



HAL
open science

Étude par dynamique moléculaire du comportement mécanique et de la rupture d'élastomères irradiés

Morgane Mahaud

► **To cite this version:**

Morgane Mahaud. Étude par dynamique moléculaire du comportement mécanique et de la rupture d'élastomères irradiés. Matériaux. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSEI048 . tel-01920851

HAL Id: tel-01920851

<https://theses.hal.science/tel-01920851>

Submitted on 13 Nov 2018

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.



N°d'ordre NNT : 2017LYSEI048

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

École Doctorale N° EDA 034
Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 16/06/2017, par :
Morgane Mahaud

**Étude par dynamique moléculaire du
comportement mécanique et de la rupture
d'élastomères irradiés**

Devant le jury composé de :

Meyer, Hendrik	Chargé de recherches	Univ. Strasbourg	Rapporteur
Sotta, Paul	Directeur de recherches	Univ. Lyon 1	Rapporteur
Montes, Hélène	Professeur	ESPCI	Examinatrice
Martens, Kirsten	Chargé de recherches	UGA	Examinatrice
Chazeau, Laurent	Professeur	INSA de Lyon	Directeur de thèse
Morthomas, Julien	Maître de conférences	INSA de Lyon	Co-directeur de thèse
Perez, Michel	Professeur	INSA de Lyon	Invité
Fusco, Claudio	Maître de conférences	INSA de Lyon	Invité
Marque, Gregory	Docteur	EDF	Invité

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage secretariat@edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON-UMR5256 Équipe CDFA 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Sylvie ROBERJOT Bât Atrium - UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Fabrice CORDEY CNRS UMR 5276 Lab. de géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Géode 2 rue Raphaël Dubois 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 cordey@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Sylvie ROBERJOT Bât Atrium - UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal, 3 ^e étage Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax : 04.72.43.16.87 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Luca ZAMBONI Bâtiment Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél :04 26 23 45 52 zamboni@maths.univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : Marion COMBE Tél:04-72-43-71-70 -Fax : 87.12 Bat. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 Ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE,ENERGETIQUE,GENIE CIVIL,ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : Marion COMBE Tél:04-72-43-71-70 -Fax : 87.12 Bat. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04 78 69 72 76 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Je tiens à remercier mes encadrants: Laurent Chazeau, Julien Morthomas, Michel Perez, Claudio Fusco et Gregory Marque pour leur accompagnement et leur aide tout au long de cette thèse. Merci pour votre patience et pour vos conseils. J'ai beaucoup appris, et c'est en grande partie grâce à vous.

Un grand merci également à tous mes collègues et amis du laboratoire Matéis. Merci pour votre compagnie. Merci pour les nombreuses discussions sur tout et rien. Merci pour les sorties et la bonne ambiance générale. Pendant ces trois ans et quelques, la thèse a eu ses hauts et ses bas, mais l'ambiance était toujours au top. Chacun d'entre vous mériterait des remerciements personnalisés, mais cette thèse est déjà assez longue comme ça. Je me rattraperai à l'oral, promis.

Merci à ma famille et à mes amis qui m'avez soutenu tout au long de cette thèse.

Merci au MAI-SN et à EDF d'avoir financé cette thèse.

Merci enfin aux rapporteurs et membres du jury d'avoir lu ce manuscrit et de participer à la soutenance.

*Avant donc que d'écrire, apprenez à penser.
Selon que notre idée est plus ou moins obscure,
L'expression la suit, ou moins nette, ou plus pure.
Ce que l'on conçoit bien s'énonce clairement,
Et les mots pour le dire arrivent aisément.[...]*

*Hâtez-vous lentement, et, sans perdre courage,
Vingt fois sur le métier remettez votre ouvrage :
Polissez-le sans cesse et le repolissez ;
Ajoutez quelquefois, et souvent effacez.*

Boileau, l'art poétique

Table des matières

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I – ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1 LES POLYMÈRES.....	4
1.1 <i>Caractéristiques physiques</i>	4
1.2 <i>Comportement mécanique</i>	9
2 LES ÉLASTOMÈRES.....	13
2.1 <i>Caractéristiques physiques</i>	13
2.2 <i>Comportement mécanique au dessus de Tg</i>	16
3 SIMULATION NUMÉRIQUE.....	19
3.1 <i>Des simulations pour différentes échelles</i>	19
3.2 <i>La dynamique moléculaire</i>	21
3.3 <i>Modèle tout-atome et modèle "coarse-grained"</i>	22
3.4 <i>Simulation d'un réseau élastomère</i>	23
3.5 <i>Comportement mécanique des réseaux</i>	26
4 CONCLUSION.....	27
5 BIBLIOGRAPHIE.....	28
CHAPITRE II - POLYMÈRES ET ÉLASTOMÈRES MODÈLES.....	37
1 INTRODUCTION.....	38
2 DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE COARSE-GRAINED.....	38
3 GÉNÉRATION DES CHAÎNES POLYMÈRES.....	41
3.1 <i>Polymérisation pseudo-radicalaire (RLP)</i>	42
3.2 <i>Effet du rayon de capture</i>	43
3.3 <i>Efficacité de la parallélisation</i>	45
3.4 <i>Caractérisation des mélanges créés</i>	46
3.5 <i>Température de transition vitreuse</i>	48
4 GÉNÉRATION DU RÉSEAU ÉLASTOMÈRE.....	50
4.1 <i>Réticulation aléatoire et topologie</i>	50
4.2 <i>Coupure de liens aléatoire</i>	53
4.3 <i>Réticulations hétérogènes</i>	53
5 CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES ÉLASTOMÈRES.....	54
5.1 <i>Densité de chaînes actives, fraction soluble et fraction de chaînes pendantes</i>	55
5.2 <i>Comparaisons avec les modèles analytiques de Langley et Macosko-Miller</i>	60
5.3 <i>Longueur des sous-chaînes du réseau élastomère</i>	66
5.4 <i>Effet des coupures de liens</i>	74
6 CONCLUSION.....	78
7 BIBLIOGRAPHIE.....	79
CHAPITRE III – ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE.....	86
1 INTRODUCTION.....	88
2 MÉTHODES.....	90
2.1 <i>Spectrométrie mécanique</i>	90
2.2 <i>Traction uniaxiale</i>	93
3 RÉSULTATS.....	94
3.1 <i>Spectrométrie mécanique sur polymères monodisperses</i>	94
3.2 <i>Spectrométrie mécanique sur élastomères</i>	103

4 CONCLUSION.....	108
5 BIBLIOGRAPHIE.....	108
CHAPITRE IV – COMPORTEMENT AUX GRANDES DÉFORMATIONS ET RUPTURE D'ÉLASTOMÈRES HOMOGENÈS.....	111
1 INTRODUCTION.....	112
2 MÉTHODES.....	113
2.1 <i>Test de traction uniaxiale</i>	113
2.2 <i>Critère de rupture de chaîne</i>	113
2.3 <i>Comportement global en traction</i>	118
3 ANALYSE DES COURBES DE TRACTION.....	121
3.1 <i>Grandes déformations</i>	121
3.2 <i>Rupture des élastomères homogènes</i>	135
4 CONCLUSIONS.....	139
5 BIBLIOGRAPHIE.....	140
CHAPITRE V - COMPORTEMENT AUX GRANDES DÉFORMATIONS ET À LA RUPTURE DE RÉSEAUX HÉTÉROGÈNES.....	144
1 INTRODUCTION.....	146
2 DESCRIPTION DES RÉSEAUX.....	146
2.1 <i>Réticulation par zones</i>	147
2.2 <i>Réseaux doubles</i>	149
3 RÉSULTATS.....	151
3.1 <i>Réticulation par zones</i>	151
3.2 <i>Réseaux doubles</i>	160
4 CONCLUSION.....	166
5 BIBLIOGRAPHIE.....	167
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	170
ANNEXES.....	175
1 COMPLÉMENTS SUR LES ESSAIS DE SPECTROMÉTRIE.....	176
1.1 <i>Modification du rayon de coupure</i>	177
1.2 <i>Modification des coefficients du potentiel Lennard-Jones</i>	178
2 CALCUL DU RAYON DE COUPURE DU POTENTIEL FENE.....	181
3 MODÈLE DE RUBINSTEIN-PANUYKOV.....	182
4 TABLES DES RÉSULTATS DES ESSAIS DE TRACTION.....	186
4.1 <i>Topologie des réseaux</i>	186
4.2 <i>Paramètres des modèles mécaniques</i>	190
4.3 <i>Grandeurs de la rupture</i>	192
5 BIBLIOGRAPHIE.....	195
6 POLYMER CHAIN GENERATION FOR COARSE-GRAINED MODELS USING RADICAL-LIKE POLYMERIZATION.....	195

Introduction

La présente thèse s'inscrit dans le cadre d'études menées par le MAI-SN et par EDF pour décrire et prévoir les mécanismes de vieillissement des gaines de câbles utilisées dans les centrales nucléaires. Elle fait suite à plusieurs thèses abordant la problématique par une approche expérimentale^a.

Le type de gaine isolante concerné est généralement fabriquée en éthylène-propylène (EP ou EPR, R pour rubber). Des additifs comme les tri-hydrates d'alumine (ATH) y sont ajoutés afin d'augmenter la résistance au feu (durée de vie pendant un incendie). Cette composition va influencer sur les propriétés physiques et mécaniques des gaines ainsi que sur leur vieillissement. Ce sont ces propriétés physiques, et principalement l'isolation, qu'il convient de suivre afin de s'assurer que le câble remplit toujours sa fonction. Parmi les câbles installés en centrale, les câbles de qualification K1 sont ceux devant assurer leur fonction même en cas d'accident. Le scénario d'accident retenu pour leur qualification est la perte d'agent réfrigérant (LOCA, Loss Of Cooling Agent). Ce test soumet le matériau à des conditions très défavorables de pression, température et radio-oxydation qui modifient l'architecture du réseau. Il a été montré expérimentalement que la gaine doit tenir au moins 50% de déformation avant rupture pour passer ce test. Des prélèvements sacrificiels de câbles sont utilisés pour mesurer la tenue en rupture après radio-oxydation, néanmoins ces tests destructifs sont coûteux et limités. EDF développe donc des approches non destructives (Contrôle Non Destructif, tests sous vieillissement équivalent et simulation numérique) pour contourner ce problème. La simulation numérique est particulièrement bien adaptée pour lier comportement mécanique du matériau et topologie du réseau, tous deux modifiés par le vieillissement, puisqu'elle permet de décrire précisément la topologie, difficile d'accès par approche expérimentale. Dans cette thèse, on cherchera ainsi à simuler le comportement mécanique de matériaux ayant une architecture contrôlée et directement mesurable. On reliera alors microstructure et comportement mécanique à l'aide d'analyses qua-

a E. Planès, *Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation*. (INSA de Lyon, 2008)
A. De Almeida, *Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH*. (INSA de Lyon, 2014)
C. Kartout, *Vieillessement thermo-oxydant et rupture d'un EPDM*. (Paris 6, 2016)

litatives et de comparaisons avec les modèles existants dans la littérature.

La première partie de ce manuscrit propose une étude bibliographique du comportement mécanique des polymères et élastomères en s'attardant sur le lien avec la topologie des réseaux. L'intérêt de la simulation dans l'étude de ce lien est également discuté.

La seconde partie détaille les méthodes de création des réseaux polymères et élastomères par dynamique moléculaire coarse-grained, que se soient des réseaux homogènes, irradiés ou hétérogènes. La caractérisation des paramètres issus de l'architecture (distance bout-à-bout, fraction soluble, fraction de chaînes pendantes, densité de chaînes actives et longueur des sous-chaînes) est également abordée et leurs valeurs, directement mesurées sur les réseaux, sont comparées aux valeurs issues de modèles théoriques (Langley, Macosko-Miller...).

La troisième partie aborde le comportement à petites déformations de ces systèmes par le biais de tests de spectrométrie mécanique (solicitation cyclique). L'influence de la longueur des chaînes, de la densité de réticulation et de la vitesse de traction $\dot{\gamma}$ sont discutées.

La quatrième partie présente des tests de traction uniaxiale continue sur les systèmes homogènes et les systèmes irradiés. Les grandeurs physiques (module de traction et allongement à durcissement) sont déduites des essais à l'aide des modèles de Mooney-Rivlin et de Gent-Gent. Les valeurs des paramètres topologiques (densité de chaînes actives et allongement maximal des sous-chaînes), calculées à partir de ces grandeurs physiques, sont comparées aux valeurs de ces paramètres directement mesurées sur les réseaux. Par ailleurs le processus de rupture est visualisé et détaillé. L'importance des chemins percolants dans ce processus est mis en avant et on s'attardera particulièrement sur l'allongement à rupture.

La cinquième et dernière partie reprend les tests de traction uniaxiale continue sur des systèmes réticulés hétérogènes : réticulés par zones et doubles réseaux interpénétrés. L'impact de la densité de réticulation globale, de la taille de la zone rigide, du contraste de réticulation entre zones et de la forme de la zone rigide est étudié pour les réseaux à réticulation par zones. Pour les doubles réseaux, l'effet du contraste de réticulation et de l'instant de réticulation du deuxième sous-réseau (avant ou pendant la traction) est abordé.

Chapitre I – Étude bibliographique

1 LES POLYMÈRES.....	4
1.1 CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES.....	4
1.1.1 Définition.....	4
1.1.2 Synthèse.....	4
1.1.3 Structure.....	6
1.1.4 Transition vitreuse.....	8
1.2 COMPORTEMENT MÉCANIQUE.....	9
2 LES ÉLASTOMÈRES.....	13
2.1 CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES.....	13
2.1.1 Synthèse.....	13
2.1.2 Structure.....	14
2.2 COMPORTEMENT MÉCANIQUE AU DESSUS DE TG.....	16
2.2.1 Comportement avant rupture.....	16
2.2.2 Rupture.....	17
2.2.3 Paramètres influençant la rupture des chaînes.....	18
3 SIMULATION NUMÉRIQUE.....	19
3.1 DES SIMULATIONS POUR DIFFÉRENTES ÉCHELLES.....	19
3.2 LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE.....	21
3.3 MODÈLE TOUT-ATOME ET MODÈLE "COARSE-GRAINED".....	22
3.4 SIMULATION D'UN RÉSEAU ÉLASTOMÈRE.....	23
3.5 COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES RÉSEAUX.....	26
4 CONCLUSION.....	27
5 BIBLIOGRAPHIE.....	28

1 Les Polymères

1.1 Caractéristiques physiques

1.1.1 Définition

Le mot polymère, du grec *polumerês*, multiple, désigne une substance composée de molécules caractérisées par la répétition, un grand nombre de fois, d'un ou de plusieurs atomes ou groupes d'atomes^{1,2}. Les polymères sont caractérisés par de bonnes capacités d'isolation thermique et électrique, une faible densité, une grande déformabilité, une faible résistance à rupture et la présence d'un état caoutchoutique, intermédiaire entre les états solide et liquide. A l'échelle du réseau, ils se présentent sous la forme de longues chaînes qui peuvent être enchevêtrées, ramifiées et/ou bouclées.

1.1.2 Synthèse

Les chaînes polymères résultent de l'assemblage de monomères lors d'une réaction dite de polymérisation. On distingue principalement deux types de polymérisation :

- **polymérisation par étape** : la réaction se déroule par réactions chimiques locales indépendantes où des monomères ou fractions de chaîne s'assemblent pour former une molécule de plus grande taille (*cf.* fig. 1).

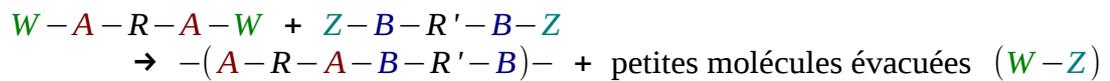
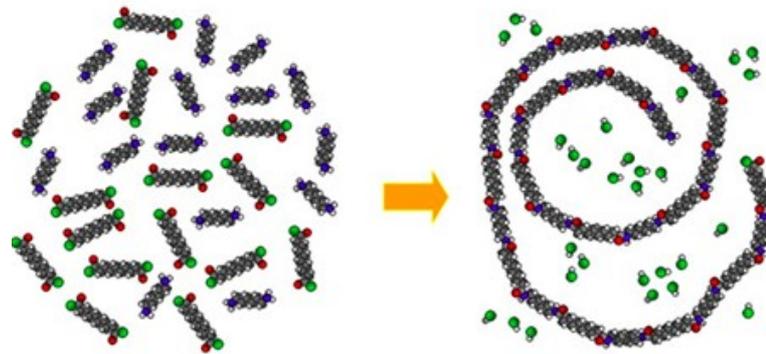


Figure 1: Schéma d'une réaction de polycondensation⁹⁸.

Si des molécules résiduelles sont formées lors de l'assemblage, on parle de polycondensation. S'il n'y en a pas, on parle de polyaddition.

- **polymérisation en chaîne** : cette polymérisation est découpée en trois étapes : amorçage, propagation et terminaison. La chaîne se lie dans un premier temps à un radical libre (amorçage). La charge portée par ce radical migre en bout de chaîne puis la charge accroche un monomère et migre au bout de ce monomère. Cela se répète un certain nombre de fois (propagation) jusqu'à ce que la charge en bout de chaîne accroche un autre radical et s'annule, stoppant ainsi la réaction (terminaison) (*cf.* fig. 2).

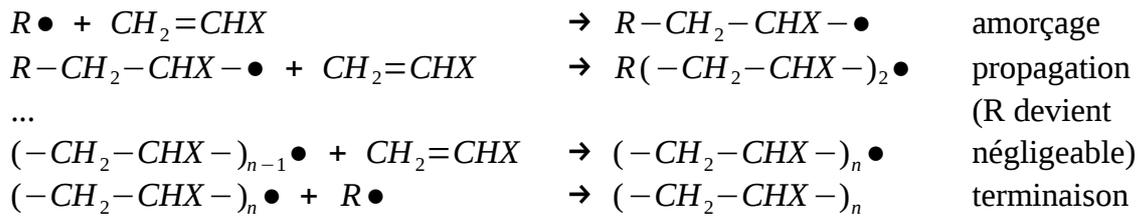
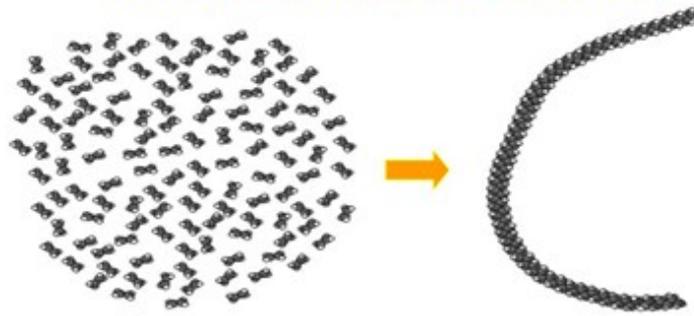


Figure 2: Schéma d'une polymérisation en chaîne⁹⁸.

1.1.3 Structure

La structure d'un élastomère doit être considérée à plusieurs échelles. A l'échelle atomique, les liaisons entre monomères sont covalentes et sont le plus souvent assurées par des liaisons carbone-carbone, représentant des énergies de l'ordre de 300 à 630 kJ/mol³. Entre monomères non-liés, on trouve des interactions atomiques de type Van der Waals, avec une énergie de l'ordre de 2 à 20 kJ/mol⁴.

A l'échelle du monomère, pour une même composition chimique, plusieurs arrangements spatiaux d'atomes sont possibles, conduisant à des propriétés très différentes : par exemple, polyéthylène et polypropylène partagent le même ratio d'éléments hydrogène et carbone (deux hydrogènes pour un carbone, cf. figure 3) mais une température de transition vitreuse de -110 °C pour l'un et -10 °C pour l'autre. Cet arrangement peut être déterminé par résonance magnétique nucléaire (RMN)^{5,6}.

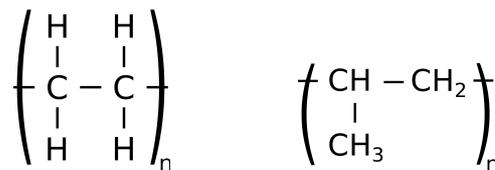


Figure 3: Formules semi-développées du polyéthylène (à gauche) et du polypropylène (à droite). La proportion C/H est identique pour les deux matériaux, mais pas leurs propriétés mécaniques.

A l'échelle de quelques monomères, les monomères eux-même peuvent présenter différents arrangements de configurations et de conformations. La configuration, cis ou trans, décrit la position de deux monomères par rapport à une double liaison carbone, qui peut influencer sur les propriétés du matériau (*eg.* le caoutchouc, polyisoprène de configuration cis, est plus élastique que le gutta-percha, de configuration trans, *fig. 4*). Quant aux conformations, elles décrivent la position temporaire des monomères par rapport aux autres, qui peut être modifiée sous l'effet de la contrainte ou de la température. L'arrangement des monomères dans la molécule peut également être déterminé par RMN.

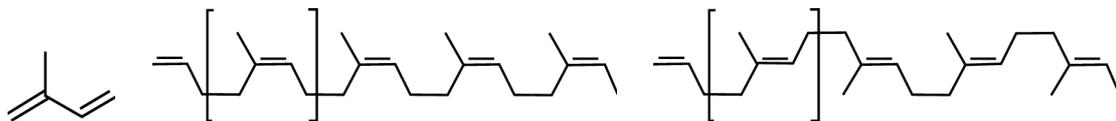


Figure 4: De droite à gauche : isoprène, caoutchouc naturel (polyisoprène configuration cis) et gutta-percha (polyisoprène configuration trans).

A l'échelle de la chaîne, celle-ci est plus ou moins repliée sur elle-même. Un polymère dans son propre fondu peut être assimilé à une pelote statistique. La chaîne peut alors être décrite comme un ensemble de N segments de longueur l , dit segments de Kuhn, en rotation libre les uns par rapport aux autres (vecteurs \vec{r}_i sur la figure 5). Ce segment peut être constitué de plusieurs monomères. On peut alors définir une distance R bout à bout de la chaîne.

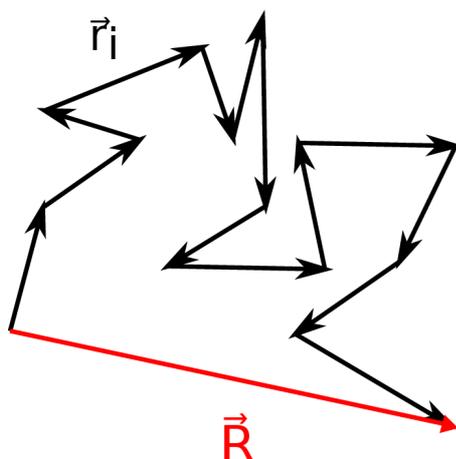


Figure 5: Schéma d'une chaîne isolée

La physique statistique, à partir d'un calcul de marche aléatoire, prévoit que:

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{ij} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = Nl^2 \quad (1)$$

Lorsqu'on considère un ensemble de chaînes, ces chaînes créent entre elles des enchevêtrements. On définit ainsi un nouveau paramètre N_e , nombre de segment de Kuhn entre enchevêtrement, qui s'avère difficile à mesurer de manière directe puisque les enchevêtrements sont davantage des contraintes topologiques que des points de rebroussement des chaînes. Expérimentalement, N_e est le plus souvent déterminée par des mesures de rhéologie, via des modèles viscoélastiques.

1.1.4 Transition vitreuse

Le caractère amorphe du matériau polymère induit la présence d'une transition vitreuse. Cette température de transition vitreuse T_g est la température à partir de laquelle la dynamique du système devient plus lente que la dynamique de sollicitation, i.e. si $T > T_g$, est à l'équilibre et si $T < T_g$, le système est hors équilibre (sauf cas d'un polymère totalement cristallin). Elle est mise en évidence par une rupture de pente dans la valeur de l'enthalpie ou du volume spécifique (inverse de la masse volumique) en fonction de la température, présentée dans la figure 6^{7,8}. Elle dépend de la vitesse de refroidissement : plus celle-ci est lente et plus T_g est basse. Elle est le plus souvent mesurée par calorimétrie différentielle (DSC).

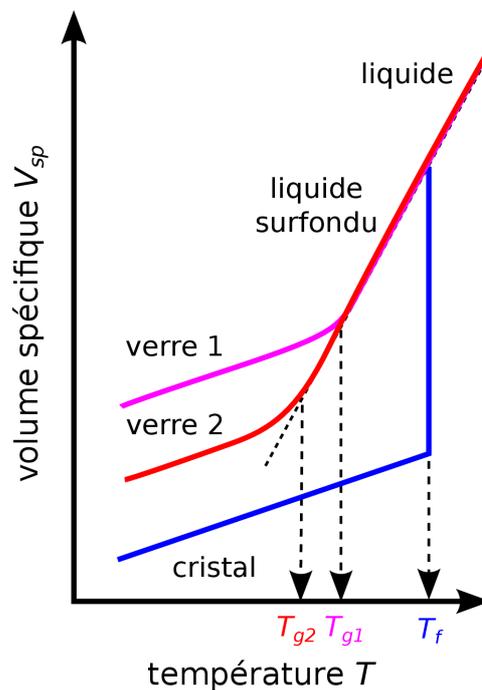


Figure 6: Volume spécifique en fonction de la température pour 3 vitesses de refroidissement. Du plus lent au plus rapide: refroidissement jusqu'à solidification à T_f (bleu) et jusqu'à transition vitreuse à T_{g1} (magenta) et T_{g2} (rouge).

1.2 Comportement mécanique

La transition vitreuse est liée à la relaxation mécanique α . Celle-ci est observable par des essais statiques, comme le fluage et la relaxation de contrainte, où le matériau est soumis respectivement à une contrainte constante et une déformation constante, ou par des essais de DMA (Dynamic Mechanical Analysis), où l'échantillon est soumis à une sollicitation périodique. Les mesures sont réalisées avec des niveaux faibles de déformation ou de contrainte, pour que le temps de relaxation en soit indépendant ; on est alors dans le domaine linéaire.

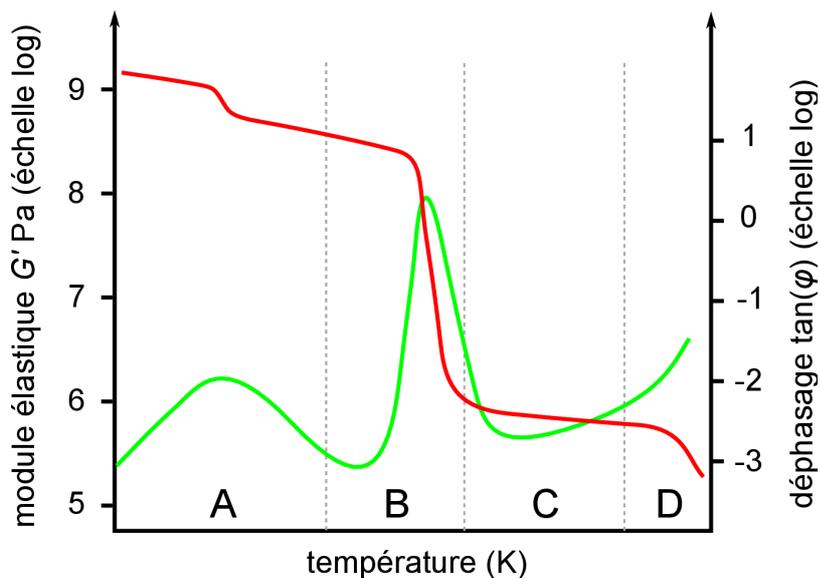


Figure 7: Comportement type d'un polymère amorphe lors d'un essai isochrone de spectrométrie mécanique avec G' le module élastique et $\tan\phi$ le rapport du module visqueux sur le module élastique. A : relaxation secondaire, B : relaxation α , C : plateau caoutchoutique, D : écoulement (reptation).

Deux relaxations, voir plus, sont observables par un essai isochrone en DMA (mesure à une fréquence donnée, en fonction de la température, *cf.* fig. 7¹⁷). Elles se caractérisent par une chute du module de conservation et un pic du module de perte et dépendent de la fréquence de sollicitation. La relaxation de plus forte intensité, dite principale, est la relaxation α . A partir de modèles mécaniques tels ceux de Maxwell⁹ ou de Kelvin-Voigt, il est possible de lier l'évolution des modules dynamiques de conservation et de perte au temps caractéristique de la relaxation.

Les polymères peuvent aussi être sollicités à plus grande déformation, par exemple lors d'essais de traction. La figure 8 présente une courbe typique contrainte-déformation :

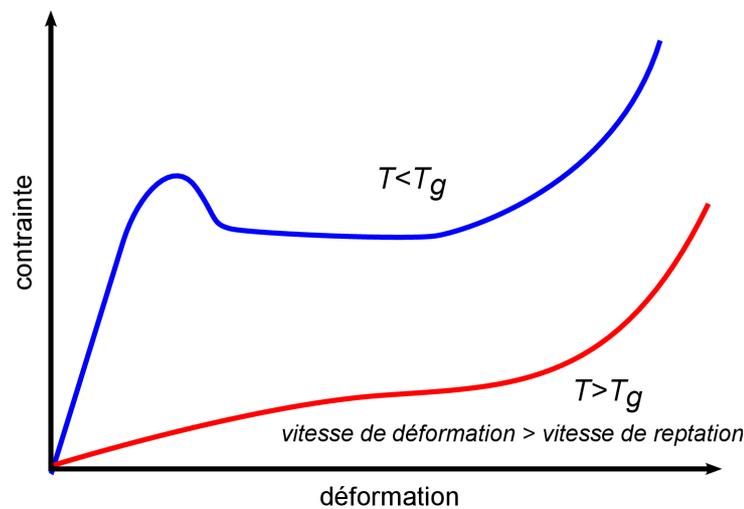


Figure 8: Schéma de courbes contrainte-déformation types d'un polymère à l'état vitreux (bleu) et caoutchouteux (rouge)

En dessous de la température de transition vitreuse, le comportement du polymère comporte 5 phases, visibles figure 8:

- Une phase élastique
- Une phase anélastique avec recouvrement possible de la déformation
- Un pic de contrainte σ_y
- Un adoucissement de la déformation
- Une phase de durcissement

En dessous de la température de transition vitreuse, la composante élastique domine largement la composante visqueuse, comme observé figure 7. Cette composante élastique est due à la sollicitation des interactions faibles entre molécules, qui peut engendrer un module élastique de l'ordre de quelques GPa.

Si le comportement mécanique d'un polymère en dessous de T_g est principalement d'origine enthalpique, celui au dessus de T_g est principalement d'origine entropique. A petites déformations, les chaînes tendent à se comporter comme un ensemble de ressorts articulés.

Pour calculer la valeur de la force de rappel f exercée sur une chaîne, on peut utiliser les principes de la thermodynamique. A température constante et volume constant :

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (2)$$

En dessous de T_g le terme d'énergie interne prédomine et au-dessus de T_g , le terme d'entropie prend le pas. Pour une chaîne seule, cette entropie est déduite des configurations que la chaîne peut adopter pour une distance bout à bout donnée r .

