure 5.17 représente le volume spécifique v en fonction de la température où v s'exprime comme :

$$v = \frac{1}{\rho} \quad (5.4)$$

avec ρ la masse volumique du fondu.

À partir de la pente de chaque courbe, les coefficients de dilatation de chaque fondu peuvent être extraits en utilisant l'expression

reliant α_p aux variations thermiques de v telle que :

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.5)$$

Dans le chapitre 2, il a été montré qu’une rupture de pente intervient dans le tracé $v = f(T)$ et marque la présence de la transition vitreuse. Ainsi, il existe un coefficient de dilatation caractéristique de l’état vitreux et un second caractérisant l’état caoutchoutique. Les simulations mésoscopiques ne sont cependant pas capables de reproduire des phénomènes tels que la transition vitreuse et les courbes de la figure 5.17 ne présentent pas de rupture de pente. Ce phénomène met en jeu des réarrangements locaux inclus *a priori* dans la particule mésoscopique utilisée lors des simulations de DPD. L’information est alors perdue et un seul coefficient α_p est extrait pour chaque type de polymère, caractéristique de l’état fondu du polymère uniquement. Plus précisément, la non unicité des potentiels suggère qu’un potentiel différent pour le PDMS peut permettre de retrouver un coefficient de dilatation isobare plus proche de la valeur expérimentale.

TABLEAU 5.5 – Coefficients de dilatation thermique pour les fondus de *cis*-PB, PIB et PDMS. Les valeurs expérimentales sont issues des références [97] et [98].

| | $\alpha_p^{\text{sim}} / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ | $\alpha_p^{\text{exp}} / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ |
|----------------|--|--|
| <i>cis</i> -PB | $6,54 \pm 0,14$ | 6,70 |
| PIB | $5,25 \pm 0,07$ | 5,50 |
| PDMS | $5,60 \pm 0,07$ | 9,00 |

Le tableau 5.5 confronte les valeurs simulées aux valeurs expérimentales issues des références [97] et [98]. Pour le *cis*-PB, la prédiction du coefficient de dilatation thermique α_p est quantitative puisque la valeur simulée de $6,54 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ne dévie que de 2 % de la valeur expérimentale. L’estimation de ce coefficient pour le fondu de PIB est également fournie avec un écart de moins de 5 % à la valeur mesurée. Les potentiels sont transférables sur une large de gamme de température et montre ainsi une faible dépendance des différentes RDFs avec la température. Cependant, l’évolution de v en fonction de la température n’est pas correctement reproduite dans le cas du PDMS. Les discussions sur la transférabilité thermique des potentiels mésoscopiques restent alors ouvertes et elle semble dépendre de la nature du polymère considéré.

Les autres coefficients thermoélastiques peuvent également être déterminés par simulation. La compressibilité isotherme χ_T est calculée à partir des fluctuations de volume dans l’ensemble NpT selon :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{(\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2)}{\langle V \rangle k_B T} \quad (5.6)$$

La dépendance en pression est moins bien reproduite que pour la température, les coefficients χ_T calculés pour chaque fondu s’écartent

5.2 – Étude de la transférabilité de la méthode

d’au moins un ordre de grandeur des coefficients expérimentaux (2000 % pour le PIB et 10 000 % pour le *cis*-PB). Ces écarts aux résultats expérimentaux ont déjà été reportés dans la référence [70], où il est question de la compressibilité d’un polystyrène utilisant une représentation gros grain. Cette surestimation de la compressibilité des fondus de polymère semble assez intuitive car les potentiels sont plus mous.

| | $\chi_T^{\text{sim}} / 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ | $\chi_T^{\text{exp}} / 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ |
|----------------|--|--|
| <i>cis</i> -PB | 1090 ± 60 | 7,25 |
| PIB | 130 ± 19 | 4,80 |
| PDMS | 120 ± 16 | 11,0 |

Quant au coefficient de compression isochore β_V , son étude nécessite le même protocole que pour α_p , son analyse se portant sur les fluctuations de pression dans l’ensemble NVT , puisque par définition :

$$\beta_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5.7)$$

Contrairement au volume, il est très difficile d’obtenir une valeur moyenne de pression correcte. En effet, la pression fluctue énormément (figure 5.18) et il est nécessaire de moyenner la pression sur un grand nombre de configurations. Le temps de calcul nécessaire à de telles simulations rend l’étude des β_V difficilement réalisable. On peut toutefois estimer la valeur de β_V en considérant la relation aux dérivées partielles suivante, reliant les variables T , p et V :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1. \quad (5.8)$$

Le coefficient β_V est obtenu en introduisant les coefficients thermoélastiques dans la relation aux dérivées partielles précédente, menant à :

$$\alpha_p = \beta_V \chi_{TP} \quad (5.9)$$

Bien que la dilatation thermique soit correctement retranscrite, la compressibilité du système est mal reproduite ($\chi_T^{\text{sim}} \neq \chi_T^{\text{exp}}$). La valeur de β_V est donc elle aussi probablement éloignée de la valeur expérimentalement mesurée si l’équation 5.9 est vérifiée. La compressibilité du système semble donc être beaucoup tributaire des conditions de développement des potentiels. La correction de pression est probablement responsable de cet aspect, mais avant de se focaliser sur ce point, il serait intéressant de confirmer que la relation 5.9 est vérifiée avec des simulations de type DPD.

TABLEAU 5.6 – Coefficients de compressibilité isotherme pour les fondus de *cis*-PB, PIB et PDMS. Les valeurs expérimentales sont issues de la référence [97].

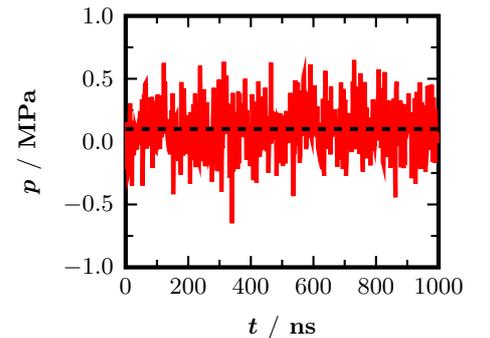


FIGURE 5.18 – Fluctuations de la pression du système au cours d’une simulation de DPD.

— Pression instantanée.
 --- Pression imposée de 0,1 MPa.

3 Conclusions

L’approche multi-échelle a été mise à l’épreuve en modifiant différents paramètres de simulation. Bien que les potentiels mésoscopiques soient dépendants des conditions dans lesquelles leur développement a été effectué, leur transférabilité à d’autres conditions reste une question ouverte. Des paramètres, comme la température, la longueur et le nombre de chaînes peuvent varier d’un système à l’autre sans pour autant compromettre la bonne reproduction des propriétés structurales et dynamiques du fondu. Dans ces cas, les potentiels sont directement utilisés sans qu’aucune modification ne soit apportée. Ainsi, ils peuvent être développés sur des systèmes possédant un faible nombre de particules pour ensuite être utilisés pour la simulation de fondus enchevêtrés de masse molaire importante.

À l’inverse, d’autres paramètres nécessitent à nouveau la mise en place de l’intégralité ou d’une partie de la stratégie multi-échelle. Un changement de degré de nivellement peut être réalisé en traitant les mêmes configurations atomistiques issues des simulations de DM déjà effectuées. Cependant, lorsque la méthode est étendue à des polymères de type différent, de nouvelles simulations atomistiques doivent être réalisées en prenant en compte cette variété de microstructures. La démarche multi-échelle reste néanmoins similaire quel que soit le système étudié et les simulations DPD sont capables, à l’aide de ces potentiels mésoscopiques réalistes, de rendre compte quantitativement de la différence de comportement entre plusieurs fondus. La transférabilité à d’autres conditions, comme la température ou la pression n’est toujours pas résolue. La dilatation thermique semble être correctement reproduite alors que la compressibilité des fondus est estimée à des valeurs s’écartant de plusieurs ordres de grandeur des données expérimentales.

La démarche multi-échelle ayant été validée par la détermination de diverses propriétés statiques et dynamiques, la méthode est ensuite utilisée pour l’étude des propriétés mécaniques des fondus. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes dans le cadre de polymères formant un réseau. Le chapitre suivant traite donc des enchevêtrements au sein de systèmes polymères ainsi que des réseaux de réticulation. Les propriétés viscoélastiques de ces réseaux sont déterminées par des simulations de DPD, aussi bien d’équilibre que hors équilibre. Pour ce dernier cas, des modélisations de traction uniaxiale sont réalisées sur les boîtes de simulation. Il a été vu que plusieurs potentiels permettent de reproduire les propriétés structurales de fondu. Cependant, dans le cadre de sollicitations de systèmes initialement à l’équilibre mécanique, seuls les potentiels permettant d’aboutir à de tels états (pression corrigée de 0,1 MPa) sont utilisables.

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FONDUS

6

Sommaire

| | |
|--|------------|
| 1 Étude de fondus enchevêtrés | 103 |
| 1.1 Propriétés viscoélastiques | 103 |
| 1.2 Analyse des chemins primitifs | 106 |
| 2 Élastomères et réseaux | 109 |
| 2.1 Création de réseaux | 109 |
| 2.2 Simulations à l'équilibre | 110 |
| 2.3 Déformation uniaxiale | 111 |
| 3 Conclusions | 115 |

Au cours du chapitre 2, il a été montré que la présence d'enchevêtrements confère aux fondus des propriétés mécaniques améliorées. Ces contraintes topologiques apparaissent lorsque la masse molaire des chaînes est suffisamment élevée (figure 2.23), conférant ainsi aux polymères un comportement viscoélastique à des températures supérieures à leur T_g . Dans le chapitre précédent, l'étude du déplacement carré moyen des monomères n'a pas permis l'observation d'un régime caractéristique de la reptation pour une longueur de chaîne de 40 billes. Une étude plus approfondie de l'état d'enchevêtrement du fondu est donc menée dans ce chapitre.

1 Étude de fondus enchevêtrés

1.1 Propriétés viscoélastiques

Le module de cisaillement G peut être calculé à partir de simulations DPD à l'équilibre. Cette méthode présente l'avantage de fournir l'évolution temporelle du module G et peut donc ainsi fournir des informations concernant la transition vitreuse dynamique,

dont l'importance a été présentée au cours du chapitre 2. Le calcul de $G(t)$ repose sur les formules de Green-Kubo^{57,112} ainsi que le traitement des différentes contributions au tenseur de contrainte σ . Le tenseur de contrainte usuel est défini par $\sigma = -\mathcal{P}$, où \mathcal{P} est le tenseur de pression (équation 3.20). Le module élastique est obtenu à partir de l'autocorrélation des éléments de ce tenseur \mathcal{P} de telle sorte que :

$$G(t) = \frac{V}{k_B T} \langle \mathcal{P}_{\alpha\beta}(t) \mathcal{P}_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (6.1)$$

avec V le volume de la boîte de simulation et α, β des directions spatiales (x, y ou z).

Pour rappel, les composantes du tenseur de pression \mathcal{P} sont définies comme :

$$\mathcal{P}_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i m_i \mathbf{v}_i^\alpha \mathbf{v}_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_{ij}^\beta \mathbf{f}_{ij}^\alpha \right) \quad (6.2)$$

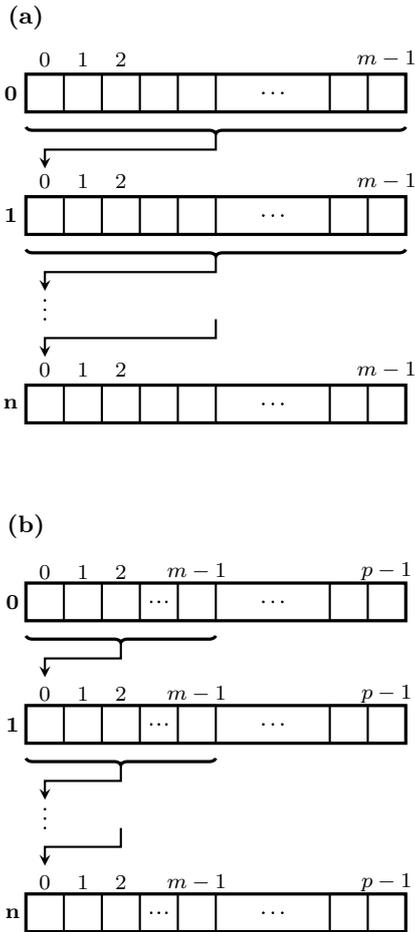


FIGURE 6.1 – Différents algorithmes de corrélation.

- (a) Algorithme de Frenkel.
 (b) Corrélateur multiple.

La pression fluctuant de manière importante durant les simulations, il est nécessaire d'extraire un maximum d'information du tenseur de pression. On procède alors à l'autocorrélation de tous les éléments du tenseur, symétrisé et sans trace,¹¹³ ce qui permet une nette amélioration de la statistique du calcul de $G(t)$. L'équation 6.1 devient :

$$G(t) = \frac{V}{5k_B T} (\langle \mathcal{P}_{xy}(t) \mathcal{P}_{xy}(0) \rangle + \langle \mathcal{P}_{yz}(t) \mathcal{P}_{yz}(0) \rangle + \langle \mathcal{P}_{zx}(t) \mathcal{P}_{zx}(0) \rangle) + \frac{V}{30k_B T} (\langle N_{xy}(t) N_{xy}(0) \rangle + \langle N_{yz}(t) N_{yz}(0) \rangle + \langle N_{zx}(t) N_{zx}(0) \rangle) \quad (6.3)$$

avec $N_{\alpha\beta} = \mathcal{P}_{\beta\beta} - \mathcal{P}_{\alpha\alpha}$.

L'autocorrélation du tenseur de pression est effectuée à l'aide d'une simulation DPD de 2 μ s de fondus de *cis*-PB. L'ensemble statistique NVT est utilisé afin que les fluctuations du tenseur de pression soient uniquement liées au système et donc indépendantes du barostat.

Toujours dans le but d'améliorer la statistique du tracé du module en fonction du temps, un corrélateur multiple¹¹⁴ est implémenté dans le code de production. Ce type de corrélateur est une légère modification de l'algorithme de Frenkel.⁵⁴ Ce dernier est couramment utilisé pour le calcul de corrélations temporelles et fait intervenir des moyennes par blocs. Le corrélateur multiple présente l'avantage de contrôler indépendamment le temps utilisé pour les

moyennes m et le temps de latence p , diminuant ainsi l'erreur effectuée sur le calcul. La structure des données est schématiquement représentée sur la figure 6.1 et une description plus détaillée de l'algorithme est disponible dans la référence [114]. Le calcul du module $G(t)$ est alors réalisé au cours de la simulation, en utilisant les paramètres $m = 2$ et $p = 16$ pour le corrélateur. Le choix de cet ensemble de paramètres est discuté dans la référence [114] et la valeur de $p = 16$ apparaît être un bon compromis entre effort calculatoire, utilisation mémoire et erreur systématique.

En utilisant les expressions données par les équations 6.2 et 6.3, le module $G(t)$ est calculé à l'aide du corrélateur multiple pour trois longueurs de chaîne d'un fondu de *cis*-PB, à savoir 40, 8 et 4 billes (figure 6.2).

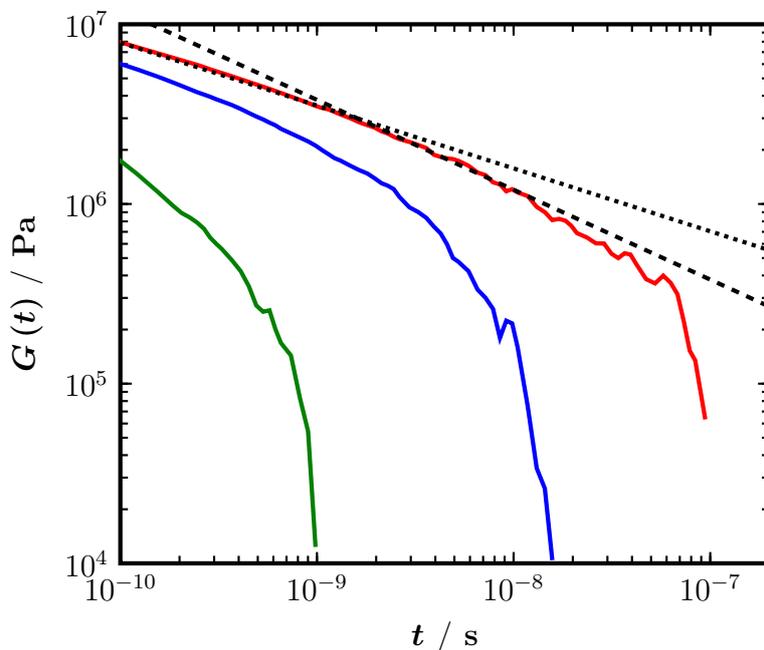


FIGURE 6.2 – Évolution du module de cisaillement $G(t)$ au cours du temps pour diverses longueurs de chaîne d'un fondu de *cis*-PB.

— $M = 1,08 \text{ kg mol}^{-1}$.
 — $M = 2,16 \text{ kg mol}^{-1}$.
 — $M = 10,8 \text{ kg mol}^{-1}$.
 Loi d'échelle $t^{-0,35}$.
 --- Loi d'échelle $t^{-0,5}$.

Pour des longueurs de chaîne de 4 et 8 billes, la valeur de $G(t)$ décroît de manière continue avec le temps. Ce comportement est signe de l'écoulement d'une phase fluide, caractéristique d'un fondu de polymère non enchevêtré. Le système de 40 billes présente également cet écoulement et aucun plateau caoutchoutique n'est visible, bien que $M \approx 4.5 M_e$. Cependant, la chute du module G est ralentie, les chaînes étant plus longues et les contraintes topologiques plus nombreuses. L'absence de plateau montre que la masse M est insuffisante pour empêcher l'écoulement aux temps courts. D'après des données expérimentales,¹¹⁵ une masse molaire M équivalente à au moins $20 M_e$ serait nécessaire à l'observation d'un plateau caoutchoutique. Les chaînes polymères de 40 billes sont donc faiblement enchevêtrées et les contraintes topologiques relaxent rapidement. Ce comportement est également visible sur le déplacement carré moyen

des monomères (figure 5.6), où le régime de reptation caractéristique des polymères enchevêtrés n'est pas observé. Néanmoins, il peut être noté que la pente visible sur la figure 6.2 avant l'écoulement change de loi d'échelle et passe de $t^{-0,35}$ à $t^{-0,5}$. Ce comportement est en accord avec la déviation par rapport au modèle de Rouse évoquée précédemment ainsi qu'avec les résultats de la référence [115], où des données expérimentales ont été traitées numériquement pour obtenir un module de cisaillement dépendant du temps. Il est également reporté dans cet article un changement de pente similaire à celui observé au cours de nos travaux, mettant en avant la capacité de ces modèles à reproduire correctement l'allure du module G .

Bien que la valeur de G (\approx MPa) et son allure soient correctement estimées, l'évolution temporelle de ce module est en réalité trop rapide. L'accélération de la dynamique du polymère a déjà été observée et discutée précédemment, notamment lors de l'étude de la relaxation du vecteur bout à bout \mathbf{R}_{ee} . Comme déjà mentionné, une optimisation du paramètre de friction γ de la DPD doit être menée pour assurer une reproduction plus fidèle de la dynamique.¹⁰⁹ Quoiqu'il en soit, les configurations mésoscopiques sont traitées dans le but d'obtenir plus d'informations sur l'état d'enchevêtrement des fondus.

1.2 Analyse des chemins primitifs

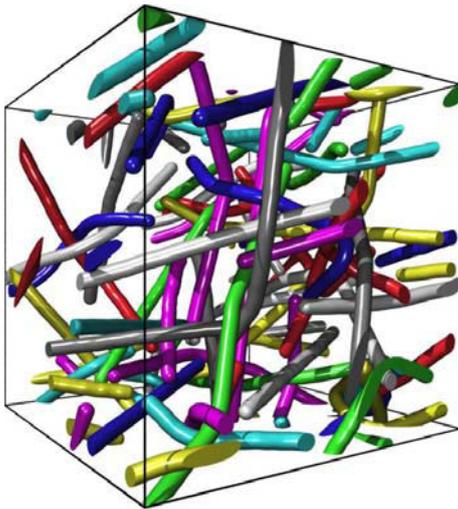


FIGURE 6.3 – Configuration de *cis*-PB obtenue après l'analyse des chemins primitifs. Les différents nœuds d'enchevêtrement apparaissent, résultant du non croisement des chaînes polymères.