Si une extrémité de la chaîne est fixée comme origine d'un repère cartésien, la valeur de la position de l'autre extrémité en x , y ou z suit une probabilité gaussienne de moyenne 0 et de variance $\sigma^2 = \langle R^2 \rangle / 3$. Ainsi, la probabilité w que l'extrémité de la chaîne se trouve au point de coordonnées (x, y, z) est la multiplication de ces trois probabilités et s'écrit :

$$w(x, y, z) = w(r) = \left(\frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3r^2}{2\langle R^2 \rangle}} \quad (3)$$

avec $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. L'ensemble des configurations possibles est proportionnel à cette densité¹⁰, d'où, par la formule de Boltzmann :

$$S(r) = k_b \ln \Omega(r) = C - \frac{3k_b}{2\langle R^2 \rangle} r^2 \quad (4)$$

avec Ω le nombre de configurations du système et C une constante. Au dessus de T_g la force appliquée sur une chaîne s'exprime donc :

$$\vec{f} = \frac{3k_b T}{\langle R^2 \rangle} \vec{R} = \frac{3k_b T}{Nl^2} \vec{R} \quad (5)$$

Néanmoins, dans un matériau polymère, les chaînes ne sont pas isolées mais interagissent entre elles via les enchevêtrements. Si la sollicitation est rapide, c'est à dire prenant place sur des temps inférieurs au temps de reptation, on peut considérer ces enchevêtrements comme fixes. Le modèle du réseau affine, proposé par Kuhn, Wall et Flory¹¹⁻¹³, suppose alors que la déformation entre deux points quelconques de ce réseau, créé par les enchevêtrements, est proportionnelle à la déformation macroscopique λ . La relation contrainte-déformation peut alors s'écrire :

$$\sigma_{\alpha\beta} = k_b T \nu \delta_{\alpha\beta} \lambda_\alpha^2 - \Pi \delta_{\alpha\beta} \quad (6)$$

avec λ_α l'allongement dans la direction α , $\sigma_{\alpha\beta}$ la contrainte appliquée sur la surface de normale α dans la direction β , k_b la constante de Boltzmann, T la température, ν la densité de chaînes, Π la pression et $\delta_{\alpha\beta}$ le symbole de Kronecker. Ce modèle a l'avantage de la simplicité mais ne prend pas en compte la contribution de la fluctuation de la position des chaînes

dans le réseau. En traction uniaxiale cela conduit à

$$\sigma_{xx} = \nu_e k_b T (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (7)$$

où ν_e est la densité de chaînes enchevêtrées et vaut :

$$\nu_e = \frac{c}{N_e} \quad (8)$$

avec N_e la longueur d'enchevêtrement et c la densité en monomère.

Le modèle du réseau fantôme, développé par James et Guth^{14,15}, décrit les extrémités des chaînes comme étant attachées à la surface du système et les chaînes à l'intérieur du système comme fluctuant autour de leurs points de jonction (enchevêtrements pour les polymères). Cela donne la relation :

$$\sigma_{\alpha\beta} = k_b T (\nu - \mu) \delta_{\alpha\beta} \lambda_\alpha^2 - \Pi \delta_{\alpha\beta} \quad (9)$$

où $\mu = 2\nu/\varphi$ est le nombre de points de réticulation avec φ la fonctionnalité du réseau (c'est à dire le nombre de branches liées à un point de réticulation). Si ce modèle, comme le dernier, donne de bons résultats qualitatifs, la représentation de certains phénomènes physiques manquent. En effet, ces modèles excluent les mécanismes de désenchevêtrement. En outre, ils ne posent pas de limite à l'extension des chaînes, qui pourtant doit conduire à un durcissement à leur limite d'étirement.

2 Les élastomères

La section précédente a introduit le polymère, matériau constitué de longues chaînes de monomères, et rappelé ses propriétés mécaniques. Nous abordons maintenant le cas de réseaux élastomères.

2.1 Caractéristiques physiques

2.1.1 Synthèse

Il est possible de créer un élastomère à partir d'un polymère en liant les chaînes entre elles pour former un réseau tridimensionnel (*cf.* fig. 9).

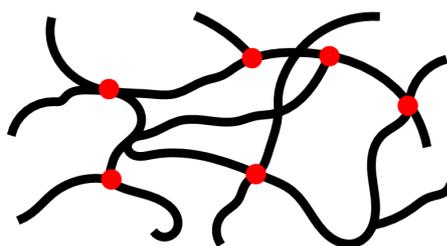


Figure 9: Réseau élastomère. En rouge les points de réticulation.

Le processus de réticulation peut être réalisé par voie chimique ou physique (par irradiation). Les câbles installés en centrale ont principalement été réticulés par voie chimique. Cela correspond le plus souvent à une réticulation au soufre ou au peroxyde.

La manière dont est réalisée la réticulation conditionne la topologie du réseau. On considère généralement¹⁶ que la réticulation au peroxyde est plus homogène que son équivalent au soufre (même si un débat à ce sujet a été récemment activé¹⁷). En outre, la réticulation par irradiation s'accompagne souvent d'une rupture de chaînes¹⁸⁻²⁰, comme montré figure 10.

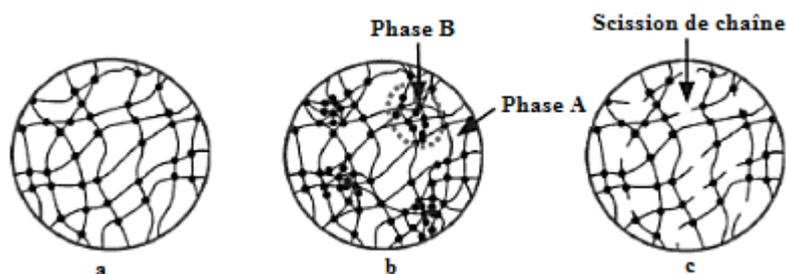


Figure 10: Microstructures à priori obtenues par réticulation au peroxyde (a), au soufre (b) et par irradiation (c)¹⁶.

Cette phase de réticulation peut aussi se réaliser en plusieurs étapes séparées dans le temps afin d'obtenir des réseaux avec une double répartition des longueurs entre nœuds (pour obtenir, d'après la littérature, une meilleure résistance à rupture que les réseaux simples^{21,22}.)

2.1.2 Structure

La structure des élastomères ainsi créés est schématisée figure 11.

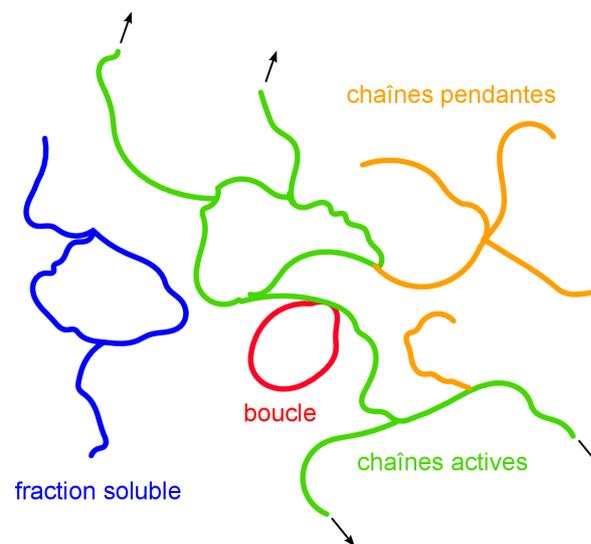


Figure 11: Réseau élastomère. En vert la partie active du réseau, en rouge, une boucle/un cycle, en orange les chaînes pendantes et en bleu la fraction soluble.

Lors d'une sollicitation mécanique, certaines parties du réseau ne participent pas directement à la réponse mécanique. Une chaîne (ou plus précisément une sous-chaîne) est dite active si elle y participe. Une sous-chaîne active est liée à ses deux extrémités à la partie active du réseau et ses extrémités ne sont pas reliées au même nœud (voir exemple de chaînes actives en vert sur la figure 11). Si l'une de ses extrémités n'est liée à rien ou à des chaînes non-actives du réseau principal, cette chaîne est dite pendante (en orange sur la figure 11). Si elle est liée à un réseau secondaire, non percolant et ne supportant donc pas d'effort mécanique direct, cette chaîne appartient à la fraction soluble (en bleu sur la figure 11). Si la chaîne est liée au même nœud en ses deux extrémités, elle forme un cycle (en rouge sur la figure 11) qui peut ou pas être actif mécaniquement selon sa capacité à piéger les enchevêtrements.

Différents paramètres sont ainsi importants pour comprendre le comportement mécanique d'un réseau:

Le nombre de segments de Kuhn des sous-chaînes entre enchevêtrements N_e .

Le nombre de segments de Kuhn des sous-chaînes entre points de réticulation chimiques N_{sc} : il dépend de **la densité de réticulation d_{cl}** (nombre de point de réticulation par nombre total d'unité massique) et de φ , **la fonctionnalité** des points de réticulation.

La densité de sous-chaînes actives ν : la partie active du réseau est caractérisée par

sa densité de chaînes actives, v , qui correspond au nombre de sous-chaînes par unités de volume étant liées au réseau percolant en leur deux extrémités par des nœuds chimiques ou des nœuds physiques que créent les enchevêtrements piégés^a. On a alors :

$$v = v_c + v_e \quad (10)$$

Avec v_c la densité de sous-chaînes actives en ne comptant que les nœuds chimiques et v_e la densité de sous-chaînes actives supplémentaire en prenant en compte les enchevêtrements piégés. Expérimentalement on peut accéder à cette densité de sous-chaînes actives par des mesures de gonflement du matériau dans un solvant. Le gonflement est alors d'autant plus faible que la densité de chaînes est élevée¹¹.

La fraction de sous-chaînes pendantes f_p : fraction de monomères appartenant à des sous-chaînes liées à un seul nœud.

La fraction soluble f_s : fraction de monomères appartenant à des sous-chaînes non liées et non piégées au réseau principal.

Il faut aussi définir **la répartition des nœuds** qui peut être homogène ou hétérogène : position des nœuds dans l'espace et leur densité locale.

2.2 Comportement mécanique au dessus de T_g

2.2.1 Comportement avant rupture

Les élastomères sont généralement utilisés à une température supérieure à leur température de transition vitreuse. La figure 12 représente une courbe de traction type d'un élastomère pour $T > T_g$. On retrouve le même type de courbe que pour les polymères à l'état caoutchoutique sollicités à grande vitesse (quand les enchevêtrements sont équivalents à des nœuds chimiques).

a Un enchevêtrement piégé est un enchevêtrement qui subsistera (c'est à dire qui joue le rôle d'un nœud de réticulation) même après un temps de sollicitation infini du fait des contraintes topologiques créées par la réticulation chimique

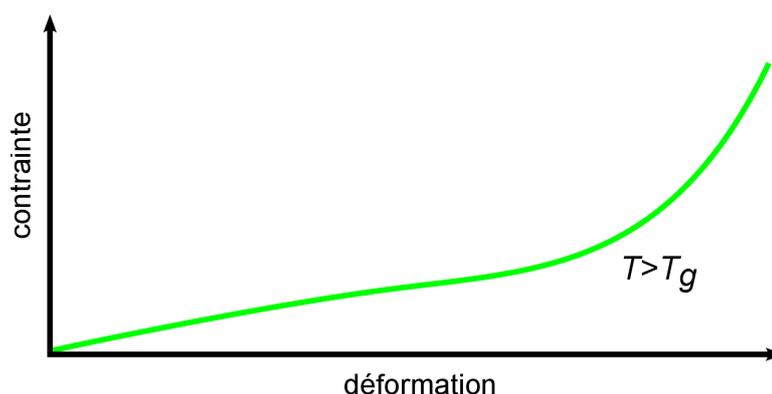


Figure 12: Courbe contrainte déformation type d'un élastomère au dessus de la température de transition vitreuse.

Le module d'Young, c'est à dire la pente initiale de la courbe, est généralement compris entre 0.1 et 10 MPa. A plus grandes déformations, un durcissement des chaînes sera observé, du fait de l'extensibilité limitée des chaînes.

Le comportement des élastomères avant durcissement est très souvent décrit par le modèle semi-empirique de Mooney-Rivlin (détails au chap. IV). Des ajustements pour les grandes déformations ont été proposés par Gent²³ et plus récemment par Horgan²⁴. Ces ajustements s'appuient sur la description statistique de Langevin de l'extension des chaînes²⁵, ainsi que sur l'extensibilité maximale des chaînes. Ces chaînes sont alors regroupées dans un réseau tridimensionnel, décrit par différents modèles, dont la maille élémentaire contient 3^{26} , $4^{27,28}$, 8^{29} ou une infinité^{30,31} de chaînes pour tenir compte de l'interdépendance des chaînes du réseau, qui contraignent les déplacements possibles de leur voisines (détails sur le modèle de Gent au chapitre IV).

2.2.2 Rupture

Durant la phase de durcissement, les chaînes commencent localement à se rompre, ce qui entraîne à terme la rupture du matériau. La description de cette rupture prend différentes formes selon l'échelle étudiée. A l'échelle d'une pièce, la rupture est le plus souvent abordée sous l'angle de l'initiation et de la propagation de fissure. Il est alors courant d'utiliser le modèle classique du taux de restitution d'énergie développé par Griffith³², et adapté par Rivlin et Thomas³³ au cas des élastomères, qui décrit l'énergie nécessaire à la création d'une nouvelle surface au niveau d'un front de fissure.

Cependant, à plus petite échelle, et notamment à l'échelle du réseau, la description par propagation de fissure n'est plus adaptée. On tend plutôt à observer la formation de cavités dont la coalescence mène à rupture³⁴.

La rupture en traction monotone sans entaille voit apparaître les 3 phases : initiation, propagation et rupture. Le déroulement de ces phases varie avec la température du système et la vitesse de sollicitation. Durant la phase d'initiation, des cavités apparaissent dans le matériau. Le développement de ces cavités peut prendre deux voies : une expansion réversible des cavités par déformation et une expansion irréversible par rupture des chaînes, le critère de formation des cavités étant différent du critère d'expansion.

Dans le cas de la croissance par déformation, différents modèles prédisent la pression critique au-delà de laquelle les cavités s'étendent. Les modèles les plus anciens, proposés par Green et Zerna³⁵ puis par Gent et Lindley³⁶ se basent sur la description des champs de contrainte. Ils estiment la pression critique de croissance de cavité par :

$$P_c = \frac{5}{6} E \quad (11)$$

avec P_c la pression hydrostatique critique et E le module d'Young. Cette formule est valable pour toutes tailles de cavités dès lors qu'elles dépassent environ $0.1\mu\text{m}$ ³⁷. Cette formule a été confirmée par de nombreuses expériences³⁸⁻⁴⁰, même s'il a été montré qu'il est parfois nécessaire d'appliquer une pression hydrostatique supérieure à celle de la formule.

Les phases d'initiation et de croissance peuvent faire intervenir la rupture des chaînes. Il est en tout cas certain que la phase de coalescence des cavités nécessite la rupture des filaments entre cavités et donc des ruptures de chaîne.

2.2.3 Paramètres influençant la rupture des chaînes

La rupture est un phénomène macroscopique ayant des origines microscopiques. Lier ces deux échelles peut s'avérer difficile. Quelques articles donnent pourtant des pistes en ce sens. Le modèle de Lake et Thomas⁴¹ prédit une déformation à la rupture proportionnelle à la longueur des sous-chaînes (et donc inversement proportionnelle à la racine de la densité de réticulation, dans le cas théorique d'un réseau parfait, réticulé et non chargé). La tendance prévue par ce modèle a été confirmée expérimentalement à plusieurs reprises⁴²⁻⁴⁵. Outre le paramètre densité de réticulation, la littérature suggère que d'autres paramètres

descriptifs du réseau élastomères influencent les propriétés ultimes du matériau : Grobler et *al.*⁴⁶ montrent ainsi que les hétérogénéités de réticulation dans du polyisoprène contribuent à retarder la rupture de l'échantillon sollicité. Klüppel et *al.*⁴⁷ et Andradý et *al.*⁴⁸ ont mis en évidence l'effet des chaînes pendantes sur la diminution de la contrainte à la rupture et du module sur du caoutchouc naturel et du PDMS. Par ailleurs Mark⁴⁹ a montré qu'une proportion trop élevée de chaînes actives courtes conduit à un comportement fragile, la capacité d'élongation maximale du matériau étant restreinte par l'extensibilité maximale des chaînes les plus courtes. Le vieillissement des élastomères est un moyen de modifier l'architecture du réseau élastomère en conduisant à des coupures et/ou des réticulations de sous-chaînes. Des articles traitant du vieillissement par irradiation^{18,19,50} ont montré que la prédominance de la scission de chaînes entraîne une diminution de la déformation à la rupture. Les résultats de la littérature peuvent ainsi apparaître contradictoires. La difficulté à établir une relation claire entre architecture des réseaux et leur comportement en rupture provient du fait que la détermination des paramètres de l'architecture (que ces réseaux soient réalisées "à façon" pour une étude fondamentale de la question, ou qu'ils soient le résultat du vieillissement) repose sur des tests mécaniques ou de gonflement macroscopiques qui ne permettent que la détermination de valeurs moyennes. En outre, ces valeurs sont déterminées à partir de modèles qui font eux même des hypothèses simplificatrices. Pour mieux percevoir quels paramètres et quels mécanismes interviennent à la rupture, il peut donc être pertinent d'utiliser la simulation numérique en complément de l'expérimentation.

3 Simulation numérique

3.1 Des simulations pour différentes échelles

La simulation numérique consiste en la représentation d'un processus au moyen d'un modèle informatique dont les paramètres et les variables sont les images de ceux du processus étudié⁵¹. Le modèle mathématique repose lui-même sur des modèles théoriques ou empiriques existants par ailleurs. On utilise le terme simulation numérique principalement pour des résolutions de modèles dépassant la capacité humaine de résolution par la quantité

de données à traiter ou l'absence de solution analytique. Le développement de l'informatique et des capacités de calcul a facilité cette technique qui est aujourd'hui un complément ou un substitut à des études expérimentales dans de nombreux domaines.

On s'intéresse ici plus en détail aux simulations numériques permettant de lier structure des réseaux et propriétés mécaniques. Comme il a été vu au paragraphe 1.1.3, la description du réseau polymère ou élastomère est multi-échelle. Les types de simulations les plus courantes pour simuler ces différentes échelles sont présentées dans la figure 13.

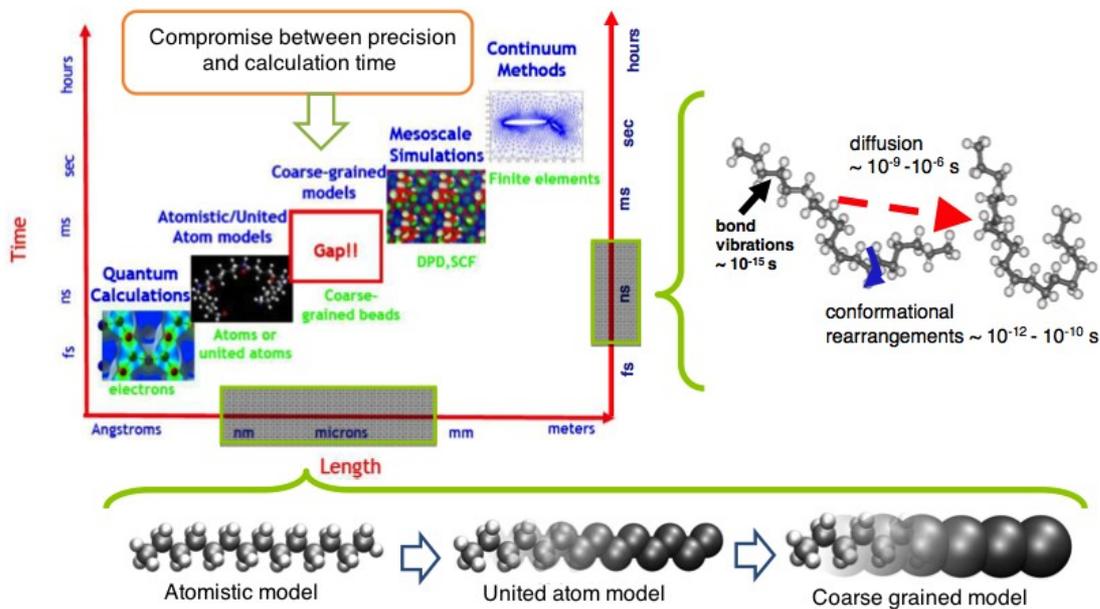


Figure 13: Différentes méthodes de simulations en fonction de leur échelles caractéristiques (temps et taille)⁹⁹.

Il est possible de décrire le matériau de l'échelle quantique à l'échelle macroscopique. Cette description peut se faire sur une échelle unique, en utilisant comme données d'entrée des résultats d'expériences ou d'autres simulations mais aussi sur plusieurs échelles, où chaque modèle fournit les données d'entrée de l'échelle supérieure (par exemple Li et al.⁵² partent de l'échelle quantique pour obtenir la viscosité de polymères.).

Cette thèse cherche à relier la structure de réseaux élastomères à leur comportement mécanique. Deux types de modèles permettent de décrire l'échelle de la structure : la dynamique moléculaire "gros grains"⁵³ (CGMD), représentant les chaînes et leurs liaisons, et les modèles stochastiques, comme la théorie statistique des champs⁵⁴ ou la dynamique des particules dissipatives⁵⁵, représentant des portions de réseaux interagissant entre eux. On préférera ici la précision de la CGMD, bien qu'elle limite la taille des réseaux étudiés.

3.2 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire⁵⁶⁻⁵⁹ est un type de simulation mettant en scène des atomes ou des groupement d'atomes interagissant entre eux via des potentiels. Elle est basée sur la résolution des équations du mouvement pour un système à n corps. Ces potentiels sont obtenus soit à partir des principes de la mécanique quantique, soit empiriquement, pour optimiser la représentation de tel ou tel paramètre (comportement mécanique, thermique...).

A chaque pas de temps, les forces agissant sur chaque particule sont calculées grâce aux potentiels d'interactions et l'accélération des particules en est déduite :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \quad (12)$$

avec m_i , \mathbf{r}_i et \mathbf{f}_i la masse, la position et la force exercée sur une particule i . \mathbf{f}_i est dérivée d'un potentiel U_i choisi pour représenter au mieux le matériau étudié.

Les équations sont ensuite intégrées sur tout le système pour déterminer la position \mathbf{r}_i et la vitesse \mathbf{v}_i à chaque instant t . Il existe différents algorithmes de résolution d'un système de n équations et l'algorithme choisi est souvent un compromis entre la vitesse d'exécution et la justesse des résultats. Un algorithme fréquemment utilisé est celui de Verlet^{60,61}, où :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \delta t) &= 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \delta t^2 \cdot \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \\ \dot{\mathbf{r}}_i(t) &= \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \end{aligned} \quad (13)$$

avec δt le pas de temps.

Les équations 12 et 13 peuvent être modifiées pour tenir compte de contraintes sur les grandeurs caractéristiques de l'essai. Ces ensembles de contraintes sont appelés ensembles thermodynamiques. Par défaut, la dynamique moléculaire fonctionne dans l'ensemble NVE, à nombre d'atome (N), volume (V) et énergie (E) fixes. Pour mieux s'adapter à différents types d'essais, les ensembles NPT (isobare-isotherme) ou NVT (isochore-isotherme) sont également largement appliqués. L'ensemble NVT est fréquemment utilisé dans le cadre d'essais de traction de polymère. Pour se placer dans cet ensemble, on applique un thermostat de Nosé-Hoover⁶². Ce thermostat agit par ajout d'un terme de frottement à l'équation 12 :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i - m_i \frac{E_c - E_c^{\text{consigne}}}{Q_T} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i \quad (14)$$

où E_c représente l'énergie cinétique du système et Q_T une constante qui dirige la rapidité de réponse du thermostat.

L'algorithme de dynamique moléculaire permet alors d'avoir position, vitesse et force pour chacun des atomes à chaque pas de temps. Les variables locales ou globales d'intérêt ($T, P, \rho, V \dots$) en sont déduites.

3.3 Modèle tout-atome et modèle "coarse-grained"

Le paragraphe précédent décrit le déroulement d'une simulation de MD, quel que soit l'assignation des unités (*cf.* fig. 13). La différenciation entre matériaux se fera dans les potentiels d'interaction utilisés. Ces interactions se classent en deux catégories : les interactions liées (interactions fortes) et non-liées (interactions faibles). Les interactions liées assurent l'intégrité de la chaîne et fixent les conformations possibles. Elles sont représentées par des potentiels de liaison, des potentiels angulaires et/ou des potentiels de torsion. Les interactions non-liées sont celles entre chaînes. Elles sont assurées par des potentiels ayant souvent une plus longue portée (Lennard-Jones, Coulomb...).

Dans le cas du modèle tout-atome (*cf.* fig. 14a), les potentiels sont le plus proche possible des potentiels estimés par l'expérience ou par des calculs à l'échelle quantique. L'échelle du modèle est d'environ quelques nanomètres et contraint à simuler des boîtes ne comportant que quelques unités à quelques dizaine de chaînes pour assurer un temps de calcul raisonnable. Ce modèle est particulièrement utilisé pour estimer les interactions chimiques et la conformation des chaînes. Il est surreprésenté dans la simulation des protéines en biologie et médecine⁶³. Il sert également pour estimer les potentiels à utiliser dans le modèle coarse-grained^{64,65}.

Il est possible d'augmenter un peu le volume du système ou la durée de l'essai sans augmenter le temps de calcul en regroupant carbone et hydrogène dans une seule unité dans le cadre du modèle d'atomes unis (*cf.* fig. 14b). Ce qui entraîne néanmoins une petite perte de précision.

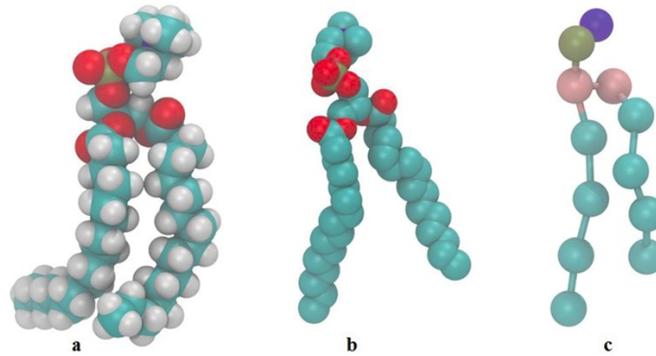


Figure 14: Schéma des modèles de dynamique moléculaire : a) tout atomes, b) atomes unis et c) coarse-grained¹⁰⁰

Partant de ce même principe de regrouper les atomes pour augmenter le volume ou les échelles de temps simulées, le modèle coarse-grained (*cf.* fig. 14c) implique des unités regroupant de quelques uns à quelques dizaines d'atomes. L'échelle du modèle est au maximum de l'ordre du micron, ce qui permet de simuler des boîtes plus grandes, atteignant un volume élémentaire représentatif pour des études mécaniques. En contrepartie, la représentation des chaînes est moins précise et les interactions sont moyennées localement.

3.4 Simulation d'un réseau élastomère

Les paramètres réseaux (longueur des sous-chaînes, densité de chaînes actives...) jouent un rôle primordial dans le comportement mécanique et la rupture. Les simulations de MD permettent de fixer et/ou de mesurer ces paramètres de manière directe, contrairement aux mesures expérimentales s'appuyant souvent sur des mesures indirectes et moyennées (test de gonflement, DMA...).

La première étape pour simuler un polymère consiste à créer un mélange de chaînes polymères équilibré. Pour ce faire, la méthode la plus courante est celle du "push-off", qui génère des chaînes par Monte-Carlo (chemin aléatoire) superposées les unes aux autres. La superposition disparaît par l'ajout progressif de potentiels répulsifs entre les unités des chaînes^{53,66,67}. Un temps d'équilibration supplémentaire est nécessaire pour obtenir des chaînes présentant un repliement physique. Cette phase d'équilibration est longue et souvent les articles utilisent des astuces de simulation pour l'accélérer. On pourra citer la méthode du "double-bringing" qui permet d'échanger deux portions de chaînes proches et de

même taille^{57,60–62}, la suppression de la partie attractive du potentiel des interactions faibles en début d'équilibration⁶³ et les hybridations avec des méthodes de Monte-Carlo qui restreignent partiellement les déplacements possibles aux plus énergétiquement avantageux^{68–70}

Une méthode alternative au "push-off" s'inspire de la polymérisation en chaîne (cf. § 1.1.2) pour conjuguer phase de génération et phase d'équilibration, et ainsi réduire la durée de cette dernière⁷¹. C'est cette méthode qui sera utilisée pour générer nos chaînes polymères. Elle est détaillée au chapitre II.

Une fois les chaînes obtenues, il est possible de les réticuler pour obtenir des élastomères. Cependant l'augmentation de la complexité de la topologie rend plus difficile l'étude de l'influence de chaque paramètre, et la taille du volume élémentaire représentatif des élastomères limite les études pour des systèmes plus imposants que les systèmes polymères. La littérature sur le comportement des élastomères par CGMD est ainsi plus rare. Sliozberg et al.^{72,73} et Tsige et al.^{74,75} génèrent des réseaux élastomères à partir d'un mélange de chaînes linéaires et de petits groupements d'unités réticulantes possédant plusieurs points de liaisons possibles. Les bouts de chaînes se lient alors aux groupements réticulants. Le réseau est considéré comme achevé lorsque qu'un certain pourcentage des bouts de chaînes ont réticulés. Rottach et al.^{76,77} sélectionnent aléatoirement des unités sur les chaînes. Ces unités créeront des liens par paire de manière immédiate ou progressive dans le temps. Le réseau est considéré comme achevé lorsque la densité de chaînes actives visée est atteinte. On peut également trouver une méthode de création de réseau dans l'article de Yagyu et al.⁷⁸ qui traite d'un élastomère entourant deux particules microscopiques. Des unités réticulantes sont sélectionnées à intervalles fixes dans les chaînes et se lient entre elles si elles sont suffisamment proches. Ces trois méthodes présentent néanmoins des limitations quant au contrôle possible sur le nombre et la répartition spatiale des réticulations créées. On proposera au chapitre II une méthode alternative.

Comme dit auparavant, un des avantages de la simulation réside dans la mesure directe des paramètres topologiques du réseau. Pour les systèmes polymères, la mesure de la longueur de chaîne est triviale et la longueur d'enchevêtrement N_e , bien que plus délicate à estimer, est également accessible à la mesure. Deux principales approches pour mesurer N_e

sont trouvées dans la littérature. La première s'appuie sur les mesures de propriétés dynamiques. En CGMD, on trouve cette approche dans l'article de Kremer et Grest⁵³ qui utilisent l'évolution du temps de relaxation en fonction de la longueur de chaîne N . Pour des chaînes plus courtes que N_e , le temps de relaxation du matériau est proportionnel à N^2 (modèle de Rouse⁷⁹). Pour des chaînes plus longues, il est proportionnel à N^3 (théorie de la reptation^{80,81}). Les auteurs trouvent une longueur d'enchevêtrement d'environ $N_e = 35$.

La deuxième approche s'appuie sur le décompte des nœuds topologiques. Cette méthode est abordée par Everaers⁸² et utilisée dans de nombreux autres articles dont ceux de Sukumaran et *al.*, Li et *al.*, et Kröger⁸³⁻⁸⁵. Elle consiste à mettre en évidence les enchevêtrements en supprimant la non interpénétrabilité des atomes mais en conservant celle des chaînes. Cela donne une longueur de chemin primitif a_{pp} qui peut être reliée à la longueur d'enchevêtrement N_e par la relation :

$$G_N^0 = \frac{4k_b T}{5p} \left(\frac{\langle R^2 \rangle_0}{L_{pp}} \right)^2 = \frac{4k_b T \rho}{5N_e} \quad (15)$$

où G_N^0 est le module du plateau de cisaillement, L_{pp} la longueur de contour du chemin primitif, $\langle R^2 \rangle_0$ la distance bout-à-bout au carré et p la longueur de "packing".

p est défini dans l'article de Fetters et al⁸⁶ par :

$$p = \frac{M}{\rho N_A \langle R^2 \rangle_0} = \frac{N}{\rho \langle R^2 \rangle_0} \quad (16)$$

avec M la masse molaire moyenne d'une chaîne, ρ est la densité de la boîte et N_A le nombre d'Avogadro. La longueur d'enchevêtrements vaut donc:

$$N_e = \rho p \left(\frac{\langle R^2 \rangle_0}{L_{pp}} \right)^2 = \frac{N \langle R^2 \rangle_0}{L_{pp}^2} \quad (17)$$

Pour les systèmes élastomères, les paramètres d'intérêt supplémentaires sont la fraction de chaînes pendantes, la fraction soluble, et la densité de sous-chaînes actives. Les articles cités précédemment construisent le réseau en évitant de créer une partie soluble et en réduisant la partie pendante. De part la méthode de génération, les résultats des articles de Sliozberg et *al.* et Tsige et *al.* sont exprimés en fonction de l'avancement de la réaction de réticulation. Rottach et *al.*⁷⁷ établissent également un taux de conversion qui décrit l'avancement

de la réaction, ainsi que la densité de chaînes actives des sous-réseaux. La méthode de calcul de cette dernière n'est malheureusement pas précisée. La densité de chaînes actives et les autres paramètres réseaux sont cependant directement mesurables à partir du réseau, comme on le détaille dans la section 5 du chapitre II.

3.5 Comportement mécanique des réseaux

Différents articles ont déjà tenté de relier structure du réseau et comportement mécanique par la dynamique moléculaire coarse-grained. Cela a été fait pour les petites déformations, les grandes déformations et, dans une moindre mesure, la rupture.

Le comportement des élastomères a été largement étudié. Les petites déformations ont été abordées principalement par le biais de la fonction d'autocorrélation de la contrainte, donnant les modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence par des essais dynamiques sans sollicitation^{87,88}. D'autres essais reprenant la méthode expérimentale de spectrométrie mécanique, plus proches de la procédure expérimentale, ont été également abordés en fonction de la fréquence de sollicitation^{89,90}. Ces essais seront complétés par une étude en température sur polymères et élastomère au chapitre III.

Les grandes déformations ont été étudiées dans la littérature pour des polymères non réticulés, en dessous de la température de transition vitreuse, en fonction de la longueur de chaînes, de la vitesse de déformation et de la température de l'essai⁹¹. Quant au comportement à rupture des polymères, il est le plus souvent abordé en dessous de la température vitreuse puisqu'au dessus, les chaînes tendent à se désenchevêtrer progressivement si la vitesse de sollicitation est suffisamment lente. La compétition entre désenchevêtrement et rupture locale des chaînes⁹² a été étudiée, ainsi que celle entre cavitation et fissuration⁹³. Le développement de ces deux derniers phénomènes est détaillé dans un article de Rottler et *al.*⁹⁴ et un autre de Sixou⁹⁵. Certains articles mettent en avant le rôle des chemins percolant et de leur nombre sur la rupture à partir de systèmes spécialement construits pour mettre ces chemins en évidence^{75,96}, notions dont on se resserra pour décrire la rupture des élastomères.

Si ces articles forment une base solide pour mieux comprendre le comportement mécanique des polymères, la présente étude sera cependant davantage centrée sur les élastomères. Les articles de Rottach et *al.* et de Sliozberg et *al.*^{72,73,76,77} montrent que leur compor-

tement à petites et grandes déformations dépend de la densité de chaînes actives, de la longueur des sous-chaînes ainsi que du solvant utilisé dans le cas des gels et de la sollicitation appliquée au système lors de la réticulation. Pour ce qui est du comportement à rupture, Tsige et *al.*⁷⁴ s'intéressent à l'impact de la fonctionnalité du réseau en dessous de T_g , Sliozberg et *al.*⁹⁷ démontrent la présence d'une fissuration en deux temps pour un gel (coupure du réseau réticulé puis désenchevêtrement du solvant), mais les tentatives pour lier microstructure et rupture de réseaux hétérogènes par la dynamique moléculaire restent rare. C'est donc sur ce point que se concentreront les chapitres IV et V.

4 Conclusion

Les polymères et élastomères sont des matériaux d'usage très répandu aujourd'hui pour leurs propriétés mécaniques très particulières. Ils se présentent sous la forme de chaînes, ayant ou non des réticulations pour en faire un réseau. L'arrangement des atomes, des monomères et des chaînes génère différentes topologies parfois difficiles à mesurer directement. Les paramètres décrivant ces topologies ont un impact important, mais pas toujours bien compris, sur le comportement mécanique, du fait de leur difficulté d'accès (mesures indirectes).

Le développement de la simulation numérique permet de générer des matériaux modèles dont la topologie est plus facilement mesurable. La dynamique moléculaire coarse-grained, de part les échelles de temps et de taille d'échantillons qu'elle autorise, se trouve particulièrement adaptée pour l'étude des réseaux polymères et élastomères. De nombreux articles ont ainsi abouti à une description plus précise des réseaux et de l'impact de leur topologie sur le comportement mécanique. Cette thèse s'inscrit dans la continuité de ces travaux et entend améliorer la compréhension du lien entre structure fine du matériau et comportement mécanique, tout particulièrement en rupture, domaine le moins exploré dans la littérature. Pour ce faire des réseaux élastomères homogènes et hétérogènes seront créés et caractérisés puis soumis à des tests mécaniques de spectrométrie et de traction uniaxiale.

5 Bibliographie

1. Etienne, S. & David, L. *Introduction à la physique des polymères-2e éd.* (Dunod, 2012).
2. Définitions : polymère - Dictionnaire de français Larousse. Available at: <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/polym%C3%A8re/62336>. (Accessed: 4th January 2016)
3. Chatain, M. *Comportements physique et thermomécanique des plastiques.* (Ed. Techniques Ingénieur, 1990).
4. Ehrenstein, G. W. & Montagne, F. Matériaux polymères. *Struct. Propr. Appl.* (2000).
5. Fawcett, A. H. *Polymer spectroscopy.* (Wiley, 1996).
6. Buchanan, C. M., Edgar, K. J., Hyatt, J. A. & Wilson, A. K. Preparation of cellulose [1-carbon-13] acetates and determination of monomer composition by NMR spectroscopy. *Macromolecules* **24**, 3050–3059 (1991).
7. Ediger, M. D. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99–128 (2000).
8. Shi, P. *Mécanique linéaire et non linéaire des mélanges de polymères miscibles autour de la transition vitreuse.* (Paris 6, 2013).
9. Maxwell, J. C. On the dynamical theory of gases. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **157**, 49–88 (1867).
10. Flory, P. J. Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber. *Chem. Rev.* **35**, 51–75 (1944).
11. Kuhn, W. Dependence of the average transversal on the longitudinal dimensions of statistical coils formed by chain molecules. *J. Polym. Sci.* **1**, 380–388 (1946).
12. Wall, F. T. & Flory, P. J. Statistical thermodynamics of rubber elasticity. *J. Chem. Phys.* **19**, 1435–1439 (1951).
13. Flory, P. J., Gordon, M. & McCrum, N. G. Statistical thermodynamics of random

- networks [and discussion]. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **351**, 351–380 (The Royal Society, 1976).
14. James, H. M. Statistical properties of networks of flexible chains. *J. Chem. Phys.* **15**, 651–668 (1947).
 15. James, H. M. & Guth, E. Simple presentation of network theory of rubber, with a discussion of other theories. *J. Polym. Sci.* **4**, 153–182 (1949).
 16. Kutz, M. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*. (William Andrew, 2011).
 17. Valentin, J. L. *et al.* Inhomogeneities and chain dynamics in diene rubbers vulcanized with different cure systems. *Macromolecules* **43**, 4210–4222 (2010).
 18. Kartout, C. *Vieillissement thermo-oxydant et rupture d'un EPDM*. (Paris 6, 2016).
 19. Planès, É. Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation. (Doc'INSA-INSA de Lyon, 2008).
 20. De Almeida, A. *Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH*. (Lyon, INSA, 2014).
 21. Santangelo, P. G. & Roland, C. M. The mechanical behavior of double network elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **67**, 359–365 (1994).
 22. Gong, J. P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T. & Osada, Y. Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength. *Adv. Mater.* **15**, 1155–1158 (2003).
 23. Gent, A. N. A new constitutive relation for rubber. *Rubber Chem. Technol.* **69**, 59–61 (1996).
 24. Horgan, C. & Saccomandi, G. Hyperelastic limiting chain extensibility constitutive models for rubber: a brief review. in *CONSTITUTIVE MODELS FOR RUBBER-PROCEEDINGS- 4*, 381 (Balkema, 2005).
 25. Kuhn, W. & Grün, F. Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. *Kolloid-Z.* **101**, 248–271 (1942).
 26. Wang, M. C. & Guth, E. Statistical theory of networks of non-Gaussian flexible

- chains. *J. Chem. Phys.* **20**, 1144–1157 (1952).
27. Flory, P. J. & Rehner Jr, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.* **11**, 521–526 (1943).
28. Treloar, L. R. G. The elasticity of a network of long-chain molecules.—III. *Trans. Faraday Soc.* **42**, 83–94 (1946).
29. Arruda, E. M. & Boyce, M. C. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *J. Mech. Phys. Solids* **41**, 389–412 (1993).
30. Treloar, L. R. G. *The physics of rubber elasticity*. (Oxford University Press, USA, 1975).
31. Wu, P. D. & Van der Giessen, E. On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy polymers. *J. Mech. Phys. Solids* **41**, 427–456 (1993).
32. Griffith, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character* 163–198 (1921).
33. Rivlin, R. S. & Thomas, A. G. Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing. *J. Polym. Sci.* **10**, 291–318 (1953).
34. Cristiano, A. Fracture by cavitation of model polyurethane elastomers. (Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2009).
35. Green, A. E. & Zerna, W. The equilibrium of thin elastic shells. *Q. J. Mech. Appl. Math.* **3**, 9–22 (1950).
36. Gent, A. & Lindley, P. Internal rupture of bonded rubber cylinders in tension. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **249**, 195–205 (The Royal Society, 1959).
37. Gent, A. Cavitation in rubber: a cautionary tale. *Rubber Chem. Technol.* **63**, 49–53 (1990).
38. Cho, K. & Gent, A. N. Cavitation in model elastomeric composites. *J. Mater. Sci.* **23**, 141–144 (1988).

39. Kakavas, P. A. & Chang, W. V. Acoustic emission in bonded elastomer discs subjected to compression. I. *J. Appl. Polym. Sci.* **45**, 865–869 (1992).
40. Gent, A. N. & Tompkins, D. A. Nucleation and growth of gas bubbles in elastomers. *J. Appl. Phys.* **40**, 2520–2525 (1969).
41. Lake, G. & Thomas, A. The strength of highly elastic materials. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **300**, 108–119 (The Royal Society, 1967).
42. Crawford, E. & Lesser, A. J. The effect of network architecture on the thermal and mechanical behavior of epoxy resins. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **36**, 1371–1382 (1998).
43. Smith, T. L. & Magnusson, A. B. Diisocyanate-linked polymers. III. Relationships between the composition and ultimate tensile properties of some polyurethane elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* **5**, 218–232 (1961).
44. Gabrielle, B. Etude du renforcement et de la résistance à la propagation d'entaille dans les élastomères renforcés. (Thèse, 2010).
45. Hamed, G. R. & Rattanasom, N. Effect of crosslink density on cut growth in gum natural rubber vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.* **75**, 323–332 (2002).
46. Grobler, J. H. A. & McGill, W. J. Effect of network heterogeneity on tensile and tear strengths of radiation, peroxide, efficient and conventional cured polyisoprene. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **32**, 287–295 (1994).
47. Klüppel, M. Characterization of nonideal networks by stress-strain measurements at large extensions. *J. Appl. Polym. Sci.* **48**, 1137–1150 (1993).
48. Andradý, A. L. *et al.* Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. XII. Dependence of ultimate properties on dangling-chain irregularities. *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 1829–1836 (1981).
49. Mark, J. E. Rubber elasticity. *J. Chem. Educ.* **58**, 898 (1981).
50. Celette, N., Stevenson, I., Davenas, J., David, L. & Vigier, G. Relaxation behaviour of radiochemically aged EPDM elastomers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*

- Beam Interact. Mater. At.* **185**, 305–310 (2001).
51. Larousse, É. Encyclopédie Larousse en ligne - simulation numérique. Available at: http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/simulation_numerique/91990. (Accessed: 24th August 2016)
 52. Li, Y. *et al.* A predictive multiscale computational framework for viscoelastic properties of linear polymers. *Polymer* **53**, 5935–5952 (2012).
 53. Kremer, K. & Grest, G. S. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* **92**, 5057–5086 (1990).
 54. Schmid, F. Self-consistent-field theories for complex fluids. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 8105 (1998).
 55. Espanol, P. & Warren, P. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. *EPL Europhys. Lett.* **30**, 191 (1995).
 56. Allen, M. P. Introduction to molecular dynamics simulation. *Comput. Soft Matter Synth. Polym. Proteins* **23**, 1–28 (2004).
 57. Allen, M. P. & Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*. (Oxford university press, 1989).
 58. Schnell, B., Baschnagel, J. & Meyer, H. Etude par simulation numérique de la transition vitreuse et de l'état vitreux de polymères denses amorphes: propriétés mécaniques et phénomène de cavitation. (PhD. thesis Université de Strasbourg, vol.-, pages-, 2006. 4, 7, 10, 16, 18, 27, 28, 36, 58, 2006).
 59. Becquart, C. & Perez, M. Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux. *Tech. L'Ingénieur* 169 (2010).
 60. Verlet, L. Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
 61. Verlet, L. Computer 'experiments' on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968).
 62. Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.* **52**, 255–268 (1984).

63. Karplus, M. & McCammon, J. A. Molecular dynamics simulations of biomolecules. *Nat. Struct. Mol. Biol.* **9**, 646–652 (2002).
64. Perlmutter, J. D. *et al.* All-atom and coarse-grained molecular dynamics simulations of a membrane protein stabilizing polymer. *Langmuir* **27**, 10523–10537 (2011).
65. Padding, J. & Briels, W. Systematic coarse-graining of the dynamics of entangled polymer melts: the road from chemistry to rheology. *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 233101 (2011).
66. Auhl, R., Everaers, R., Grest, G. S., Kremer, K. & Plimpton, S. J. Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations. *J. Chem. Phys.* **119**, 12718–12728 (2003).
67. Moreira, L. A., Zhang, G., Müller, F., Stuehn, T. & Kremer, K. Direct equilibration and characterization of polymer melts for computer simulations. *Macromol. Theory Simul.* **24**, 419–431 (2015).
68. Kröger, M. Efficient hybrid algorithm for the dynamic creation of wormlike chains in solutions, brushes, melts and glasses. *Comput. Phys. Commun.* **118**, 278–298 (1999).
69. Senda, Y., Fujio, M., Shimamura, S., Blomqvist, J. & Nieminen, R. M. Fast convergence to equilibrium for long-chain polymer melts using a MD/continuum hybrid method. *J. Chem. Phys.* **137**, 154115 (2012).
70. Svaneborg, C., Karimi-Varzaneh, H. A., Hojdis, N., Fleck, F. & Everaers, R. Multiscale approach to equilibrating model polymer melts. *ArXiv Prepr. ArXiv160600609* (2016).
71. Gao, J. An efficient method of generating dense polymer model melts by computer simulation. *J. Chem. Phys.* **102**, 1074–1077 (1995).
72. Sliozberg, Y. R. & Chantawansri, T. L. Computational study of imperfect networks using a coarse-grained model. *J. Chem. Phys.* **139**, 194904 (2013).
73. Sliozberg, Y. R., Chantawansri, T. L., Lenhart, J. L. & Andzelm, J. W. Structural and mechanical properties of advanced polymer gels with rigid side-chains using coarse-grained molecular dynamics. *Polymer* **55**, 5266–5275 (2014).

74. Tsige, M., Lorenz, C. D. & Stevens, M. J. Role of network connectivity on the mechanical properties of highly cross-linked polymers. *Macromolecules* **37**, 8466–8472 (2004).
75. Tsige, M. & Stevens, M. J. Effect of cross-linker functionality on the adhesion of highly cross-linked polymer networks: a molecular dynamics study of epoxies. *Macromolecules* **37**, 630–637 (2004).
76. Rottach, D. R. *et al.* Molecular dynamics simulations of polymer networks undergoing sequential cross-linking and scission reactions. *Macromolecules* **40**, 131–139 (2007).
77. Rottach, D. R. *et al.* Permanent set of cross-linking networks: Comparison of theory with molecular dynamics simulations. *Macromolecules* **39**, 5521–5530 (2006).
78. Yagyu, H. & Utsumi, T. Coarse-grained molecular dynamics simulation of nanofilled crosslinked rubber. *Comput. Mater. Sci.* **46**, 286–292 (2009).
79. Rouse Jr, P. E. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *J. Chem. Phys.* **21**, 1272–1280 (1953).
80. de Gennes, P.-G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *J. Chem. Phys.* **55**, 572–579 (1971).
81. Doi, M. & Edwards, S. F. *The theory of polymer dynamics*. **73**, (oxford university press, 1988).
82. Everaers, R. *et al.* Rheology and microscopic topology of entangled polymeric liquids. *Science* **303**, 823–826 (2004).
83. Sukumaran, S. K., Grest, G. S., Kremer, K. & Everaers, R. Identifying the primitive path mesh in entangled polymer liquids. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **43**, 917–933 (2005).
84. Li, Y., Abberton, B. C., Kröger, M. & Liu, W. K. Challenges in multiscale modeling of polymer dynamics. *Polymers* **5**, 751–832 (2013).
85. Kröger, M. Shortest multiple disconnected path for the analysis of entanglements in two-and three-dimensional polymeric systems. *Comput. Phys. Commun.* **168**, 209–

- 232 (2005).
86. Fetters, L. J., Lohse, D. J., Milner, S. T. & Graessley, W. W. Packing Length Influence in Linear Polymer Melts on the Entanglement, Critical, and Reptation Molecular Weights. *Macromolecules* **32**, 6847–6851 (1999).
 87. Likhtman, A. E., Sukumaran, S. K. & Ramirez, J. Linear viscoelasticity from molecular dynamics simulation of entangled polymers. *Macromolecules* **40**, 6748–6757 (2007).
 88. Sen, S., Kumar, S. K. & Keblinski, P. Viscoelastic properties of polymer melts from equilibrium molecular dynamics simulations. *Macromolecules* **38**, 650–653 (2005).
 89. Vladkov, M. & Barrat, J.-L. Linear and nonlinear viscoelasticity of a model unentangled polymer melt: molecular dynamics and rouse modes analysis. *Macromol. Theory Simul.* **15**, 252–262 (2006).
 90. Cifre, J. G. H., Hess, S. & Kröger, M. Linear Viscoelastic Behavior of Unentangled Polymer Melts via Non-Equilibrium Molecular Dynamics. *Macromol. Theory Simul.* **13**, 748–753 (2004).
 91. Hoy, R. S. & Robbins, M. O. Strain hardening of polymer glasses: Effect of entanglement density, temperature, and rate. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **44**, 3487–3500 (2006).
 92. Sides, S. W., Grest, G. S. & Stevens, M. J. Large-scale simulation of adhesion dynamics for end-grafted polymers. *Macromolecules* **35**, 566–573 (2002).
 93. Baljon, A. R. C. & Robbins, M. O. Simulations of crazing in polymer glasses: Effect of chain length and surface tension. *Macromolecules* **34**, 4200–4209 (2001).
 94. Rottler, J. & Robbins, M. O. Growth, microstructure, and failure of crazes in glassy polymers. *Phys. Rev. E* **68**, 011801 (2003).
 95. Sixou, B. Molecular dynamics simulation of the first stages of the cavitation process in amorphous polymers. *Mol. Simul.* **33**, 965–973 (2007).
 96. Stevens, M. J. Interfacial fracture between highly cross-linked polymer networks and a solid surface: effect of interfacial bond density. *Macromolecules* **34**, 2710–2718

- (2001).
97. Sliozberg, Y. R., Hoy, R. S., Mrozek, R. A., Lenhart, J. L. & Andzelm, J. W. Role of entanglements and bond scission in high strain-rate deformation of polymer gels. *Polymer* **55**, 2543–2551 (2014).
 98. Le Recyclage du Plastique - TPE. Available at: <http://plastique.recyclage.free.fr/page5.html>. (Accessed: 17th April 2017)
 99. Makke, A. Mechanical properties of homogenous polymers and block copolymers: a molecular dynamics simulation approach. (Lyon 1, 2011).
 100. Leong, S. W., Lim, T. S. & Choong, Y. S. Bioinformatics for Membrane Lipid Simulations: Models, Computational Methods, and Web Server Tools. *Bioinforma.-Updat. Featur. Appl.* **85** (2016).

Chapitre II - Polymères et élastomères modèles

1 INTRODUCTION.....	38
2 DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE COARSE-GRAINED.....	38
3 GÉNÉRATION DES CHAÎNES POLYMÈRES.....	41
3.1 POLYMÉRISATION PSEUDO-RADICALEIRE (RLP).....	42
3.2 EFFET DU RAYON DE CAPTURE.....	43
3.3 EFFICACITÉ DE LA PARALLÉLISATION.....	45
3.4 CARACTÉRISATION DES MÉLANGES CRÉÉS.....	46
3.5 TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE.....	48
4 GÉNÉRATION DU RÉSEAU ÉLASTOMÈRE.....	50
4.1 RÉTICULATION ALÉATOIRE ET TOPOLOGIE.....	50
4.2 COUPURE DE LIENS ALÉATOIRE.....	53
4.3 RÉTICULATIONS HÉTÉROGÈNES.....	53
4.3.1 Hétérogénéités spatiales.....	53
4.3.2 Réseaux doubles.....	54
5 CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES ÉLASTOMÈRES.....	54
5.1 DENSITÉ DE CHAÎNES ACTIVES, FRACTION SOLUBLE ET FRACTION DE CHAÎNES PENDANTES.....	55
5.1.1 Définitions.....	55
5.1.2 Algorithme.....	57
5.2 COMPARAISONS AVEC LES MODÈLES ANALYTIQUES DE LANGLEY ET MACOSKO-MILLER..	60
5.2.1 Approximation du réseau parfait.....	60
5.2.2 Modèle de Langley.....	61
5.2.3 Modèle de Macosko-Miller.....	63
5.3 LONGUEUR DES SOUS-CHAÎNES DU RÉSEAU ÉLASTOMÈRE.....	66
5.3.1 Longueur des sous-chaînes.....	66
5.3.2 Distribution des longueurs de sous-chaînes.....	70
5.3.3 Distance entre extrémités des sous-chaînes.....	73
5.4 EFFET DES COUPURES DE LIENS.....	74
5.4.1 Effet des coupures de chaînes seules.....	75
5.4.2 Effet conjugué des réticulations et coupures.....	76
6 CONCLUSION.....	78
7 BIBLIOGRAPHIE.....	79

1 Introduction

L'étude des propriétés mécaniques de matériaux par des simulations de Dynamique Moléculaire passe par la création d'échantillons numériques dont la topologie est connue et maîtrisée, permettant ainsi de relier facilement les propriétés mécaniques aux structures créées.

Autant il est aisé de générer des structures cristallines, autant la création d'échantillons numériques amorphes pose plus de difficultés. En effet, les structures désordonnées créées doivent répondre à certains critères. Dans le cas des polymères, la configuration en pelote et le degré d'enchevêtrement doivent être respectés pour représenter des matériaux réalistes. Dans le cas des élastomères, le nombre et la répartition des nœuds de réticulation doivent également être cohérents avec un matériau réel.

Dans ce chapitre, on commencera par détailler le modèle de dynamique moléculaire coarse-grained¹ utilisé. Dans un deuxième temps, des systèmes de polymères monodisperses seront préparés à l'aide de l'algorithme de polymérisation pseudo-radicalaire (RLP). Cette méthode est présentée avec les améliorations d'accélération et d'accessibilité qui y ont été apportées dans le cadre de cette thèse. La création d'élastomères à partir de ces polymères est ensuite détaillée. Les différents types de réseaux utilisés dans cette thèse (homogènes et hétérogènes) sont décrits. Leur architecture (fraction soluble, fraction de sous-chaînes pendantes, distance entre sous-chaînes, *etc.*) est directement mesurée sur nos réseaux, contrairement aux mesures indirectes obtenues expérimentalement. Elle est ensuite discutée en fonction des paramètres utilisés pour leur création, et en lien avec des modèles statistiques.

2 Dynamique moléculaire coarse-grained

Dans cette thèse, le comportement du polymère à l'échelle du réseau de chaînes est étudié par dynamique moléculaire coarse-grained (CGMD). Cette technique a déjà montré son efficacité dans l'étude du comportement mécanique des polymères et élastomères^{2,3}: constantes élastiques^{4,5}, durcissement⁶, rupture^{7,8}, *etc.*, de diverses structures, comme pour les chaînes linéaires^{1,9}, les réseaux réticulés^{10,11}, les chaînes ramifiées^{12,13}, les copolymères^{14,15} ou les gels¹⁶. On se servira ici de sa forme la plus répandue, popularisée par Kremer et Grest¹.

Une chaîne polymère est modélisée en CGMD par une chaîne d'unités structurales où chaque unité représente quelques monomères (*cf.* fig 15). La cohésion d'un polymère est assurée par deux types de liaisons : des liaisons fortes entre deux unités successives dans les chaînes et des liaisons faibles entre toutes les unités du réseau.

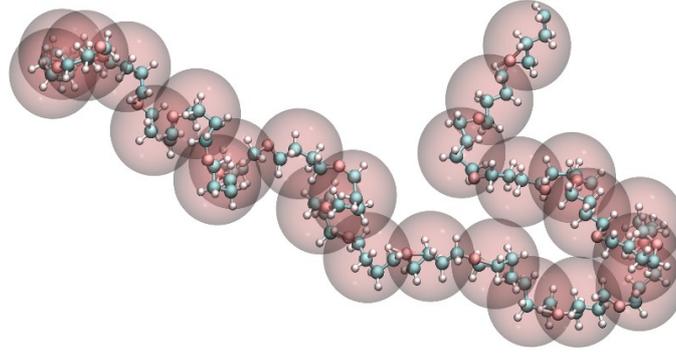


Figure 15: Représentation d'une chaîne en CGMD⁵⁰. Les grandes sphères rouges représentent les unités CGMD et les petites sphères le carbone (bleu), l'oxygène (rouge) et l'hydrogène (blanc).

Les interactions faibles sont modélisées par un potentiel Lennard-Jones tronqué :

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{si } r < r_c \quad \text{sinon } U_{LJ} = 0 \quad (18)$$

où ε est l'énergie de liaison entre deux unités, σ la distance caractéristique (distance pour laquelle le potentiel s'annule) et r_c le rayon de coupure. Les liaisons fortes intra-chaînes sont modélisées par un potentiel fini extensible non-linéaire élastique (FENE) incluant également le potentiel Lennard-Jones. Ce potentiel est choisi car il interdit aux chaînes de se traverser :

$$U_{FENE}(r) = -0.5 k R_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right] + 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \varepsilon \quad (19)$$

k est la raideur du lien FENE et R_0 son rayon de coupure. Nous utiliseront les valeurs classiques $K = 30\varepsilon/\sigma^2$, $R_0 = 1.5\sigma$ et $r_c = 2.5\sigma$ ^{1,6}.

Ce potentiel FENE est remplacé pendant la création des réseaux par un potentiel harmonique, plus versatile, pour permettre de capturer des monomères situés à une distance supérieure à R_0 :

$$U_{harm}(r) = K(r - r_0)^2 \quad (20)$$

avec $K=100\epsilon/\sigma^2$ la raideur de l'harmonique et r_0 la longueur du lien, choisie pour être la même que celle du Lennard-Jones. L'allure des potentiels est donnée figure 16.

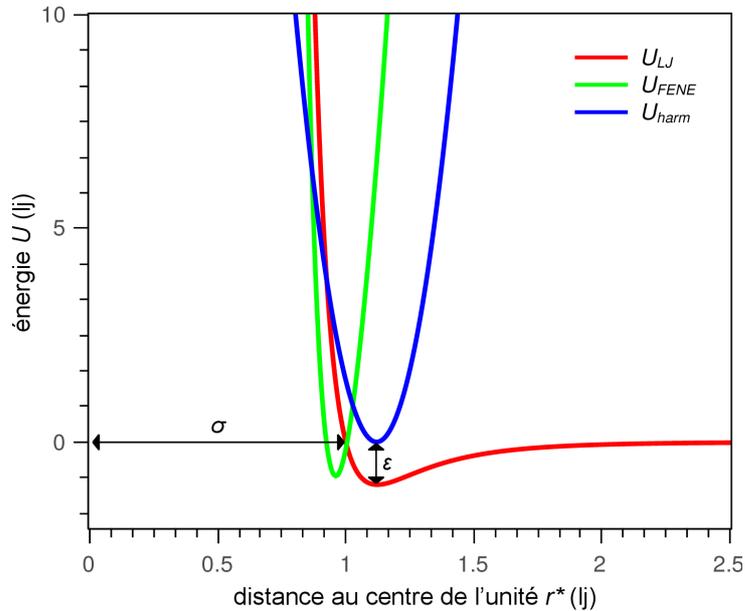


Figure 16: Potentiels utilisés pour la simulation coarse-grained. En rouge le potentiel Lennard-Jones pour les interactions faibles inter-chaînes, en vert le potentiel FENE pour les interactions fortes intra-chaînes et en bleu le potentiel harmonique pour les interactions fortes durant la création des chaînes.