L'analyse des chemins primitifs (PPA)¹¹⁶ permet de remonter aux paramètres du tube de reptation à partir des configurations mésoscopiques obtenues précédemment. Il est alors possible d'extraire des informations comme la masse M_e de chaîne polymère entre les enchevêtrements, le diamètre du tube de reptation d_T ou encore la longueur du chemin primitif L_{pp} . Le principe de cette analyse est de réduire les chaînes du fondu en leur chemin primitif, à savoir le chemin le plus court joignant les bouts de chaîne, tout en conservant les contraintes topologiques. Pour ce faire, toutes les extrémités des chaînes constituant le fondu préalablement équilibré sont fixées dans l'espace. Une simulation de DPD-PPA est ensuite réalisée à une température de 0 K. Le protocole d'une telle simulation diffère quelque peu de celui adopté dans les chapitres précédents et s'inspire de la référence [116]. Contrairement aux interactions non liées entre chaînes qui restent régies par le potentiel $\omega^{nb}(r)$, les interactions intramoléculaires, aussi bien angulaires que non liées, sont annulées. Le potentiel de liaison entre deux billes consécutives est lui aussi conservé, mais subit une légère modification. Un décalage est effectué de telle sorte que son minimum soit atteint pour $r = 0$. Dans un souci de stabilité de la procédure, ce décalage est effectué progressivement par pas de 0,2 nm.

En l'absence d'autres interactions intramoléculaires et de fluctuations thermiques (0 K), cette modification du potentiel fait tendre chaque chaîne vers son chemin primitif en minimisant chaque lon-

gueur de liaison. Durant ce processus, il est primordial qu'aucune violation de topologie ne soit observée. Le pas de temps est alors réduit à 10 fs et les croisements de liaison sont suivis durant la simulation. L'ensemble de ces conditions permet la conservation totale des contraintes topologiques du fondu, aucun croisement n'étant répertorié. À l'issue de l'analyse, la configuration finale laisse apparaître les différents nœuds d'enchevêtrement (figure 6.3). Le traitement de cette configuration rend alors possible une détermination quantitative du nombre d'enchevêtrements par chaîne.

La longueur du chemin primitif L_{pp} est accessible en additionnant les longueurs des liaisons pour chaque chaîne et le diamètre du tube de reptation d_T s'obtient par le biais de l'équation¹⁷ :

$$d_T = \frac{R_{ee}^2}{L_{pp}}. \quad (6.4)$$

avec R_{ee} la distance bout à bout, connue et fixée au début de la simulation. Sachant que $d_T \propto M_e l_0 l_K$ (marche aléatoire entre brins enchevêtrés), il est alors possible de remonter à la valeur de la masse d'enchevêtrement M_e telle que :

$$M_e = \frac{R_{ee}^2}{L_{pp}^2} M \quad (6.5)$$

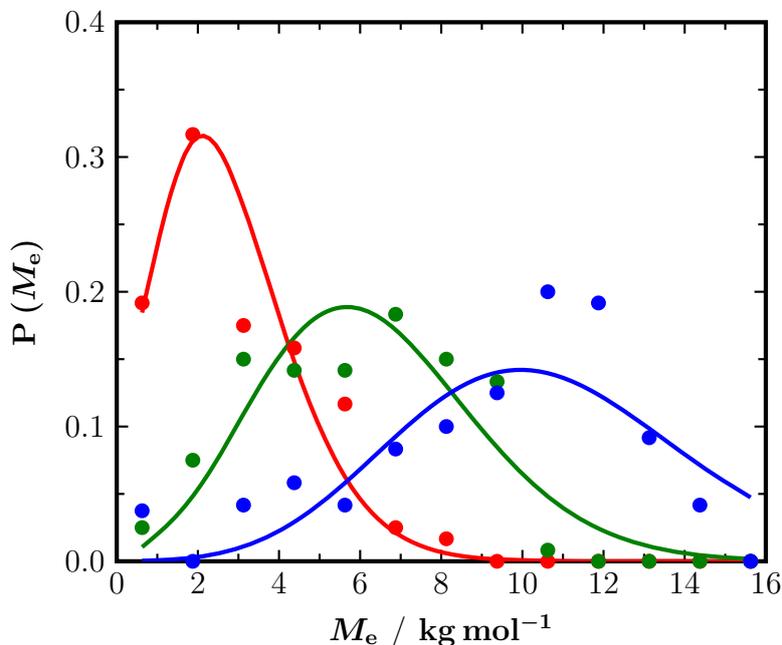


FIGURE 6.4 – Distributions des masses d'enchevêtrement obtenues à partir de 5 configurations indépendantes pour différents fondus de polymère. Les traits continus correspondent à l'ajustement des points avec une loi de Poisson permettant d'extraire la masse d'enchevêtrement M_e moyenne.

• *cis*-PB • PIB • PDMS.

La valeur M_e n'est pas unique au sein du fondu et chaque chaîne possède en réalité une distribution de masse M_e . Ainsi, certaines portions de chaîne du fondu sont peu enchevêtrées là où d'autres subissent de nombreuses contraintes topologiques. Cette diversité

TABLEAU 6.1 – Masses d’enchevêtrement calculées à partir de l’analyse des chemins primitifs. Les valeurs expérimentales pour chaque polymère sont issues des références [94] et [98].

| | $M_e / \text{g mol}^{-1}$ | | G_N^0 / MPa | |
|----------------|---------------------------|---------------|----------------------|------|
| | sim | exp | sim | exp |
| <i>cis</i> -PB | 2500 ± 270 | 2347 à 2930 | $0,73 \pm 0,01$ | 0,76 |
| PIB | 6238 ± 280 | 5686 à 6690 | $0,30 \pm 0,01$ | 0,32 |
| PDMS | $10\,588 \pm 370$ | 9613 à 12 000 | $0,18 \pm 0,01$ | 0,20 |

de masse d’enchevêtrement est représentée sur la figure 6.4 pour les trois fondus simulés (*cis*-PB, PIB, PDMS). Les différents points de la figure 6.4 sont ajustés avec une distribution de type Poisson et les valeurs moyennes de M_e issues de ces ajustements sont rassemblées dans le tableau 6.1 aux cotés des grandeurs expérimentales correspondantes.⁹⁴

L’analyse des chemins primitifs peut également être effectuée de façon purement géométrique. De telles études ont été menées à l’aide de l’algorithme CReTA¹¹⁷ et du code Z1¹¹⁸ et comparées avec une méthode similaire à celle utilisée dans ce chapitre.¹¹⁹ Néanmoins, contrairement aux méthodes dynamiques de la référence [119], celle employée ici est effectuée de telle sorte que les désenchevêtrements soient évités, permettant ainsi une estimation correcte de M_e .

Les valeurs simulées et les données expérimentales sont en accord avec moins de 10 % de déviation et le traitement de configurations supplémentaires permettrait une amélioration de la statistique et diminuerait cet écart. De plus, la différence entre les masses d’enchevêtrement pour chaque polymère est correctement reproduite, confirmant ainsi la transférabilité de la méthode à des polymères de nature différente. Cependant, on remarque que ces masses correspondent respectivement à 9, 21 et 27 billes entre nœuds d’enchevêtrement pour les fondus de *cis*-PB, PIB et PDMS. Les dimensions des chaînes étant choisies à 40 billes, l’état d’enchevêtrement de ces fondus reste faible avec en moyenne entre 1 à 4 sous segments par chaîne, ce qui justifie une nouvelle fois l’absence de plateau caoutchoutique lors de l’étude précédente.

Le module théorique au plateau G_N^0 est relié à M_e par la relation :

$$G_N^0 = \frac{4}{5} \frac{\rho RT}{M_e} \quad (6.6)$$

avec ρ la masse volumique du fondu à l’équilibre et M_e la valeur moyenne de la distribution des masses d’enchevêtrement. La prédiction de la masse d’enchevêtrement est alors importante pour le calcul du module G_N^0 des différents fondus de polymères. Les valeurs de G_N^0 calculées sont reportées dans le tableau 6.1 et l’accord avec l’expérience reste convenable.

La détermination de propriétés mécaniques de systèmes polymères enchevêtrés nécessite des chaînes de taille importante. Dans

le but de caractériser le comportement mécanique des réseaux, les enchevêtrements sont remplacés par des contraintes topologiques permanentes, par le biais d'une réticulation.

2 Élastomères et réseaux

La suite de l'étude porte sur la simulation de systèmes réticulés et relie les propriétés élastiques telles que le module de cisaillement G à la structure du réseau. Afin de vérifier la capacité des simulations DPD à rendre compte de modèles théoriques, un réseau pour lequel la masse M_{cl} entre points de réticulation chimique est de l'ordre de M_e est créé. De ce fait, en l'absence d'enchevêtrement, les contraintes topologiques sont uniquement assurées par le réseau de réticulation. Le choix s'est alors porté sur l'étude de réseaux de PIB soumis à plusieurs essais mécaniques.

2.1 Création de réseaux

Le polyisobutylène (PIB) étant une polyoléfine, toutes ses liaisons C–C sont saturées. En l'absence d'insaturation, une réaction de vulcanisation classique ne peut avoir lieu, celle-ci résultant de « l'ouverture » d'une double liaison C=C. Expérimentalement, un copolymère statistique de *cis*-polyisoprène (IR) et de polyisobutylène est synthétisé avec un taux de IR de quelques pourcents, dans le but de pouvoir lier les chaînes polymères entre elles. Une réticulation au soufre est alors possible, les monomères de IR possédant des liaisons C=C doubles permettant de créer un pont soufré entre les chaînes. La nature du polymère étant modifiée, le développement de nouveaux potentiels paraît nécessaire. Cependant, le copolymère créé est de type statistique et donc la répartition des monomères de IR est aléatoire et leur taux est faible ($\approx 5\%$ molaire). Pour les taux mis en jeu, les différentes fonctions de distribution de paires (non liée, liée et angulaire) ne sont donc pas ou peu affectées, tout du moins au degré de nivellement utilisé de $\lambda = 5$. Les potentiels d'interaction mésoscopiques développés précédemment sur le PIB seul peuvent donc être utilisés.

Plusieurs approches peuvent être adoptées pour la création des réseaux de polymères réticulés. Dans ce travail, la méthode retenue est de type spatiale. Elle revient à utiliser des configurations de polymères enchevêtrés et de transformer les nœuds d'enchevêtrement en points de réticulation. Leur nombre est un paramètre d'entrée et partant d'une configuration de fondu équilibrée, les billes intervenant dans une jonction sont reliées deux à deux. Un réseau tridimensionnel aléatoire est ainsi formé. La probabilité de création de la jonction est pondérée par la distance séparant les deux billes mais également par la présence d'autres nœuds de réticulation au sein de la même chaîne. Dès qu'une bille participe à une jonction, elle est désactivée et ne peut plus servir à la création d'autres jonctions. La

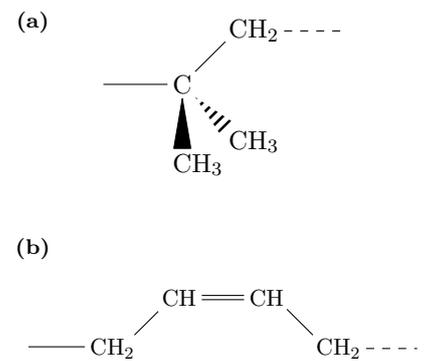


FIGURE 6.5 – Motifs monomères des constituants du fondu réticulé.
(a) Polyisobutylène (PIB).
(b) *cis*-1,4-polyisoprène (IR).

réticulation d'une bille en bout de chaîne est également restreinte, la probabilité de réticuler de cette manière étant faible en pratique, et une fonctionnalité de 4 est obtenue pour toutes les jonctions du réseau. Les points de réticulation sont créés un par un mais aucune simulation n'est effectuée entre chaque création de jonction.

Le réseau ainsi formé est caractérisé par une distribution de longueur des sous chaînes $P(N_{cl})$ (figure 6.6). Rappelons que le terme de sous chaîne définit la portion de la chaîne polymère située entre deux billes engagées dans une jonction. Le fait que la distribution finale des longueurs $P(N_{cl})$ ne puisse pas être déterminée *a priori* peut être un désavantage. Il est alors impossible de contrôler finement cette distribution. Malgré ce manque de contrôle, la méthode est tout de même retenue de par sa facilité de mise en œuvre et la rapidité d'équilibration des systèmes issus de ce type de réticulation. De plus, la création du réseau paraît plus naturelle de cette manière puisque les réactions chimiques sous-jacentes impliquent une distance réduite et sont sensibles à l'encombrement stérique engendré par les jonctions déjà présentes. À l'image des simulations mésoscopiques effectuées précédemment, la réticulation de 5 systèmes différents est réalisée, permettant ainsi de limiter l'erreur commise sur les calculs de propriétés du fondu.

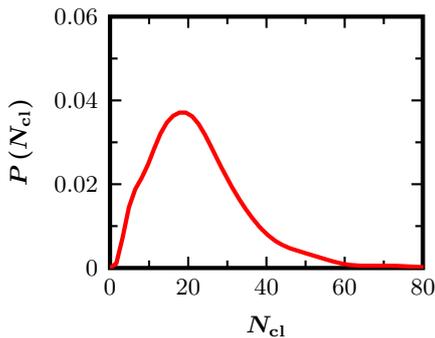


FIGURE 6.6 – Distribution des longueurs de sous chaîne du réseau en fin de réticulation. N_{cl} correspond au nombre de billes mésoscopiques situées entre deux points de réticulation.

La distribution de masse des sous chaînes possède une valeur moyenne M_{cl} de $6,4 \text{ kg mol}^{-1}$ (figure 6.6). L'utilisation d'une masse M_{cl} suffisamment faible est motivée par la suppression de tout enchevêtrement efficace entre deux jonctions du réseau. De cette manière, l'estimation du module élastique est facilitée puisque seul le réseau de réticulation contribue à son calcul. Les systèmes réticulés subissent une période d'équilibration de quelques nanosecondes afin de permettre la relaxation de l'ensemble du réseau.

2.2 Simulations à l'équilibre

Le calcul du module élastique $G(t)$ a déjà été explicité au cours de la première section de ce chapitre (équations 6.2 et 6.3). Le même protocole est appliqué aux réseaux réticulés de PIB. Contrairement aux systèmes faiblement enchevêtrés, le module $G(t)$ présente un fort ralentissement aux temps longs, caractéristique du plateau caoutchoutique (figure 6.7). Les jonctions du réseau étant permanentes, l'écoulement n'a pas lieu et le plateau persiste. Sa valeur est estimée à $0,19 \text{ MPa}$.

Cette valeur est à mettre en relation avec deux des théories décrivant l'élasticité des réseaux, le modèle affine et le modèle fantôme.²⁹ Ainsi, les équations 2.47 et 2.48 donnent respectivement une valeur de G égale à $0,36$ et $0,18 \text{ MPa}$ en considérant la masse volumique du fondu de $0,92 \text{ g cm}^{-3}$, une masse de réticulation de $6,4 \text{ kg mol}^{-1}$, une fonctionnalité $f = 4$ et une température de 300 K .

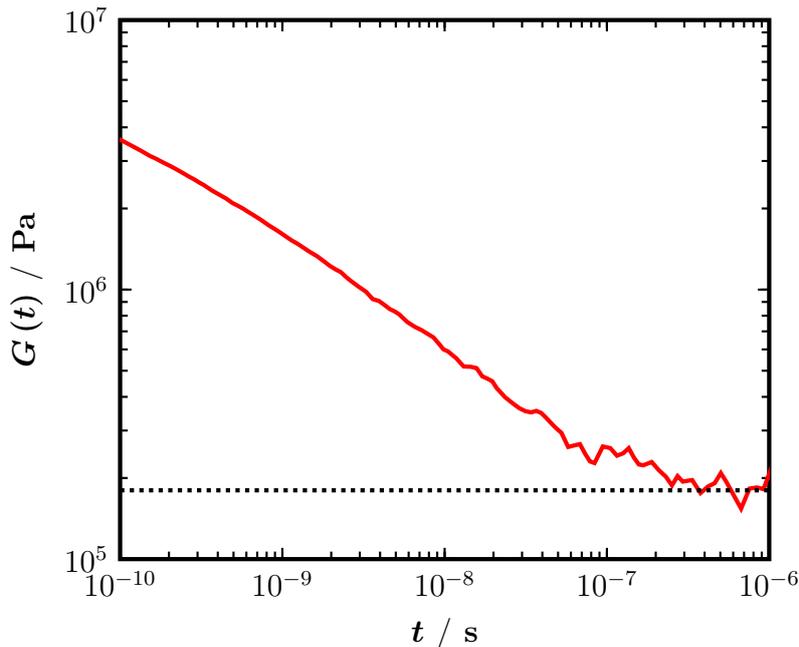


FIGURE 6.7 – Évolution du module de cisaillement $G(t)$ au cours du temps pour un réseau de PIB réticulé, obtenue par l'auto-corrélation du tenseur de pression \mathcal{P} Plateau caoutchoutique estimé à 0,19 MPa.

On remarque que la valeur de G obtenue est très proche de celle calculée par le modèle fantôme. Dans la réalité, où $M_e < M_{cl}$, la réponse aux déformations des réseaux de polymère près de l'équilibre est généralement affine. Lorsque la déformation augmente et avant d'atteindre l'extensibilité limite, cette réponse tend à être décrite par le modèle fantôme. Ce comportement est expliqué par le désenchevêtrement des chaînes polymères sous déformation. Cependant, à petites déformations, l'accord entre le modèle fantôme et la simulation n'est pas surprenant puisque la forte densité de réticulation entraîne l'absence d'enchevêtrement entre les jonctions du réseau. Le réseau de réticulation simulé s'écarte donc du cas réel et un modèle fantôme arrive à rendre compte de son comportement.

Les propriétés mécaniques du polymère réticulé peuvent également être déterminées à partir de simulations effectuées hors équilibre.

2.3 Déformation uniaxiale

Dans le but de reproduire une expérience de traction, les fondus de PIB réticulés sont soumis à une déformation uniaxiale (figure 6.8). Plusieurs méthodes sont capables de reproduire des essais mécaniques par simulation.

Par exemple, l'échantillon peut être soumis à une déformation constante le long de l'axe z suivant la relation :

$$L_z(t) = L_z(0) + \dot{\epsilon}t \quad (6.7)$$

avec respectivement $L_z(0)$ et $L_z(t)$ la longueur initiale et au temps

t de la boîte de simulation et $\dot{\varepsilon}$ sa vitesse d'allongement.

Les dimensions latérales sur x et y peuvent soit être ajustées pour conserver le volume constant, soit être contrôlées à l'aide du barostat. La conservation du volume implique un coefficient de Poisson de 0,5 (équation 2.46), ce qui caractérise convenablement le comportement des élastomères incompressibles. La courbe contrainte-déformation est ensuite obtenue en analysant la composante du tenseur de contrainte σ_{zz} calculée à l'aide de l'équation 6.2. De nombreuses interrogations sont néanmoins soulevées par l'utilisation de cette méthode, notamment concernant la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$. Expérimentalement, les vitesses de déformation utilisées pour des essais de traction sont de l'ordre du mm s^{-1} . L'utilisation de simulations mésoscopiques ne permet pas de descendre à des valeurs aussi faibles (de l'ordre du nm ns^{-1} , soit du m s^{-1}). De plus, les valeurs du tenseur de contraintes sont bruitées et de nombreuses simulations sont nécessaires au tracé de la courbe contrainte-déformation.

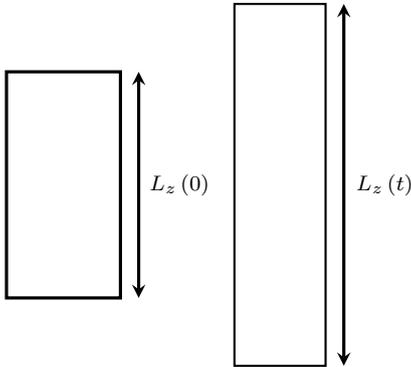


FIGURE 6.8 – Schéma 2D d'une traction uniaxiale réalisée selon l'axe z .

Les essais de traction sont donc effectués selon un protocole différent. La déformation n'est plus imposée, mais une contrainte de traction est appliquée le long de l'axe z . Pour rendre compte de cette contrainte, le barostat de Berendsen⁹³ est modifié de manière à le rendre anisotrope. De cette manière, la boîte de simulation est soumise à une pression normale P_{zz} pouvant être négative alors que les composantes latérales P_{xx} et P_{yy} restent fixées à 0,1 MPa. Le contrôle de la pression par cette version anisotrope du barostat de Berendsen permet d'observer une déformation de la boîte de simulation, qui s'équilibre à une longueur $L_z(t) \neq L_z(0)$. L'élongation du système est caractérisée par la relation suivante :

$$\varepsilon_z = \varepsilon = \frac{L_z(t) - L_z(0)}{L_z(0)} \quad (6.8)$$

En fonction de la contrainte σ_{zz} imposée dans la direction z , le fondu réticulé s'équilibre à une certaine valeur de déformation. La figure 6.9 représente l'évolution de l'élongation ε en fonction de temps pour plusieurs valeurs de σ_{zz} telles que :

$$\sigma_{zz} = \sigma = P_{zz}^{\text{iso}} - P_{zz} \quad (6.9)$$

où $P_{zz}^{\text{iso}} = 0,1 \text{ MPa}$ est la valeur de la composante normale dans le système lorsque la pression est maintenue isotrope. La composante P_{zz} est négative pour reproduire un essai de traction et varie de 0 à $-0,2 \text{ MPa}$. La valeur de σ associée croît alors de 0,1 à 0,3 MPa.