Dans un premier temps ϵ et σ seront fixés à 1 pour étudier un polymère quelconque. Sauf indication contraire, les unités qui suivent seront données en unités Lennard-Jones, adimensionnées à l'aide de ϵ et σ , et de constantes comme la constante de Boltzmann k_b . C'est à dire que pour une variable X , X^* est mesurée avec :

- pour les distances : $x = x^* \sigma$
- pour la température : $T = T^* \epsilon / k_b$
- pour la pression et/ou les contraintes : $P = P^* \epsilon / \sigma^3$
- pour les temps : $t = t^* \sigma \sqrt{m / \epsilon} = t^* \tau$

Pour se ramener aux unités réelles, il est nécessaire d'estimer les valeurs de ϵ et σ , ainsi que le nombre de monomères par unité et la masse d'une unité, permettant de décrire au mieux une ou des propriétés du polymère étudié^{17,18}. Ces valeurs sont déterminées par l'utilisation de la température de transition vitreuse pour ϵ , puis du module de cisaillement pour σ et de l'encombrement des chaînes pour le nombre de monomères par unités et la masse

d'une unité. Il est à noter que cet encombrement dépend de la rigidité des chaînes, simulée habituellement par un ou des potentiels angulaires qui n'ont pas été inclus ici. Les résultats suivants sont caractéristiques d'un réseau CGMD en rotation libre.

La dynamique des chaînes est obtenue en intégrant l'équation de Newton à l'aide de l'algorithme de Verlet (*cf.* chap. I §3.2). Position et vitesse de chaque unité sont ainsi obtenues tous les pas de temps à partir des forces s'exerçant sur les unités par le biais des potentiels. Le pas de temps est fixé à $dt=0.005\tau$ (unité Lennard Jones), où $\tau=\sigma\sqrt{m/\epsilon}$ est le temps caractéristique associé au monomère. Le logiciel de dynamique moléculaire LAMMPS de Sandia labs¹⁹ est utilisé pour les simulations. Il est libre d'accès, propose de nombreuses options (dont le modèle coarse-grained) et est très bien optimisé pour le calcul parallèle.

3 Génération des chaînes polymères ^a

La méthode la plus simple pour créer un réseau polymère équilibré est de créer des chaînes les unes à côté des autres, étirées et rangées, et les laisser s'équilibrer avec l'agitation thermique. Si cette méthode a bien été employée pour des chaînes courtes²⁰, elle requiert un temps d'équilibration bien trop long pour être applicable à des chaînes longues. Différentes méthodes ont donc été développées pour contourner ce problème. La méthode classique de "push-off" génère des chaînes par Monte-Carlo (chemin aléatoire). Indépendamment équilibrées, elles sont néanmoins superposées les unes aux autres. La superposition disparaît par l'ajout progressif de potentiels répulsifs. Cependant de longs temps d'équilibration sont nécessaires pour permettre aux particules superposées de relaxer¹. Cette méthode a été améliorée par l'introduction de potentiels plus doux^{21,22}.

La phase d'équilibration seule peut être accélérée par la méthode de "double-bringing"^{21,23-25} (échange entre deux chaînes de portions de chaînes de même taille et proches) ou en supprimant la partie attractive du potentiel Lennard-Jones en début d'équilibration²⁶. Ce type d'accélération du procédé est compatible avec la plupart des méthodes de création puisqu'il ne concerne que l'équilibration, néanmoins il n'accélère pas la phase de construction des chaînes. Il existe également des méthodes hybrides MD/Monte Carlo²⁷⁻²⁹ où la partie MC limite les fluctuations engendrées par la partie MD en réduisant les déplacements possibles à ceux les plus énergétiquement avantageux.

^a Cette section a fait l'objet d'une publication disponible en annexe 6.

D'autres méthodes d'optimisation du temps de calcul combinent équilibration et croissance des chaînes. Subramanian propose une méthode originale où la chaîne croît par insertion d'une particule entre deux particules déjà existantes^{13,30}. La méthode de Polymérisation Pseudo Radicalaire (RLP) initiée par Gao¹¹ et ensuite développée par Perez *et al.*³¹ propose une base physique (la polymérisation radicalaire) où les chaînes sont partiellement relaxées entre deux étapes de croissance de chaîne. Cette méthode a été utilisée avec succès sur différentes morphologies de polymères (linéaire^{32,33}, co-polymères^{14,34}). Cependant l'algorithme RLP tournait en série sur un logiciel maison, ce qui limitait à la fois son efficacité et sa diffusion. Une version parallélisée et optimisée a été écrite au début de cette thèse sous la forme d'une fonction compatible avec le logiciel Lammmps de Sandia labs¹⁹. Il est à noter que ce type d'algorithme basé sur la polymérisation est adaptable à d'autres logiciels, notamment ESPResSo, comme abordé dans l'article de De Buyl et Nies³⁵.

3.1 Polymérisation pseudo-radicalaire (RLP)

Dans cette section, on détaillera le fonctionnement de l'algorithme RLP utilisé dans cette thèse, très proche de l'algorithme originellement publié par Perez *et al.*³¹.

Préparation du liquide : La polymérisation débute par la création d'un liquide Lennard-Jones constitué de N_{monom} monomères. Pour plus d'efficacité dans la polymérisation, le nombre total d'unités dépasse d'environ 25 % le nombre d'unités nécessaires à la polymérisation. Par exemple, pour préparer un mélange de $M=500$ chaînes de $N=200$ unités, *i.e.* 100000 unités, le liquide est composé de $N_{monom}=128000$ unités.

Nucléation : M radicaux sont choisis aléatoirement dans le bain pour créer M chaînes. Chaque unité du bain a la même probabilité $p = M/N_{monom}$ de devenir un radical.

Propagation : (i) Chaque radical sélectionne un monomère auquel se lier dans un rayon R_{neigh} . Dans l'algorithme original, le rayon de capture était fixé à 1.5σ , la longueur maximale du potentiel FENE. Afin d'améliorer l'efficacité de l'algorithme en augmentant le nombre de monomères voisins sélectionnables, le rayon de capture est maintenant fixé à 2.5σ . Cependant, comme ce changement n'est pas compatible avec le potentiel FENE, dont

la distance maximale entre unités est de 1.5σ , un lien harmonique (eq. (20)) est utilisé pendant la polymérisation. Ce lien harmonique est par la suite transformé en lien FENE à l'étape de finalisation. Le voisin sélectionné par un radical devient lui-même un radical et l'ancien radical devient un élément de la chaîne. Le système est alors relaxé (ii) pendant $n_{bG}=300$ pas de temps sous l'influence d'un thermostat-pressostat de Nosé-Hoover (NPT) à $T^*=2$ et $P^*=0.5$. Le choix de n_{bG} permet un déplacement des chaînes favorisant la recherche de nouveaux monomères et l'équilibration³¹, tandis que le choix de température et pression³⁶ permet une agitation thermique suffisante pour mélanger la boîte en continu et une pression suffisante pour conserver sa cohésion.

Terminaison : Les sous-étapes (i) et (ii) de l'étape de propagation sont répétées jusqu'à ce que toutes les chaînes atteignent la longueur désirée N .

Finalisation : Les monomères non-liés restants sont supprimés. Puis, afin de transformer tous les liens harmoniques en liens FENE, le système est équilibré 10^5 pas de temps sous un ensemble isotherme-isobar NPT à $T^*=2$ et $P^*=0.5$, puis figé à 0K. Une minimisation de l'énergie du système (méthode du gradient conjugué) est alors effectuée pour que les chaînes adoptent une position plus proche de leur position d'équilibre. Le système est finalement équilibré n_{eq} pas de temps sous le même NPT à $T^*=2$ et $P^*=0.5$. Le temps d'équilibration dépend de la longueur des chaînes, comme il est présenté tableau 1.

Longueur de chaîne N	10	50	200	500
n_{eq} ($\times 10^6$ pas de temps)	<0.5	0.5	5.5	20

Tableau 1: Durée de l'équilibration finale pour différentes longueurs de chaîne

3.2 Effet du rayon de capture

On a établi dans le paragraphe précédent que le rayon de capture R_{neigh}^* utilisé à l'étape de propagation vaut 2.5 alors que le rayon de capture utilisé dans le papier de Perez *et al.*³¹ était de 1.5. Ce paragraphe montre qu'augmenter ce rayon de capture de 1.5 à 2.5 a accéléré l'exécution de l'algorithme.

$R_{neigh}^*=1.5$ correspond au rayon de coupure du potentiel FENE et $R_{neigh}^*=2.5$ correspond au rayon de coupure du potentiel Lennard-Jones. On teste comme rayon de capture

$R_{neigh}^* = 1.5, 2$ et 2.5 . Une boîte de simulation de polymère est préparée par l'algorithme RLP avec une longueur de chaîne N fixée à 200 et un nombre de chaînes $M=500$. Toutes les simulations sont lancées sur les mêmes 32 processeurs afin d'éviter une modification de la vitesse de simulation liée au matériel. Elles incluent la nucléation, la propagation et la terminaison. Le temps écoulé pour achever l'ensemble de ces trois phases pour chaque simulation est résumé tableau 2. Les résultats sont exprimés en secondes pour visualiser plus facilement le temps pris par l'algorithme.

R_{neigh}^*	1.5	2	2.5
t(s)	477	386	359

Tableau 2: Effet du rayon de capture sur la durée de la simulation RLP (nucléation-propagation-terminaison). Les simulations sont effectuées sur 32 processeurs.

Une augmentation du rayon de capture R_{neigh}^* mène à une diminution du temps de calcul, ce qui est dû à une amélioration de l'efficacité de la phase de propagation. Il peut être noté que cette amélioration est plus importante entre $R_{neigh}^* 1.5$ et 2 qu'entre $R_{neigh}^* = 2$ et 2.5 .

L'avancement du RLP (nombre d'unités polymérisées sur nombre total d'unités) est représenté en fonction du temps sur la figure 17. Sur la première partie des courbes, l'avancement est proportionnel au temps (vitesse de polymérisation constante). Dans la deuxième partie de la courbe, l'avancement atteint un plateau correspondant au temps de capture des dernières unités. Si le rayon de capture n'a que peu d'effet sur la première partie de la courbe, il a un impact important sur la durée de capture des dernières unités, lorsque celles-ci deviennent "rares" dans le mélange. Il est à noter qu'augmenter le rayon de capture au-delà de 2.5 impliquerait une augmentation du rayon de coupure du potentiel Lennard-Jones, utilisé par Lammmps pour calculer la liste des voisins, ce qui mènerait à une augmentation importante et indésirable du temps de calcul.

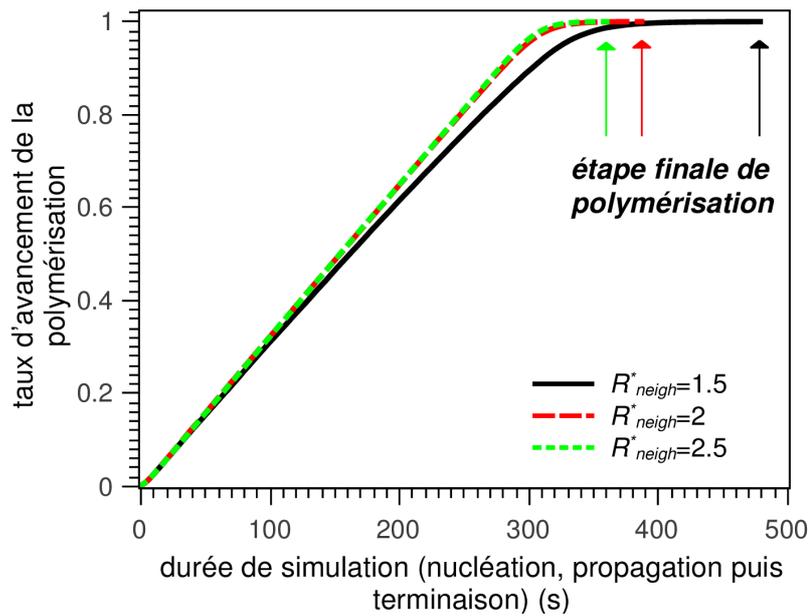


Figure 17: Avancement de la RLP en fonction du temps pour des rayons de coupure $R_{neigh}^*=1.5$, 2 et 2.5. Les derniers pas de temps sont indiqués par des flèches.

3.3 Efficacité de la parallélisation

L'algorithme RLP était initialement écrit pour un code sériel. Afin d'améliorer (i) sa facilité d'utilisation et (ii) son efficacité, il a été adapté comme fonction du logiciel libre Lammmps. Une des propriétés les plus intéressantes de Lammmps est son efficacité en parallèle, qui est presque proportionnelle au nombre de processeurs. L'efficacité en parallèle de l'algorithme RLP implémenté est testée sur une boîte de 500 chaînes de 200 unités sur 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 et 128 processeurs. Un bain contenant 128000 monomères est créé et les étapes de nucléation, propagation et terminaison sont simulées avec $R_{neigh}^*=2.5$. Les résultats sont présentés figure 18. Ils sont comparés à l'efficacité idéale de parallélisation où la durée de simulation est inversement proportionnelle au nombre de processeurs. Il peut être noté que la durée de simulation est très proche de la durée optimale jusqu'à 32 processeurs, prouvant que l'algorithme RLP a été efficacement parallélisé.

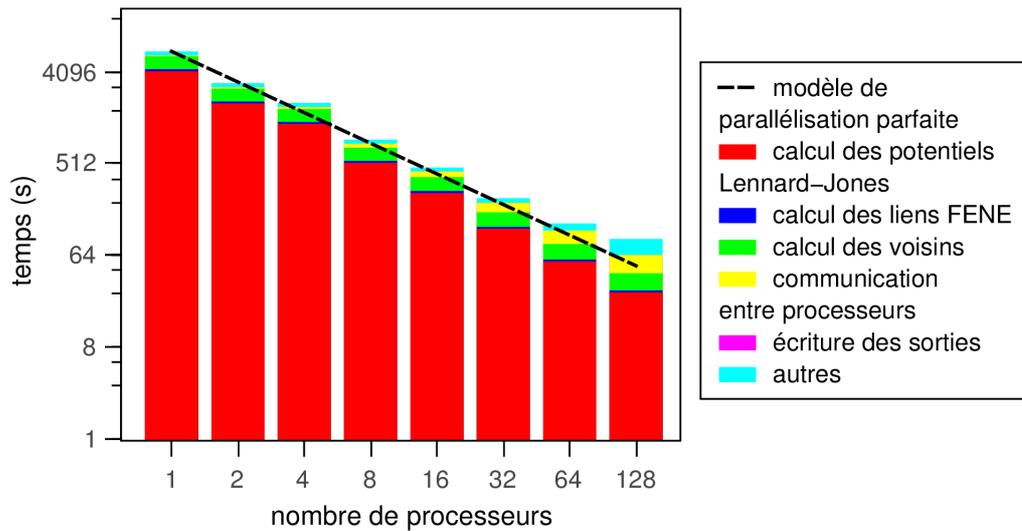


Figure 18: Durée des étapes d'initialisation et de propagation avec échelle en puissance de 2. La durée de simulation est présentée en fonction du nombre de processeurs. La ligne pointillée représente une parallélisation parfaite, où le temps de calcul est inversement proportionnel au nombre de processeurs.

3.4 Caractérisation des mélanges créés

Afin de vérifier que le mélange est correctement équilibré, deux valeurs caractéristiques sont calculées : le rayon de giration et la distance interne moyenne quadratique (MSID).

Le MSID représente la distance quadratique moyenne entre la $j^{\text{ème}}$ unité et la $j+n^{\text{ème}}$ unité. Il est défini par :

$$\langle r^2 \rangle (n) = \sum_{i=1}^M \left(\frac{1}{M} \sum_{j=1}^{N^i-n} \frac{(\vec{r}_j^i - \vec{r}_{j+n}^i)^2}{N^i - n} \right) \quad (21)$$

où r_{ij} est la position de la $j^{\text{ème}}$ unité de la $i^{\text{ème}}$ chaîne et N^i la longueur de la $i^{\text{ème}}$ chaîne. $\langle r^2 \rangle (1)$ représente la longueur moyenne des liens.

Il est calculé et comparé aux résultats de référence de l'article de Auhl *et al.*²¹, qui utilise les méthodes du "slow push-off" et du "double-bridging" pour son équilibrage. On considère quatre échantillons de longueur de chaîne différente, visualisés figure 19 après stabilisation avec la courbe de référence obtenue par Auhl *et al.*²¹.

$c = \langle \cos \alpha \rangle$ et dans notre cas, $1+c/1-c$ vaut 1.76^{21} . Les rayons de giration calculés et simulés sont présentés figure 20 pour des systèmes équilibrés de chaînes de longueur 10, 50, 200 et 1000.

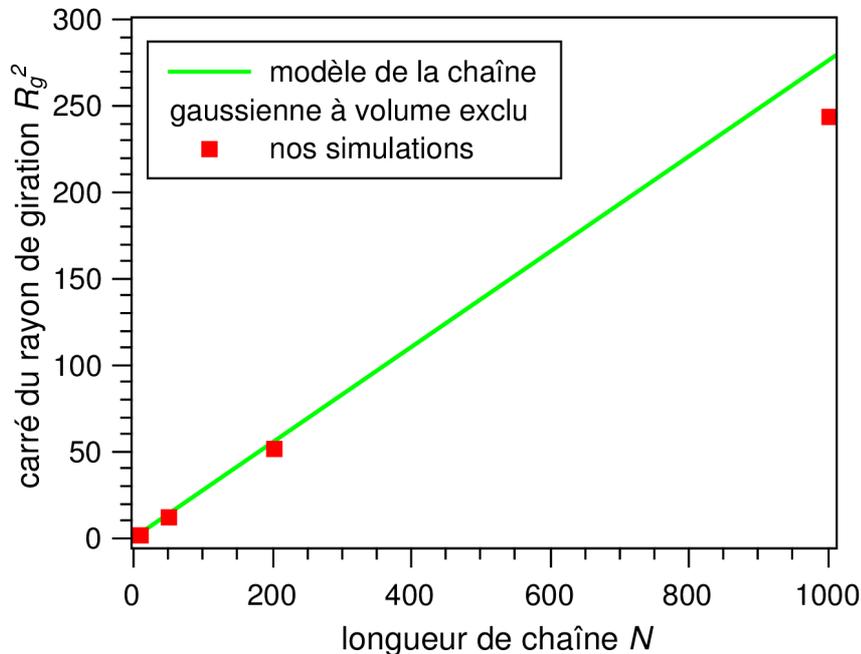


Figure 20: Rayon de giration pour des polymères monodisperses à différentes longueurs de chaînes.

Il est constaté que le rayon de giration est légèrement plus faible pour nos simulations qu'il n'était prévu par l'hypothèse de la chaîne gaussienne avec la correction du volume exclu. Il a cependant été montré par Wittmer *et al.*³⁸ que cette correction ne tient pas compte de la différence d'impact du volume exclu entre segments proches et entre segments éloignés ("segmental correlation hole"). Le facteur R_g^2/Nl^2 est alors plus faible que prévu, ce qui pourrait expliquer l'écart entre simulation et modèle.

3.5 Température de transition vitreuse

Afin d'estimer la température à laquelle conduire nos essais, la température de transition vitreuse est mesurée grâce à l'évolution de la densité de l'échantillon en fonction de la température lors d'un refroidissement continu de $2.7 \times 10^{-4} k_b/\epsilon\tau$, vitesse de refroidissement suffisamment faible pour permettre une relaxation partielle du matériau. La rupture de pente dans la mesure de la densité du matériau correspond à $T \approx T_g$. Les résultats pour des chaînes

de longueur $N=10, 50$ et 1000 sont présentés figure 21.

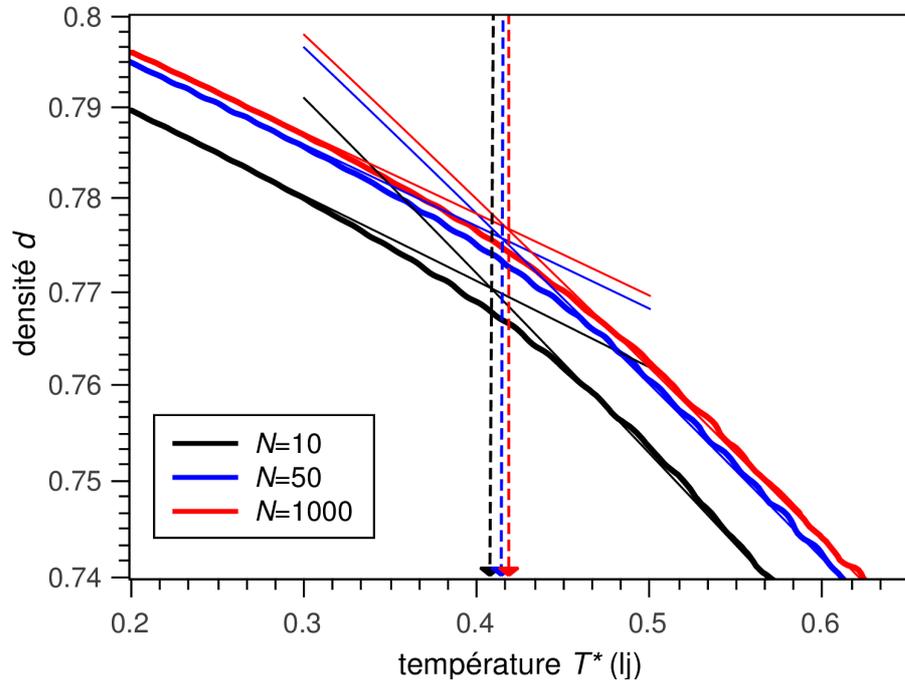


Figure 21: Densité en fonction de la température pour un refroidissement continu pour des polymères monodisperses de longueur $N=10, 50$ et 1000 . $T_g^* = 0.408$ pour $N=10$, $T_g^*=0.414$ pour $N=50$ et $T_g^*=0.417$ pour $N=1000$.

La température de transition vitreuse est d'environ 0.41 pour $N=10$ et $N=50$ et d'environ 0.42 pour $N=1000$. Ces valeurs sont très proches du $T_g^*=0.43$ trouvé dans la littérature^{32,39} pour ce même modèle coarse-grained.

Concernant la différence de température de transition vitreuse selon la longueur de chaîne, un phénomène similaire a déjà été observé dès les années 50 et approximé empiriquement par Fox et Flory⁴⁰ par l'équation :

$$T_g = T_{g^\infty} + \frac{K}{M_c} \quad (24)$$

où K est une constante et M_c la masse molaire moyenne d'une chaîne (ici $M_c = NmN_A$ avec $m=1$ la masse d'une unité et N_A le nombre d'Avogadro). Cette tendance est visible si T^* est exprimé en fonction de $1/N$ (fig 22).

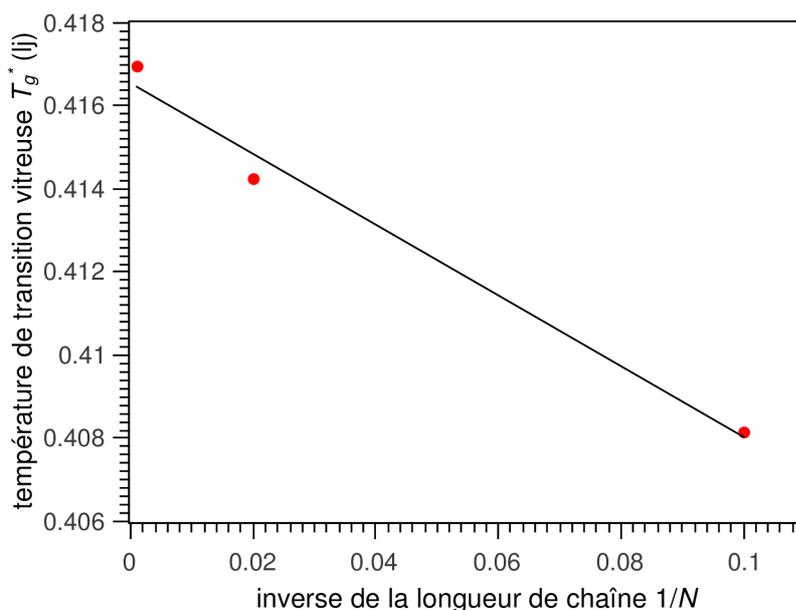


Figure 22: Températures de transition vitreuse déterminées figure 21 en fonction de $1/N$. On constate qu'une régression linéaire est applicable aux résultats. La dépendance de T_g^* par rapport à la longueur de chaîne suit la loi empirique de Flory-Fox⁴⁰.

4 Génération du réseau élastomère

Une fois le réseau polymère créé, il peut être réticulé pour former un réseau élastomère. Cette section présente la méthode de réticulation utilisée, ses conséquences sur la topologie et comment la méthode de réticulation est modifiée pour créer des réseaux hétérogènes.

4.1 Réticulation aléatoire et topologie

Pour des raisons de cohérence avec le contexte de cette étude, une réticulation aléatoire des chaînes a été choisie et la densité de réticulation d_{cl} est fixée pour chaque essai. C'est-à-dire que dans un réseau polymère de M chaînes de N unités, un nombre $d_{cl} \times M \times N$ d'unités est sélectionné au hasard dans la boîte et se liera à l'un de ses plus proches voisins dans un rayon de 1.5σ . L'algorithme utilisé exclut la création d'unités possédant 4 liens. Un certain nombre de liens sont créés. Si certaines unités ne trouvent pas de voisin, on relance la sélection aléatoire d'unités liantes pour atteindre le nombre visé de liens.

A partir de cette réticulation aléatoire, différentes topologies de réticulation sont générées (cf. fig. 23), qui peuvent avoir des conséquences sur le comportement mécanique :

- a. Des **liens simples** lient deux unités de la même molécule ou de molécules différentes,

et ne sont à proximité d'aucun autre lien. C'est le type de lien le plus courant.(fig. 23a)

b. Des **double liens** où deux unités adjacentes d'une même molécule sont liées à deux unités adjacentes d'une autre molécule ou de la même molécule. (fig. 23b)

c. Des **boucles** où le lien relie deux unités de la même molécule et où la portion de chaîne entre ces deux unités n'est pas réticulée. On s'intéresse en particulier aux boucles courtes qui ne peuvent entourer une chaîne et ainsi créer un enchevêtrement (*cf.* § 5.1.1). (fig. 23c)

d. Des **liens créant des bouts de chaîne**. (fig. 23d)

e. Des **nœuds hexavalents** où deux unités adjacentes d'une même molécule sont liées chacune à une autre molécule (ou à deux unités éloignées d'une même molécule). (fig. 23e)

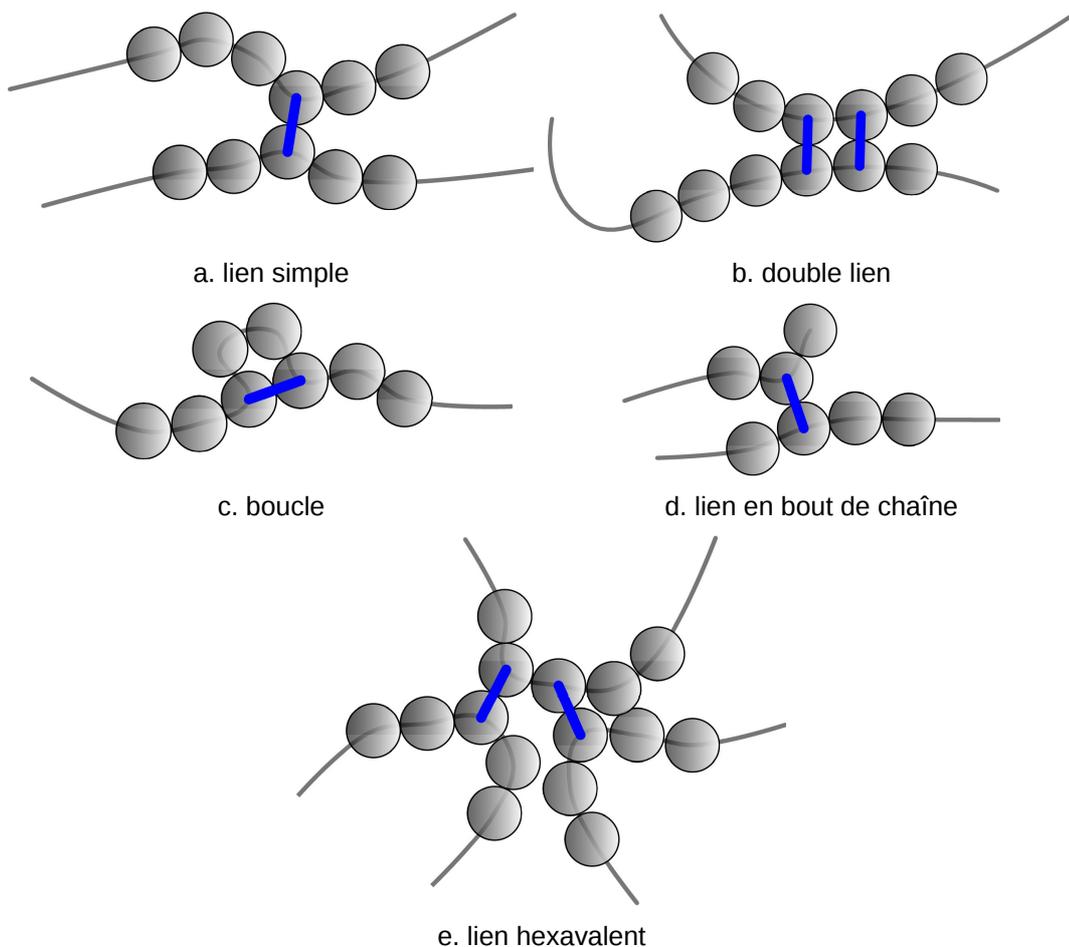


Figure 23: Schémas des topologies de liens possibles.

D'autres particularités topologiques peuvent apparaître, qui concernent plus de deux liens proches (par exemple une liaison octovalente). Statistiquement, elles ont peu de chance d'être créées et ne seront donc pas considérées ici.

On peut déterminer la fréquence de ces particularités topologiques dans des élastomères créés sur une base polymère de 100 chaînes de 1000 unités et à différentes densités de réticulation. Le décompte inclut les liens liant deux unités d'une même chaîne, les boucles de moins de 4 liens de longueur, les bouts de chaînes et les liens doubles ou hexavalents. La figure 24 présente ces résultats.

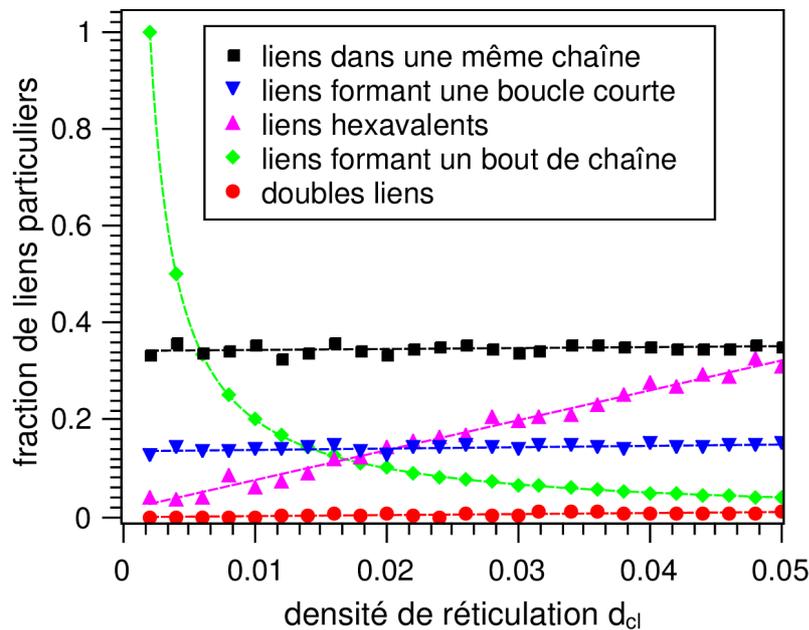


Figure 24: Quantité de particularités topologiques sur le nombre de liens de réticulation créés en fonction de la densité de réticulation pour un réseau de 100 chaînes de longueur 1000.

Dans la gamme de densité de réticulation étudiée, on constate naturellement que la fraction de double liens est négligeable (<2%) puisque la probabilité de réticuler deux doublets d'unités adjacentes est très faible.

La fraction de liens liant deux unités d'une même chaîne (et créant donc potentiellement des boucles) et la fraction de liens créant des boucles courtes sont constantes et représentent respectivement près de 34 % et 14 % des liens. La fraction totale de liens créant des boucles, de toute longueur, est donc comprise entre ces deux valeurs.

La fraction de lien créant des bouts de chaînes est inversement proportionnelle à la densité de réticulation. En effet le nombre de bouts de chaînes est constant (si l'on néglige leur

très faible diminution causée par une très peu probable réticulation en bout de chaîne) et donc la fraction de liens concernée diminue lorsque le nombre total de liens augmente.

On remarque en outre que la fraction de liens hexavalents augmente avec la densité de réticulation. En effet, plus il y a de liens et plus il y a de chances qu'un nouveau lien se crée dans le voisinage d'un lien déjà existant. Il est à noter que ces liens hexavalents représentent plus du tiers des liens pour $d_{cl} > 0.04$.

4.2 Coupure de liens aléatoire

Les polymères que nous avons simulés ont été non seulement soumis à des réticulations, pour créer des élastomères, mais également à des coupures de chaînes (permettant par exemple de simuler l'effet d'une dégradation par irradiation). Les coupures sont réalisées de manière aléatoire. On définit une densité de coupure d_c : dans un réseau polymère de M chaînes de N unités, un nombre $d_c \times M \times N$ liens sont sélectionnés aléatoirement et supprimés. Aucune différence n'est faite entre les liens intra-chaîne et les liens créés par réticulation. On notera que réticuler et couper un polymère monodisperse est équivalent à effectuer une réticulation aléatoire sur des chaînes dont la longueur suit une distribution d'autant plus proche d'une distribution de Poisson que le nombre de coupure est important.

4.3 Réticulations hétérogènes

Les réticulations et coupures précédemment présentées sont réparties de manière homogène dans l'espace. Cependant, dans les réseaux réels, ce n'est pas toujours le cas. Il est possible de trouver des densités de réticulation non aléatoire spatialement⁴¹. Par ailleurs des réseaux contenant deux sous-réseaux indépendants interpénétrés sont étudiés depuis plusieurs années pour leurs bonnes propriétés mécaniques⁴². On créera donc deux types de réticulations pour compléter nos essais sur les réticulations homogènes : l'un où la densité de réticulation est spatialement hétérogène et l'autre formant un double réseau interpénétré.

4.3.1 Hétérogénéités spatiales

Pour créer des hétérogénéités spatiales, on sépare les unités selon leur position dans l'es-

pace. Une partie constitue la zone rigide et l'autre partie compose la zone molle. Deux types d'hétérogénéités seront utilisées : une sphère occupant une fraction f du volume de la boîte et une croix à 6 branches occupant également une fraction volumique f . Ces hétérogénéités sont représentées figure 25.

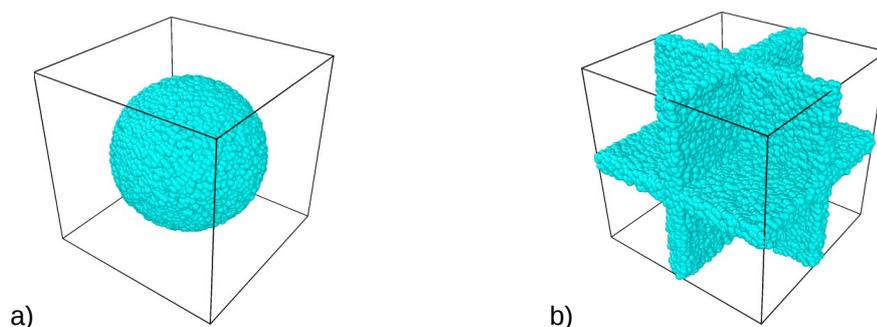


Figure 25: Représentation des hétérogénéités. En couleur les unités dans la zone rigide. La zone molle, la moins réticulée, n'est pas représentée. a) une sphère et b) une croix.

Les zones rigide et molle sont réticulées aléatoirement et séparément mais sont connectées par les chaînes à l'interface.

4.3.2 Réseaux doubles

Pour créer un réseau double interpénétré, les chaînes d'un réseau polymère sont séparées en deux ensembles a et b . Chaque sous-réseau est réticulé aléatoirement à une densité de réticulation d_{cl}^a ou d_{cl}^b . Pour certains essais, on appliquera à l'échantillon une déformation entre la réticulation du réseau a et celle du réseau b .

Plus de détails sur la construction des ces réseaux sont donnés dans le chapitre V.

5 Caractérisation structurale des élastomères

Les paramètres principaux utilisés dans la création des réseaux sont : la longueur de chaînes N , la densité de réticulation d_{cl} , la densité de coupure d_c et, pour les réseaux hétérogènes, la répartition des réticulations, la fraction volumique f de l'hétérogénéité ou du sous-réseau a , et le contraste de réticulation κ entre les deux zones ou les deux sous-réseaux. Ces paramètres définissent la topologie (chaînes pendantes, fraction soluble, lon-

gueur entre nœuds...) et ainsi le comportement mécanique. Les paramètres topologiques sont plus souvent utilisés dans les articles car plus facilement accessibles expérimentalement. La littérature utilise régulièrement les notions de densité de chaînes actives (ou plus précisément de sous-chaînes actives), fraction soluble et de chaînes pendantes et longueur des sous-chaînes pour décrire la structure des élastomères. La densité de chaînes actives représente la proportion de sous-chaînes transmettant les forces dans le réseau soumis à une sollicitation externe. Elle peut être directement mesurée pour nos réseaux (*cf.* §5.1.2) et est alors comparée aux modèles du réseau parfait (§5.2.1), de Langley⁴³ (§5.2.2) et de Macosko et Miller⁴⁴ (§5.2.3). Les longueurs des sous-chaînes actives mécaniquement, pendantes et solubles, leur valeur moyenne et leur distribution sont facilement mesurées sur nos réseaux simulés (§5.3).

5.1 Densité de chaînes actives, fraction soluble et fraction de chaînes pendantes

5.1.1 Définitions

Lors d'une sollicitation mécanique, certaines parties du réseau ne participent pas directement à la réponse mécanique. Une chaîne est dite active si elle y participe (*cf.* chap. I §2.1.2). Une sous-chaîne active est liée à ses deux extrémités à la partie active du réseau et ses extrémités ne sont pas reliées au même nœud (voir exemple de chaînes actives en vert sur la figure 26). Si l'une de ses extrémités n'est liée à rien ou à des chaînes non-actives, cette chaîne est dite pendante (en orange sur la figure 26). Si elle est liée à un réseau secondaire, non percolant et ne reprenant donc pas d'effort mécanique direct, cette chaîne appartient à la fraction soluble (en bleu sur la figure 26). Si la chaîne est liée au même nœud en ses deux extrémités, elle forme un cycle (en rouge sur la figure 26).

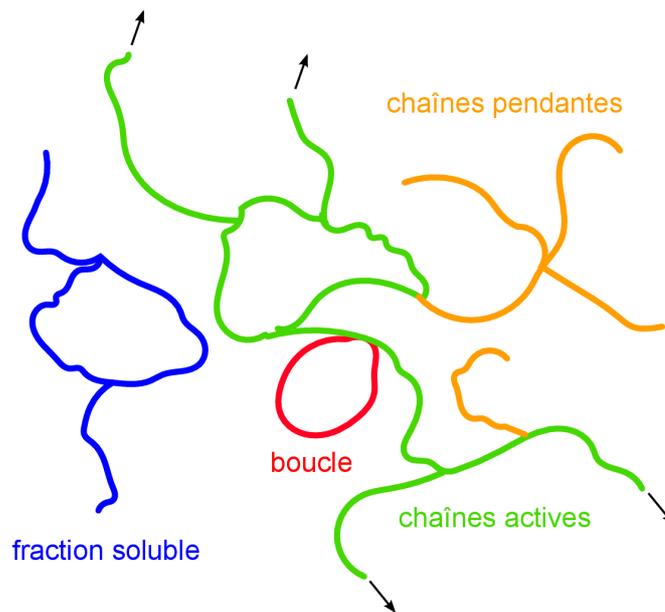


Figure 26: Réseau élastomère. En vert la partie active du réseau, en rouge, une boucle/un cycle, en orange les chaînes pendantes et en bleu la fraction soluble.

La partie active du réseau a une grande importance pour prédire le comportement mécanique. Elle est caractérisée par sa densité de chaînes actives, ν , qui correspond au nombre de sous-chaînes par unités de volume étant liées au réseau percolant en leur deux extrémités par des nœuds chimiques ou des nœuds physiques que créent les enchevêtrements piégés^a. On a alors :

$$\nu = \nu_c + \nu_e \quad (25)$$

Avec ν_c la densité de chaîne actives en ne comptant que les nœuds chimiques et ν_e la densité de chaînes actives supplémentaire en prenant en compte les enchevêtrements piégés.

Expérimentalement, on peut accéder à cette densité de chaînes actives par des mesures de gonflement du matériau dans un solvant. Le gonflement est alors d'autant plus faible que la densité de chaîne est élevée⁴⁵. Dans nos simulations, la mesure de la densité de chaînes actives (chimique) peut se faire par simple décompte des sous-chaînes appartenant au réseau. La mesure de la densité de chaînes actives par enchevêtrements piégés est beaucoup plus complexe et ne sera pas directement mesurée à partir de nos échantillons numériques. On utilisera les valeurs de la littérature (*cf.* chap. I §3.4).

^a Un enchevêtrement piégé est un enchevêtrement qui subsistera même après un temps infini. Il peut avoir une composante visqueuse pour des petites déformations et/ou des temps faibles mais il agit comme un nœud chimique pour des temps longs et/ou des grandes déformations.

5.1.2 Algorithme

L'algorithme utilisé pour mesurer la densité de chaînes actives chimiques et les fractions de sous-chaînes pendantes et solubles se divise en plusieurs étapes :

Étape 1 : La mesure de la fraction soluble f_s se fait grâce à la connectivité des chaînes. Parmi tous les sous-réseaux présents dans l'échantillon, seul le plus important est conservé et le reste est considéré comme de la fraction soluble. Le nombre d'unités appartenant à la fraction soluble est alors décompté et rapporté au nombre total d'unités dans la boîte pour obtenir f_s . Il est à noter que cette méthode ne prend pas en compte les réseaux connectés par enchevêtrements piégés, contrairement à un test de gonflement. La fraction soluble mesurée sera donc probablement sur-évaluée.

Étape 2 : La fraction de chaînes pendantes f_p est mesurée à partir du réseau restant (après avoir enlevé la fraction soluble). Les chaînes comportant un bout pendant sont supprimées de manière récursive, jusqu'à ce qu'aucune chaîne n'ait plus de bout pendant. Tout ce qui a été supprimé au cours de cette étape constitue la fraction de sous-chaînes pendantes. Le nombre d'unités appartenant à la fraction de sous-chaînes pendantes est alors décompté et rapporté au nombre total d'unités dans la boîte pour obtenir f_p .

Étape 3 : Pour ce qui est des boucles, il faut distinguer les cycles longs qui ont une très forte probabilité d'être la cause d'enchevêtrements piégés dans le réseau actif et les cycles courts qui n'ont aucune chance d'être dans le réseau actif. Les cycles longs sont donc conservés dans le réseau actif alors que les cycles courts (de longueur inférieure à 4) sont éliminés ainsi que les nœuds qui les relient au réseau principal. On rappelle que, comme vu au paragraphe 4.1, la quantité de cycle courts dans nos échantillons numériques est relativement importante (autour de 14 %).

Étape 4 : Les sous-chaînes constituant ce réseau élagué sont dénombrées et ce nombre est divisé par le volume initial de l'échantillon pour donner la densité de chaînes actives chimiques v_c .

Il faut noter qu'en ne prenant pas en compte les nœuds par enchevêtrements piégés, on surestime la fraction soluble et sous-estime donc la densité de chaîne actives. Cette erreur s'atténue lorsque la densité de réticulation augmente car la proportion de nœuds physiques diminue.

Les fractions solubles, de chaînes pendantes et de chaînes actives sont mesurées pour quatre longueurs de chaînes $N=10, 50, 200$ et 1000 à différentes densités de réticulation et reportées sur les figures 27, 28 et 29.

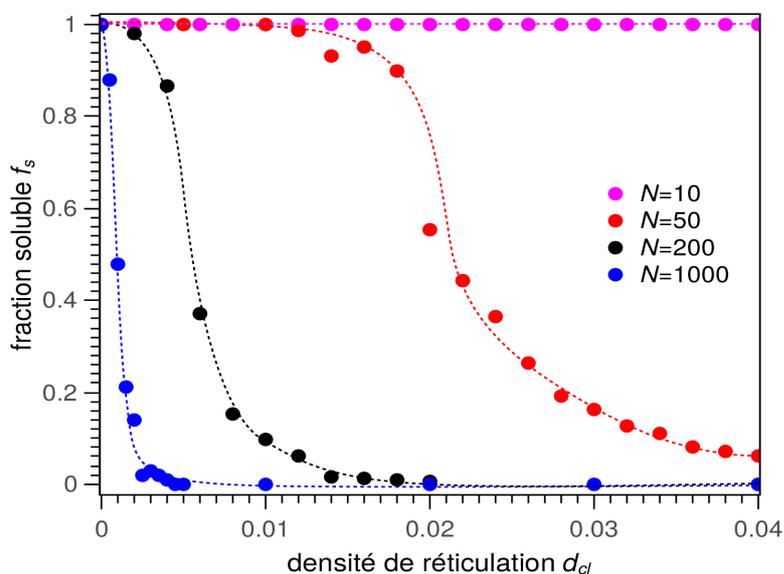


Figure 27: Fraction soluble pour différentes longueurs de chaînes et densités de réticulation.

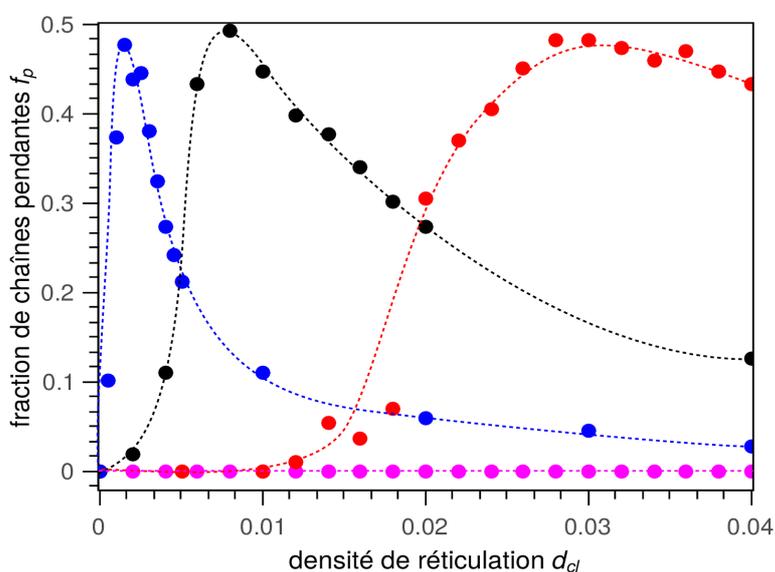


Figure 28: Fraction de chaînes pendantes pour différentes longueurs de chaînes et densités de réticulation.

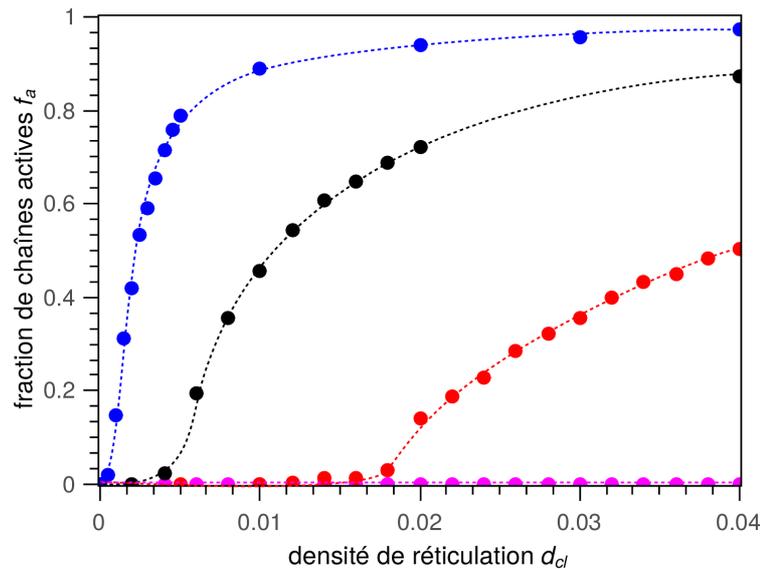


Figure 29: Fraction de chaînes actives pour différentes longueurs de chaînes et densités de réticulation.

Tous les réseaux à $N=10$ ainsi que tous les réseaux à $N=50$ pour $d_{cl} < 0.01$ ne sont pas suffisamment réticulés pour atteindre le point de gel, c'est à dire le seuil de percolation de notre réseau élastomère (quand les sous-réseaux isolés se regroupent en un super réseau percolant^a).

L'évolution de la fraction de chaînes actives marque une rupture pour une densité de réticulation seuil au point de gel que l'on notera d_{cl}^s . Elle correspond également aux points d'inflexion de la chute de la fraction soluble et de l'augmentation de la fraction de chaînes pendantes. D'un point de vue mécanique, ce seuil correspond au moment où une contrainte mécanique peut se propager d'un bout à l'autre du matériau via des liaisons covalentes. C'est le seuil où la rupture du matériau inclura nécessairement des ruptures de chaînes. On remarque que la densité de réticulation seuil est inversement proportionnelle à la longueur initiale des chaînes (*cf.* fig. 30).

a On peut se représenter le phénomène de percolation comme le passage de groupement d'îles isolées dans un océan à un continent avec des groupements de lacs.⁴⁶

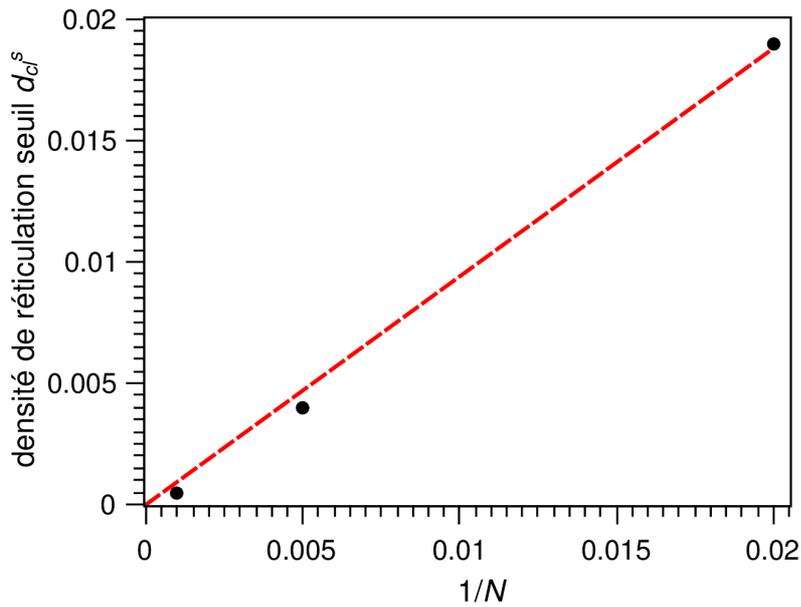


Figure 30: Densités de réticulation seuil estimée en figure 29 en fonction de la longueur de chaîne des polymères monodisperses à la base du réseau élastomère. En rouge $f(x)=0.94x$.

5.2 Comparaisons avec les modèles analytiques de Langley et Macosko-Miller

5.2.1 Approximation du réseau parfait

Pour estimer la densité de chaîne actives, on peut utiliser l'approximation du réseau parfait. Dans ce dernier, on suppose que toutes les sous-chaînes sont actives ($f_a=1$). Les densités de chaînes actives, en ne comptant que les noeuds chimiques v_c^p et que les enchevêtrements v_e^p sont alors données par:

$$v_c^p = \frac{c}{N_{sc}} = 2 d_{cl} c \quad (26)$$

$$v_e^p = \frac{c}{N_e} \quad (27)$$

Où c est la densité volumique de monomères, N_{sc} est la longueur moyenne des sous-chaînes du réseau, d_{cl} est la densité de réticulation (nombre de liaisons/nombre de monomères) et N_e la longueur d'enchevêtrement. Le paramètre d_{cl} est fixé lors de la création de l'élasto-

mère, c est aisément mesurable ($c=MN/V_{boite}$), quand à N_e , les méthodes pour la mesurer sont décrites au chapitre I (cf. §3.4).

Les densités de chaînes actives chimiques obtenues avec l'approximation du réseau parfait sont comparées à nos mesures (cf. fig 31). La densité de chaînes actives de réseaux basés sur des chaînes de longueur 1000 ont été mesurés pour différentes densités de réticulation. Cette longueur de chaîne a été choisie car elle donne lieu à une fraction soluble négligeable et limite le nombre de chaînes pendantes, rendant l'approximation du réseau parfait raisonnable.

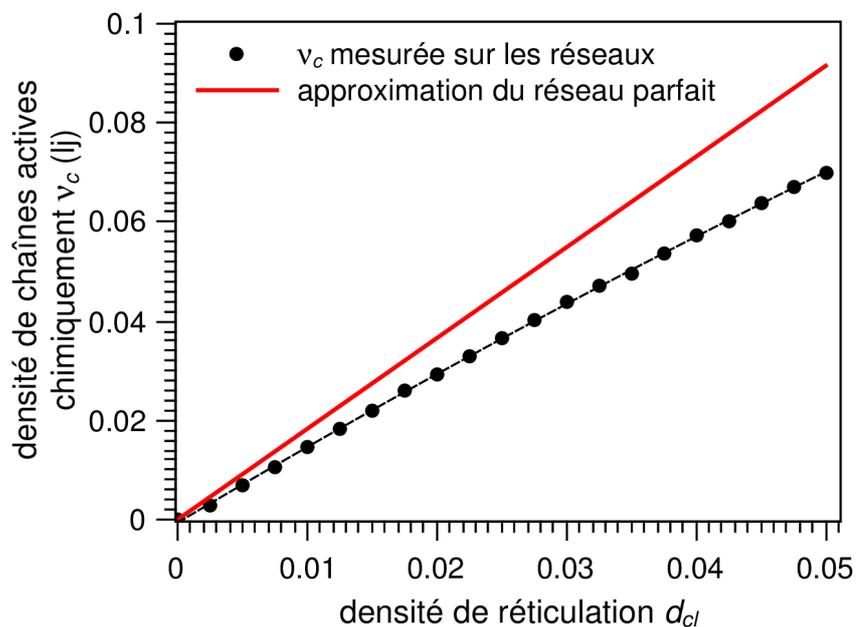


Figure 31: Densité de chaînes actives chimiques mesurée (cercles) et estimée par le modèle du réseau parfait (ligne) pour des chaînes de $N=1000$ en fonction de la densité de réticulation.

La densité mesurée à partir de l'analyse topologique est inférieure à l'approximation du modèle parfait, ce qui est logique puisque les chaînes non-actives ont été supprimées dans notre analyse (cf. section précédente). Elles représentent environ un quart du réseau pour les chaînes de 1000. Dans le paragraphe suivant, nous allons affiner davantage le modèle en prenant en compte la fraction soluble.

5.2.2 Modèle de Langley

L'approximation du réseau parfait néglige trois paramètres qui influencent la densité de chaînes actives : la fraction soluble f_s , la fraction de chaînes pendantes f_p et la fraction de

boucles. On cherche à comparer la valeur de fraction soluble mesurée au modèle proposé par Langley⁴³ pour des réseaux de polymères monodisperses réticulés. Langley base son modèle sur la probabilité qu'un atome au hasard soit lié au réseau principal par réticulation, ce qui correspond à la réticulation aléatoire utilisée lors de la création de nos élastomères. Dans le cas d'un réseau constitué de chaînes de même longueur N avant réticulation et n'ayant pas subi de scission, la fraction soluble doit vérifier l'équation suivante, proposée par Langley :

$$\frac{\ln(f_s)}{1-f_s} = -2d_{cl}N \quad (28)$$

Il est à noter que l'équation n'a de solution que pour des valeurs de f_s strictement inférieures à 1, c'est-à-dire pour des réseaux qui percolent. La figure 32 compare la fraction soluble calculée à l'aide du modèle de Langley et par notre méthode sur différents réseaux.

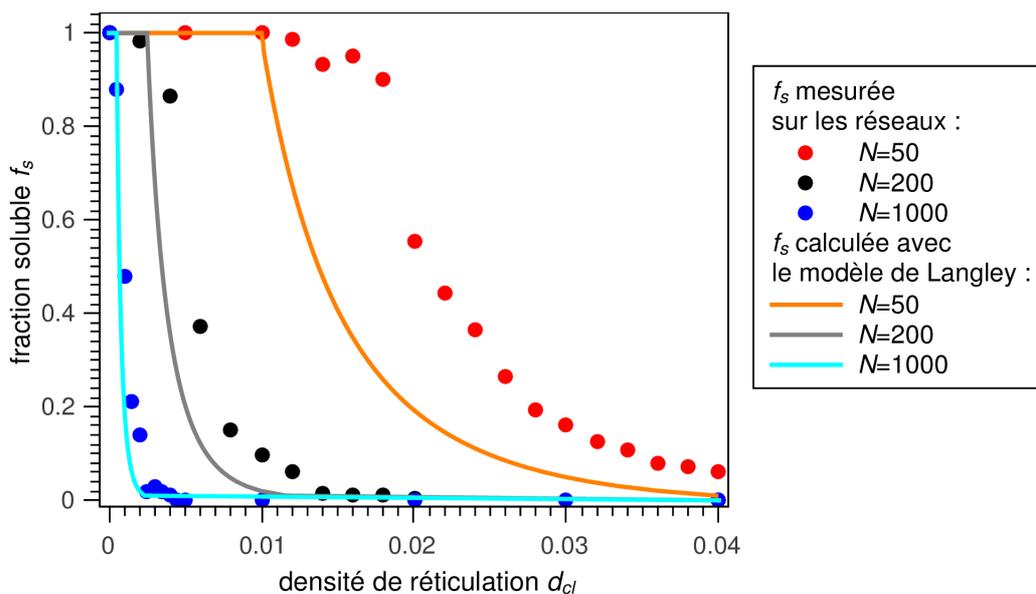


Figure 32: Comparaison entre les fractions solubles mesurées sur les réseaux et calculées à partir de l'équation de Langley.

On remarque que la chute de la fraction soluble semble décalée vers les grandes densités de réticulations pour les valeurs mesurées. Plus la longueur initiale des chaînes est courte et plus cet effet est prononcé. Par ailleurs, d'après les valeurs seuil de percolation trouvées en figure 29, c'est bien la densité de réticulation à percolation qui diffère entre la simulation et le modèle de Langley. Il est précisé dans l'article que le calcul menant à l'équation

(25) est effectué en supposant qu'un point de réticulation ne peut relier deux unités d'une même chaîne. Or il a été vu paragraphe 4.1 que les liens intrachânes représentent environ un tiers des liens créés. Si l'on prend comme variable d'entrée du modèle de Langley une densité de réticulation corrigée $d_{cl}^{corr}=3d_{cl}/2$, on obtient la figure 33.

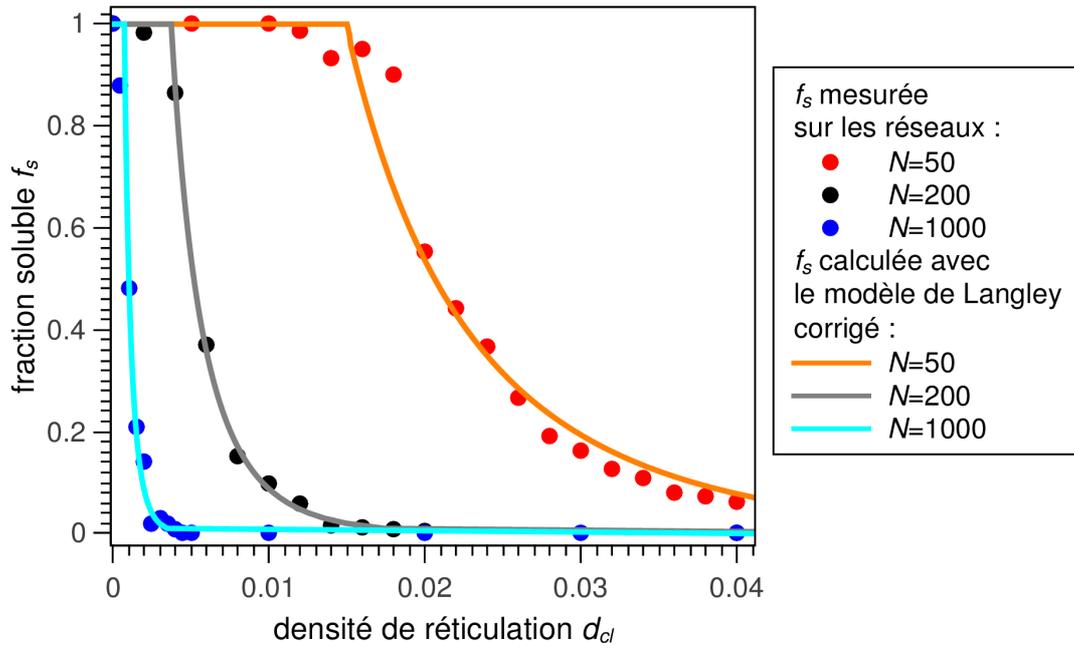


Figure 33: Comparaison entre les fractions solubles mesurées sur les réseaux et calculées à partir de l'équation de Langley avec densité corrigée.