Le fait de solliciter le matériau de cette façon permet au réseau de relaxer sous la contrainte de manière plus réaliste. Ainsi, pour chaque valeur σ de contrainte imposée, le système tend vers une valeur ε d'équilibre (figure 6.9), indiquant la présence de contraintes

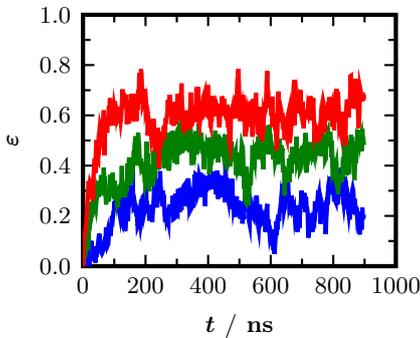


FIGURE 6.9 – Suivi de l'élongation de la boîte de simulation selon l'axe z suite à l'application d'une contrainte σ .

- $\sigma_{zz} = 0,10 \text{ MPa}$.
- $\sigma_{zz} = 0,20 \text{ MPa}$.
- $\sigma_{zz} = 0,30 \text{ MPa}$.

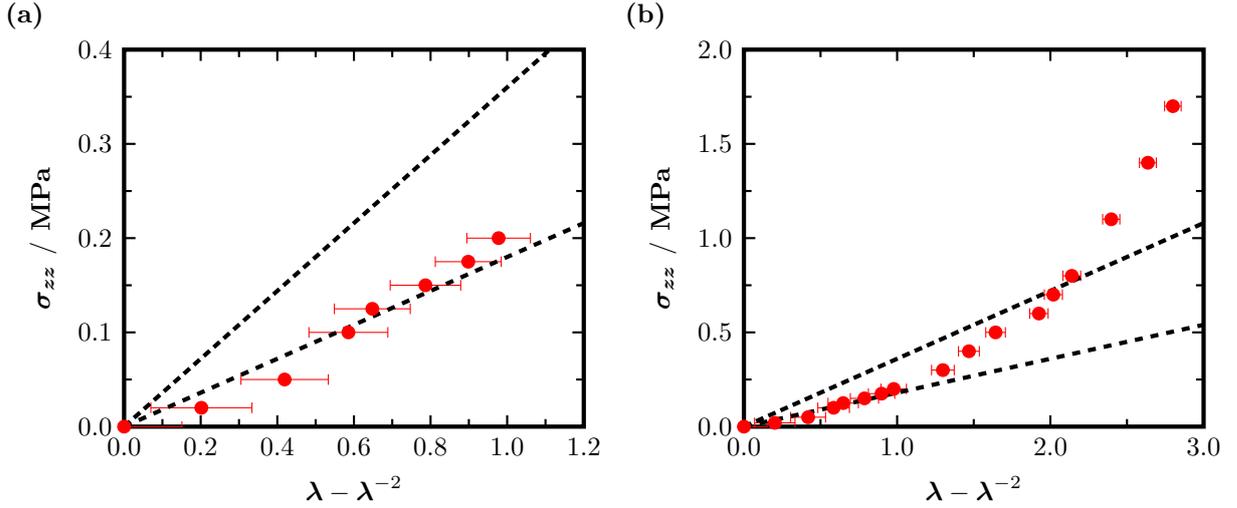


FIGURE 6.10 – Courbe contrainte-déformation construite à partir des différentes simulations mésoscopiques effectuées hors équilibre du fondu de PIB réticulé. Les traits pointillés représente le comportement prédit par deux modèles théoriques.¹⁷

---- Modèle de déformation affine estimant $G = 0,36$ MPa.
 ---- Modèle du réseau fantôme entraînant $G = 0,18$ MPa.
 (a) À faible déformation. (b) À grande déformation.

topologiques. En l’absence de ce réseau de réticulation, le système s’écoulerait et ε divergerait sans jamais atteindre de valeur d’équilibre. Une période de 900 ns est nécessaire pour obtenir une bonne convergence de ε et la courbe contrainte-déformation est obtenue point par point (figure 6.10), contrairement à l’approche précédente. La DPD offre donc la possibilité d’évaluer la déformation d’un matériau subissant une contrainte extérieure. Les côtés de la boîte étant uniquement gouvernés par le barostat, le calcul du coefficient de Poisson ν est alors possible (équation 2.46). La figure 6.11 représente l’évolution temporelle de ce coefficient et donne un $\nu = 0,5$, assurant un volume constant durant la déformation. Il est à noter que cette incompressibilité est retrouvée malgré une surestimation des valeurs de compressibilité χ_T , obtenues au chapitre précédent pour des fondus non réticulés. Il serait bien de vérifier dans des travaux futurs si la réticulation est responsable de cette incompressibilité, ou si les modèles gros grain ne sont tout simplement pas applicables dans certaines situations (calcul des compressibilité pour les fondus non réticulés par exemple).

La contrainte appliquée au fondu de PIB réticulé est tracée en fonction de l’élongation observée (figure 6.10). Sur cette figure sont également représentés les comportements déduits de deux théories classiques d’élasticité : le modèle de la déformation affine et le modèle du réseau fantôme. L’élongation est exprimée par λ qui représente le rapport $L_z(t)/L_z(0)$ de la taille de boîte sur la taille initiale. D’après le modèle de déformation affine, la contrainte s’écrit comme :

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_{cl}} (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (6.10)$$

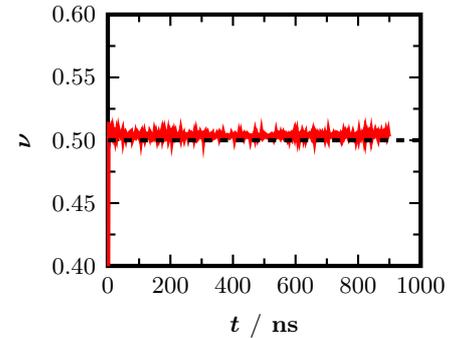


FIGURE 6.11 – Coefficient de Poisson ν calculé en fonction du temps sur un élastomère de PIB. Une valeur de $\nu = 0,5$ correspond à une déformation à volume constant d’un matériau incompressible.

et le modèle fantôme exprime σ selon :

$$\sigma = \frac{\rho RT}{2M_{cl}} (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (6.11)$$

en considérant une fonctionnalité $f = 4$.

La courbe contrainte-déformation possède un domaine linéaire dans la gamme des petites déformations qui s'ajuste sur le modèle fantôme. Cette observation est cohérente avec l'étude précédente, où le module G calculé lors d'une simulation à l'équilibre correspond également à celui estimé par ce modèle.

À plus grande déformation (figure 6.10b), les points ne suivent plus aucune des deux théories et cet écart au comportement théorique est caractéristique d'un renforcement de la matrice. Cette hypothèse se confirme lors de l'étude du paramètre d'ordre P_2 (figure 6.12) dont la valeur augmente avec la contrainte, signe que les chaînes polymères s'orientent préférentiellement selon l'axe de la déformation. Cet alignement des chaînes est responsable de l'augmentation brutale de la contrainte σ . En effet, lorsque la déformation devient suffisamment grande, les chaînes sont complètement étirées entre points de réticulation et un allongement supplémentaire entraînerait des ruptures de liaison. Cependant, les potentiels utilisés pour modéliser les liaisons au cours de ces travaux sont semblables à une fonction de type harmonique. De ce fait, les simulations DPD ne peuvent pas rendre compte des phénomènes liés aux ruptures de liaisons et il est impossible de déterminer l'extensibilité limite du matériau avec les modèles employés ici (allongement à la rupture).

Les phénomènes à grandes déformations n'étant pas correctement reproduits, l'étude est alors menée dans le domaine des petites déformations où le régime est supposé élastique linéaire. L'approche entropique de l'élasticité des caoutchoucs (chapitre 2) donne :

$$\sigma = G_{res} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (6.12)$$

avec G_{res} qui varie suivant le type de modèle considéré (équations 2.47 et 2.48).

L'ajustement des points de la figure 6.10a par l'expression 6.12 donne une valeur de $G_{res} = 0,19$ MPa. Les deux théories, affine et fantôme, estiment respectivement des valeurs de G_{res} égales à 0,36 et 0,18 MPa. L'accord entre les données simulées et la théorie fantôme est donc excellent. Le module de Young peut être calculé à partir de la pente à l'origine de la courbe contrainte-déformation⁹⁵ (figure 6.13). Une valeur de $E = 0,57$ MPa est obtenue et l'équation 2.45 reliant les modules E et G entre eux est vérifiée, en considérant le système incompressible ($\nu = 0.5$). Le réseau suit donc un

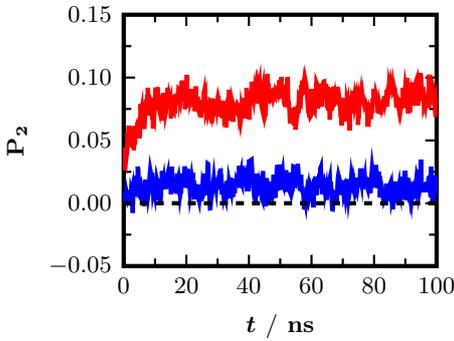


FIGURE 6.12 – Paramètre d'ordre caractérisant l'orientation d'une liaison entre particules selon l'axe de la déformation. Lorsque P_2 tend vers 1, les liaisons s'alignent le long de l'axe z .

— $\sigma_{zz} = 1,70$ MPa.
— $\sigma_{zz} = 0,30$ MPa.

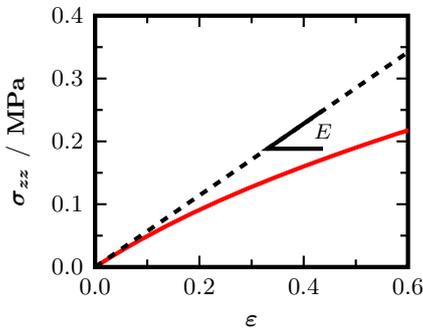


FIGURE 6.13 – Évolution de la contrainte σ pour des faibles déformations ε . Le module de Young E est extrait à partir de la pente à l'origine de cette courbe.

régime élastique linéaire lors de sa déformation et vérifie la loi :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (6.13)$$

avec E le module de Young.

3 Conclusions

Les simulations DPD ont permis, par le biais de l'autocorrélation du tenseur de pression, de déterminer l'évolution du module élastique $G(t)$ au cours du temps. Malgré un ralentissement de l'écoulement lorsque la masse molaire augmente, aucun plateau caoutchoutique n'est visible. Cette observation est en accord avec plusieurs études montrant qu'un rapport $M/M_e > 20$ est nécessaire à l'obtention d'un tel plateau. Les systèmes ne paraissent donc pas ou peu enchevêtrés. Pour éclaircir ce point, une étude plus approfondie des contraintes topologiques a été effectuée.

L'analyse des chemins primitifs permet la caractérisation de l'état d'enchevêtrement des fondus simulés. L'accès aux paramètres du tube, tels que son diamètre, la longueur du chemin primitif ou encore la masse entre enchevêtrements sont déterminés. Ils peuvent d'ailleurs être utilisés comme paramètres d'entrée de simulations à plus grande échelle. De nombreuses études^{10,13,120,121} les utilisent pour estimer le comportement de fondus enchevêtrés ou non en les incorporant dans des modèles de reptation¹²² ou qui suivent la théorie de Rouse.¹² L'application de cette méthode PPA a permis de distinguer les polymères de types différents, leurs masses d'enchevêtrement n'étant pas similaires. Les potentiels réalistes développés dans les chapitres précédents sont donc bien à même de conserver les contraintes topologiques des chaînes polymères lors de simulations de DPD.

La dynamique des particules dissipatives est également à même de caractériser le comportement mécanique de fondus réticulés lors de simulations à l'équilibre ou hors équilibre. Les fluctuations du tenseur de pression sont donc étudiées pour un fondu de PIB réticulé. Des tractions uniaxiales sont également simulées sur le même système et les valeurs du module G obtenues sont confrontées à différentes théories de l'élasticité des réseaux. Les systèmes simulés reproduisent correctement le comportement mécanique d'un réseau fantôme, que ce soit à l'équilibre ou lors de sollicitations mécaniques.

L'étude de polymères en phase *bulk* ainsi effectuée, la méthode est maintenant appliquée à un système composite modèle. Ce système modèle n'est plus composé d'un seul type de bille mais de plusieurs et il faut gérer l'interaction croisée entre le polymère et

la surface. L'hétérogénéité d'un tel système engendre des considérations supplémentaires, comme la régulation de la pression ou encore l'utilisation d'un potentiel uniquement dépendant de la distance entre particules. Ces notions sont abordées dans le chapitre suivant, traitant de la modélisation d'un système polymère-charge.

POLYMÈRE SOUS CONFINEMENT

7

Sommaire

| | |
|---|------------|
| 1 Matériaux composites | 117 |
| 2 Détermination du potentiel d'interaction croisée polymère-charge | 119 |
| 2.1 Système modèle et paramètres de simulation | .119 |
| 2.2 Développement du potentiel polymère-charge | .120 |
| 3 Impact de la surface sur la matrice polymère | 125 |
| 3.1 Comparaison avec un système <i>bulk</i> | .125 |
| 3.2 Influence de la distance de séparation | .126 |
| 3.3 Greffage des chaînes à la surface | .128 |
| 4 Conclusions | 133 |

1 Matériaux composites

Au cours des chapitres précédents, et plus particulièrement dans le chapitre 2, les systèmes polymères sont traités sous la forme *bulk*, autrement dit sans aucune charge ni aucun additif. Cependant, les propriétés recherchées pour certaines applications nécessitent la conception de matériaux plus complexes. Il est alors fréquent d'avoir recours à l'ajout de particules organiques ou inorganiques, appelées *charges*, dispersées au sein de la matrice polymère. Lorsqu'elles sont de dimensions nanométriques, ces particules forment des matériaux *nanocomposites*.

Cette addition de particules à l'intérieur d'une matrice polymère peut significativement améliorer les propriétés mécaniques et visco-élastiques des matériaux *composites* par rapport à celles du composé pur. En fonction des différentes caractéristiques des charges

renforçantes (nature, forme, structure, fraction volumique, ...) et de l'interaction spécifique avec la matrice polymère, il est alors possible de concevoir de nombreux matériaux composites aux propriétés mécaniques variées (figure 7.1). L'effet renforçant apporté par les charges² dépend de leur fraction volumique dans la matrice, mais également de la nature des particules dispersées, généralement du noir de carbone,¹²³ de la silice^{124–127} ou des nanotubes de carbone.¹²⁸ Dans le cas de *nanocomposites*, la dimension nanométrique des particules dispersées conduit à une surface de contact plus importante, permettant la création d'interactions moléculaires « fortes » et conduit généralement à une synergie entre la matrice et ces charges. L'interface polymère-charge résultante peut impac-

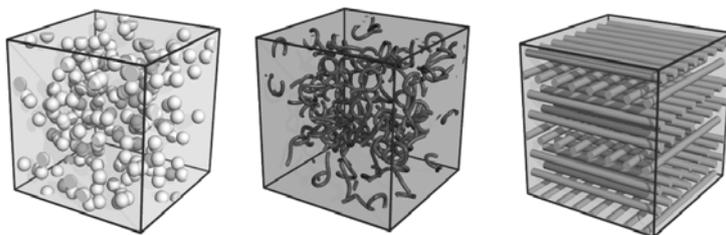


FIGURE 7.1 – Différents types de matériaux composites en fonction de la forme des charges dispersées dans la matrice polymère. De gauche à droite, on retrouve un composite à particules, un composite à fibres et un composite laminé.

Le comportement des chaînes polymères proches d'une surface ou d'une interface joue un rôle majeur dans la prédiction de propriétés telles que le module de cisaillement ou la viscosité de matériaux nanocomposites. Une connaissance approfondie des effets des charges sur la matrice polymère est donc primordiale, et plus particulièrement au niveau moléculaire. De par la difficulté d'accéder expérimentalement à la structure et à la dynamique du polymère à l'interface polymère-charge,^{124,131,132} cet aspect microscopique fait toutefois défaut. De plus, l'impact d'une surface sur la dynamique locale des chaînes polymères est encore largement discuté.^{131,144} Par conséquent, la modélisation moléculaire reste une bonne alternative pour examiner le lien entre la microstructure du polymère, la nature de l'interaction avec la surface et les propriétés macroscopiques associées.^{129,130,143–145} La capacité de ces méthodes à atteindre les temps de simulation requis pour l'étude dynamique de ces chaînes adsorbées a déjà été discutée lors des chapitres précédents. Les pas de temps utilisés de 0,5 à 2 fs sont insuffisants et le recours à une représentation gros grain de la matière permet de pallier ces limitations.¹⁴⁶

Malgré la difficulté à développer des potentiels réalistes pour des systèmes polymère-solide, quelques études à l'échelle mésoscopique sont reportées dans la littérature.^{103,136,141,142,147–149} Parmi

celles-ci, des modèles gros grain ont été utilisés pour étudier l'interaction du polystyrène avec différents types de surfaces, composées de particules génériques,¹⁴⁷ de silice¹³⁶ ou d'or.¹⁴² L'interaction d'un polymère therm durcissable avec une surface d'oxyde métallique,¹⁴⁹ l'adsorption de chaînes de polyamide sur une surface de graphène^{148,150} et les propriétés du polyisoprène au voisinage d'une surface de graphite¹⁰³ ont aussi été récemment étudiées.

La méthode développée et validée dans les chapitres précédents est appliquée à la problématique des matériaux composites. Un système composite modèle est alors créé, composé de plans de silice entre lesquels est confiné un fondu de *cis*-PB, ces constituants entrants tous deux dans la composition des gommes pneumatiques. L'interaction polymère-charge est ensuite quantifiée et des simulations DPD sont effectuées. Divers paramètres, comme la densité de greffage ou la distance de séparation entre les surfaces de silice, sont modifiés et leurs influences sur les propriétés structurales et dynamiques du fondu sont étudiées.

2 Détermination du potentiel d'interaction croisée polymère-charge

La modélisation d'un système composite modèle implique la prise en compte d'interfaces possédant des interactions et des géométries spécifiques, absentes des simulations précédentes de phases polymères *bulk*. Les interactions entre ces particules, constituant la charge, et la matrice polymère sont donc à déterminer, préalablement à toute modélisation à l'échelle mésoscopique. En d'autres termes, la démarche multi-échelle développée et utilisée lors des chapitres précédents reste applicable mais doit néanmoins subir un certain nombre d'ajustements, relatifs à la nature et à la géométrie du nouveau système étudié.

2.1 Système modèle et paramètres de simulation

Dans de nombreux articles,^{135,136,140,151} les systèmes composites sont modélisés par des charges, généralement sphériques, dispersées au sein d'une matrice polymère. Une autre approche, également sujette à modélisation,^{103,152,153} consiste à considérer la charge comme une surface plane sur laquelle le polymère est immobilisé. À l'échelle de quelques nanomètres, la surface de contact entre un agrégat et une matrice polymère peut effectivement être supposée plane ou de rayon de courbure infini. Le degré de validité de cette approximation dépend évidemment de la nature de l'agrégat considéré, en particulier de la taille et de la distribution des particules élémentaires le composant. Cependant, des études sur l'influence de la rugosité ou de la courbure de la surface pourront être effectuées ultérieurement au niveau mésoscopique.

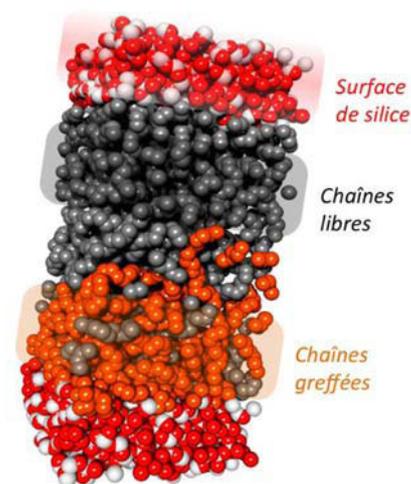


FIGURE 7.2 – Système composite visé avec des chaînes de *cis*-PB confinées entre deux surfaces planes de silice.