Avec cette correction, le modèle de Langley représente très bien nos résultats.

5.2.3 Modèle de Macosko-Miller

Macosko et Miller décrivent dans leur article⁴⁴ une méthode pour déterminer la densité de chaînes actives d'un réseau à partir de la probabilité qu'a une unité monomère d'être reliée à une chaîne de longueur finie. Les équations décrites permettent de compléter les équations (26) et (27) du réseau parfait en incorporant la fraction soluble tirée du modèle de Langley ou des mesures sur nos réseaux :

$$v_c^{MM} = d_{cl} c \left[6 \sqrt{f_s} (1 - \sqrt{f_s})^3 + 2 (1 - \sqrt{f_s})^4 \right] \quad (29)$$

$$v_e^{MM} = \frac{c}{2N_e} \left(2(1 - \sqrt{f_s})^4 \right) \quad (30)$$

Les résultats sont présentés pour les élastomères basés sur les chaînes de 50, 200 et 1000 unités, les chaînes de 10 ne percolant pas (*cf.* fig. 34, 35 et 36).

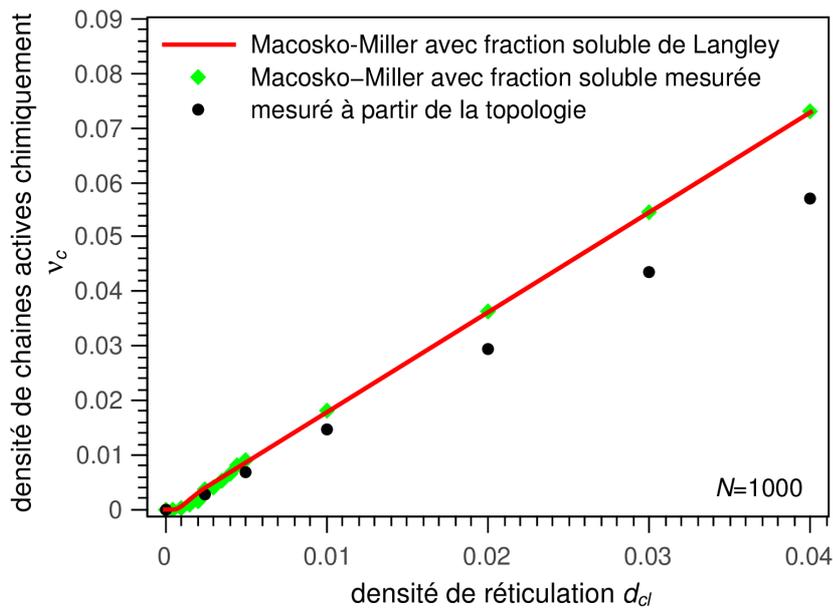


Figure 34: Comparaison entre les densités de chaînes actives réticulées mesurées (cercles) et calculées par l'équation de Macosko-Miller avec la fraction soluble mesurée (losange) et calculée sur le modèle de Langley (ligne) pour $N=1000$.

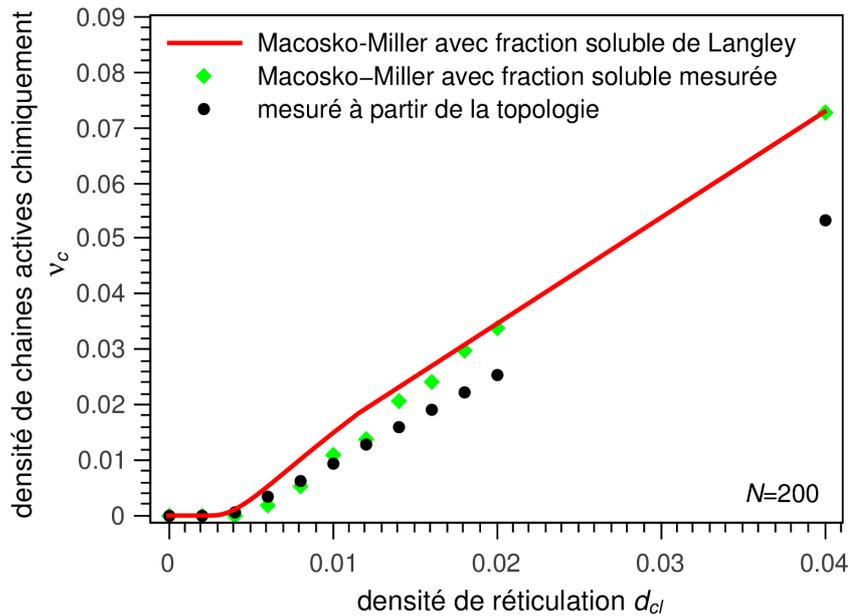


Figure 35: Comparaison entre les densités de chaînes actives réticulées mesurées (cercles) et calculées par l'équation de Macosko-Miller avec la fraction soluble mesurée (losange) et calculée sur le modèle de Langley (ligne) pour $N=200$.

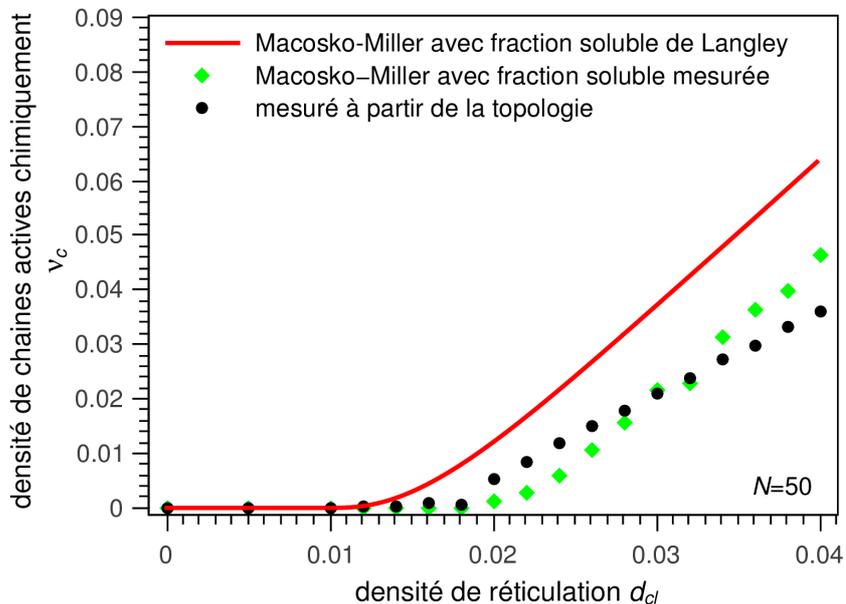


Figure 36: Comparaison entre les densités de chaînes actives réticulées mesurées (cercles) et calculées par l'équation de Macosko-Miller avec la fraction soluble mesurée (losange) et calculée sur le modèle de Langley (ligne) pour $N=50$.

On ne s'intéressera qu'à la partie de la courbe au-delà du point de gel, c'est à dire dès

que la densité de chaînes actives est non nulle. Le modèle décrit plutôt bien les résultats issus de la simulation, même s'il faut rappeler ici que le modèle de Macosko-Miller considère une succession de liaisons entre monomères indépendantes, ce qui suppose une distribution de Poisson des longueurs de chaînes. On remarque d'abord que sa prédiction, basée sur la fraction soluble mesurée, est plus proche de la densité de chaînes actives mesurée que celle basée sur la fraction soluble obtenue par l'équation de Langley, ce qui est attendu puisque cette dernière est un peu éloignée des mesures directes de f_s sur les réseaux. Un autre point est à signaler : les modèles statistiques excluent la présence de boucles. Ainsi, pour obtenir une densité de chaînes actives similaire entre nos simulations et l'approche de Macosko-Miller, il serait nécessaire, dans notre cas, chaque fois que la réticulation conduit à une boucle, de supprimer cette réticulation, et de sélectionner aléatoirement une unité réticulante. Cela explique que les densités de chaînes actives issues de la simulations soient inférieures à celle prédites par le modèle.

5.3 Longueur des sous-chaînes du réseau élastomère

La densité de chaînes actives et les fractions solubles et pendantes, sont des paramètres essentiels pour comprendre le comportement à petites déformations. Pour les grandes déformations et la rupture, un autre paramètre, dépendant des précédents, intervient : la longueur des sous-chaînes.

5.3.1 Longueur des sous-chaînes

La longueur des sous-chaînes N_{sc} est le nombre moyen d'unités entre deux nœuds ou entre un nœud et une extrémité de chaîne. Cette longueur moyenne a peu d'importance à petites déformations lorsque les chaînes sont proches de leurs positions d'équilibre mais prend toute son importance à moyennes et grandes déformations lorsque cette longueur limite l'extensibilité des chaînes. N_{sc} est directement liée au durcissement^{47,48} et aux premières ruptures locales de chaînes⁴⁹.

La mesure de la longueur des sous-chaînes actives est difficile à mesurer expérimentalement sur des réseaux réels (mesure indirecte par gonflement ou RMN Double Quanta) ; elle est très facile dans nos simulations.

Dans un premier temps, la longueur moyenne des sous-chaînes est déterminée pour l'ensemble de réseaux (parties actives, pendantes et solubles) basés sur des chaînes de longueur $N=10, 50, 200$ et 1000 et réticulés à différentes densités d_{cl} :

$$N_{sc} = \frac{\sum_{x=1}^{x_{max}} xM_x}{\sum_{x=1}^{x_{max}} M_x} \quad (31)$$

avec x la longueur d'une sous-chaîne, M_x le nombre de sous-chaînes de longueur x et x_{max} la longueur maximale atteinte par une sous-chaîne. Les différentes longueurs moyennes sont représentées figure 37 en fonction de la densité de réticulation.

Cette longueur peut être calculée théoriquement. La somme des xM_x vaut MN le nombre d'unités dans la boîte. Si on considère l'élastomère comme une seule chaîne de longueur MN ayant subi des réticulations et des coupures, il y a alors $2d_{cl}NM$ unités participant à la réticulation et $M-1$ liens coupés, créant ainsi $2d_{cl}NM+M$ sous-chaînes, ce qui donne l'équation :

$$N_{sc} = \frac{MN}{M+2d_{cl}MN} = \frac{N}{1+2d_{cl}N} \quad (32)$$

on obtient donc aisément la longueur moyenne des sous-chaînes pour nos réseaux simulés, qui sont tracés de manière informative figure 37.

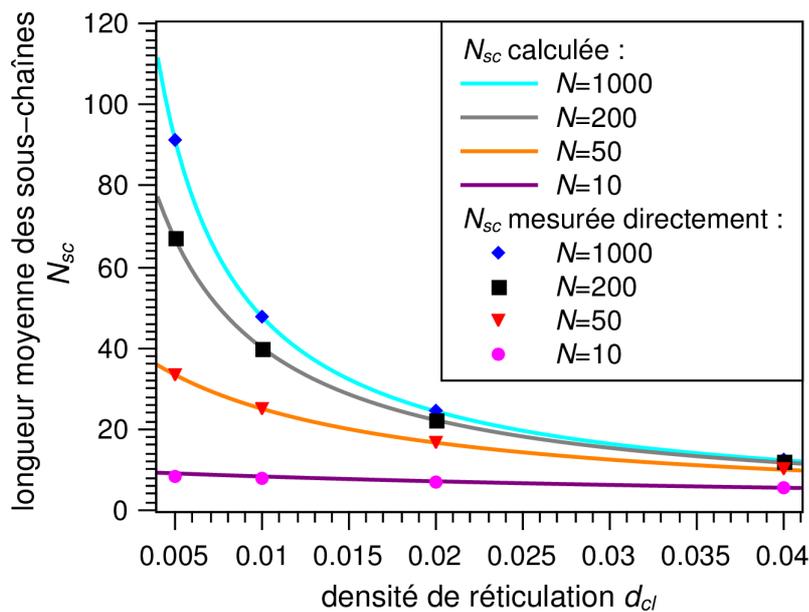


Figure 37: Longueur moyenne des sous-chaînes d'un élastomère en fonction de la densité de réticulation.

Dans un deuxième temps, on s'intéresse aux longueurs moyennes des sous-chaînes actives mécaniquement, des sous-chaînes pendantes non mécaniquement actives, et des chaînes de la fraction soluble. Le calcul a été réalisé pour des réseaux de longueur de chaîne initiale $N=1000$ réticulés tels que d_{cl} soit compris entre 0.01 et 0.04 et des réseaux de longueur de chaîne initiale $N=200$ et réticulés tels que d_{cl} soit compris entre 0 et 0.02 (cf. figure 38 et 39) ; les réseaux basés sur des chaînes de longueur 1000 ne contiennent pas de fraction soluble, contrairement à ceux basés sur des chaînes de longueur 200. Les longueurs moyennes de sous-chaînes calculées pour la partie active, la partie pendante et la fraction soluble sont alors comparées à la longueur moyenne des sous-chaînes de la totalité du réseau, estimée par le calcul et directement mesurée.

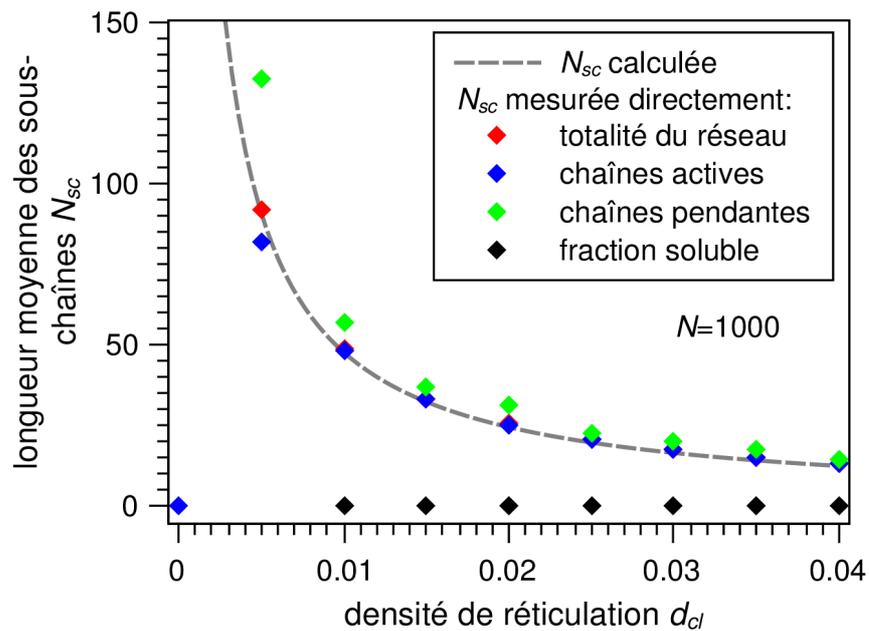


Figure 38: Longueur moyenne des sous-chaînes en fonction de la densité de réticulation et de leur appartenance aux parties actives, pendantes et solubles pour $N=1000$.

La longueur moyenne des chaînes pendantes, de la fraction soluble et du total à $d_{cl}=0$ ainsi que la longueur moyenne de la fraction soluble pour $d_{cl}=0,005$ valent 1000 et ne sont pas représentées ici pour des questions de lisibilité.

Pour les réseaux basés sur des chaînes de 1000 (en l'absence de fraction soluble), la longueur moyenne des sous-chaînes actives est proche de la longueur moyenne des sous-chaînes de tout le réseau car le nombre de chaînes pendantes est faible. La longueur moyenne des chaînes pendantes tend à être un peu supérieure à celles du réseau car la partie pendante du réseau est moins densément réticulée que la partie active.

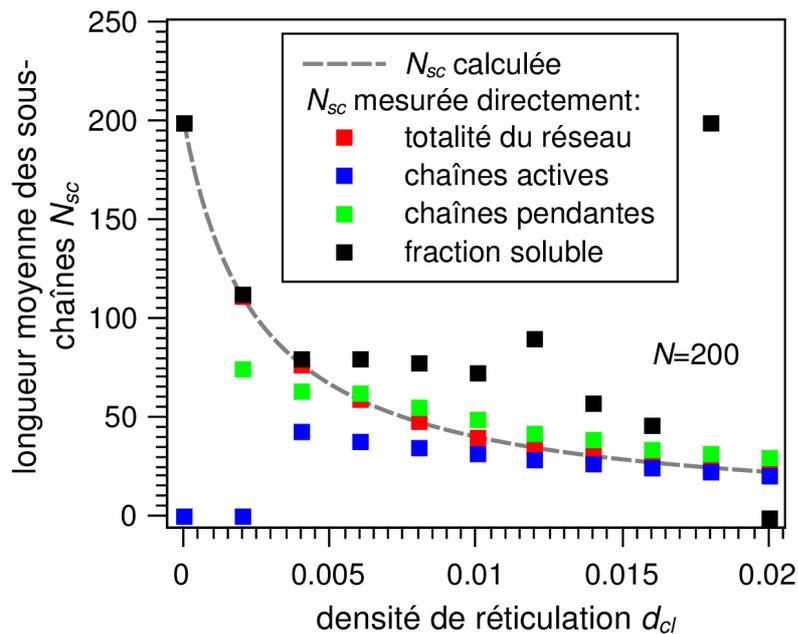


Figure 39: Longueur moyenne des sous-chaînes en fonction de la densité de réticulation et de leur appartenance aux parties actives, pendantes et solubles pour $N=200$.

Pour les réseaux basés sur des chaînes de 200 (c'est à dire ici avec fraction soluble), la longueur moyenne des sous-chaînes actives est d'autant plus éloignée de N_{sc} que la fraction soluble est importante. En outre, la longueur moyenne des sous-chaînes de la fraction soluble est toujours supérieure à N_{sc} puisqu'elle inclut des chaînes qui n'ont pas subi de réticulations et des sous-réseaux peu réticulés. A noter qu'on observe un artefact à $d_{cl}=0.018$ lié à la taille de la boîte qui ne contient qu'une chaîne soluble de longueur 200.

5.3.2 Distribution des longueurs de sous-chaînes

On visualise maintenant les distributions des longueurs des sous-chaînes (actives, pendantes, et solubles) pour les mêmes réseaux (figures 40 et 41). Comme attendu, la longueur des sous-chaînes issues du processus aléatoire de réticulation ressemble de plus en plus à une distribution de Poisson quand d_{cl} augmente.

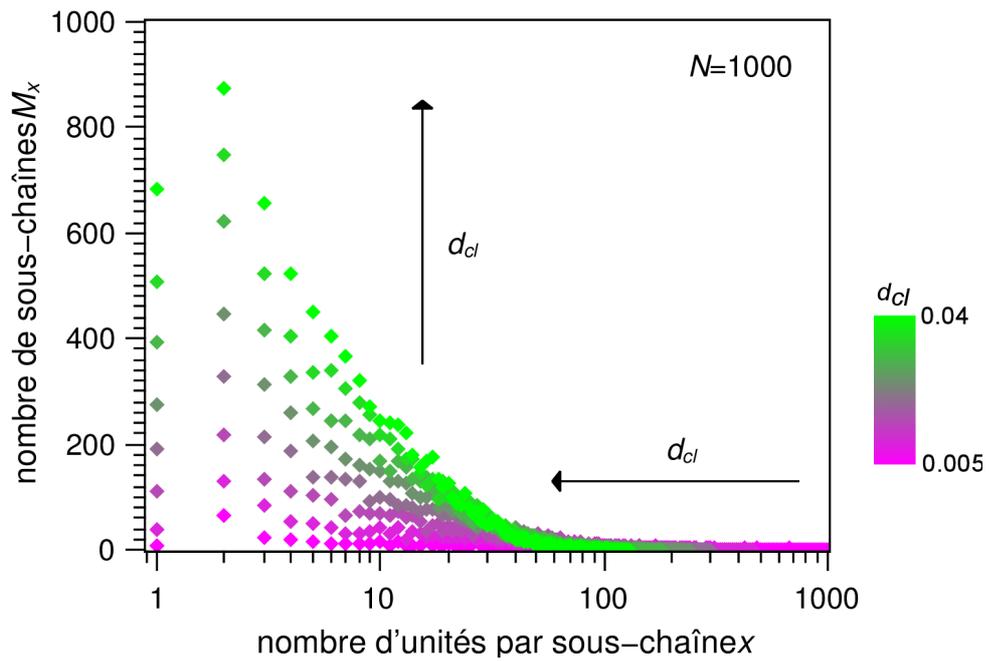


Figure 40: Distribution de la longueur des sous-chaînes pour un réseau basé sur des chaînes de 1000 et réticulé avec d_{cl} compris entre 0.005 et 0.04 (8 réseaux).

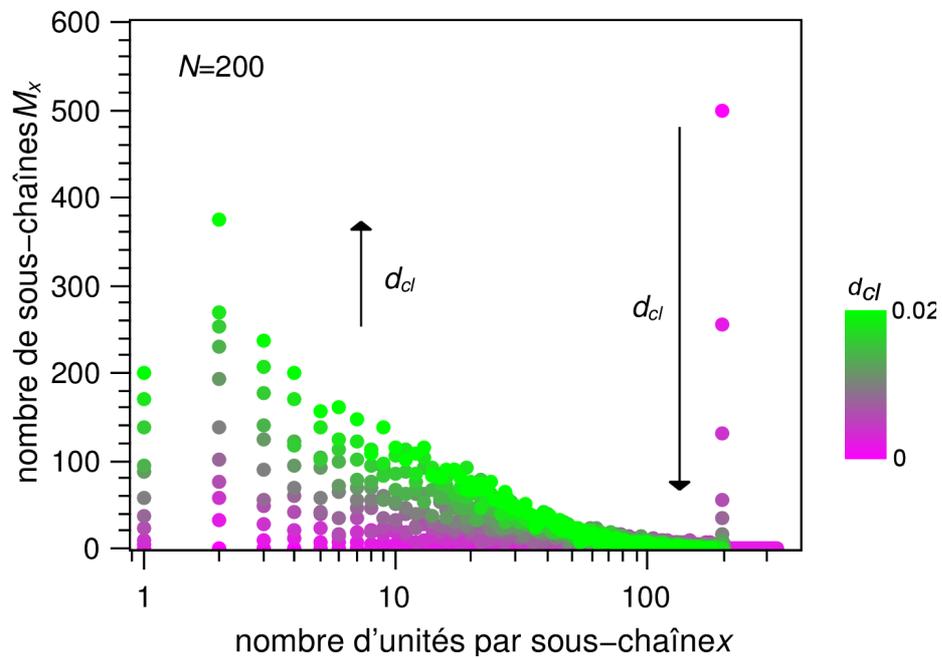


Figure 41: Distribution de la longueur des sous-chaînes pour un réseau basé sur des chaînes de 200 et réticulé avec d_{cl} compris entre 0 et 0.02 (11 réseaux).

On note que pour les chaînes initialement de longueur 200, le réseau possède quelques sous-chaînes plus longues que les chaînes initiales : il faut pour cela que deux bouts de chaînes réticulent et que la chaîne ne subisse pas de réticulation avant d'atteindre une valeur supérieure à N , ce qui est relativement peu probable (probabilité de $2d_{cl}/N \times 2/N \times 2/N$).

Des considérations statistiques plus poussées peuvent servir à estimer le nombre M_x de sous-chaînes de longueur x créés par l'action de la réticulation. On peut en première approche partir d'une boîte de chaînes dont la longueur suit une distribution de Poisson, c'est à dire 1 chaîne contenant initialement $MN-1$ segments a subi $M-1$ coupures aléatoires ($M-1$ segments supprimés) pour former M chaînes. La chaîne a également subi $d_{cl}MN$ réticulations aléatoires. Ces réticulations affectent les unités et non les segments mais chaque réticulation est équivalente à supprimer deux segments de longueur nulle intercalés entre les segments classiques. Soit p la probabilité qu'un segment réticule ou soit supprimé. On a :

$$p = \frac{2d_{cl}MN + M - 1}{MN - 1} \simeq 2d_{cl} + \frac{1}{N} \quad (33)$$

On se place dans un cas où les chaînes sont assez longues pour que le nombre de coupures soit faible devant le nombre de réticulations et ainsi pour que l'hypothèse de la distribution de Poisson soit applicable (cas de la figure 40). Pour qu'une sous-chaîne soit de longueur x , il faut que x segments successifs ne soit ni réticulés, ni supprimés et que ses 2 extrémités le soient. On obtient alors l'équation (34)^a :

$$M_x = MN(1-p)^x p^2 \quad (34)$$

Les résultats de ce modèle sont comparés aux résultats de la figure 40 dans la figure 42.

a Un segment ne peut présenter que les états A : "réticulé ou supprimé" ou $\neg A$: "ni l'un ni l'autre". Regarder successivement l'état de chaque segment de notre chaîne initiale revient à effectuer un schéma de Bernoulli où l'on cherche les séquences $A(x \times \neg A)A$ ayant une probabilité d'occurrence de $p(1-p)^x p$. La probabilité qu'un segment marque le début de cette séquence est par ailleurs de M_x/MN .

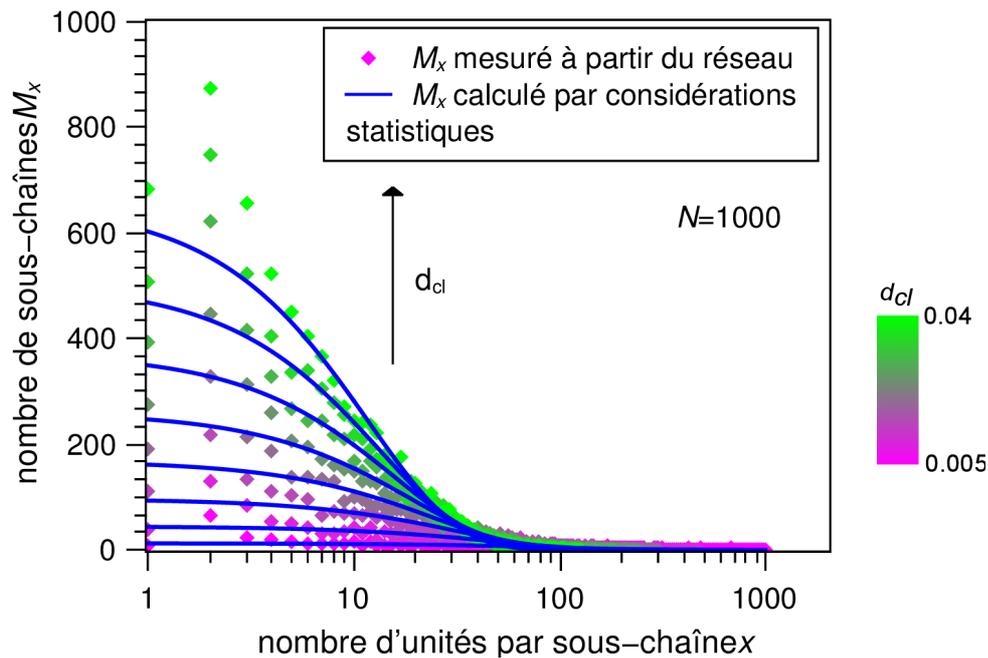


Figure 42: Comparaison entre la distribution de longueur de chaînes simulée et estimée par un raisonnement probabiliste pour des réseaux basés sur des chaînes de longueur 1000 réticulés avec d_{cl} compris entre 0.005 et 0.04 (11 réseaux).

On constate que l'estimation probabiliste, bien qu'elle parte d'une chaîne infini, représente plutôt correctement la distribution des longueurs. On note que cette estimation sous-estime la proportion de sous-chaînes de longueur 2, ce qui est attendu puisque chaque chaîne étant repliée sur elle-même, la probabilité qu'une unité soit liée augmente si elle est proche d'une unité liée.

5.3.3 Distance entre extrémités des sous-chaînes

Outre la longueur des sous-chaînes, qui donne une mesure de l'extension maximale que peut atteindre la chaîne, il est intéressant de mesurer la distance entre extrémités de sous-chaînes. Elle sert d'une part à estimer le repliement des chaînes sur elles-mêmes, d'autre part à calculer l'allongement maximal supporté par une sous-chaîne.

Cette distance entre extrémités de sous-chaînes R est mesurée sur les réseaux de la section précédente (basés sur des chaînes de longueur 10, 50, 200 ou 1000 et réticulés tels que d_{cl} soit compris entre 0 et 0.04). Elle est théoriquement liée au rayon de giration par la relation $R_g^2/R^2=1/6$. On utilisera alors l'équation (23). Le modèle gaussien à volume exclu

donne comme valeur de la distance entre extrémités:

$$R_{gve} = \sqrt{6 \times 1.76 l N^2} \quad (35)$$

avec $l=0.97\sigma$ la longueur d'un lien. On trace la distance bout-à-bout mesurée en fonction de la distance bout-à-bout estimée par le modèle dans la figure 43.

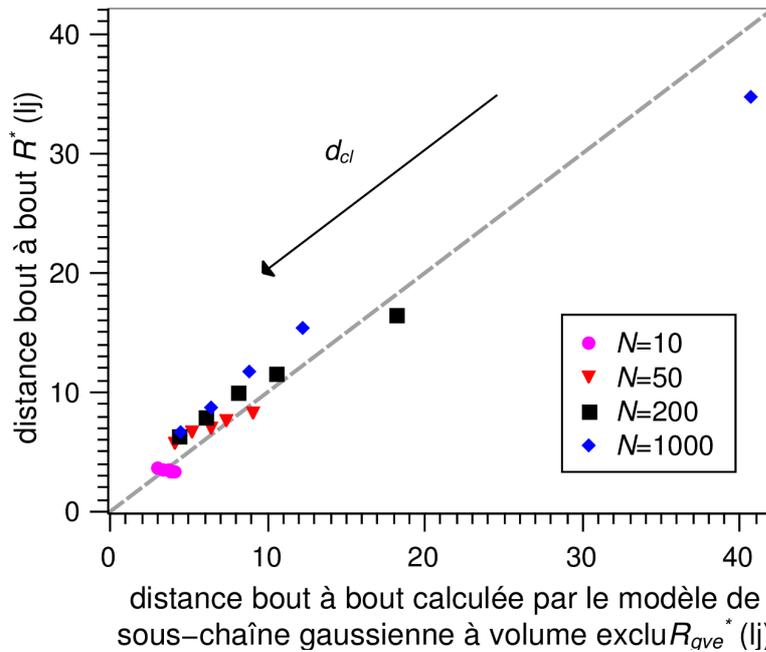


Figure 43: Distance moyenne bout à bout des sous-chaînes en fonction de la distance bout-à-bout calculée par le modèle de sous-chaînes gaussiennes à volume exclu pour des réseaux basés sur des chaînes de longueur initiale 10, 50, 200 et 1000. En gris la fonction $f(x)=x$.