La surface étudiée est ici composée de silice (SiO_2), et plus précisément d'une succession de mailles élémentaires d' α -cristobalite. Cette phase de la silice n'est stable qu'à haute température mais ce choix est justifié par son système cristallin tétragonal, facilitant sa construction et sa modélisation. Par la suite, la silice est rendue amorphe et n'a donc plus mémoire du système cristallin utilisé pour sa construction. Le plan de silice est constitué de $10 \times 10 \times 2$ mailles élémentaires respectivement selon les axes x , y et z . Les paramètres d'une maille étant $a = 4,978 \text{ \AA}$ et $b = 6,948 \text{ \AA}$,¹⁵⁴ on obtient une surface d'environ $5 \times 5 \text{ nm}^2$. Elle est ensuite clivée selon l'axe z et les liaisons pendantes subissent une hydroxylation. La création de groupements silanol est effectuée avec un taux pouvant être reproduit expérimentalement, soit environ 10 Si-OH nm^{-2} .^{155–157} Les liaisons clivées résiduelles non hydroxylées sont utilisées à la création de ponts par le biais d'atomes d'oxygène.

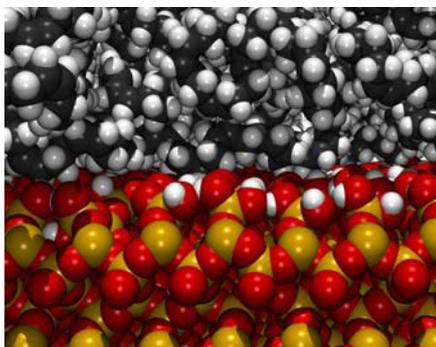


FIGURE 7.3 – Interface polymère-charge avec une représentation de type *tout atome*.

Une fois la surface de silice rendue amorphe et fonctionnalisée par des groupements silanol, elle subit une équilibration par dynamique moléculaire sur une durée de 2 ns, réalisée à l'aide du logiciel MS Accelrys.⁶³ Le champ de force atomique est conservé, à savoir COMPASS,⁶² et les paramètres de la simulation sont identiques à ceux reportés dans le chapitre 4. Les équations du mouvement sont intégrées toutes les 1 fs par l'intermédiaire de l'algorithme Verlet-Vitesse et le thermostat de Berendsen⁹³ permet la régulation de la température à 300 K avec une constante de relaxation de 0,1 ps. Suite à cette équilibration, la construction du système composite se poursuit avec l'ajout d'un fondu de *cis*-PB au-dessus de la surface de silice. Ce fondu est composé de 10 chaînes de 50 monomères chacune. Le système ainsi formé est équilibré une nouvelle fois sur 2 ns, puis les configurations sont enregistrées durant une phase d'acquisition de 10 ns. Contrairement au composite représenté sur la figure 7.2, le système simulé ne comporte en réalité qu'une seule surface. Cependant, il est vérifié qu'une masse volumique constante du polymère en phase *bulk* est bien retrouvée à partir d'une certaine distance du plan de silice (figure 7.4). La durée de simulation de 10 ns n'est en effet pas suffisante pour observer la diffusion du polymère dans le vide présent au-dessus de lui.

Les configurations atomistiques issues de la dynamique moléculaire peuvent ensuite être traitées et permettre le calcul de l'interaction polymère-charge.

2.2 Développement du potentiel polymère-charge

Les configurations atomistiques subissent un nivellement semblable à celui déjà réalisé au cours des chapitres précédents. Le degré de nivellement λ du *cis*-PB est conservé égal à 5 monomères par particules DPD. La silice ne présentant pas le caractère linéaire des chaînes polymères précédemment étudiées, la procédure de nivellement n'est plus identique. Le degré de nivellement est choisi de

telle sorte que les futures particules gros grain aient une masse similaire à celle des particules de polymère. De cette façon, les particules mésoscopiques de silice possèdent toutes une masse de 240 g mol^{-1} , représentant 4 motifs SiO_2 .

D'autres éléments imposent la modification de l'approche multi-échelle initialement développée sur le polymère seul. En effet, la présence de la surface modifie la dimension 3D périodique du fondu *bulk* et crée une géométrie hétérogène en densité sur un axe perpendiculaire à la surface. Le développement des potentiels est alors problématique, notamment au niveau du calcul des fonctions de distribution de paires (RDFs). En effet, la contribution de chaque paire de particules au calcul de cette fonction ne peut plus être considérée uniquement dépendante de la distance r qui les sépare. La symétrie sphérique, appliquée à la modélisation des phases *bulk*, n'est plus observée sur ce nouveau système et le calcul des RDFs doit être réalisé différemment. Rigoureusement, une forme plus complexe des RDFs doit être utilisée, faisant intervenir les vecteurs positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 respectifs d'une particule de polymère et d'une autre de silice. La fonction g possède ainsi 6 dimensions et il est préférable d'étudier la symétrie du système pour diminuer ce nombre de variables. La symétrie cylindrique de notre système permet par exemple d'exprimer $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ comme :

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(z_1, z_2, s_{12}) \quad (7.1)$$

où z_i est la composante perpendiculaire à la surface de la position de la particule i et s_{ij} est la distance séparant les particules i et j , projetées sur le plan xy .

Le potentiel issu d'une telle fonction, et par conséquent la force, possèdent également 3 variables. Le calcul des interactions entre particules est alors alourdi, ce qui n'est pas forcément compatible avec la simulation de systèmes polymères dont l'équilibration est déjà coûteuse en temps de calcul. Une forme plus simple est alors adoptée pour le calcul des RDFs, déjà utilisée par d'autres auteurs pour la caractérisation de l'interaction polymère-charge,¹⁰³ et peut s'écrire comme :

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx g(z_{12}) \quad (7.2)$$

avec z_{ij} la projection sur l'axe z de la distance de séparation entre les particules i et j . Par la suite, la fonction $g(z_{12})$ est simplement notée $g(z)$.

À l'aide de ces différentes approximations, le calcul des différentes distributions de paires peut donc être effectué sur les configurations atomistiques nivelées. Cependant, certaines interactions déjà connues auparavant ne sont pas à nouveau déterminées. Les potentiels régissant l'interaction entre particules de polymères sont

conservés et la présence de la surface est uniquement considérée comme une perturbation du système en phase *bulk*. Ainsi, seule l'interaction polymère-charge est déterminée à partir des configurations atomistiques du système composite étudié.

La fonction $g(z)$ entre les particules de *cis*-PB et de silice est calculée et représentée sur la figure 7.4. Tout d'abord, on remarque que le fondu retrouve une structuration de type *bulk* à une distance légèrement inférieure à 2,5 nm. Le système simulé possède donc des dimensions suffisantes pour la détermination de l'interaction polymère-charge. Cependant, au voisinage de la surface, le *cis*-PB présente une structuration importante contrairement à ce même polymère en phase *bulk* (figure 4.15a). Cette organisation en couches est représentative de la région interfaciale solide-liquide et peut être observée pour de nombreux systèmes.^{139,148,158} La fonction de distribution obtenue est ensuite utilisée comme cible et point de départ du processus d'inversion itérative de Boltzmann (IBI) en permettant le calcul d'un potentiel d'interaction polymère-charge initial de la forme :

$$\omega_0^{\text{nb}}(r) = -k_{\text{B}}T \ln \left(g_0^{\text{nb}}(z) \right) \quad (7.3)$$

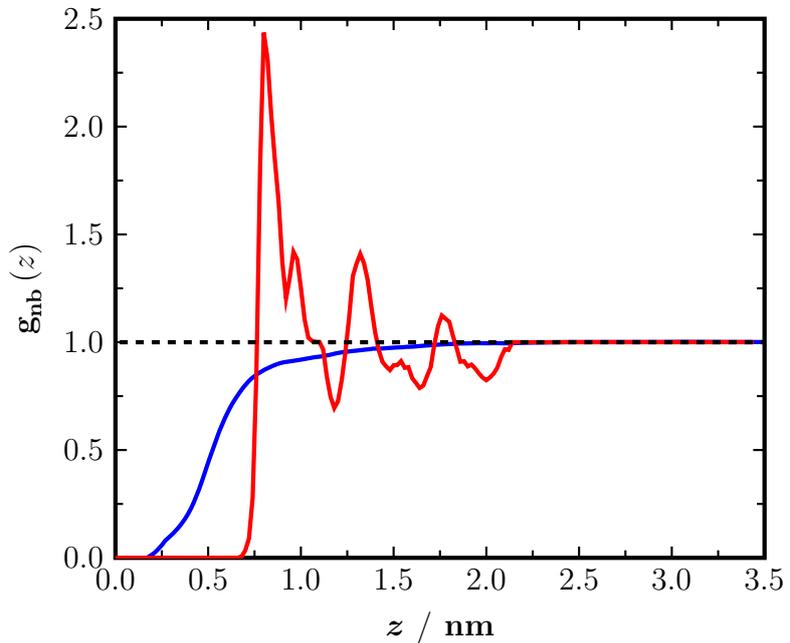


FIGURE 7.4 – Distribution de paires de particules mésoscopiques non liées.
 — Polymère-charge.
 — Polymère-polymère.

Ce potentiel est ensuite utilisé pour la simulation d'un système à l'échelle mésoscopique (figure 7.5), composé d'une phase polymère de 40 chaînes de 40 particules chacune. Le fondu est confiné entre deux plans de silice comportant chacun 18×18 particules, donnant lieu à une surface de contact de $9 \times 9 \text{ nm}^2$. La distance de séparation D entre les deux surfaces de silice est fixée à 10 nm pour que la

masse volumique du fondu au centre de la boîte de simulation reste équivalente à celle observée lors de son étude en phase 0,90 g cm⁻³.

Afin de limiter le nombre d'interactions mises en jeu du composite modèle, la force conservative classique n'est piquée entre les particules de silice. Elles n'interagissent les unes avec les autres et la cohésion de la surface est assurée par la mise en place d'une force de rappel, reliant chaque par mur à une position d'équilibre. Cette force permet une bonne planéité de la surface et dérive d'un potentiel harmonique de la forme :

$$\omega_{\text{teth}}(r) = \frac{k_{\text{teth}}}{2} r^2$$

avec r la distance séparant la particule de sa position d'équilibre et k_{teth} la constante de rappel. Cette dernière est ajustée pour reproduire les fluctuations de la surface à 300 K, calculées lors des simulations atomistiques.

L'intégralité de la méthode IBI présentée dans le chapitre 4 est appliquée à ce nouveau système mésoscopique. Elle comprend le calcul du premier potentiel d'interaction $\omega_0(r)$ (équation 7.3), ainsi que le processus itératif visant son ajustement par la reproduction des RDFs ciblées (figure 7.6a).

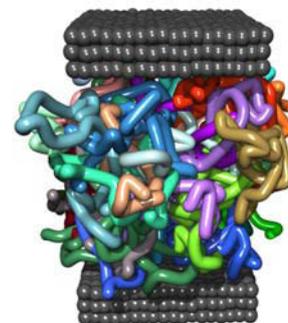


FIGURE 7.5 – Système composite modèle simulé par DPD, comportant des chaînes de *cis*-PB confinées entre deux surfaces planes de silice.

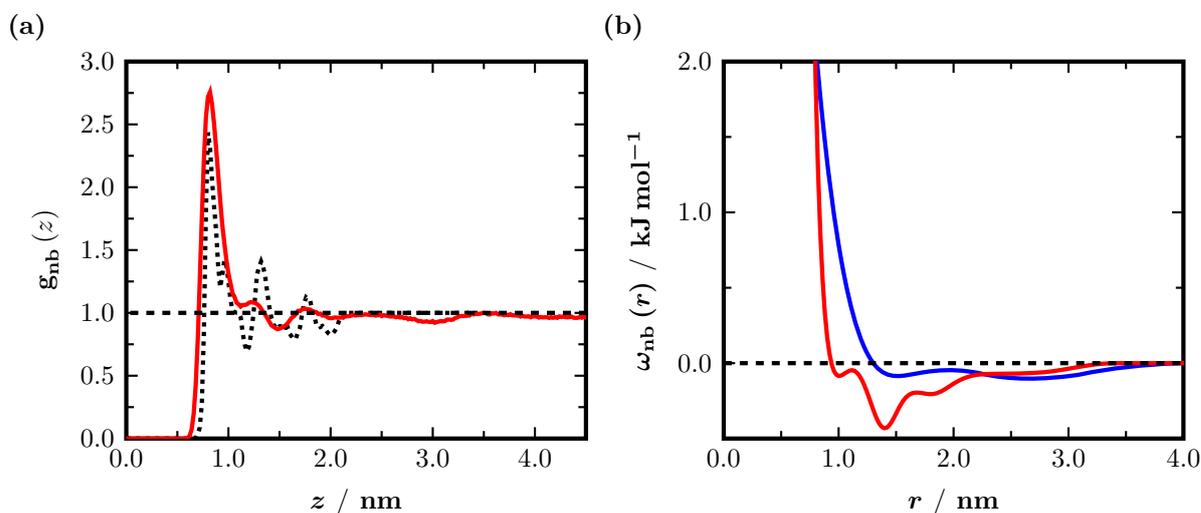


FIGURE 7.6 – Détermination de l'interaction polymère-charge entre des particules mésoscopiques de *cis*-PB et de silice. (a) Fonction de distribution des paires non liées polymère-charge. — À l'issue de la procédure IBI. RDF ciblée des configurations atomistiques nivelées. (b) Potentiel d'interaction polymère-charge final, comparé au potentiel polymère-polymère utilisé précédemment. — Polymère-charge. — Polymère-polymère.

La dernière étape du développement consiste à corriger la pression pour tendre vers une valeur cible de 0,1 MPa. Le système étant hétérogène, la valeur moyenne de la pression n'a plus réellement

de sens. La pression du système est alors calculée à l'aide de la méthode Irving-Kirkwood^{55,56} (équation 3.21) et permet de déterminer un profil de pression selon un axe orthogonal aux surfaces de silice. De plus, cette équation permet l'obtention des différentes composantes spatiales du tenseur de pression. La figure 7.7 représente deux composantes du tenseur de pression, normale (P_N) et tangentielle (P_T) à la surface.

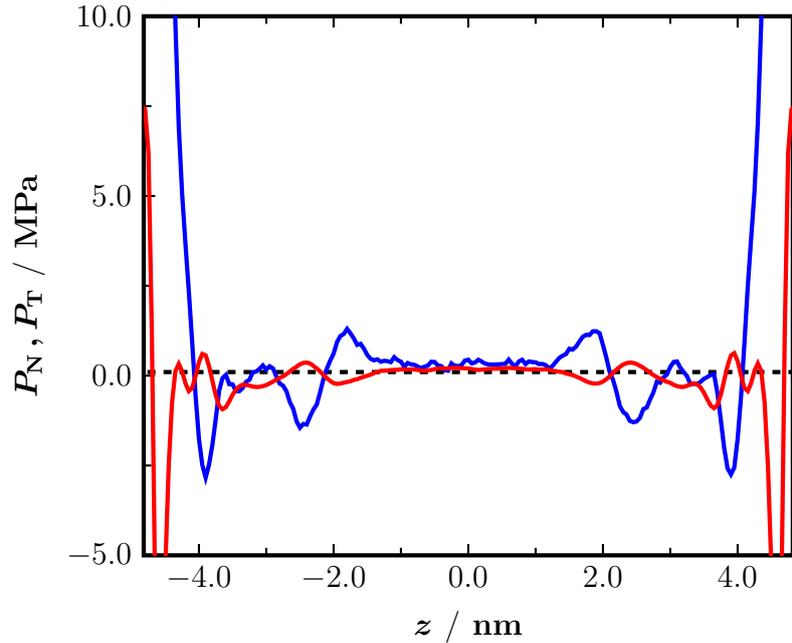


FIGURE 7.7 – Profil de pression d'un système composite modèle de *cis*-PB confiné entre deux plans de silice séparés de $D = 10$ nm.

— Pression normale $P_N = P_{zz}$.
 — Pression tangentielle $P_T = (P_{xx} + P_{yy})/2$.
 - - - Pression cible de 0,1 MPa.

Il est important de préciser que, quelles que soient les étapes de la procédure IBI, seul le potentiel d'interaction polymère-charge est ajusté. Suite à ces ajustements, une pression P_N fluctuant autour de $0,1 \pm 0,2$ MPa est calculée au centre de la boîte pour la région *bulk* du fondu, validant ainsi l'utilisation de ce potentiel polymère-charge dans des simulations mésoscopiques. Le calcul de la composante tangentielle P_T sur le même intervalle donne $P_T = 0,2 \pm 0,6$ MPa. La forme finale du potentiel polymère-charge est représentée sur la figure 7.6b, au côté du potentiel polymère-polymère auparavant utilisé pour la modélisation du *cis*-PB seul. On peut remarquer que seul le premier pic de $g(z)$ est parfaitement reproduit, ce qui suffit à assurer l'obtention d'une bonne pression au sein du polymère confiné.

Le potentiel d'interaction polymère-charge ainsi développé est ensuite utilisé pour étudier le comportement d'un fondu de *cis*-PB au sein de divers systèmes composites modèles.

3 Impact de la surface sur la matrice polymère

De nombreuses propriétés macroscopiques de la matrice polymère sont affectées par la présence de charges dispersées en son sein. L'analyse du comportement statique et dynamique du polymère confiné peut apporter des éléments de compréhension pour ces divers phénomènes. Plusieurs composites modèles sont alors simulés par DPD, où la distance de séparation entre les plans de silice varie ainsi que la présence ou non de chaînes greffées. La totalité des simulations DPD est effectuée dans l'ensemble statistique NVT sur une durée de 500 ns. L'algorithme DPD-VV est utilisé pour l'intégration des équations du mouvement avec un pas de temps de 50 fs. La température est régulée à 300 K par le biais de la relation de fluctuation-dissipation de la DPD (équation 3.11) en utilisant un coefficient de friction $\gamma = 300 \text{ kg mol}^{-1} \text{ ns}^{-1}$.

3.1 Comparaison avec un système *bulk*

Nous venons de voir que l'organisation du fondu était modifiée au voisinage de la surface (figure 7.6a) et il est intéressant d'analyser plus en détail l'arrangement des molécules les unes par rapport aux autres. Au cours du chapitre 2, il a été montré que différentes grandeurs peuvent caractériser la conformation des chaînes polymères. Le rayon de giration R_g^2 en fait partie, mais dans le but de caractériser l'écart à l'idéalité des chaînes, il est plus pertinent d'étudier ses composantes parallèle et perpendiculaire à la surface. La composante parallèle $R_{g,\parallel}^2$ s'exprime comme :

$$\langle R_{g,\parallel}^2 \rangle = \frac{1}{N_c} \left\langle \frac{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^N (x_j - x_{\text{cm},i})^2 + (y_j - y_{\text{cm},i})^2}{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\text{cm},i})^2} \right\rangle \quad (7.5)$$

avec N_c le nombre de chaînes de N particules DPD, $\mathbf{r}_{\text{cm},i}$ la position du centre de masse de la chaîne i et \mathbf{r}_j la position de la particule j dans la chaîne i . De la même manière, la composante perpendiculaire $R_{g,\perp}^2$ du rayon de giration peut s'écrire :

$$\langle R_{g,\perp}^2 \rangle = \frac{1}{N_c} \left\langle \frac{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^N (z_j - z_{\text{cm},i})^2}{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\text{cm},i})^2} \right\rangle = 1 - \langle R_{g,\parallel}^2 \rangle \quad (7.6)$$

Ces deux composantes, normalisées par la valeur de R_g^2 , sont tracées pour chaque molécule en fonction de la position sur l'axe z de leurs centres de masse (CdM) (figure 7.8). Dans un milieu isotrope, comme pour le polymère en phase *bulk*, $R_{g,\perp}^2$ tend vers une valeur de $1/3$ et $R_{g,\parallel}^2$ vers $2/3$.

Lorsque le fondu est confiné entre les charges, ces proportions évoluent en fonction de la position de la chaîne vis-à-vis de la surface. Une chaîne dont le centre de masse se situe à proximité de

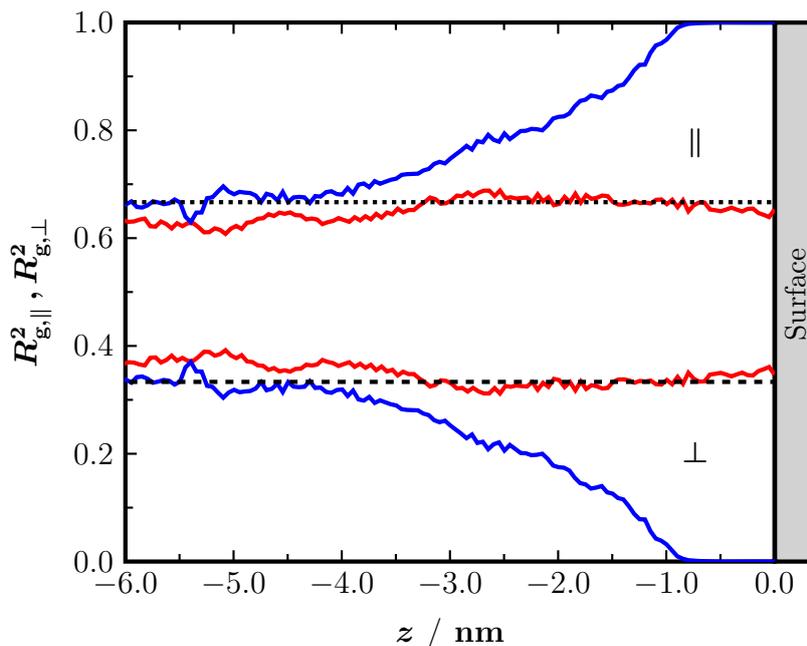


FIGURE 7.8 – Composantes parallèle $R_{g,\parallel}^2$ et perpendiculaire $R_{g,\perp}^2$ du rayon de giration R_g^2 des chaînes de *cis*-PB.
 — Système polymère-charge.
 — Système polymère *bulk*.

la surface a tendance à s'aplatir le long de celle-ci, menant à une composante $R_{g,\parallel}^2$ proche de 1 et une composante perpendiculaire nulle. Dès lors que la molécule s'éloigne de la surface, son comportement tend vers celui en phase *bulk* et on retrouve les proportions $2/3 - 1/3$ attendues et observées pour le système isotrope. Cet allongement des chaînes le long de la surface au voisinage de celle-ci est également observable pour d'autres systèmes de type polymère-charge.^{132,140,151} Malgré cet aplatissement des chaînes à la surface, l'écart au comportement gaussien idéal est faible puisqu'elles conservent en moyenne un rapport R_{ee}^2/R_g^2 proche de 6.