Il peut être constaté que la valeur moyenne de distance bout à bout mesurée est proche de la valeur du modèle, ce qui démontre à la fois que le nombre de sous-chaînes dans la boîte est suffisamment important pour réaliser la moyenne, et que ces sous-chaînes sont correctement équilibrés.

5.4 Effet des coupures de liens

Dans cette section, des coupures de liens aléatoires sont introduites, simulant un phénomène souvent rencontré lors du vieillissement des élastomères. Leurs effets sur les différents paramètres topologiques sont étudiés.

5.4.1 Effet des coupures de chaînes seules

Dans un premier temps, des polymères monodisperses subissant seulement des coupures sont abordés. Le réseau n'étant pas réticulé, l'entièreté des chaînes est mesurée comme étant de la fraction soluble, impliquant une fraction de chaînes pendantes et une densité de chaînes actives chimiques nulle. On s'intéressera donc davantage à l'effet des coupures sur la longueur des segments.

Pour cela un réseau de $M=100$ chaînes de longueur $N=1000$ est coupé tel que d_c est compris entre 0.005 et 0.04. La longueur moyenne résultante est présentée à l'équation (36) et la répartition de la longueur des segments est présentée figure 45.

La longueur moyenne des segments N_{sc} est calculée avec le modèle simple de l'équation (32). Si l'on inclut les coupures aléatoires, le nombre de coupure n'est plus $M-1$ mais $M-1+d_c \times M \times N$. La longueur moyenne des segments devient :

$$N_{sc} = \frac{N}{1 + d_c N + 2d_{cl} N} \quad (36)$$

Pour ce qui est de la répartition des longueurs de segments, une augmentation de la densité de coupure entraîne une augmentation de la proportion de chaînes courtes et une diminution de la longueur maximale des chaînes (cf. fig 44). Afin de modéliser la répartition des sous-chaînes, on utilisera de nouveau le modèle probabiliste décrit au paragraphe 5.3.2 qui donne M_x , le nombre de sous-chaînes de longueur x . Cette fois la probabilité p qu'un segment marque la fin d'une sous-chaîne n'est plus $p=2d_{cl}+1/N$ mais $p=d_c+1/N$. L'équation donnant la proportion de sous-chaînes de longueur x devient alors :

$$P(N_{sc}=x) = \frac{M_x}{\sum M_x} = \left(1 - d_c - \frac{1}{N}\right)^{x-2} \left(d_c + \frac{1}{N}\right)^2 \quad (37)$$

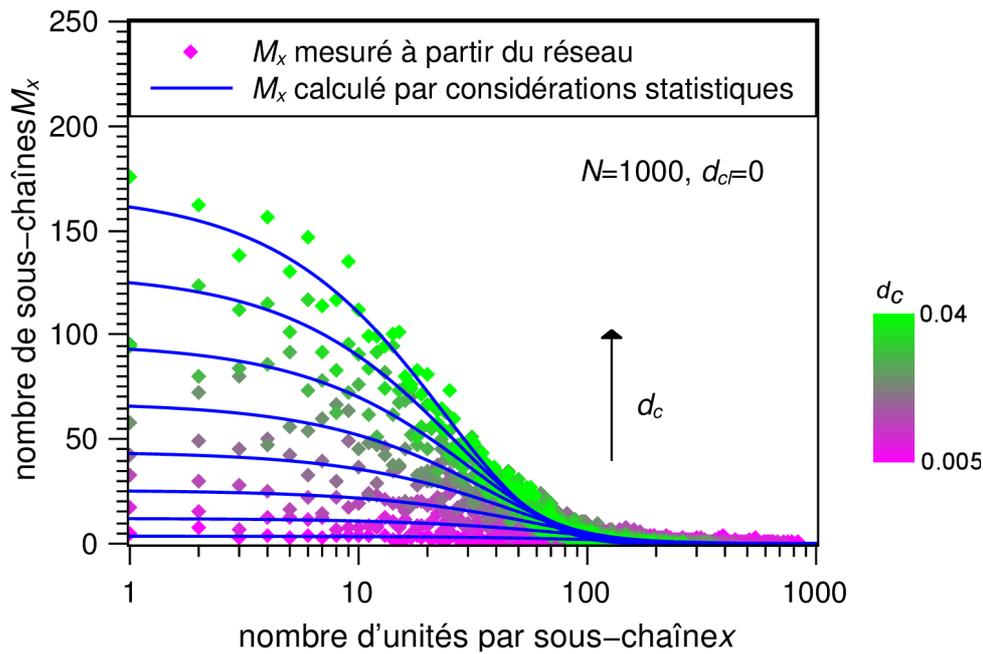


Figure 44: Comparaison entre la distribution de longueur de chaînes mesurée sur le réseau et estimée par un raisonnement probabiliste pour des réseaux basés sur des chaînes de longueur 1000 coupées de $d_c=0.005$ à $d_c=0.04$.

On constate que le modèle reproduit correctement les tendances observées.

5.4.2 Effet conjugué des réticulations et coupures

Dans un second temps, des coupures aléatoires sont appliquées sur un réseau déjà réticulé. Pour mettre en évidence les particularités des réseaux réticulés puis coupés comparés aux réseaux simplement réticulés, on trace la fraction soluble (*cf.* fig. 45), la fraction de chaînes pendantes (*cf.* fig. 46) et la longueur moyenne des sous-chaînes (*cf.* fig. 47) en fonction de la densité de chaînes actives chimiques pour deux séries de réseaux. La première série est un ensemble de réseaux basés sur des chaînes de longueur 1000 et réticulés de $d_{cl}=0$ à $d_{cl}=0.04$. La deuxième série est un ensemble de réseaux basés sur des chaînes de longueur 1000 et réticulés à $d_{cl}=0.04$ puis coupés de $d_c=0$ à $d_c=0.04$.

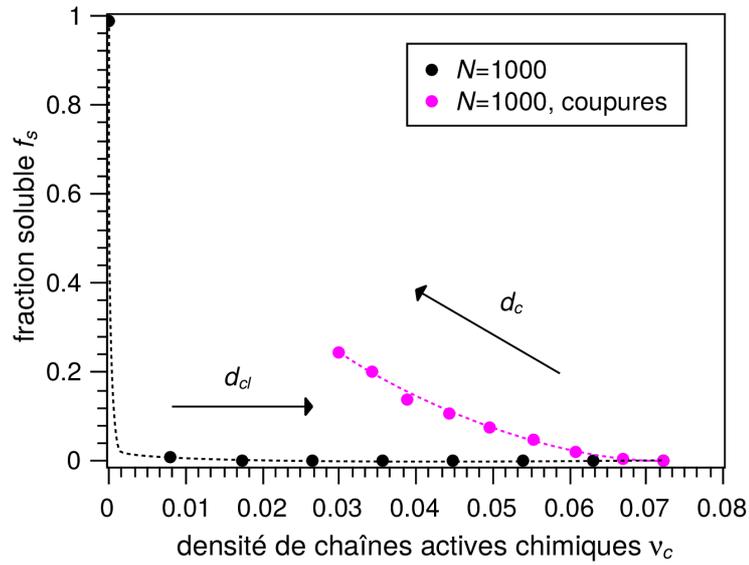


Figure 45: Fraction soluble de réseaux basés sur des chaînes de 1000 réticulés de $d_{cl}=0$ à $d_{cl}=0.04$ ou réticulés à $d_{cl}=0.04$ puis coupés entre $d_c=0$ et $d_c=0.04$.

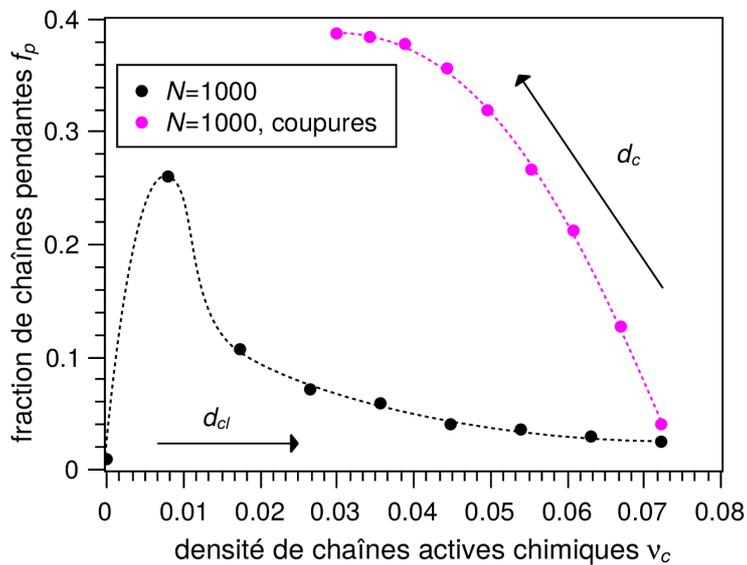


Figure 46: Fraction de chaînes pendantes de réseaux basés sur des chaînes de 1000 réticulés de $d_{cl}=0$ à $d_{cl}=0.04$ ou réticulés à $d_{cl}=0.04$ puis coupés entre $d_c=0$ et $d_c=0.04$.

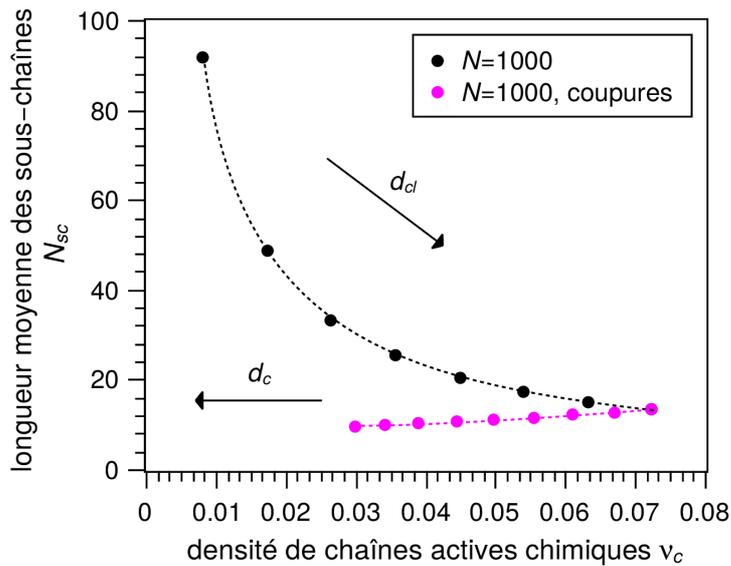


Figure 47: Longueur moyenne des sous-chaînes de réseaux basés sur des chaînes de 1000 réticulés de $d_{cl}=0$ à $d_{cl}=0,04$ ou réticulés à $d_{cl}=0,04$ puis coupés entre $d_c=0$ et $d_c=0,04$.

Pour une même densité de chaînes actives chimiques, les réseaux réticulés puis coupés présentent une plus grande fraction soluble, une plus grande fraction de chaînes pendantes et une longueur moyenne de chaînes plus faible.

Les réseaux seulement réticulés se présentent sous la forme d'un seul réseau à mailles larges et avec peu de chaînes pendantes tandis que les réseaux réticulés puis coupés se présentent sous la forme d'un agrégat principal dense avec beaucoup de courtes chaînes pendantes accompagné d'autres agrégats plus petits.

6 Conclusion

La dynamique moléculaire coarse-grained est un outil de choix dans l'étude du comportement mécanique des polymères et élastomères. Dans ce chapitre, des méthodes pour créer différents réseaux ont été présentées. La méthode de polymérisation pseudo-radicalaire est employée pour créer des polymères monodisperses. Ceux-ci sont ensuite réticulés de manière à créer des réseaux aléatoires ou à topologie particulière : coupés aléatoirement, avec des hétérogénéités spatiales de réticulation, des doubles réseaux ou combinant ces différentes possibilités.

Les propriétés statiques de ces réseaux sont mesurées : distance moyenne interne (MSID), température de transition vitreuse, densité de chaînes actives, longueur moyenne des sous-chaînes, *etc.* La comparaison des valeurs du MSID et de la T_g avec la littérature est concluante.

Pour ce qui a trait aux propriétés topologiques, on peut dégager les tendances suivantes :

- La fraction soluble mesurée sur les polymères réticulés est supérieure à la valeur estimée par le modèle de Langley, ce qui s'explique par la non prise en compte des liaisons intrachaînes par le modèle de Langley.

- Le modèle de Macosko et Miller représente correctement l'influence de la densité de réticulation sur la densité de chaînes actives chimiques mesurée.

- Le modèle probabiliste reproduit logiquement la répartition des longueurs de sous-chaînes pour les réseaux réticulés et/ou coupés.

- Pour une même densité de chaînes actives chimiques, les réseaux réticulés puis coupés présentent une fraction soluble et une fraction de chaînes pendantes plus élevées ainsi qu'une longueur moyenne des sous-chaînes du réseau plus faible que les réseaux simplement réticulés.

On peut considérer que la coupure correspond soit à l'irradiation du réseau, soit à une distribution initiale de chaînes polydisperse (de plus en plus proche d'une distribution de Poisson).

Ces différentes données topologiques seront utilisées pour alimenter les modèles de comportement mécanique dans les chapitres suivants.

7 Bibliographie

1. Kremer, K. & Grest, G. S. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* **92**, 5057–5086 (1990).
2. Padding, J. & Briels, W. Systematic coarse-graining of the dynamics of entangled polymer melts: the road from chemistry to rheology. *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 233101 (2011).
3. Binder, K. *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations Polymer*. (Oxford

- University Press, Inc., 1995).
4. Vladkov, M. & Barrat, J.-L. Linear and nonlinear viscoelasticity of a model unentangled polymer melt: molecular dynamics and rouse modes analysis. *Macromol. Theory Simul.* **15**, 252–262 (2006).
 5. Kröger, M., Loose, W. & Hess, S. Rheology and structural changes of polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics. *J. Rheol. 1978-Present* **37**, 1057–1079 (1993).
 6. Hoy, R. S. & Robbins, M. O. Strain hardening of polymer glasses: Effect of entanglement density, temperature, and rate. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **44**, 3487–3500 (2006).
 7. Sides, S. W., Grest, G. S. & Stevens, M. J. Large-scale simulation of adhesion dynamics for end-grafted polymers. *Macromolecules* **35**, 566–573 (2002).
 8. Rottler, J. & Robbins, M. O. Growth, microstructure, and failure of crazes in glassy polymers. *Phys. Rev. E* **68**, 011801 (2003).
 9. Farah, K., Fogarty, A. C., Böhm, M. C. & Müller-Plathe, F. Temperature dependence of coarse-grained potentials for liquid hexane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2894–2902 (2011).
 10. Sliozberg, Y. R. & Chantawansri, T. L. Computational study of imperfect networks using a coarse-grained model. *J. Chem. Phys.* **139**, 194904 (2013).
 11. Gao, J. An efficient method of generating dense polymer model melts by computer simulation. *J. Chem. Phys.* **102**, 1074–1077 (1995).
 12. Sliozberg, Y. R. & Andzelm, J. W. Fast protocol for equilibration of entangled and branched polymer chains. *Chem. Phys. Lett.* **523**, 139–143 (2012).
 13. Subramanian, G. An Iterative Method for Producing Equilibrated Symmetric Three-Arm Star Polymer Melts in Molecular Dynamics. *Macromol. Theory Simul.* **20**, 46–53 (2011).
 14. Makke, A., Lame, O., Perez, M. & Barrat, J.-L. Influence of tie and loop molecules on the mechanical properties of lamellar block copolymers. *Macromolecules* **45**,

- 8445–8452 (2012).
15. Brown, J. R., Seo, Y., Maula, T. A. D. & Hall, L. M. Fluids density functional theory and initializing molecular dynamics simulations of block copolymers. *J. Chem. Phys.* **144**, 124904 (2016).
 16. Sliozberg, Y. R., Chantawansri, T. L., Lenhart, J. L. & Andzelm, J. W. Structural and mechanical properties of advanced polymer gels with rigid side-chains using coarse-grained molecular dynamics. *Polymer* **55**, 5266–5275 (2014).
 17. Schnell, B., Baschnagel, J. & Meyer, H. Etude par simulation numérique de la transition vitreuse et de l'état vitreux de polymères denses amorphes: propriétés mécaniques et phénomène de cavitation. (PhD. thesis Université de Strasbourg, vol.-, pages-, 2006. 4, 7, 10, 16, 18, 27, 28, 36, 58, 2006).
 18. Sukumaran, S. K., Grest, G. S., Kremer, K. & Everaers, R. Identifying the primitive path mesh in entangled polymer liquids. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **43**, 917–933 (2005).
 19. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comput. Phys.* **117**, 1–19 (1995).
 20. Vettorel, T. & Kremer, K. Development of entanglements in a fully disentangled polymer melt. *Macromol. Theory Simul.* **19**, 44–56 (2010).
 21. Auhl, R., Everaers, R., Grest, G. S., Kremer, K. & Plimpton, S. J. Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations. *J. Chem. Phys.* **119**, 12718–12728 (2003).
 22. Moreira, L. A., Zhang, G., Müller, F., Stuehn, T. & Kremer, K. Direct equilibration and characterization of polymer melts for computer simulations. *Macromol. Theory Simul.* **24**, 419–431 (2015).
 23. Karayiannis, N. C., Mavrantzas, V. G. & Theodorou, D. N. A novel Monte Carlo scheme for the rapid equilibration of atomistic model polymer systems of precisely defined molecular architecture. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 105503 (2002).
 24. Karayiannis, N. C., Giannousaki, A. E. & Mavrantzas, V. G. An advanced Monte

- Carlo method for the equilibration of model long-chain branched polymers with a well-defined molecular architecture: Detailed atomistic simulation of an H-shaped polyethylene melt. *J. Chem. Phys.* **118**, 2451–2454 (2003).
25. Peristeras, L. D., Economou, I. G. & Theodorou, D. N. Structure and volumetric properties of linear and triarm star polyethylenes from atomistic Monte Carlo simulation using new internal rearrangement moves. *Macromolecules* **38**, 386–397 (2005).
 26. Sliozberg, Y. R., Kröger, M. & Chantawansri, T. L. Fast equilibration protocol for million atom systems of highly entangled linear polyethylene chains. *J. Chem. Phys.* **144**, 154901 (2016).
 27. Kröger, M. Efficient hybrid algorithm for the dynamic creation of wormlike chains in solutions, brushes, melts and glasses. *Comput. Phys. Commun.* **118**, 278–298 (1999).
 28. Senda, Y., Fujio, M., Shimamura, S., Blomqvist, J. & Nieminen, R. M. Fast convergence to equilibrium for long-chain polymer melts using a MD/continuum hybrid method. *J. Chem. Phys.* **137**, 154115 (2012).
 29. Svaneborg, C., Karimi-Varzaneh, H. A., Hojdis, N., Fleck, F. & Everaers, R. Multiscale approach to equilibrating model polymer melts. *ArXiv Prepr. ArXiv160600609* (2016).
 30. Subramanian, G. A topology preserving method for generating equilibrated polymer melts in computer simulations. *J. Chem. Phys.* **133**, 164902 (2010).
 31. Perez, M., Lame, O., Leonforte, F. & Barrat, J.-L. Polymer chain generation for coarse-grained models using radical-like polymerization. *J. Chem. Phys.* **128**, 234904 (2008).
 32. Makke, A., Perez, M., Lame, O. & Barrat, J.-L. Mechanical testing of glassy and rubbery polymers in numerical simulations: Role of boundary conditions in tensile stress experiments. *J. Chem. Phys.* **131**, 014904 (2009).
 33. Makke, A., Perez, M., Rottler, J., Lame, O. & Barrat, J.-L. Predictors of Cavitation in Glassy Polymers under Tensile Strain: A Coarse-Grained Molecular Dynamics

- Investigation. *Macromol. Theory Simul.* **20**, 826–836 (2011).
34. Makke, A., Perez, M., Lame, O. & Barrat, J.-L. Nanoscale buckling deformation in layered copolymer materials. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 680–685 (2012).
 35. de Buyl, P. & Nies, E. A parallel algorithm for step-and chain-growth polymerization in molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **142**, 134102 (2015).
 36. Makke, A. Mechanical properties of homogenous polymers and block copolymers: a molecular dynamics simulation approach. (Lyon 1, 2011).
 37. Benhamou, M. Introduction à la Physique des Polymères. (2006).
 38. Wittmer, J. P. *et al.* Intramolecular long-range correlations in polymer melts: The segmental size distribution and its moments. *Phys. Rev. E* **76**, 011803 (2007).
 39. Bennemann, C., Paul, W., Binder, K. & Dünweg, B. Molecular-dynamics simulations of the thermal glass transition in polymer melts: α -relaxation behavior. *Phys. Rev. E* **57**, 843 (1998).
 40. Fox Jr, T. G. & Flory, P. J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *J. Appl. Phys.* **21**, 581–591 (1950).
 41. Kutz, M. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials.* (William Andrew, 2011).
 42. Santangelo, P. G. & Roland, C. M. The mechanical behavior of double network elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **67**, 359–365 (1994).
 43. Langley, N. R. Elastically effective strand density in polymer networks. *Macromolecules* **1**, 348–352 (1968).
 44. Macosko, C. W. & Miller, D. R. A new derivation of average molecular weights of nonlinear polymers. *Macromolecules* **9**, 199–206 (1976).
 45. Flory, P. J. & Rehner Jr, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.* **11**, 521–526 (1943).
 46. La percolation : un concept unificateur texte intégral. Available at: <http://www.larecherche.fr/la-percolation-un-concept-unificateur-texte-int%C3%A9gral>. (Accessed: 21st November 2016)

47. Treloar, L. R. G. *The physics of rubber elasticity*. (Oxford University Press, USA, 1975).
48. Arruda, E. M. & Boyce, M. C. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *J. Mech. Phys. Solids* **41**, 389–412 (1993).
49. Lake, G. & Thomas, A. The strength of highly elastic materials. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **300**, 108–119 (The Royal Society, 1967).
50. Jay Oswald. Available at: <http://compmech.lab.asu.edu/research.php>. (Accessed: 26th April 2017)

Chapitre III – Analyse mécanique dynamique

1 INTRODUCTION.....	88
2 MÉTHODES.....	90
2.1 SPECTROMÉTRIE MÉCANIQUE.....	90
2.2 TRACTION UNIAXIALE.....	93
3 RÉSULTATS.....	94
3.1 SPECTROMÉTRIE MÉCANIQUE SUR POLYMÈRES MONODISPERSÉS.....	94
3.1.1 <i>Modules élastiques en fonction de la température.....</i>	<i>94</i>
3.1.2 <i>Comparaison avec d'autres simulations DMA en dynamique moléculaire.....</i>	<i>96</i>
3.1.3 <i>Comparaison avec les simulations de traction.....</i>	<i>98</i>
3.1.4 <i>Comparaison avec l'expérience.....</i>	<i>99</i>
3.2 SPECTROMÉTRIE MÉCANIQUE SUR ÉLASTOMÈRES.....	103
3.2.1 <i>Présentation des résultats des réseaux réticulés.....</i>	<i>103</i>
3.2.2 <i>Modèle élastique du plateau caoutchoutique.....</i>	<i>104</i>
4 CONCLUSION.....	108
5 BIBLIOGRAPHIE.....	108

1 Introduction

Le chapitre précédent nous a permis de modéliser des réseaux élastomères dont les paramètres microscopiques (densité de réticulation, longueur initiale des chaînes...) sont contrôlés. L'accès à la topologie par la simulation de dynamique moléculaire coarse-grained donne les moyens de mesurer plus précisément les paramètres qui auront un rôle dans le comportement mécanique (densité de chaînes actives, fraction soluble...) et ainsi d'étudier leur impact. Pour connaître ce comportement, il s'agit donc dans un deuxième temps d'évaluer la réponse mécanique simulée de ces différents réseaux.

Une des méthodes de caractérisation de la réponse mécanique consiste à réaliser des essais de spectrométrie mécanique, aussi appelée Analyse Mécanique Dynamique (DMA) : cette technique est très largement utilisée expérimentalement pour les polymères pour obtenir des informations moyennes sur la microstructure puisque cette dernière a des conséquences sur le comportement mécanique aux petites comme aux grandes déformations et sur une large gamme de température et de fréquence.

Lors de l'essai de DMA, un échantillon est sollicité de manière cyclique (traction ou cisaillement) et la déformation résultante^{1,2} est mesurée. Module élastique et module visqueux sont alors déduits pour une température et une fréquence de sollicitation données. La sollicitation est appliquée dans le domaine linéaire, celui des petites déformations, où les valeurs de modules dynamiques ne dépendent pas de l'amplitude de sollicitation.

Dans les matériaux amorphes, ce qui est le cas des élastomères simulés dans cette thèse, la spectrométrie mécanique permet de mettre en évidence différentes relaxations caractéristiques. La relaxation β est caractéristique de petits mouvements à l'échelle de quelques unités monomères³. La relaxation α est marquée par une importante chute de module élastique et un pic de module visqueux. Elle marque le passage d'une élasticité d'origine enthalpique, pilotée par les interactions interatomiques à courtes distances, à une élasticité d'origine entropique, pilotée par le nombre de conformations disponibles pour chaque chaîne.

Ce type de test a déjà été abordé dans la littérature en dynamique moléculaire tout atomes pour étudier la relaxation β ⁴. La prise en compte de tous les atomes limite cependant l'étude à des temps courts et des volumes restreints qui ne permettent pas d'aborder la

relaxation principale. L'échelle que nous avons retenu pour notre étude, celle de la dynamique moléculaire coarse-grained (CGMD), permet d'éviter ce problème.

Dans ce type de simulation, les modules visqueux sont habituellement mesurés par la caractérisation de la fonction de Green-Kubo (mesure de la réponse mécanique aux fréquences propres par auto-corrélation des contraintes pour un système non sollicité à chaud) qui est ensuite intégrée pour obtenir les modules. On retrouve cette méthode dans les articles de Likhtman et al⁵ et Sen et al⁶ qui l'utilisent pour déterminer la longueur d'enchevêtrement de polymères simulés, ainsi que dans celui de Yang et al⁷ où les potentiels utilisés sont spécifiques à leur polymère de type époxy. Il est possible de diminuer la durée de calcul nécessaire à cette méthode en atténuant le bruit de mesure par l'ajout d'un champ de force externe⁸, ou bien en utilisant la fonction de corrélation de temps transitoire, c'est à dire une généralisation de la fonction de Green-Kubo aux systèmes hors équilibres⁹.

Si ces méthodes sont efficaces, elles s'éloignent cependant des tests expérimentaux, qui incluent le plus souvent une sollicitation du matériau. Certains travaux de simulation se rapprochent de ces derniers. Cifre et al¹⁰ initient l'utilisation du protocole expérimental de DMA en CGMD. Ils utilisent des homopolymères de longueur $N=10$, 20 et 70, une température constante et une fréquence variable et confirment la validité de leur protocole par des comparaisons avec des résultats expérimentaux sur des chaînes courtes. Vladkov et Barrat¹¹ quant à eux appliquent une sollicitation cyclique en cisaillement à température constante sur des homopolymères courts ($N=10$ et $N=20$) en fonction de la fréquence. Les modules viscoélastiques mesurés servent de base de comparaison pour le développement d'un modèle théorique basé sur les modes de Rouse. On notera que dans les deux cas, la longueur des chaînes est trop limitée pour complètement étudier l'impact des enchevêtrements, et que ces deux auteurs ne s'intéressent pas à l'effet de la réticulation sur le comportement.

Nous allons donc dans ce chapitre étudier par simulation d'essai DMA l'influence de la taille des chaînes jusqu'à une longueur 1000, et l'influence de la densité de réticulation, sur le comportement viscoélastique de nos matériaux. Les résultats de ces simulations seront comparés à des simulations de traction uniaxiale et à d'autres modèles ou approches analytiques.

2 Méthodes

La création des réseaux élastomères a déjà été décrite au chapitre précédent. Cette section abordera le déroulement d'une simulation d'un test de spectrométrie mécanique. Le déroulement de tests de traction qui serviront à des fins de comparaison sera également décrit.

2.1 Spectrométrie mécanique

Des tests de spectrométrie mécanique sont appliqués sur différentes longueurs de chaînes en fonction de la température. Ils permettent d'obtenir les modules de conservation et de perte d'un polymère et d'observer ses différentes relaxations mécaniques, notamment sa relaxation α (ou relaxation principale).

L'influence de la température, la longueur de chaînes et la densité de réticulation sur le module de conservation est résumée dans le schéma 48.

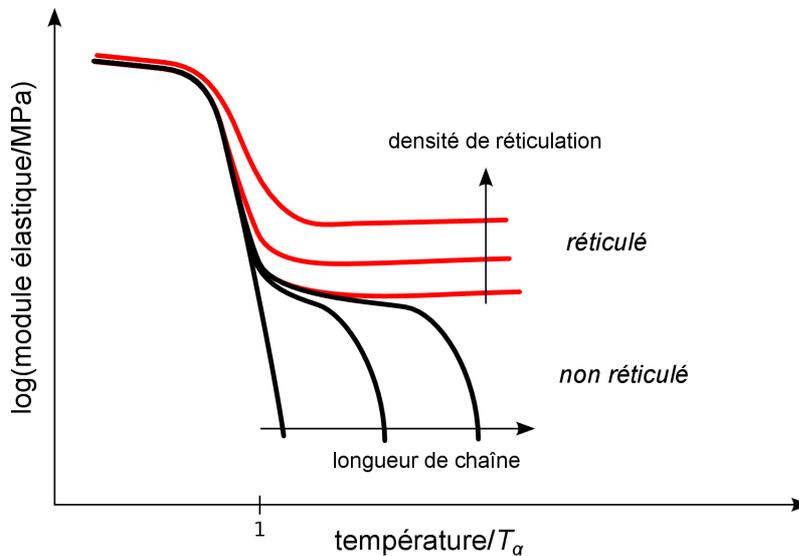


Figure 48: Courbes schématiques typiques de spectrométrie de polymères et d'élastomères en fonction de la longueur de chaînes et de la densité de réticulation.

Pour simuler un essai de spectrométrie mécanique, on procède en trois étapes. (I) L'échantillon est refroidi à la température de test (entre 0.1 et 2 en unités Lennard-Jones). Pour accélérer cette phase, des sauvegardes de l'état de la boîte lors du refroidissement continu ayant servi à mesurer la température de transition vitreuse sont utilisées. Ensuite

(II), la boîte est maintenue à température constante et pression nulle sur les bords de boîtes pour relaxer les contraintes internes qui peuvent être encore présentes. Enfin (III), une déformation sinusoïdale est appliquée à la boîte dans la direction principale x et une pression nulle est maintenue sur les bords de boîte dans les direction y et z . A partir de tests préliminaires, la déformation maximale ε_0 est fixée à 0.01 pour rester dans le domaine élastique et la fréquence de sollicitation f est fixée à $0.0002/\tau$, pour donner une vitesse vraie de déformation maximale $\dot{\varepsilon}=2\pi f\varepsilon_0 \approx 1.26 \times 10^{-5}/\tau$ qui permet d'avoir une sollicitation la plus lente possible tout en conservant un temps de calcul raisonnable.