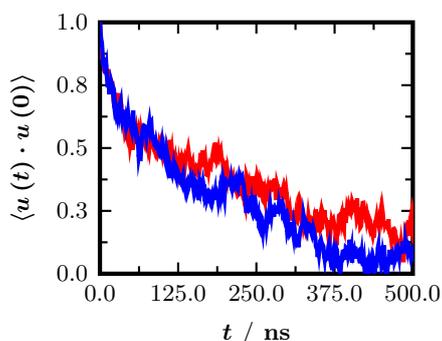


FIGURE 7.9 – Relaxation du vecteur bout à bout \mathbf{R}_{ee} au cours du temps.
 — Système polymère-charge.
 — Système polymère *bulk*.

D'un point de vue dynamique, la surface ne semble pas affecter la relaxation globale des chaînes du fondu. La décorrélation du vecteur bout à bout \mathbf{R}_{ee} est suivie au cours du temps (figure 7.9) et elle reste similaire à celle précédemment calculée sur la phase *bulk* de *cis*-PB. Il serait intéressant de suivre cette relaxation en distinguant les chaînes proches de la surface et celles plus éloignées, mais le nombre limité de chaînes confinées ainsi que la faible distance de séparation D entre les charges ne permet pas d'obtenir une statistique convenable. À cette distance de séparation $D = 10$ nm et en l'absence d'interaction spécifique avec la surface, le fondu de polymère subit uniquement une réorganisation des molécules le constituant, et la dynamique globale des chaînes ne semble pas être modifiée.¹³¹

3.2 Influence de la distance de séparation

La distance de séparation D entre les surfaces est ensuite modifiée afin d'étudier le polymère dans un espace plus ou moins confiné. L'étude est alors étendue à des systèmes composés des mêmes espèces, mais présentant des distances de séparation D de 5, 10 et

20 nm. La longueur des chaînes de *cis*-PB est conservée à 40 particules pour chaque système, mais leur nombre varie en fonction de D pour conserver la masse volumique. En réalité, la masse volumique n'est pas forcément constante en fonction du degré de confinement et une approche plus juste consisterait à imposer le potentiel chimique du polymère. Ce potentiel chimique μ peut être calculé sur une phase *bulk* de polymère,^{37,159} puis choisi constant lors des simulations du système composite à différentes distances de séparation D . De telles simulations devraient donc s'effectuer dans l'ensemble statistique μVT , grand canonique, mais nécessitent de nouveaux développements de type biais configurationnel.³⁶

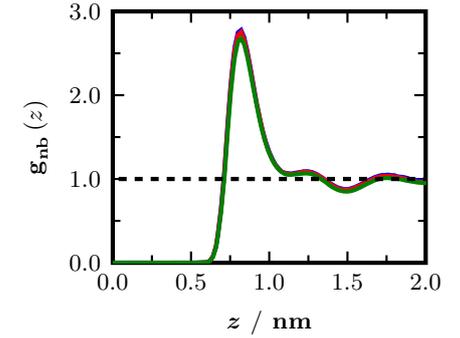
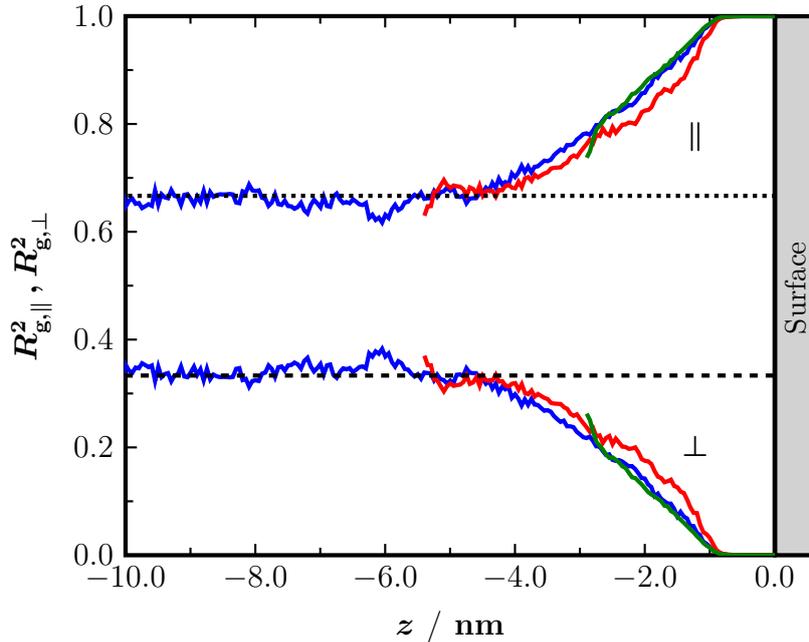


FIGURE 7.10 – Distributions de paires polymère-surface non liées selon l'axe z perpendiculaire à la surface pour différentes distances de séparation D .
— 5 nm. — 10 nm. — 20 nm.

FIGURE 7.11 – Composantes parallèles $R_{g,||}^2$ et perpendiculaires $R_{g,\perp}^2$ du rayon de giration R_g^2 à différentes distances de séparation.
— 5 nm. — 10 nm. — 20 nm.

Les systèmes sont toutefois modélisés dans l'ensemble NVT , en conservant les paramètres de simulation présentés en début de section 3 et en gardant la masse volumique du fondu constante pour les différentes distances de séparation D . Quelle que soit cette distance de séparation, la fonction de distribution de paires $g(z)$ reste identique (figure 7.10). L'organisation des particules n'est donc pas affectée par un degré de confinement inférieur ou supérieur. Concernant les molécules, on remarque que les composantes parallèle et perpendiculaire de leurs rayons de giration gardent les mêmes proportions. Lorsque leurs CdM se situent aux alentours de 5 nm de la surface, elles retrouvent leur comportement *bulk* (figure 7.11). Dans le cas du système où $D = 10$ nm, cette distance correspond au centre de la boîte de simulation et le comportement *bulk* est tout juste atteint. Ce comportement *bulk* n'est plus observé dès lors que la distance de séparation entre les surfaces est fixée à 5 nm.

Bien que $R_{g,||}^2$ et $R_{g,\perp}^2$ présentent la même évolution selon l'axe z , les positions des centres de masse des chaînes diffèrent en fon-

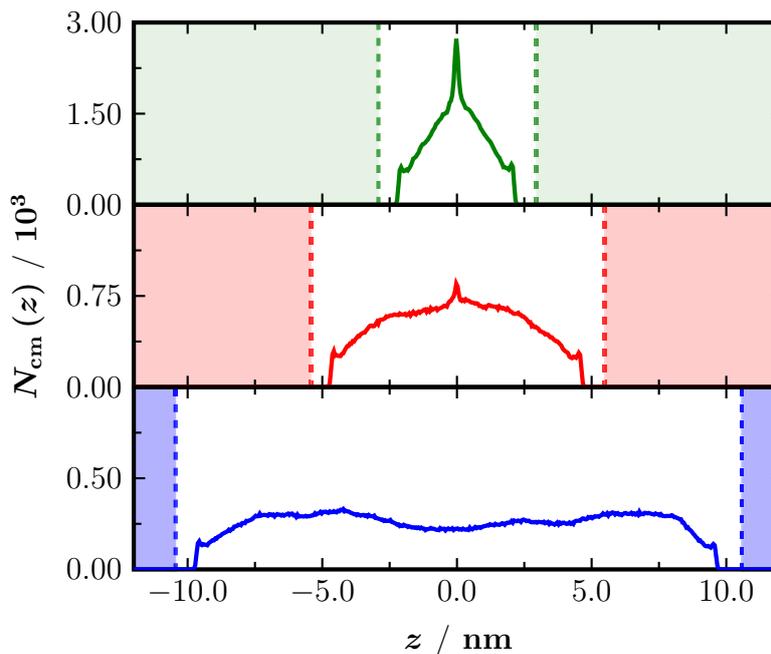


FIGURE 7.12 – Distributions des centres de masse des chaînes de *cis*-PB le long de l'axe z à différentes distances de séparation D . L'emplacement des surfaces de silice est représenté par un trait pointillé et une zone de couleur pour chaque valeur de D .

— 5 nm. — 10 nm. — 20 nm.

tion de la distance de séparation des plans de silice (figure 7.12). À $D = 20$ nm, la distance de séparation est telle que les CdM des chaînes peuplent préférentiellement une zone proche de l'interface et la probabilité de trouver le CdM d'une molécule au centre de la boîte est plus faible. Lorsque D diminue, le pic de distribution se déplace au centre du système. La tranche centrale de la boîte de simulation, zone la plus éloignée de chaque surface, regroupe alors une grande proportion de CdM. L'absence d'une interaction spécifique forte entre le polymère et la surface associé à l'effet de confinement sont probablement responsables de cet effet.

Au niveau de la dynamique globale des chaînes, elle ne semble pas être affectée par la modification de la distance entre les plans de silice. L'autocorrélation du vecteur bout à bout montre une relaxation identique pour les trois valeurs de D utilisées (figure 7.13).

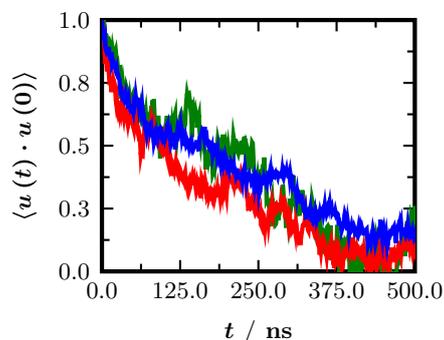


FIGURE 7.13 – Relaxation du vecteur bout à bout \mathbf{R}_{ee} pour différentes distances de séparation entre charges.

— 5 nm. — 10 nm. — 20 nm.

3.3 Greffage des chaînes à la surface

D'un point de vue applicatif, il est rare que le polymère soit uniquement adsorbé à la surface des charges et des liaisons chimiques peuvent être créées pour lier de manière covalente les chaînes à la surface. Il est par exemple courant de recourir au greffage de chaînes polymères pour la stabilisation de colloïdes¹⁶⁰ ou la modification de propriétés mécaniques de surface comme l'adhésion ou la friction.^{161–163} Dans le cas de la silice, celle-ci est généralement hydroxylée et présente de nombreux groupements silanol Si–OH en surface. Ces groupements peuvent ensuite réagir avec un *agent de couplage* et ainsi relier la chaîne polymère à la surface de silice. Un contrôle plus poussé du greffage peut être effectué en fonctionnalisant au préalable des endroits spécifiques au sein de la chaîne

polymère. Dans notre cas, on considère la fonctionnalisation d'une des deux extrémités de la chaîne, le greffage s'effectue donc uniquement en bout de chaîne.

En toute rigueur, ce nouveau système nécessiterait le développement de nouveaux potentiels d'interaction, prenant en compte la liaison entre le *cis*-PB et la silice par le biais de l'agent de couplage, mais également l'interaction non liée de ce dernier avec les autres particules. Nous avons pu voir au cours du chapitre précédent que l'ajout aléatoire en faible proportion d'un motif « isoprénique » le long des chaînes de PIB n'influait pas les différentes RDFs pour nos valeurs de nivellement ($\lambda = 5$). Néanmoins, la répartition de l'agent de couplage n'est pas aléatoire (fonctionnalisation des bouts de chaînes) et il est évident qu'il serait préférable d'appliquer à nouveau l'intégralité de la méthode sur un système atomistique composé de chaînes greffées à la surface par cette molécule. Dans un premier temps, et en vue de garder un système modèle simple, l'agent de couplage n'est pas considéré. L'influence de ce paramètre sur la modélisation du système composite devra cependant faire l'objet d'une étude future. Par souci de simplification, l'interaction de liaison polymère-charge est donc caractérisée par le potentiel d'interaction lié polymère-polymère.

Chaque particule mésoscopique de silice comporte 4 groupements silanols susceptibles de réagir pour former un point de greffage. En réalité, la totalité de ces groupements ne réagit pas et seulement 1/10 environ participe au greffage des chaînes polymères. Les systèmes mésoscopiques sont alors construits en respectant une densité de greffage ϕ_g , exprimant le nombre de points de greffage effectifs par unité de surface. Dans la suite du chapitre, cette densité surfacique est exprimée en nm^{-2} et représente le nombre de chaînes greffées par nm^2 . L'hydroxylation de la silice n'ayant pas été effectuée sur des sites préférentiels, la répartition des points de greffage est effectuée aléatoirement. La distance D de séparation des plans de silice est fixée à 20 nm et chacun expose une surface de contact de $9 \times 9 \text{ nm}^2$. Chacune des 80 chaînes nécessaires à la conservation de la masse volumique du fondu *bulk* est alors soit libre soit greffée sur un seul plan de silice, conduisant respectivement à une densité de greffage ϕ_g comprise entre 0 et 1 nm^{-2} . Des systèmes intermédiaires, composés de chaînes libres et de chaînes greffées en proportions différentes sont également modélisés ($\phi_g = 0,25, 0,5$ et $0,75 \text{ nm}^{-2}$).

Dans le cas de chaînes greffées, deux conformations « type » se distinguent en fonction de la densité de greffage.^{164,165} Lorsque la distance d entre deux points de greffage est inférieure au rayon de Flory R_F des chaînes polymères, celles-ci adoptent *a priori* un régime dit *de brosses*.¹⁶⁶ À l'inverse, si $d > R_F$, le régime est alors qualifié de *champignons*, du fait de la forme adoptée par les chaînes

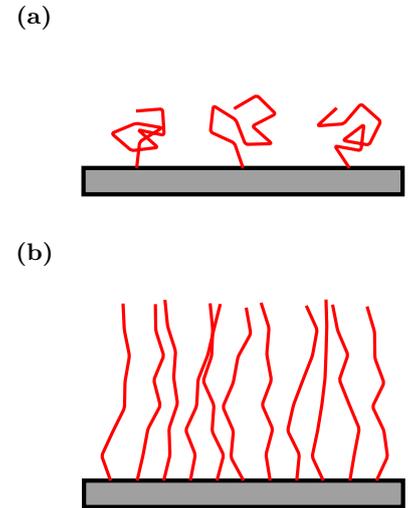


FIGURE 7.14 – Différents régimes de chaînes greffées. (a) Champignons. (b) Broses.

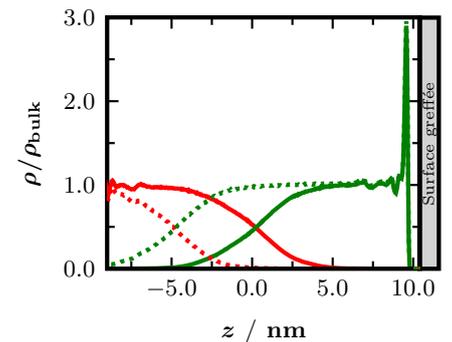


FIGURE 7.15 – Profil de masse volumique réduite d'un système de *cis*-PB greffé à une surface de silice.

— Chaînes libres.
— Chaînes greffées.
— $\phi_g = 0,50 \text{ nm}^{-2}$.
..... $\phi_g = 0,75 \text{ nm}^{-2}$.

greffées (figure 7.14). Ce rayon de Flory s'exprime comme :

$$R_F = N^\nu l_0 \quad (7.7)$$

avec N le nombre de liaisons de longueur l_0 et ν représentant la qualité du solvant. Pour une chaîne en solvant athermique ($\nu = 1/2$), la valeur de ce rayon de Flory R_F peut être assimilée à celle du rayon bout à bout R_{ee} . Dans le cadre de notre étude, les densités de greffage ϕ_g utilisées conduisent toutes à l'observation d'un régime de brosses.

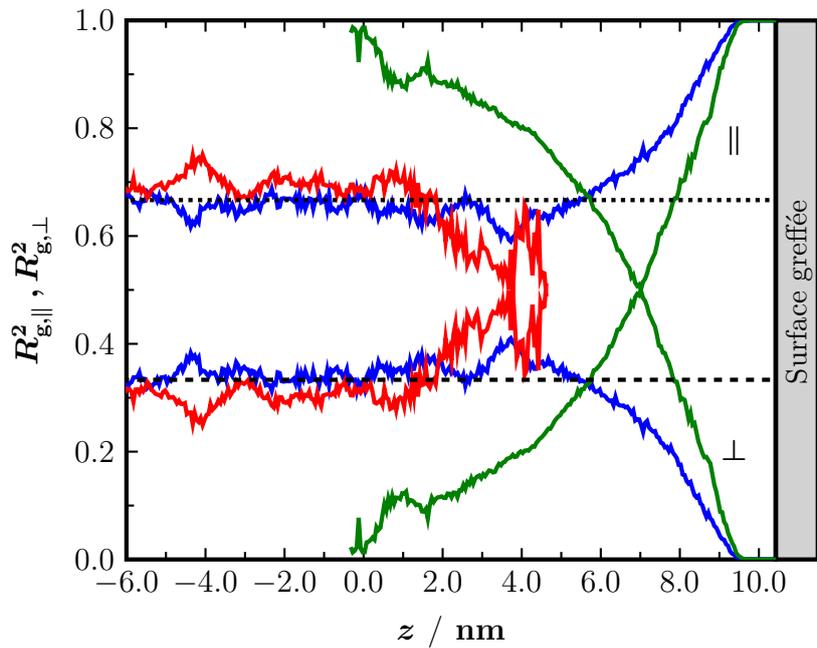


FIGURE 7.16 – Composantes parallèles et perpendiculaires du rayon de giration R_g^2 pour un système de chaînes greffées.

- Chaînes libres à $\phi_g = 0 \text{ nm}^{-2}$.
- Chaînes libres à $\phi_g = 0,5 \text{ nm}^{-2}$.
- Chaînes greffées à $\phi_g = 0,5 \text{ nm}^{-2}$.

Des simulations DPD de ces systèmes greffés sont ensuite effectuées et les configurations mésoscopiques sont traitées. Le profil de masse volumique réduite du fondu de *cis*-PB est tracé sur la figure 7.15. Il représente la masse volumique de chaque tranche du système selon l'axe z , rapportée à la masse volumique de la phase polymère *bulk*. Que les chaînes soient greffées ou non, leurs masses volumiques tendent vers la valeur calculée en phase *bulk*. On observe également une zone de recouvrement, où les particules des chaînes greffées et celles des chaînes libres coexistent pour une même position z donnée. Cependant, les chaînes libres ne peuvent pas pénétrer les zones proches de la surface, celles-ci étant exclues par les chaînes greffées formant une brosse. Plus la densité de greffage ϕ_g augmente, et plus la brosse de polymère repousse les chaînes libres loin de la surface et peut donc être assimilée à une extension de la surface (figure 7.15).

L'allongement des chaînes greffées avec la densité de greffage peut également être caractérisé par le calcul des différentes compo-

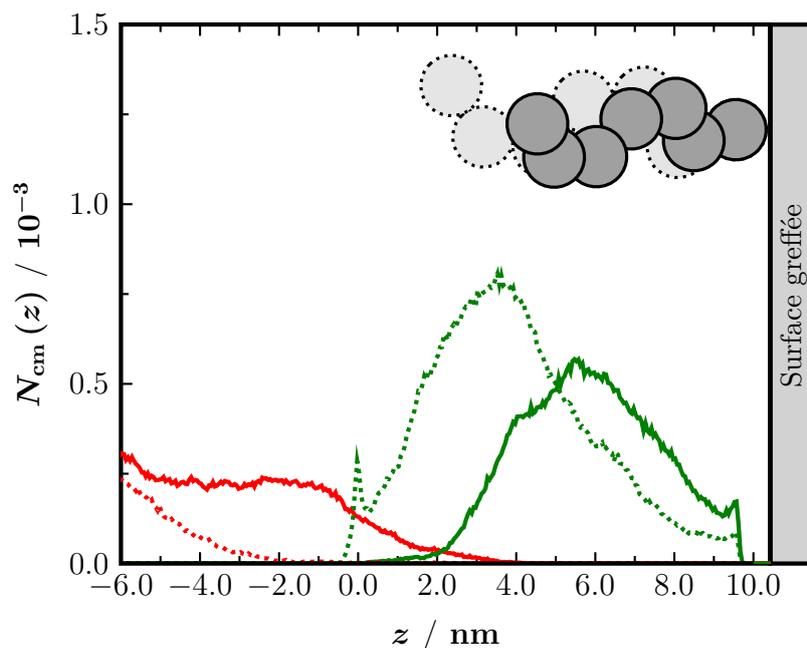


FIGURE 7.17 – Distributions des centres de masse des chaînes de *cis*-PB le long de l'axe z à différentes densités de greffage ϕ_g .
 — Chaînes libres.
 — Chaînes greffées.
 — $\phi_g = 0,50 \text{ nm}^{-2}$.
 — $\phi_g = 0,75 \text{ nm}^{-2}$.

santes du rayon de giration. Les composantes parallèle et perpendiculaire sont alors tracées sur la figure 7.16 pour $\phi_g = 0,5 \text{ nm}^{-2}$. Cette densité de greffage correspond à un système dont la moitié de chaînes sont greffées à la surface et l'autre moitié de chaînes sont libres et peuvent être considérées comme un solvant. Pour la densité de greffage utilisée ($\phi_g = 0,5 \text{ nm}^{-2}$), les chaînes libres se comportent comme les chaînes du système où $\phi_g = 0 \text{ nm}^{-2}$ pour un z donné, c'est à dire sans aucune chaîne greffée. Les figures 7.16 et 7.17 mettent clairement en évidence la non pénétration des chaînes libres près de la surface greffée. Les chaînes greffées s'alignent quant à elle sur un axe orthogonal à la surface (figure 7.16), menant à $R_{g,\perp}^2 \rightarrow 1$ et justifiant ainsi la typologie « brosse ».

Cet alignement est d'autant plus important que la densité de greffage augmente.⁶ Les chaînes greffées s'étirent et repoussent encore davantage les chaînes libres (figure 7.17). Sur cette même figure, on remarque que les CdM des molécules greffées et libres peuvent occuper la même tranche z de la boîte pour $\phi_g = 0,5 \text{ nm}^{-2}$ et on retrouve une zone de recouvrement. Cependant, à $\phi_g = 0,75 \text{ nm}^{-2}$, le CdM d'une chaîne libre ne parvient plus à pénétrer à l'intérieur de la brosse de polymères greffés, alors devenue dense, et aucun recouvrement n'est observé.

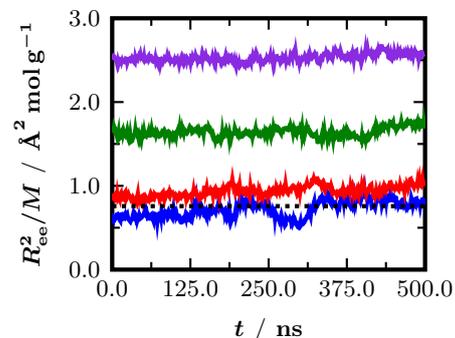


FIGURE 7.18 – Distances bout à bout R_{ee}^2/M des chaînes greffées à diverses valeurs de ϕ_g en nm^{-2} .
 — 0,25. — 0,50. — 0,75.
 — 1,00. — *bulk*.

| ϕ_g / nm^{-2} | $R_{ee}^2/M / \text{Å}^2 \text{ mol g}^{-1}$ | R_{ee}^2/R_g^2 |
|----------------------------|--|------------------|
| <i>bulk</i> _{exp} | 0,758 | 6,0 |
| 0,25 | $0,72 \pm 0,09$ | $6,2 \pm 0,6$ |
| 0,50 | $0,94 \pm 0,06$ | $6,7 \pm 0,3$ |
| 0,75 | $1,64 \pm 0,05$ | $7,9 \pm 0,2$ |
| 1,00 | $2,53 \pm 0,05$ | $8,3 \pm 0,1$ |

TABLEAU 7.1 – Distances bout à bout R_{ee}^2/M et rapport R_{ee}^2/R_g^2 des chaînes greffées pour différentes densités de greffage ϕ_g . Les valeurs expérimentales pour la phase *bulk* sont issues de la référence [94].

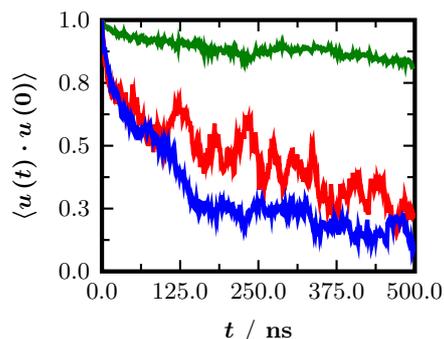


FIGURE 7.19 – Relaxations des vecteurs bout à bout \mathbf{R}_{ee} des chaînes polymères d'un système composite.

— Chaînes libres à $\phi_g = 0 \text{ nm}^{-2}$.
 — Chaînes libres à $\phi_g \neq 0,75 \text{ nm}^{-2}$.
 — Chaînes greffées.

L'étirement des chaînes greffées peut aussi être estimé en analysant plus globalement leurs distances bout à bout \mathbf{R}_{ee} . En l'absence de greffage, la valeur de $0,758 \text{ \AA mol g}^{-1}$ du *cis*-PB en fondu *bulk* est retrouvée (figure 7.18). Lorsque ϕ_g augmente, R_{ee}^2/M croît tout comme le rapport R_{ee}^2/R_g^2 dont les valeurs sont reportées dans le tableau 7.1. Cet écart au comportement gaussien marque l'allongement des chaînes greffées qui n'adoptent plus la forme de pelote statistique.

Concernant la dynamique des chaînes greffées, on observe un comportement différent suivant la densité de greffage modélisée. Sur la figure 7.19, plusieurs types de relaxation peuvent être différenciés : les chaînes d'un système ne présentant aucun greffage ($\phi_g = 0 \text{ nm}^{-2}$) et les chaînes greffées ou libres d'un système où $\phi_g > 0 \text{ nm}^{-2}$. Les chaînes libres n'ont donc pas la même dynamique suivant la présence ou l'absence de chaînes greffées dans leurs voisinages. Cependant, en fonction de la densité de greffage, les relaxations de ces différents types de chaîne ne présentent plus le même rapport.

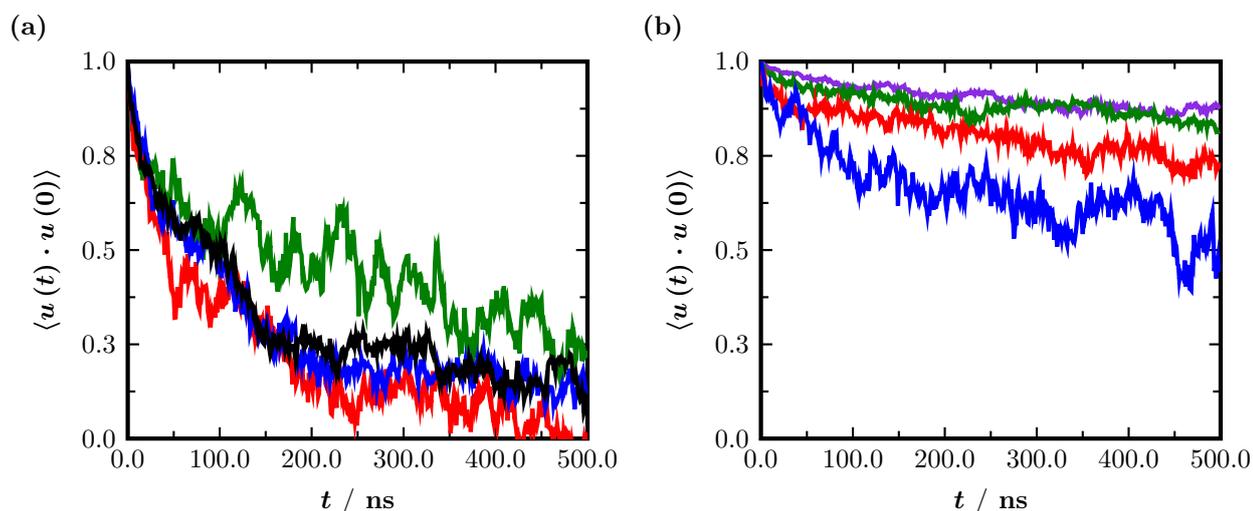


FIGURE 7.20 – Décorrélations des vecteurs bout à bout \mathbf{R}_{ee} des chaînes polymères d'un système greffé à diverses valeurs de ϕ_g en nm^{-2} .

— 0,00. — 0,25. — 0,50. — 0,75. — 1,00.

(a) Chaînes libres. (b) Chaînes greffées.

La figure 7.20 regroupe l'évolution temporelle de la corrélation des vecteurs bout à bout pour différents chaînes, greffées ou libres, et à diverses densités de greffage. De par la restriction de mobilité liée à la jonction entre la chaîne et la surface, les temps de relaxations associés ne sont pas comparables entre une chaîne libre et une chaîne greffée pour une densité de greffage ϕ_g donnée. On remarque qu'une valeur de ϕ_g importante est nécessaire à l'observation du ralentissement de la dynamique des chaînes libres. Plus précisément, un net ralentissement de la dynamique des chaînes libres n'est observé que pour $\phi_g = 0,75 \text{ nm}^{-2}$. Cette densité de greffage correspond à l'absence de recouvrement entre les CDM des chaînes libres

et des chaînes greffées. Le même comportement est observé lors de l'étude de la relaxation des chaînes greffées. Pour $\phi < 0,75 \text{ nm}^{-2}$, les chaînes libres pénètrent dans l'espace des chaînes greffées, leur apportant ainsi une certaine mobilité par dilution et accélérant donc leur dynamique. Au dessus de cette densité de greffage, aucun recouvrement n'est observable, ce qui conduit à une dynamique des chaînes greffées indépendante de ϕ_g .

4 Conclusions

L'approche multi-échelle a permis, à l'aide de quelques modifications, de rendre compte du comportement de chaînes polymères au voisinage d'une charge plane. Les systèmes composés d'un fondu de *cis*-PB confiné entre deux plans de silice ont montré un allongement des chaînes sur la surface, caractérisé par une composante parallèle $R_{g,\parallel}^2$ du rayon de giration supérieure à $2/3$. D'autre part, le greffage des chaînes sur cette même surface provoque la formation de brosses de polymère lorsque la densité de greffage est suffisamment importante. Sous cette forme, les chaînes greffées s'allongent orthogonalement à la surface ($R_{g,\perp}^2 \rightarrow 1$) et ce phénomène s'amplifie lorsque la densité de greffage ϕ_g augmente. Elles repoussent alors d'autant plus les chaînes libres présentes au sein du fondu, la brosse de polymère de plus en plus dense autorisant peu le recouvrement entre chaînes libres et chaînes greffées.

Concernant la dynamique des chaînes libres dans un système non greffé, elle ne semble pas être affectée de manière globale par la présence de la charge. Une étude plus approfondie de la relaxation des chaînes reste cependant à mener, en considérant différemment les chaînes proches de la surface et celles contribuant à la phase *bulk*, plus éloignée. Les chaînes greffées possèdent quant à elles une relaxation d'autant plus lente que la densité de greffage est importante. Dans une moindre mesure, ce ralentissement est également observé pour les chaînes libres d'un système greffé ($\phi_g \gg 0$).

Les travaux reportés dans ce chapitre restent de nature exploratoire. En effet, les propriétés des systèmes composites dépendent d'un certain nombre de paramètres (densité de greffage, agent de couplage, distance de séparation, nature et forme de la surface, matrice polymère considérée, ...). Nous avons choisi de simplifier la modélisation du système mais une étude plus approfondie sur la dépendance des propriétés dynamiques et structurales des chaînes de polymère en fonction de ces différents paramètres sera nécessaire. De plus, la simulation des propriétés mécaniques en fonction du taux de compression (distances de séparation D différentes) nécessitera de développer des simulations dans l'ensemble grand canonique μVT , où le potentiel chimique μ des chaînes libres sera constant. Le développement de méthodes DPD permettant le maintien de ce potentiel chimique μ constant se fera via des approches de type biais

configurationnel³⁶ et s'effectuera dans de futurs travaux.

CONCLUSION GÉNÉRALE

8

L'objectif principal de ces travaux était le développement d'une démarche multi-échelle applicable aux matériaux polymères. Ces systèmes présentent en effet un intérêt majeur, notamment dans le domaine des pneumatiques, et l'optimisation de leurs performances passe par une meilleure compréhension des interactions au niveau moléculaire. Cependant, la description de ces systèmes macromoléculaires complexes implique l'utilisation de multiples échelles de temps et de tailles caractéristiques, et des limites apparaissent quant à l'utilisation de la seule représentation atomistique de la matière. Il était alors question de conserver les détails atomiques de chaque système à travers les différentes échelles ou tout du moins de transférer suffisamment d'informations de l'échelle moléculaire au niveau mésoscopique. L'aspect quantitatif de la stratégie multi-échelle a ainsi été mis à l'épreuve sur les propriétés mécaniques et structurales de polymères *bulk*. Un travail exploratoire est ensuite entrepris sur un système composite modèle, dans le but d'apporter des éléments de réponse aux diverses questions posées par l'interaction gomme-charge.

Après avoir présenté les théories relatives aux polymères et aux méthodologies de simulation de ces types de systèmes (méthodes, paramètres, champ de force, ...), la démarche multi-échelle a été détaillée dans le chapitre 4, notamment concernant le développement des potentiels mésoscopiques à partir de configurations atomistiques. Dans un premier temps, la génération de configurations atomistiques de *cis*-PB a été réalisée par le biais de simulations de dynamique moléculaire. Le champ de force moléculaire a ainsi pu être validé, en confrontant les données simulées avec les valeurs expérimentales correspondantes (masse volumique, distances bout à bout, T_g , coefficient de dilatation, ...). La description atomistique des systèmes polymères a été utilisée pour rendre compte des pro-

priétés observables à cette échelle, telles que la transition vitreuse et les relaxations rapides de type segmentale. La simulation de polymères fortement enchevêtrés reste néanmoins délicate à ce niveau de représentation. Les relaxations plus lentes, comme celles des vecteurs bout à bout \mathbf{R}_{ee} , ne sont pas accessibles avec un temps de calcul raisonnable et un changement de niveau de représentation s'est imposé.

Les systèmes ont alors été nivelés à partir des configurations atomistiques et plusieurs monomères ont été inclus dans une particule gros grain. Le polymère ainsi décrit est simulé à l'échelle mésoscopique à l'aide de la dynamique des particules dissipatives (DPD). Cette technique, originalement utilisée pour l'observation de comportements hydrodynamiques de fluides, a été adaptée pour l'étude de nos systèmes. Une analyse dimensionnelle a permis d'effectuer les simulations en unités réelles. Ainsi, aucun redimensionnement n'a été nécessaire, autorisant l'étude quantitative des différents systèmes. La modification essentielle par rapport au formalisme initial de la DPD réside dans le remplacement de la force conservative en $(1 - r/r_c)$ par une force calculée à partir de la structure moléculaire du système étudié. Pour les degrés de nivellement considérés, cette force tabulée présente une partie répulsive plus marquée. Néanmoins, les simulations restent soumises aux forces dissipatives et aléatoires propres à la DPD, reliées entre elles par le théorème de fluctuation-dissipation.

Par la suite, la méthode d'inversion itérative de Boltzmann (IBI) a été utilisée pour l'ajustement des potentiels d'interaction, leurs formes de départ ne permettant pas une bonne reproduction de la structure du fondu. Une modification supplémentaire a également été requise, permettant de corriger la pression au sein du système. Sans cette modification, cette dernière est systématiquement supérieure de deux à trois ordres de grandeur à la pression atmosphérique imposée lors des simulations de DM. Une fonction de correction a donc été appliquée pour ajuster la pression aux alentours de 0,1 MPa, tout en conservant une bonne reproduction des diverses RDFs. Ces ajustements successifs n'assurent cependant pas l'unicité des potentiels mésoscopiques mais leur permettent de reproduire correctement les fonctions de distributions de paires ciblées. À ce stade, aucune garantie n'était apportée quant à la capacité des potentiels gros grain à reproduire quantitativement le comportement du fondu modélisé.

L'aspect quantitatif de la démarche multi-échelle a alors été examinée, en poursuivant l'étude du fondu de *cis*-PB. Les propriétés thermodynamiques (ρ), structurales (R_{ee}^2 , R_g^2) et dynamiques (auto-corrélation de \mathbf{R}_{ee} , MSD) ont été déterminées à l'aide de simulations DPD et confrontées avec les données expérimentales disponibles. D'un point de vue structural, un excellent accord a été observé avec

les données expérimentales. Néanmoins, la qualité d'un potentiel passe par sa transférabilité vis-à-vis de certains paramètres. Cette transférabilité est déjà affirmée au niveau de nombreux champs de force atomiques alors que celle des potentiels mésoscopiques reste à démontrer. Plusieurs études ont donc été menées en modifiant certaines conditions de simulation, comme la température et la pression, mais également des caractéristiques intrinsèques du polymère telles que la longueur des chaînes et leur nature. Les potentiels développés sur des chaînes courtes ont ainsi pu montrer leur efficacité pour simuler le comportement de polymères de masse molaire plus élevée. D'autres études ont été effectuées avec un degré de nivellement plus faible et pour des polymères de microstructures variées. Ainsi, différents fondus de *cis*-PB, PIB et PDMS ont été modélisés et une fois encore, l'aspect quantitatif de la méthode reste fort puisque des écarts de moins de 10 % ont été observés entre les valeurs expérimentales et simulées. La distinction entre des polymères de nature différente est donc envisageable à l'échelle mésoscopique à l'aide de ces potentiels d'interaction réalistes. Une étude en température des différents fondus a montré que la valeur du coefficient de dilatation α_p est bien reproduite par rapport à l'expérience. Cependant, la dépendance en pression est quant à elle toujours discutée. La compressibilité χ_T calculée par le biais des simulations DPD demeure supérieure d'un ou deux ordres de grandeur à celle mesurée expérimentalement. Cette caractéristique de la représentation gros grain a déjà été reportée par d'autres auteurs lors de simulations à l'échelle mésoscopique.⁷⁰

Les simulations DPD pouvant atteindre des temps de l'ordre de plusieurs microsecondes, la relaxation des chaînes polymères est effective et les travaux ont donc pu être étendus à l'étude des propriétés viscoélastiques des fondus de polymère. Le module de cisaillement G a été déterminé pour plusieurs longueurs de chaîne et un ralentissement de l'écoulement a été observé lorsque la masse molaire du polymère est suffisante. L'analyse des chemins primitifs a quant à elle permis d'expliquer l'absence de plateau caoutchoutique. Les chaînes, relativement courtes, possèdent un rapport $M/M_e \ll 20$ et l'état d'enchevêtrement du polymère est donc insuffisant pour observer un tel plateau. Les nœuds d'enchevêtrement sont alors fixés par le biais d'une réticulation, formant ainsi un réseau tridimensionnel de fonctionnalité 4. Une estimation du module G a été effectuée à l'aide de l'autocorrélation des éléments du tenseur de pression \mathcal{P} d'une simulation DPD à l'équilibre. Sa valeur correspond à celle attendue par une des théories classiques d'élasticité, à savoir le modèle du réseau fantôme. Cette observation considère le réseau faiblement contraint, représentant de manière convenable l'absence d'enchevêtrement dans le réseau modélisé. Dans le but de confirmer cette valeur de module, des expériences de traction uniaxiale ont été reproduites. Avec l'aide d'un barostat anisotrope, la contrainte a pu être reliée à la déformation du réseau, et le module de cisaillement G

a été estimé à partir de ces simulations hors équilibre. Une nouvelle fois, un bon accord est observé avec le modèle de réseau fantôme et la valeur du module G est identique quelle que soit la méthode utilisée (M_e , autocorrélation \mathcal{P} , traction uniaxiale).

Pour compléter ces travaux, un travail exploratoire a finalement été mené sur un système composite modèle polymère-charge, composé d'un fondu de *cis*-PB confiné entre deux charges planes de silice. La détermination de l'interaction croisée entre le polymère et la silice a nécessité à nouveau le recours à des simulations atomistiques et un ajustement de la démarche multi-échelle initialement développée a dû être fait pour considérer la surface. Une fois le potentiel polymère-charge calculé et ajusté, des simulations DPD ont été réalisées en considérant des distances de séparation D et des densités de greffage ϕ_g différentes. L'étude s'est donc portée sur la modélisation de chaînes polymères uniquement adsorbées à la surface mais aussi sur des systèmes dont un certain nombre de ces chaînes étaient greffées de manière covalente au plan de silice. Les propriétés structurales et dynamiques des chaînes libres et greffées ont alors été examinées en fonction de ces divers paramètres. Un allongement des chaînes libres le long de la surface a été mis en avant par l'étude des composantes parallèles et perpendiculaires de leurs rayons de giration. D'un autre côté, les chaînes greffées s'alignent sur un axe orthogonal au plan de silice et lorsque la densité de greffage augmente, elles s'étirent davantage. À forte densité de greffage, les chaînes greffées forment une brosse compacte, excluant ainsi les chaînes libres. D'un point de vue dynamique, la présence de la surface ne semble pas modifier la relaxation des chaînes libres uniquement adsorbées en surface. À l'inverse, le greffage a un impact à la fois sur la relaxation des chaînes libres et greffées. Plus précisément, le recouvrement entre chaînes libres et greffées diminue au fur et à mesure que la densité de greffage augmente, entraînant une dilution moindre des chaînes greffées et ralentissant donc leur dynamique.

Ce type de travail ouvre de nombreuses perspectives à la fois méthodologiques et applicatives. D'un point de vue méthodologique et à court terme, il sera intéressant d'effectuer des simulations de non équilibre (type cisaillement) pour accéder aux propriétés rhéologiques des fondus composites. Ces propriétés rhéologiques pourront également être estimées à partir de l'analyse des chemins primitifs des chaînes confinées entre les charges. Un autre aspect important sera de réaliser ces simulations DPD dans l'ensemble grand canonique μVT , autrement dit de choisir le potentiel chimique μ du fondu de polymère constant en modifiant le nombre de chaînes durant la simulation. L'insertion ou le retrait de chaînes polymères nécessitera l'ajout d'un biais configurationnel. À l'aide de telles simulations, un profil de pression en fonction de la distance de séparation pourra être calculé et représentera une validation quantitative supplémentaire des potentiels et méthodes utilisés durant ces tra-

vaux.

Dans un deuxième temps, le rôle de la friction sur les propriétés dynamiques des fondus devra être étudiée, les résultats reportés au cours de ce manuscrit montrant une dynamique des chaînes légèrement trop rapide (relaxation des vecteurs bout à bout, déplacements carré moyen).

Au niveau des applications, l'étude du système composite modèle pourra être approfondie en considérant par exemple l'agent de couplage nécessaire au greffage des chaînes à la surface. La nature de cette surface peut varier (nanotubes ou noir de carbone, particules d'or, ...), tout comme sa forme. L'influence de la courbure et de la rugosité des plans de charges à l'échelle mésoscopique sur les propriétés mécaniques et viscoélastiques du fondu devra également être examinée. La modélisation de systèmes copolymères, présentant un intérêt majeur dans le domaine des pneumatiques, soulève quant à elle d'autres interrogations, notamment au niveau des interactions croisées entre types de particules (loi de mélange, coefficient de friction global).

In fine, les simulations de DPD pourront fournir des paramètres d'entrée pour des simulations à une échelle encore plus grossière. Par exemple, des potentiels effectifs d'interaction agrégat-agrégat écrantés par le polymère pourront être déterminés et injectés dans des outils permettant la simulation de nanocomposites. Dans de tels outils, le polymère ne sera plus explicitement décrit mais implicitement pris en compte par ce potentiel effectif.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. MESSAL. « La valorisation des déchets plastiques en Europe et en France ». *L' Actualité Chimique* (371) **2013**, 12–15.
- [2] E. GUTH. « Theory of Filler Reinforcement ». *J. Appl. Phys.* (16) **1945**, 20–25.
- [3] G. HEINRICH, M. KLÜPPEL et T. A. VILGIS. « Reinforcement of elastomers ». *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* (6) **2002**, 195–203.
- [4] N. RATTANASOM, T. SAOWAPARK et C. DEEPRASERTKUL. « Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler ». *Polymer Test.* (26) **2007**, 369–377.
- [5] M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press **1989**.
- [6] K. BINDER. *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*. Oxford University Press **1995**.
- [7] M. KOTELYANSKII et D. N. THEODOROU. *Simulation methods for polymers*. CRC Press **2004**.
- [8] V. G. MAVRANTZAS et H. C. ÖTTINGER. « Atomistic Monte Carlo Simulations of Polymer Melt Elasticity : Their Nonequilibrium Thermodynamics GENERIC Formulation in a Generalized Canonical Ensemble ». *Macromolecules* (35) **2002**, 960–975.
- [9] P. GESTOSO, E. NICOL, M. DOXASTAKIS et D. N. THEODOROU. « Atomistic Monte Carlo Simulation of Polybutadiene Isomers : cis-1,4-Polybutadiene and 1,2-Polybutadiene ». *Macromolecules* (36) **2003**, 6925–6938.
- [10] G. TSOLOU, V. G. MAVRANTZAS et D. N. THEODOROU. « Detailed Atomistic Molecular Dynamics Simulation of cis-1,4-Poly(butadiene) ». *Macromolecules* (38) **2005**, 1478–1492.
- [11] G. TSOLOU, V. A. HARMANDARIS et V. G. MAVRANTZAS. « Temperature and Pressure Effects on Local Structure and Chain Packing incis-1,4-Polybutadiene from Detailed Molecular Dynamics Simulations ». *Macromol. Theory Simul.* (15) **2006**, 381–393.
- [12] G. TSOLOU, V. A. HARMANDARIS et V. G. MAVRANTZAS. « Molecular dynamics simulation of temperature and pressure effects on the intermediate length scale dynamics and zero shear rate viscosity of cis-1,4-polybutadiene : Rouse mode analysis and dynamic structure factor spectra ». *J. Non-Newton. Fluid Mech.* (152) **2008**, 184–194.
- [13] C. BAIG, P. S. STEPHANOU, G. TSOLOU, V. G. MAVRANTZAS et M. KRÖGER. « Understanding Dynamics in Binary Mixtures of Entangled cis-1,4-Polybutadiene Melts at the Level of Primitive Path Segments by Mapping Atomistic Simulation Data onto the Tube Model ». *Macromolecules* (43) **2010**, 8239–8250.
- [14] C. J. HAWKER et J. M. FRECHET. « Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules ». *J. Am. Chem. Soc.* (112) **1990**, 7638–7647.
- [15] P. DEBYE. « Molecular-weight determination by light scattering ». *J. Phys. Chem.* (51) **1947**, 18–32.

-
- [16] B. JACROT et G. ZACCAI. « Determination of molecular weight by neutron scattering ». *Biopolymers* (20) **1981**, 2413–2426.
- [17] M. RUBINSTEIN et R. H. COLBY. *Polymer Physics*. Oxford University Press **2003**.
- [18] L. J. BUECHE. *Physical properties of polymers*. Interscience **1962**.
- [19] I. M. WARD et J. SWEENEY. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*. Wiley **2004**.
- [20] J. E. MARK. *Physical properties of polymers*. Cambridge University Press **2004**.
- [21] P. G. ROYALL, D. Q. CRAIG et C. DOHERTY. « Characterisation of the glass transition of an amorphous drug using modulated DSC. » *Pharm. Res.* (15) **1998**, 1117–1121.
- [22] G. ALLEN et J. C. BEVINGTON. *Comprehensive polymer science : the synthesis, characterization, reactions and applications of polymers*. Pergamon Press **1989**.
- [23] G. B. MCKENNA et S. L. SIMON. « The glass transition : Its measurement and underlying physics ». *Handbook of thermal analysis and calorimetry* (3) **2002**, 49–109.
- [24] E. DONTH. *The Glass Transition : Relaxation Dynamics In Liquids And Disordered Materials*. Springer **2001**.
- [25] C. GOODYEAR. *Gum-elastic and Its Varieties : With a Detailed Account of Its Applications and Uses, and of the Discovery of Vulcanization*. Published for the author **1853**.
- [26] D. CHANDLER. *Introduction to Modern Statistical Thermodynamics*. Oxford University Press **1987**.
- [27] L. LANDAU et L. LIFSCHITZ. *Physique théorique, Tome 7 : Théorie de l'élasticité*. Mir Moscou **1990**.
- [28] H. M. JAMES et E. GUTH. « Statistical Thermodynamics of Rubber Elasticity ». *J. Chem. Phys.* (21) **1953**, 1039–1049.
- [29] L. R. G. TRELOAR. *The Physics of Rubber Elasticity*. OUP Oxford **2005**.
- [30] M. DOI et S. F. EDWARDS. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press **1988**.
- [31] S. F. EDWARDS. « The statistical mechanics of polymerized material ». *Proc. Phys. Soc.* (92) **1967**, 9.
- [32] L. J. FETTERS, D. J. LOHSE, S. T. MILNER et W. W. GRAESSLEY. « Packing Length Influence in Linear Polymer Melts on the Entanglement, Critical, and Reptation Molecular Weights ». *Macromolecules* (32) **1999**, 6847–6851.
- [33] P. G. de GENNES. « Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles ». *J. Chem. Phys.* (55) **1971**, 572.
- [34] T. C. B. MCLEISH. « Tube theory of entangled polymer dynamics ». *Adv. Phys.* (51) **2002**, 1379–1527.
- [35] M. BISHOP, D. CEPERLEY, H. L. FRISCH et M. H. KALOS. « Investigations of static properties of model bulk polymer fluids ». *J. Chem. Phys.* (72) **1980**, 3228–3235.
- [36] J. I. SIEPMANN et D. FRENKEL. « Configurational bias Monte Carlo : a new sampling scheme for flexible chains ». *Mol. Phys.* (75) **1992**, 59–70.
- [37] N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER et E. TELLER. « Equation of State Calculations by Fast Computing Machines ». *J. Chem. Phys.* (21) **1953**, 1087–1092.
- [38] W. B. STREETT, D. J. TILDESLEY et G. SAVILLE. « Multiple time-step methods in molecular dynamics ». *Mol. Phys.* (35) **1978**, 639–648.
-

- [39] H. LÖWEN, J. HANSEN et J. ROUX. « Brownian dynamics and kinetic glass transition in colloidal suspensions. » *Phys. Rev. A* (44) **1991**, 1169–1181.
- [40] I. CARMESIN et K. KREMER. « The bond fluctuation method : a new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions ». *Macromolecules* (21) **1988**, 2819–2823.
- [41] J. BASCHNAGEL, K. BINDER, P. DORUKER, A. A. GUSEV, O. HAHN, K. KREMER, W. L. MATTICE, F. MÜLLER-PLATHE, M. MURAT et W. PAUL. « Bridging the gap between atomistic and coarse-grained models of polymers : status and perspectives ». *Adv. Polymer Sci.* (152) **2000**, 41–156.
- [42] J. P. WITTMER, A. CAVALLO, H. XU, J. E. ZABEL, P. POLIŃSKA, N. SCHULMANN, H. MEYER, J. FARAGO, A. JOHNER, S. P. OBUKHOV et J. BASCHNAGEL. « Scale-Free Static and Dynamical Correlations in Melts of Monodisperse and Flory-Distributed Homopolymers ». *J. Stat. Phys.* (145) **2011**, 1017–1126.
- [43] K. KREMER et G. S. GREEST. « Dynamics of entangled linear polymer melts : A molecular-dynamics simulation ». *J. Chem. Phys.* (92) **1990**, 5057.
- [44] M. KRÖGER. « Simple models for complex nonequilibrium fluids ». *Phys. Rep.* (390) **2004**, 453–551.
- [45] A. E. LIKHTMAN. « Single-Chain Slip-Link Model of Entangled Polymers : Simultaneous Description of Neutron Spin-Echo, Rheology, and Diffusion ». *Macromolecules* (38) **2005**, 6128–6139.
- [46] M. K. JENSEN, R. KHALIULLIN et J. D. SCHIEBER. « Self-consistent modeling of entangled network strands and linear dangling structures in a single-strand mean-field slip-link model ». *Rheol. Acta* (51) **2011**, 21–35.
- [47] P. J. HOOGERBRUGGE et J. KOELMAN. « Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics ». *Europhys. Lett.* (19) **1992**, 155.
- [48] P. ESPAÑOL et P. WARREN. « Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics. » *Europhys. Lett.* (30) **1995**, 191–196.
- [49] C. A. MARSH et J. M. YEOMANS. « Dissipative particle dynamics : The equilibrium for finite time steps ». *Europhys. Lett.* (37) **1997**, 511.
- [50] R. D. GROOT et P. B. WARREN. « Dissipative particle dynamics : Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation ». *J. Chem. Phys.* (107) **1997**, 4423–4435.
- [51] I. PAGONABARRAGA, M. HAGEN et D. FRENKEL. « Self-consistent dissipative particle dynamics algorithm ». *Europhys. Lett.* (42) **1998**, 377.
- [52] G. BESOLD, I. VATTULAINEN, M. KARTTUNEN et J. POLSON. « Towards better integrators for dissipative particle dynamics simulations ». *Phys. Rev. E* (62) **2000**, R7611–4.
- [53] I. VATTULAINEN, M. KARTTUNEN, G. BESOLD et J. M. POLSON. « Integration schemes for dissipative particle dynamics simulations : From softly interacting systems towards hybrid models ». *J. Chem. Phys.* (116) **2002**, 3967.
- [54] B. SMIT et D. FRENKEL. *Understanding Molecular Simulation : from algorithm to applications*. **1997**.
- [55] J. H. IRVING et J. G. KIRKWOOD. « The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics ». *J. Chem. Phys.* (18) **1950**, 817–829.
- [56] J. P. R. B. WALTON, D. J. TILDESLEY, J. S. ROWLINSON et J. R. HENDERSON. « The pressure tensor at the planar surface of a liquid ». *Mol. Phys.* (48) **1983**, 1357–1368.
- [57] J.-P. HANSEN et I. R. McDONALD. *Theory of simple liquids*. Academic Press **1990**.

-
- [58] J. S. HIGGINS et H. BENOIT. *Polymers and neutron scattering*. Clarendon Press Oxford **1994**.
- [59] I. IRADI, F. ALVAREZ, J. COLMENERO et A. ARBE. « Structure factors in polystyrene : a neutron scattering and MD-simulation study ». *Phys. B Condens. Matter* (350) **2004**, E881–E884.
- [60] G. D. SMITH, W. PAUL, M. MONKENBUSCH et D. RICHTER. « A comparison of neutron scattering studies and computer simulations of polymer melts ». *Chem. Phys.* (261) **2000**, 61–74.
- [61] R. PÉREZ-APARICIO, A. ARBE, F. ALVAREZ, J. COLMENERO et L. WILLNER. « Quasielastic Neutron Scattering and Molecular Dynamics Simulation Study on the Structure Factor of Poly(ethylene- alt-propylene) ». *Macromolecules* (42) **2009**, 8271–8285.
- [62] H. SUN. « COMPASS : An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds ». *J. Phys. Chem. B* (102) **1998**, 7338–7364.
- [63] ACCELRY. *Materials Studio 6.2*. Accelrys Software Inc. **2008**.
- [64] D. BOESE et F. KREMER. « Molecular dynamics in bulk cis-polyisoprene as studied by dielectric spectroscopy ». *Macromolecules* (23) **1990**, 829–835.
- [65] G. D. SMITH, W. PAUL, M. MONKENBUSCH, L. WILLNER, D. RICHTER, X. QIU et M. D. EDIGER. « Molecular Dynamics of a 1,4-Polybutadiene Melt. Comparison of Experiment and Simulation ». *Macromolecules* (32) **1999**, 8857–8865.
- [66] O. OKADA et H. FURUYA. « Molecular dynamics simulation of cis-1,4-polybutadiene. 1. Comparison with experimental data for static and dynamic properties ». *Polymer* (43) **2002**, 971–976.
- [67] O. OKADA, H. FURUYA et T. KANAYA. « Molecular dynamics simulation of cis-1,4-polybutadiene . 2. Chain motion and origin of the fast process ». *Polymer* (43) **2002**, 977–982.
- [68] C. BENNEMANN, W. PAUL, K. BINDER et B. DÜNNEWEG. « Molecular-dynamics simulations of the thermal glass transition in polymer melts : α -relaxation behavior ». *Phys. Rev. E* (57) **1998**, 843.
- [69] F. MÜLLER-PLATHE. « Coarse-graining in polymer simulation : from the atomistic to the mesoscopic scale and back. » *ChemPhysChem* (3) **2002**, 755–769.
- [70] T. SPYRIOUNI, C. TZOUMANEKAS, D. THEODOROU, F. MÜLLER-PLATHE et G. MILANO. « Coarse-Grained and Reverse-Mapped United-Atom Simulations of Long-Chain Atactic Polystyrene Melts : Structure, Thermodynamic Properties, Chain Conformation, and Entanglements ». *Macromolecules* (40) **2007**, 3876–3885.
- [71] X. LI et R. A. LATOUR. « A systematic procedure to build a relaxed dense-phase atomistic representation of a complex amorphous polymer using a coarse-grained modeling approach ». *Polymer* (50) **2009**, 4139–4149.
- [72] V. A. HARMANDARIS, N. P. ADHIKARI, N. F. A. van der VEGT et K. KREMER. « Hierarchical Modeling of Polystyrene : From Atomistic to Coarse-Grained Simulations ». *Macromolecules* (39) **2006**, 6708–6719.
- [73] T. VREVEN, K. S. BYUN, I. KOMÁROMI, S. DAPPRICH, J. A. MONTGOMERY, K. MOROKUMA et M. J. FRISCH. « Combining Quantum Mechanics Methods with Molecular Mechanics Methods in ONIOM ». *J. Chem. Theor. Comput.* (2) **2006**, 815–826.
-

- [74] M. SVENSSON, S. HUMBEL, R. D. FROESE, T. MATSUBARA, S. SIEBER et K. MOROKUMA. « ONIOM : A multilayered integrated MO+ MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. A test for Diels-Alder reactions and Pt (P (t-Bu) ₃) ₂+ H₂ oxidative addition ». *J. Phys. Chem.* (100) **1996**, 19357–19363.
- [75] H. M. SENN et W. THIEL. « QM/MM Methods for Biomolecular Systems ». *Angew. Chem. Int. Ed.* (48) **2009**, 1198–1229.
- [76] M. PRAPROTNIK, L. DELLE SITE et K. KREMER. « Adaptive resolution molecular-dynamics simulation : Changing the degrees of freedom on the fly ». *J. Chem. Phys.* (123) **2005**, 224106.
- [77] M. PRAPROTNIK, L. DELLE SITE et K. KREMER. « Adaptive resolution scheme for efficient hybrid atomistic-mesoscale molecular dynamics simulations of dense liquids ». *Phys. Rev. E* (73) **2006**, 066701.
- [78] R. POTESIO, S. FRITSCH, P. ESPAÑOL, R. DELGADO-BUSCALIONI, K. KREMER, R. EVERAERS et D. DONADIO. « Hamiltonian Adaptive Resolution Simulation for Molecular Liquids ». *Phys. Rev. Lett.* (110) **2013**, 108301.
- [79] R. POTESIO, P. ESPAÑOL, R. DELGADO-BUSCALIONI, R. EVERAERS, K. KREMER et D. DONADIO. « Monte Carlo Adaptive Resolution Simulation of Multicomponent Molecular Liquids ». *Phys. Rev. Lett.* (111) **2013**, 060601.
- [80] M. BULACU et E. van der GIESSEN. « Effect of bending and torsion rigidity on self-diffusion in polymer melts : A molecular-dynamics study ». *J. Chem. Phys.* (123) **2005**, 114901.
- [81] G. D. SMITH et W. PAUL. « United Atom Force Field for Molecular Dynamics Simulations of 1,4-Polybutadiene Based on Quantum Chemistry Calculations on Model Molecules ». *J. Phys. Chem. A* (102) **1998**, 1200–1208.
- [82] S. JURY, P. BLADON, M. CATES, S. KRISHNA, M. HAGEN, N. RUDDOCK et P. WARREN. « Simulation of amphiphilic mesophases using dissipative particle dynamics ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* (1) **1999**, 2051–2056.
- [83] R. D. GROOT et K. L. RABONE. « Mesoscopic Simulation of Cell Membrane Damage, Morphology Change and Rupture by Nonionic Surfactants ». *Biophys. J.* (81) **2001**, 725–736.
- [84] P. ESPAÑOL et M. REVENGA. « Smoothed dissipative particle dynamics ». *Phys. Rev. E* (67) **2003**, 026705.
- [85] M. ARIENTI, W. PAN, X. LI et G. KARNIADAKIS. « Many-body dissipative particle dynamics simulation of liquid/vapor and liquid/solid interactions ». *J. Chem. Phys.* (134) **2011**, 204114.
- [86] A. E. LIKHTMAN, S. K. SUKUMARAN et J. RAMIREZ. « Linear Viscoelasticity from Molecular Dynamics Simulation of Entangled Polymers ». *Macromolecules* (40) **2007**, 6748–6757.
- [87] W. TSCHÖP, K. KREMER, J. BATOULIS, T. BÜRGER et O. HAHN. « Simulation of polymer melts. I. Coarse-graining procedure for polycarbonates ». *Acta Polymerica* (49) **1998**, 61–74.
- [88] H. MEYER, O. BIERMANN, R. FALLER, D. REITH et F. MÜLLER-PLATHE. « Coarse graining of nonbonded inter-particle potentials using automatic simplex optimization to fit structural properties ». *J. Chem. Phys.* (113) **2000**, 6264.
- [89] A. LYUBARTSEV et A. LAAKSONEN. « Calculation of effective interaction potentials from radial distribution functions : A reverse Monte Carlo approach. » *Phys. Rev. E* (52) **1995**, 3730–3737.
- [90] F. ERCOLESSI et J. B. ADAMS. « Interatomic potentials from first-principles calculations : the force-matching method ». *Europhys. Lett.* (26) **1994**, 583.

-
- [91] R. ADHIKARI et G. H. MICHLER. « Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene block copolymer systems ». *Progr. Polymer Sci.* (29) **2004**, 949–986.
- [92] Y. MOHAJER, G. L. WILKES, I. C. WANG et J. E. MCGRATH. « Hydrogenated linear block copolymers of butadiene and isoprene : effects of variation of composition and sequence architecture on properties ». *Polymer* (23) **1982**, 1523–1535.
- [93] H. J. C. BERENDSEN, J. P. M. POSTMA, W. F. van GUNSTEREN, A. DI NOLA et J. R. HAAK. « Molecular dynamics with coupling to an external bath ». *J. Chem. Phys.* (81) **1984**, 3684–3690.
- [94] L. J. FETTERS, D. J. LOHSE, D. RICHTER, T. A. WITTEN et A. ZIRKEL. « Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties ». *Macromolecules* (27) **1994**, 4639–4647.
- [95] B. SCHNELL, H. MEYER, C. FOND, J. P. WITTMER et J. BASCHNAGEL. « Simulated glass-forming polymer melts : Glass transition temperature and elastic constants of the glassy state ». *Eur. Phys. J. E* (34) **2011**.
- [96] A. SOLDERA et N. METATLA. « Glass transition of polymers : Atomistic simulation versus experiments ». *Phys. Rev. E* (74) **2006**, 061803.
- [97] J. E. MARK. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press **1999**.
- [98] J. E. MARK. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer **2006**.
- [99] S. H. CHUNG et J. R. STEVENS. « Time-dependent correlation and the evaluation of the stretched exponential or Kohlrausch–Williams–Watts function ». *Am. J. Phys.* (59) **1991**, 1024–1030.
- [100] G. D. SMITH, O. BORODIN, D. BEDROV, W. PAUL, X. QIU et M. D. EDIGER. « ^{13}C NMR Spin–Lattice Relaxation and Conformational Dynamics in a 1,4-Polybutadiene Melt ». *Macromolecules* (34) **2001**, 5192–5199.
- [101] W. B. LEE et K. KREMER. « Entangled Polymer Melts : Relation between Plateau Modulus and Stress Autocorrelation Function ». *Macromolecules* (42) **2009**, 6270–6276.
- [102] F. GOUJON, P. MALFREYT et D. J. TILDESLEY. « Mesoscopic simulation of entanglements using dissipative particle dynamics : Application to polymer brushes ». *J. Chem. Phys.* (129) **2008**, 034902.
- [103] Y. N. PANDEY, A. BRAYTON, C. BURKHART, G. J. PAPAKONSTANTOPOULOS et M. DOXASTAKIS. « Multiscale modeling of polyisoprene on graphite ». *J. Chem. Phys.* (140) **2014**, 054908.
- [104] D. REITH, M. PÜTZ et F. MÜLLER-PLATHE. « Deriving effective mesoscale potentials from atomistic simulations ». *J. Comput. Chem.* (24) **2003**, 1624–1636.
- [105] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING et B. P. FLANNERY. *Numerical Recipes 3rd Edition : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press **2007**.
- [106] H. WANG, C. JUNGHANS et K. KREMER. « Comparative atomistic and coarse-grained study of water : What do we lose by coarse-graining? ». *Eur. Phys. J. E* (28) **2009**, 221–229.
- [107] H.-J. QIAN, C. C. LIEW et F. MÜLLER-PLATHE. « Effective control of the transport coefficients of a coarse-grained liquid and polymer models using the dissipative particle dynamics and Lowe–Andersen equations of motion ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* (11) **2009**, 1962.
- [108] F. LAHMAR et B. ROUSSEAU. « Influence of the adjustable parameters of the DPD on the global and local dynamics of a polymer melt ». *Polymer* (48) **2007**, 3584–3592.
-

- [109] S. TRÉMENT, B. SCHNELL, L. PETITJEAN, M. COUTY et B. ROUSSEAU. « Conservative and dissipative force field for simulation of coarse-grained alkane molecules : A bottom-up approach ». *J. Chem. Phys.* (140) **2014**, 134113.
- [110] J. SMITH, O. BORODIN, G. D. SMITH et E. M. KOBER. « A molecular dynamics simulation and quantum chemistry study of poly(dimethylsiloxane)–silica nanoparticle interactions ». *J. Polymer Sci. B Polymer Phys.* (45) **2007**, 1599–1615.
- [111] T. STRAUCH, L. YELASH et W. PAUL. « A coarse-graining procedure for polymer melts applied to 1,4-polybutadiene ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* (11) **2009**, 1942.
- [112] M. S. GREEN. « Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena ». *J. Chem. Phys.* (20) **1952**, 1281–1295.
- [113] P. J. DAIVIS et D. J. EVANS. « Comparison of constant pressure and constant volume nonequilibrium simulations of sheared model decane ». *J. Chem. Phys.* (100) **1994**, 541.
- [114] J. RAMIREZ, S. K. SUKUMARAN, B. VORSELAARS et A. E. LIKHTMAN. « Efficient on the fly calculation of time correlation functions in computer simulations ». *J. Chem. Phys.* (133) **2010**, 154103.
- [115] A. E. LIKHTMAN et S. K. SUKUMARAN. « Comment on Entangled Polymer Melts : Relation between Plateau Modulus and Stress Autocorrelation Function ». *Macromolecules* (43) **2010**, 3980–3983.
- [116] S. K. SUKUMARAN, G. S. GREY, K. KREMER et R. EVERAERS. « Identifying the primitive path mesh in entangled polymer liquids ». *J. Polymer Sci. B Polymer Phys.* (43) **2005**, 917–933.
- [117] C. TZOUMANEKAS et D. N. THEODOROU. « Topological Analysis of Linear Polymer Melts : A Statistical Approach ». *Macromolecules* (39) **2006**, 4592–4604.
- [118] M. KRÖGER. « Shortest multiple disconnected path for the analysis of entanglements in two- and three-dimensional polymeric systems ». *Comput. Phys. Comm.* (168) **2005**, 209–232.
- [119] S. SHANBHAG et M. KRÖGER. « Primitive Path Networks Generated by Annealing and Geometrical Methods : Insights into Differences ». *Macromolecules* (40) **2007**, 2897–2903.
- [120] V. A. HARMANDARIS, V. G. MAVRANTZAS, D. N. THEODOROU, M. KRÖGER, J. RAMIREZ, H. C. ÖTTINGER et D. VLASSOPOULOS. « Crossover from the Rouse to the Entangled Polymer Melt Regime : Signals from Long, Detailed Atomistic Molecular Dynamics Simulations, Supported by Rheological Experiments ». *Macromolecules* (36) **2003**, 1376–1387.
- [121] V. A. HARMANDARIS, M. DOXASTAKIS, V. G. MAVRANTZAS et D. N. THEODOROU. « Detailed molecular dynamics simulation of the self-diffusion of n-alkane and cis-1,4 polyisoprene oligomer melts ». *J. Chem. Phys.* (116) **2002**, 436.
- [122] M. KRÖGER, J. RAMIREZ et H. CHRISTIAN ÖTTINGER. « Projection from an atomistic chain contour to its primitive path ». *Polymer* (43) **2002**, 477–487.
- [123] M. KLÜPPEL et G. HEINRICH. « Fractal structures in carbon black reinforced rubbers ». *Rubber Chem. Tech.* (68) **1995**, 623–651.
- [124] G. TSAGAROPOULOS et A. EISENBERG. « Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers ». *Macromolecules* (28) **1995**, 6067–6077.
- [125] P. MÉLÉ, S. MARCEAU, D. BROWN, Y. de PUYDT et N. D. ALBÉROLA. « Reinforcement effects in fractal-structure-filled rubber ». *Polymer* (43) **2002**, 5577–5586.

-
- [126] P. CASSAGNAU. « Payne effect and shear elasticity of silica-filled polymers in concentrated solutions and in molten state ». *Polymer* (44) **2003**, 2455–2462.
- [127] A. BOTTI, W. PYCKHOUT-HINTZEN, D. RICHTER, V. URBAN et E. STRAUBE. « A microscopic look at the reinforcement of silica-filled rubbers ». *J. Chem. Phys.* (124) **2006**, 174908.
- [128] F. DALMAS, J.-Y. CAVAILLÉ, C. GAUTHIER, L. CHAZEAU et R. DENDIEVEL. « Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions ». *Compos. Sci. Tech.* (67) **2007**, 829–839.
- [129] V. A. HARMANDARIS, K. C. DAOULAS et V. G. MAVRANTZAS. « Molecular Dynamics Simulation of a Polymer Melt/Solid Interface : Local Dynamics and Chain Mobility in a Thin Film of Polyethylene Melt Adsorbed on Graphite ». *Macromolecules* (38) **2005**, 5796–5809.
- [130] K. C. DAOULAS, V. A. HARMANDARIS et V. G. MAVRANTZAS. « Detailed Atomistic Simulation of a Polymer Melt/Solid Interface : Structure, Density, and Conformation of a Thin Film of Polyethylene Melt Adsorbed on Graphite ». *Macromolecules* (38) **2005**, 5780–5795.
- [131] R. B. BOGOSLOVOV, M. C. ROLAND, A. R. ELLIS, A. M. RANDALL et C. G. ROBERTSON. « Effect of Silica Nanoparticles on the Local Segmental Dynamics in Poly(vinyl acetate) ». *Macromolecules* (41) **2008**, 1289–1296.
- [132] S. E. HARTON, S. K. KUMAR, H. YANG, T. KOGA, K. HICKS, H. LEE, J. MIJOVIC, M. LIU, R. S. VALLERY et D. W. GIDLEY. « Immobilized Polymer Layers on Spherical Nanoparticles ». *Macromolecules* (43) **2010**, 3415–3421.
- [133] P. KLONOS, A. PANAGOPOULOU, L. BOKOBZA, A. KYRITSIS, V. PEOGLOS et P. PISSIS. « Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on crystallization and complex segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane) ». *Polymer* (51) **2010**, 5490–5499.
- [134] D. FRAGIADAKIS, L. BOKOBZA et P. PISSIS. « Dynamics near the ». *Polymer* (52) **2011**, 3175–3182.
- [135] T. V. M. NDORO, E. VOYIATZIS, A. GHANBARI, D. N. THEODOROU, M. C. BÖHM et F. MÜLLER-PLATHE. « Interface of Grafted and Ungrafted Silica Nanoparticles with a Polystyrene Matrix : Atomistic Molecular Dynamics Simulations ». *Macromolecules* (44) **2011**, 2316–2327.
- [136] A. GHANBARI, T. V. M. NDORO, F. LEROY, M. RAHIMI, M. C. BÖHM et F. MÜLLER-PLATHE. « Interphase Structure in Silica–Polystyrene Nanocomposites : A Coarse-Grained Molecular Dynamics Study ». *Macromolecules* (45) **2012**, 572–584.
- [137] Y. LI, S. TANG, B. C. ABBERTON, M. KRÖGER, C. BURKHART, B. JIANG, G. J. PAPANIKONANTOPOULOS, M. POLDNEFF et W. K. LIU. « A predictive multiscale computational framework for viscoelastic properties of linear polymers ». *Polymer* (53) **2012**, 5935–5952.
- [138] Y. LI, M. KRÖGER et W. K. LIU. « Nanoparticle Effect on the Dynamics of Polymer Chains and Their Entanglement Network ». *Phys. Rev. Lett.* (109) **2012**, 118001.
- [139] Y. LI, M. KRÖGER et W. K. LIU. « Nanoparticle Geometrical Effect on Structure, Dynamics and Anisotropic Viscosity of Polyethylene Nanocomposites ». *Macromolecules* (45) **2012**, 2099–2112.
- [140] T. V. M. NDORO, M. C. BÖHM et F. MÜLLER-PLATHE. « Interface and Interphase Dynamics of Polystyrene Chains near Grafted and Ungrafted Silica Nanoparticles ». *Macromolecules* (45) **2012**, 171–179.
- [141] K. JOHNSTON et V. HARMANDARIS. « Hierarchical simulations of hybrid polymer–solid materials ». *Soft Matter* (9) **2013**, 6696.
-

- [142] K. JOHNSTON et V. HARMANDARIS. « Hierarchical Multiscale Modeling of Polymer–Solid Interfaces : Atomistic to Coarse-Grained Description and Structural and Conformational Properties of Polystyrene–Gold Systems ». *Macromolecules* (46) **2013**, 5741–5750.
- [143] S. V. LARIN, S. G. FALKOVICH, V. M. NAZARYCHEV, A. A. GURTOVENKO, A. V. LYULIN et S. V. LYULIN. « Molecular-dynamics simulation of polyimide matrix pre-crystallization near the surface of a single-walled carbon nanotube ». *RSC Adv.* (4) **2013**, 830.
- [144] F. W. STARR, T. B. SCHRØDER et S. C. GLOTZER. « Molecular Dynamics Simulation of a Polymer Melt with a Nanoscopic Particle ». *Macromolecules* (35) **2002**, 4481–4492.
- [145] F. W. STARR, T. B. SCHRØDER et S. C. GLOTZER. « Effects of a nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultrathin films ». *Phys. Rev. E* (64) **2001**, 021802.
- [146] G. MAUREL, B. SCHNELL, F. GOUJON, M. COUTY et P. MALFREYT. « Multiscale Modeling Approach toward the Prediction of Viscoelastic Properties of Polymers ». *J. Chem. Theor. Comput.* (8) **2012**, 4570–4579.
- [147] B. BAYRAMOGLU et R. FALLER. « Coarse-Grained Modeling of Polystyrene in Various Environments by Iterative Boltzmann Inversion ». *Macromolecules* (45) **2012**, 9205–9219.
- [148] H. ESLAMI et F. MÜLLER-PLATHE. « How Thick is the Interphase in an Ultrathin Polymer Film? Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations of Polyamide-6,6 on Graphene ». *J. Phys. Chem. C* (117) **2013**, 5249–5257.
- [149] G. KACAR, E. A. J. F. PETERS et G. de WITH. « Structure of a Thermoset Polymer near an Alumina Substrate as Studied by Dissipative Particle Dynamics ». *J. Phys. Chem. C* (117) **2013**, 19038–19047.
- [150] H. ESLAMI, H. A. KARIMI-VARZANEH et F. MÜLLER-PLATHE. « Coarse-Grained Computer Simulation of Nanoconfined Polyamide-6,6 ». *Macromolecules* (44) **2011**, 3117–3128.
- [151] J. LIU, Y. WU, J. SHEN, Y. GAO, L. ZHANG et D. CAO. « Polymer-nanoparticle interfacial behavior revisited : A molecular dynamics study ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* (13) **2011**, 13058–13069.
- [152] L. YELASH, P. VIRNAU, K. BINDER et W. PAUL. « Slow process in confined polymer melts : Layer exchange dynamics at a polymer solid interface ». *Phys. Rev. E* (82) **2010**, 050801.
- [153] E. FORTE, A. HASLAM, G. JACKSON et E. MULLER. « Effective coarse-grained solid-fluid potentials and their application to model adsorption of fluids on heterogeneous surfaces ». *Phys. Chem. Chem. Phys.*
- [154] R. T. DOWNS et D. C. PALMER. « The pressure behavior of alpha-cristobalite ». *Am. Mineral.* (79) **1994**, 9–14.
- [155] C. G. ARMISTEAD, A. J. TYLER, F. H. HAMBLETON, S. A. MITCHELL et J. A. HOCKEY. « Surface hydroxylation of silica ». *J. Phys. Chem.* (73) **1969**, 3947–3953.
- [156] J. GOBET et E. S. KOVÁTS. « Preparation of hydrated silicon dioxide for reproducible chemisorption experiments ». *Adsorption Science and Technology* (1) **1984**, 77–92.
- [157] V. DUGAS et Y. CHEVALIER. « Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica ». *J. Colloid. Interface. Sci.* (264) **2003**, 354–361.
- [158] G. SCOCCHI, P. POSOCCO, M. FERMEGLIA et S. PRICL. « Polymer–Clay Nanocomposites : A Multiscale Molecular Modeling Approach ». *J. Phys. Chem. B* (111) **2007**, 2143–2151.
- [159] M. MEZEL. « A cavity-biased (T, V, μ) Monte Carlo method for the computer simulation of fluids ». *Mol. Phys.* (40) **1980**, 901–906.

- [160] D. H. NAPPER. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. Academic Press London **1983**.
- [161] E. PLUDEMAN et N. COLLINS. *Adhesion Science and Technology*. Plenum Press **1975**.
- [162] P. G. de GENNES. « Weak adhesive junctions ». *J. Phys.* (50) **1989**, 2551–2562.
- [163] H. R. BROWN. « Chain pullout and mobility effects in friction and lubrication ». *Science* (263) **1994**, 1411–1413.
- [164] P. de GENNES. « Conformations of polymers attached to an interface ». *Macromolecules* (13) **1980**, 1069–1075.
- [165] S. ALEXANDER. « Polymer adsorption on small spheres. A scaling approach ». *J. Phys.* (38) **1977**, 977–981.
- [166] S. T. MILNER. « Polymer brushes. » *Science* (251) **1991**, 905–914.

SIMULATIONS MULTI-ÉCHELLES DE MATÉRIAUX POLYMÈRES

Les matériaux polymères sont aussi bien utilisés dans des applications de la vie courante que dans des domaines de haute technologie. Ces matériaux font intervenir des échelles spatiales et temporelles variées et étendues, rendant la modélisation de leurs propriétés inaccessible avec une seule méthode. Cette thèse propose le développement d'une stratégie multi-échelle, couplant ainsi plusieurs niveaux de représentation de la matière. Le but est d'accéder aux propriétés rhéologiques d'un polymère, faisant intervenir des temps de relaxation lents, tout en conservant les caractéristiques chimiques intrinsèques à sa microstructure de façon à pouvoir établir des relations structure-propriétés. Les potentiels d'interaction de l'échelle mésoscopique sont développés à partir des configurations atomistiques. Ils permettent ensuite une reproduction quantitative de plusieurs propriétés structurales du polymère, telles que la masse volumique ou la distance bout à bout. La transférabilité des potentiels mésoscopiques a été étudiée à travers la dépendance des propriétés thermomécaniques en température, en pression et en nature du polymère. À partir de ces potentiels, des simulations hors équilibre ont permis de déterminer des grandeurs caractéristiques comme la masse d'enchevêtrement ou le module élastique. L'approche multi-échelle est étendue à l'interaction polymère-silice, dans le but d'étudier l'impact des facteurs comme le degré de confinement ou la densité de greffage sur les propriétés dynamiques et structurales des chaînes au voisinage de la surface.

Mots clés : modélisation multi-échelle, potentiels d'interaction mésoscopiques, inversion itérative de Boltzmann, propriétés thermomécaniques de polymères, dynamique des particules dissipatives

MULTISCALE MODELLING OF POLYMERS

Polymer materials are widely used, both for everyday applications and in high-technology products. These materials involves a wide range of time and length scales, making the modelling of their properties challenging by using only one method. This thesis focuses on the development of a multiscale strategy, combining different levels of description of the matter. The aim is to reach the rheological properties of a polymer over a large time scale, while retaining the chemical structure inherent of its microstructure. The investigation of structure-property relationships will then be facilitated. The mesoscopic potentials are developed from atomistic configurations. A quantitative reproduction of several structural properties of the polymer such as density or end to end distance is obtained. Then, the transferability of the potentials has been studied through the dependence of temperature, pressure or polymer structure on thermomechanical properties. By using these potentials, nonequilibrium simulations have been carried out to calculate the entanglement mass and the plateau modulus. The multiscala approach has been extended to model the polymer-silica interaction in order to study the impact of the degree of confinement or the grafting density on the dynamical and structural properties of polymer chains close to the surface.

Keywords : multiscale modelling, mesoscopic potentials, polymers thermomechanical properties, iterative Boltzmann inversion, dissipative particles dynamics