La boîte de simulation subit une déformation ε_x , sinusoïdale dans le temps, dans la direction x et de forme $\varepsilon_0 \sin(2\pi ft)$. En sortie, la contrainte moyenne σ_{xx} est mesurée. Théoriquement, celle-ci doit suivre la forme $\sigma_0 \sin(2\pi ft + \delta)$ avec δ le déphasage de la réponse mécanique. L'entrée et la sortie sont représentées figure 49.

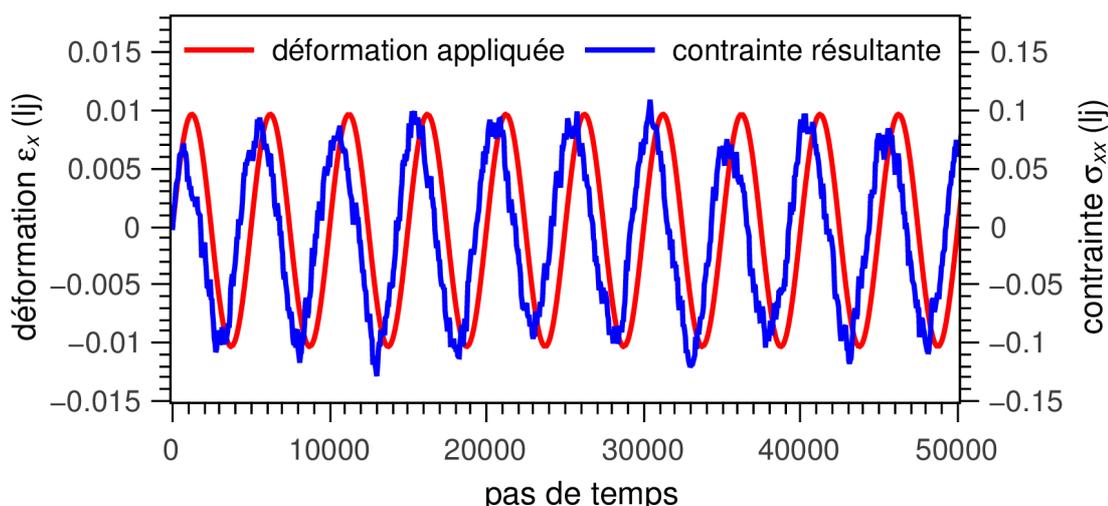


Figure 49: Déformation appliquée ε_x et contrainte résultante σ_{xx} en fonction du temps pour un réseau de 500 chaînes de 200 unités et pour une température de $T^*=0.4$.

Le déphasage de la réponse mécanique et son amplitude permettent de déterminer le module de conservation $E'=\sigma_0 \cos(\delta)/\varepsilon_0$ et le module de perte $E''=\sigma_0 \sin(\delta)/\varepsilon_0$. Pour éviter les problèmes de lecture liés au bruit de fond, la transformée de Fourier discrète de la contrainte est utilisée. σ_{xx} peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \sigma_0 \sin(\delta) \cos(2\pi f t) + \sigma_0 \cos(\delta) \sin(2\pi f t) \\ &= E'' \varepsilon_0 \cos(2\pi f t) + E' \varepsilon_0 \sin(2\pi f t)\end{aligned}\quad (38)$$

Or un signal temporel $s(t)$ mesuré à une fréquence d'échantillonnage f_e sur n points peut être décrit par une transformée de Fourier discrète. Sa forme complexe associée s'écrit :

$$\begin{aligned}\bar{s}(t) &= \frac{1}{n} \sum_{k=0}^{n-1} A_k e^{2i\pi k f_e t/n} \\ &= \sum_{k=0}^{n-1} \left[\frac{A_k}{n} \cos\left(\frac{2\pi k f_e t}{n}\right) + i \frac{A_k}{n} \sin\left(\frac{2\pi k f_e t}{n}\right) \right] \\ &= \sum_{k=0}^{n-1} \left[\frac{\Re(A_k)}{n} \cos\left(\frac{2\pi k f_e t}{n}\right) - \frac{\Im(A_k)}{n} \sin\left(\frac{2\pi k f_e t}{n}\right) \right] + \\ &\quad i \sum_{k=0}^{n-1} \left[\frac{\Im(A_k)}{n} \cos\left(\frac{2\pi k f_e t}{n}\right) + \frac{\Re(A_k)}{n} \sin\left(\frac{2\pi k f_e t}{n}\right) \right]\end{aligned}\quad (39)$$

avec A_k le $k^{\text{ème}}$ coefficient de la transformée de Fourier discrète. De plus, si le signal $s(t)$ est réel :

$$s(t) = \sum_{k=0}^{n-1} \left[\frac{\Re(A_k)}{n} \cos\left(\frac{2\pi k f_e t}{n}\right) - \frac{\Im(A_k)}{n} \sin\left(\frac{2\pi k f_e t}{n}\right) \right] \quad (40)$$

Comme $\sigma_{xx}(t)$ est un signal réel, les équations (38) et (40) sont équivalentes. Ainsi, par identification :

$$E' = \frac{-\Im(A_{nf/f_e})}{n \varepsilon_0} \quad (41)$$

$$E'' = \frac{\Re(A_{nf/f_e})}{n \varepsilon_0} \quad (42)$$

L'amplitude des coefficients A_k est représentée figure 50 à titre d'exemple.

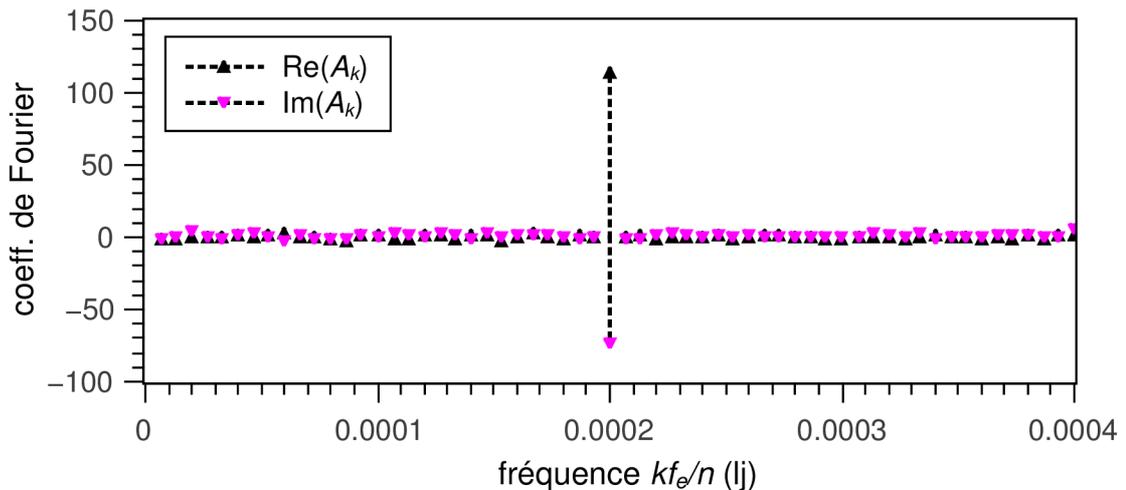


Figure 50: Parties réelles et imaginaires de A_k en fonction de la fréquence kf_e/n pour $T=0.4$

On voit que les coefficients de Fourier pour la fréquence de sollicitation $f^* = 0.0002$ sont très supérieurs aux autres. On peut donc facilement trouver $\text{Re}(A_{nf/f_e})$ et $\text{Im}(A_{nf/f_e})$ pour en déduire les modules de conservation et de perte. Par ailleurs, on propose de quantifier le bruit de l'essai par :

$$\text{bruit} = \frac{1}{n \varepsilon_0} \sum_{k=0; k \neq nf^*/f_s}^{2nf/f_s} (|\Re(A_k)| + |\Im(A_k)|) \quad (43)$$

Par la suite ce bruit sera visualisé comme barre d'erreur sur les points des courbes de spectrométrie, donnant l'importance du bruit par rapport au module mesuré.

2.2 Traction uniaxiale

Des tests de traction uniaxiale sur des polymères monodisperses de longueur 10, 50, 200 et 1000 sont utilisés à des fins de comparaison. Ces tests se déroulent comme suit :

- **Une phase d'équilibration à la température et à la pression voulues** par l'utilisation d'un thermostat de Nosé-Hoover. Cette phase est elle-même divisée en 3 étapes : (i) refroidissement du réseau de $T^*=1$ à la température de test en 10^5 pas de temps. (ii) diminution de la pression sur les bords de boîte de 0.5 à 0 en 10^5 pas de temps. (iii) équilibration durant 10^7 pas de temps pour laisser le matériau relaxer.

- **Une phase de sollicitation mécanique.** Cette sollicitation prend la forme d'une déformation de la boîte dans la direction x à une vitesse de déformation vraie $\dot{\varepsilon}=1 \times 10^{-5} \sigma/\tau$. La

pression est maintenue nulle sur les bords de boîte dans les deux autres directions.

3 Résultats

La partie résultat est séparée en deux sections. La première est dédiée aux résultats concernant les polymères monodisperses : des réseaux à différentes longueurs de chaîne sont testés pour estimer l'effet de celles-ci sur la température de relaxation α et sur le plateau caoutchoutique (longueur et valeur du module) ; ces résultats sont alors comparés aux données de la littérature, et à des simulations de traction continue. La deuxième partie concerne les systèmes réticulés. On estime l'effet de la densité de réticulation et on la compare aux prédictions des modèles analytiques.

3.1 Spectrométrie mécanique sur polymères monodisperses

3.1.1 Modules élastiques en fonction de la température

Quatre échantillons sont simulés avec pour longueur de chaîne $N=10, 50, 200$ et 1000 . Les boîtes comptent le même nombre d'unités et contiennent donc $M=10000, 2000, 500$ et 100 chaînes. La figure 51 montre les modules E' obtenus pour différentes températures. A noter que l'échelle des abscisses choisies exclut la valeur obtenue pour des chaînes de longueur 50 sollicitées à $T^*=2$ pour des raisons de lisibilité, mais celle-ci est prise en compte pour le tracé des courbes de tendance.

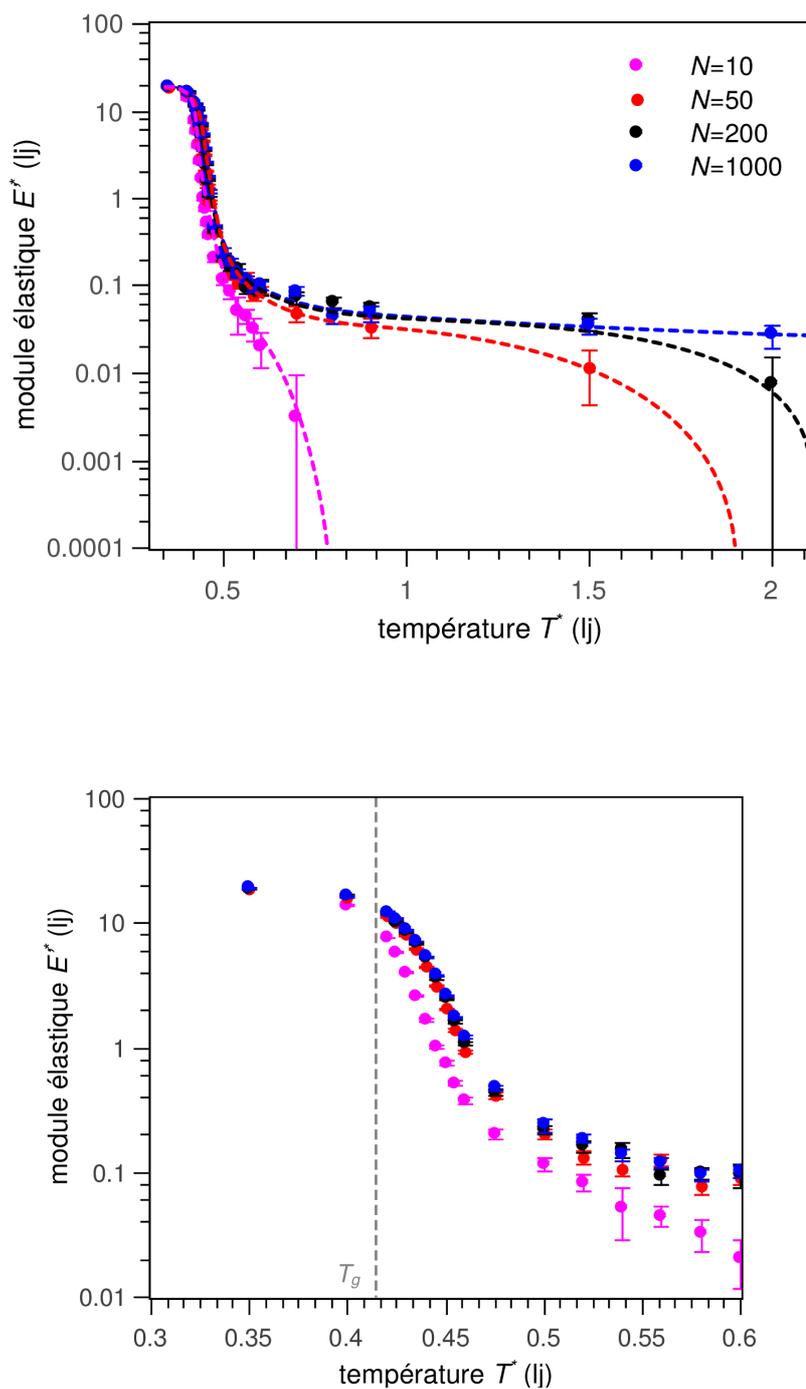


Figure 51: Module de conservation en fonction de la température pour différentes longueurs de chaînes. En haut, gamme complète des températures testées. En bas, zoom sur la transition α . La valeur de T_g^* mesurée par le test de refroidissement continu au chapitre II est indiquée en gris.

Ces courbes peuvent être décomposées en plusieurs parties : un plateau à basses températures, une chute de module correspondant à la transition alpha, un plateau caoutchoutique à plus hautes températures et enfin une chute finale du module due à l'écoulement des

chaînes.

La transition α a lieu à une température T_α^* plus basse pour l'échantillon présentant les chaînes les plus courtes ($N=10$), c'est à dire lorsque celles-ci sont non-enchevêtrées. T_α^* varie peu pour les longueurs de chaînes supérieures à 50. Concernant la valeur du module élastique sous T_α^* , celle-ci dépend peu de la longueur de chaînes à l'état vitreux. Ces résultats sont conformes à la littérature sur la transition vitreuse des polymères.

Concernant les plateaux à l'état caoutchoutique, il peut être noté que les chaînes $N=10$ n'en présentent pas, ce qui s'explique par l'absence d'enchevêtrements. Le plateau pour $N=50$ s'étend d'environ 0.7 à 1.7 et les plateaux pour $N=200$ et 1000 s'étendent au-delà de 2. Cette augmentation de la longueur du plateau avec la longueur des chaînes enchevêtrées est également prédite par les modèles de reptation^{12,13}.

Le plateau caoutchoutique est habituellement observable pour des chaînes de plus de 2 fois la longueur d'enchevêtrement. Cette longueur est estimée à 35 par des tests dynamiques¹⁴ et à 70 par des mesures topologiques¹⁵. Un plateau commence à être observé pour $N=50$, on est donc plus proche de la longueur $N_e=35$, mesurée dynamiquement par Kremer et Grest.

Enfin, concernant la chute finale correspondant à l'écoulement des chaînes, plus les chaînes sont longues et plus la chute advient à température élevée. Pour $N=50$, les résultats à $T^*=1.5$ et 2 montrent que l'écoulement a lieu entre ces deux températures tandis que l'erreur importante à $N=200$ et $T^*=2$ indique un écoulement autour de cette température. Les chaînes de 1000 ne présentent toujours pas d'écoulement à $T^*=2$.

3.1.2 Comparaison avec d'autres simulations DMA en dynamique moléculaire

Comparons d'abord nos résultats à ceux de la littérature, obtenus par spectrométrie mécanique à température constante et fréquence de sollicitation variable : ceux de Vladkov et Barrat¹¹ et de Cifre et al¹⁰. Les auteurs de ces deux articles utilisent la dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD) pour créer des chaînes polymères (méthode très similaire à la notre) et les solliciter en cisaillement de manière cyclique. Ils utilisent les mêmes potentiels, et les mêmes pas de temps et la même amplitude de déformation. Seul le rayon de coupure du potentiel Lennard-Jones change, il est de $2^{1/6}\sigma$ (rayon au minimum du potentiel) dans l'article de Cifre et al, contrairement à l'article de Vladkov et Barrat et à nos simulations

qui utilisent un rayon de coupure de 2.5σ . Les auteurs calculent le module élastique de cisaillement en fonction de la fréquence pour différentes longueurs de chaîne et pour une température T^* fixe. Nous avons reporté sur la figure 52 les valeurs qu'ils ont trouvé pour la même fréquence que celle de nos essais. A noter que leurs essais sont en cisaillement tandis que les nôtres sont en traction. On considérera que G , le module en cisaillement, et E , le module en traction, sont reliés par la relation (milieu élastique isotrope) :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (44)$$

où ν est le coefficient de Poisson. Les matériaux utilisés peuvent être considérés comme incompressibles (variation de volume de l'ordre de 0.05 % sur nos essais de spectrométrie), donc $\nu=0.5$ et $E=3G$.

Les points sont directement issus de l'article de Vladkov et Barrat. Dans le cas de l'article de Cifre et *al.* nous avons déduit la valeur de module de ses courbes de tendances (*cf.* figure 52):

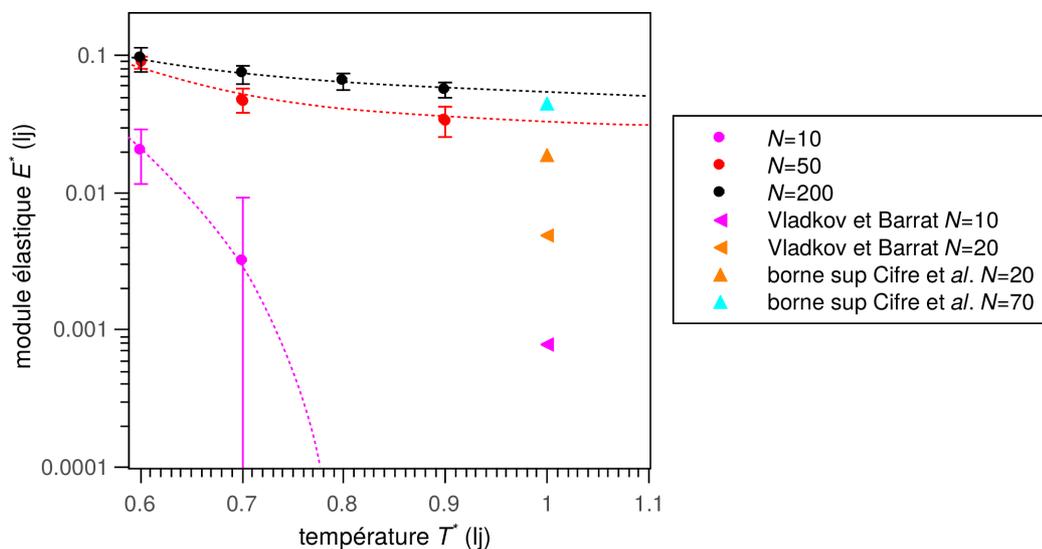


Figure 52: Comparaison entre nos résultats et les résultats de Vladkov et Barrat et Cifre et *al.*

On remarque tout d'abord que les erreurs de mesures ne sont pas incluses dans les résultats des articles et que les chaînes simulées sont plutôt courtes. Leurs résultats sont très cohérents avec ceux que nous avons obtenus. Le module pour les chaînes de 70 est bien compris entre ceux que nous avons trouvés pour des chaînes de 50 et 200.

3.1.3 Comparaison avec les simulations de traction

Certains de nos résultats de simulations en spectrométrie mécanique sont également comparés aux modules élastiques simulés dans le cas d'une traction continue uniaxiale à température $T^*=1$. Ces tests sont réalisés avec une vitesse de sollicitation un peu plus faible pour les tests de traction continue ($10^{-5}/\tau$ contre au maximum $1.26 \times 10^{-5}/\tau$ pour la spectrométrie). E''^* étant négligeable devant E'^* pour $T^* \neq T_\alpha^*$, on assimilera le module élastique E'^* au module d'Young E^* . Les modules d'Young sont calculés en utilisant une régression linéaire sur la courbe contrainte-déformation pour une déformation vraie comprise entre 0 et 0.5 (cf. fig. 53).

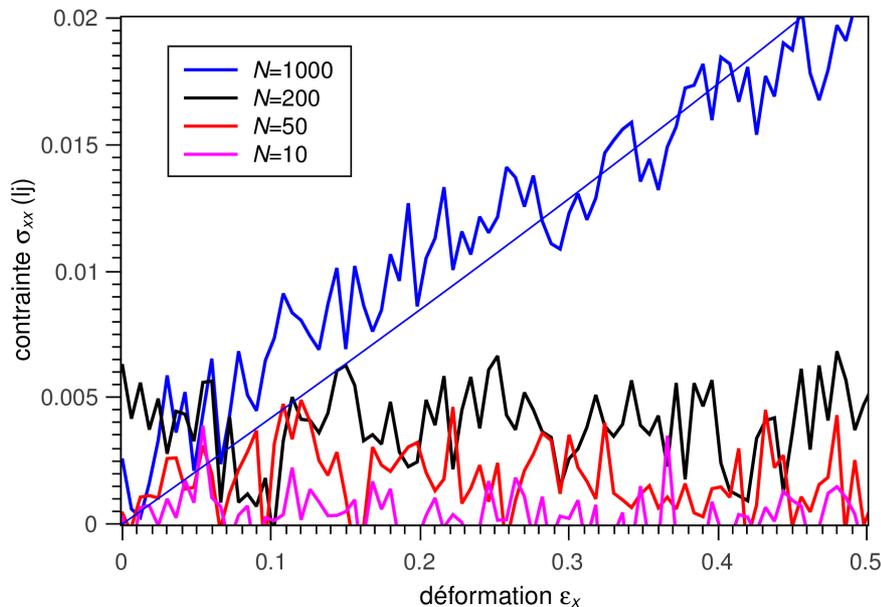


Figure 53: Courbes contrainte-déformation pour des polymères monodisperses de longueur 10, 50, 200 et 1000, à $T^*=1$.

A $T^*=1$ (supérieur à T_α^*), seul le module d'Young des chaînes de longueur 1000 est mesurable. Les autres polymères s'écoulent. Le résultat des chaînes de longueur 1000 est ainsi reporté avec les courbes de spectrométrie figure 54.

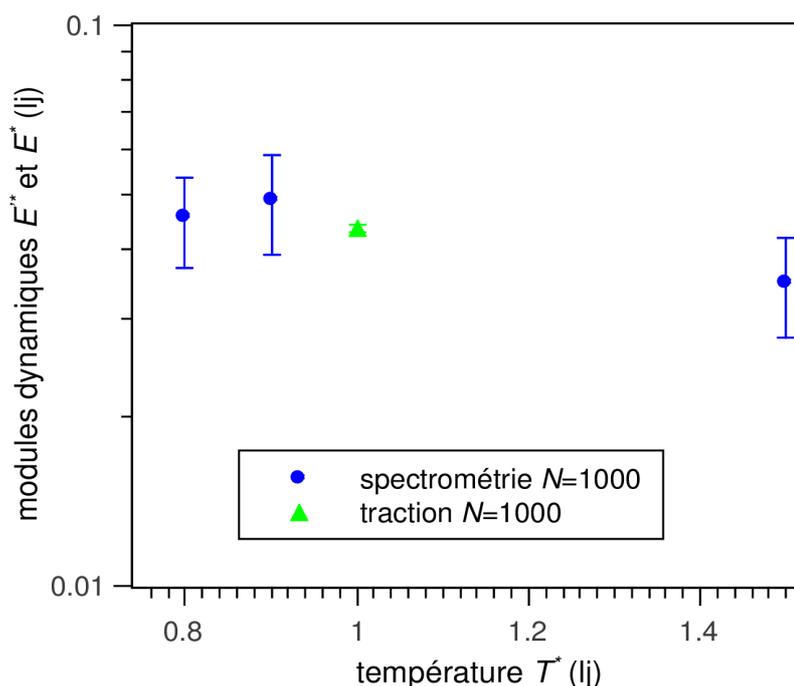


Figure 54: Comparaison entre les essais de spectrométrie et les essais de traction à $T^*=1$ ($N=1000$).

Le module de traction continue est très proche des résultats de spectrométrie. Les tests de simulation sont cohérents entre eux sur la valeur du module.

3.1.4 Comparaison avec l'expérience

La courbe du polymère monodisperse non réticulé avec $N=50$ est comparée à la courbe expérimentale issue de la thèse de Renaud Rinaldi¹⁶ (cf. fig.55). Celle-ci soumet un polycarbonate de faible masse molaire (environ 100000g/mol) à une déformation cyclique de 0.1Hz. Un polycarbonate a une longueur proche de 120 en dynamique moléculaire coarse-grained d'après l'article de Kremer et al.¹⁷. Les relaxations α et β et l'écoulement sont observés, on ne s'intéressera qu'à la relaxation α et l'écoulement. Le module élastique et la température ont été normalisés pour faciliter la comparaison. Dans la thèse de Rinaldi, la température de relaxation α vaut 425K et le module avant relaxation 0.52GPa.

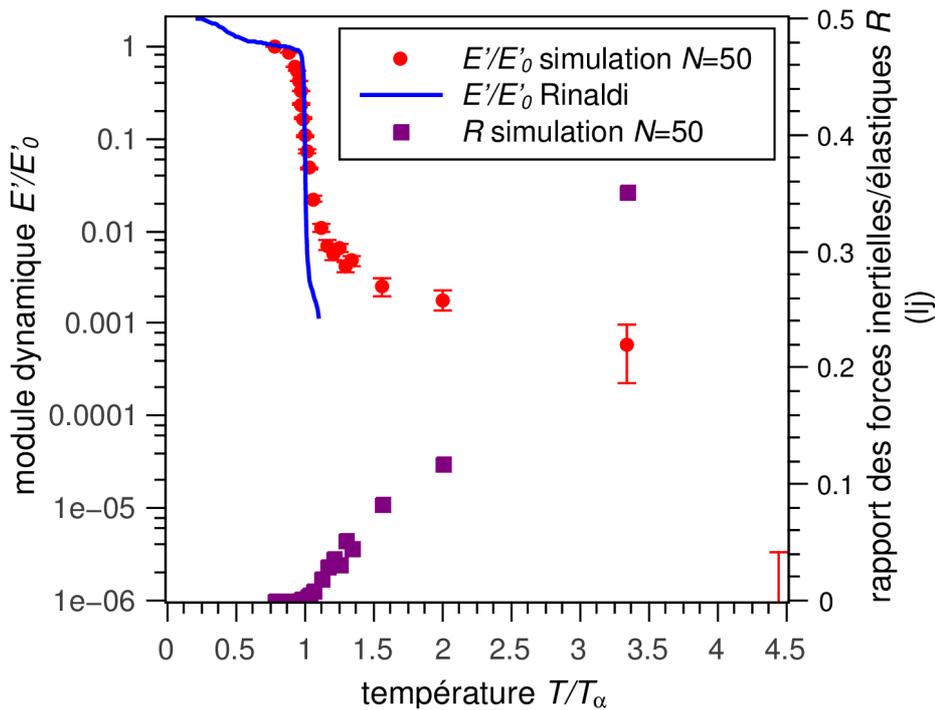


Figure 55: Module élastique (échelle de gauche) en fonction de la température d'essai pour 2000 chaînes de 50 unités et pour une courbe de spectrométrie d'un polymère amorphe, tirée de la thèse de Rinaldi. Rapport entre forces inertielles et forces élastiques (échelle de droite).

Le module élastique calculé par la simulation de spectrométrie dynamique présente une chute lors de la transition α de près d'un ordre de grandeur plus faible que l'expérience. Rappelons que la chute de module lors de la relaxation alpha est lié au contraste entre les interactions interchaînes et celles intrachaînes. Ces résultats indiquent qu'une piste pour diminuer les écarts entre les chutes de E'^* expérimentale et simulée serait d'augmenter le contraste entre interaction (*cf.* annexe 1 où nous avons traité de cette question). Néanmoins modifier les potentiels Lennard-Jones et FENE tend à modifier la température de transition vitreuse en plus du module élastique, ce qui complique le choix des modifications appliquées.

Par ailleurs, une autre piste pouvant expliquer cet écart serait la présence d'effet d'inertie dans la simulation absente de l'expérience. En effet une sollicitation cyclique engendre des effets d'inertie en parallèle avec les effets élastiques. Pour estimer l'importance relative de l'inertie, on utilise le rapport R :

$$R = \frac{\text{forces d'inerties}}{\text{forces élastiques}} = \frac{\rho^* L^{*3} \Delta L^* \omega^{*2}}{E'^* L^{*2} \Delta L^* / L^*} = \frac{\rho^* L^{*2} \omega^{*2}}{E'^*} \quad (45)$$

avec L la longueur caractéristique, ΔL la variation de longueur et ρ la masse volumique, E' le module de conservation et ω la fréquence d'oscillation. $\rho^* \approx 1$, $L^* \approx 50$, $\omega^* = 1.26 \times 10^{-3}$. On utilisera les valeurs de modules élastiques de la figure 55 pour tracer le rapport R de nos simulations sur la même figure.

On constate que R est négligeable pour les températures inférieures à T_α puis que sa valeur augmente avec la température jusqu'à atteindre environ 0.35 pour la température marquant la fin du plateau caoutchoutique, ce qui n'est plus vraiment négligeable. Pour réduire les effets d'inertie on peut diminuer ρ , L ou ω . La densité volumique actuelle correspond bien à celle d'un polymère et les systèmes étudiés sont proches du volume élémentaire représentatif (*cf.* chap. II §5.3.3), modifier ρ ou L engendrerait donc des résultats physiquement faux. Il est plus raisonnable de diminuer la fréquence de sollicitation mais cela présente l'inconvénient d'augmenter significativement le temps de calcul.

Par ailleurs, il est à noter que le temps de relaxation est inversement proportionnel à la température. C'est à dire que plus la fréquence est élevée (période courte), et plus il faudra une température élevée pour que le temps de relaxation soit inférieur à la période et donc que les chaînes s'écoulent.

On remarque également sur la figure 55 un plateau caoutchoutique simulé bien plus étendu : la température d'écoulement est environ 4 fois supérieure à T_α , malgré une longueur de chaîne plus faible, ce qui correspondrait à une température d'environ 1300K ; cette valeur est évidemment aberrante et peut s'expliquer par l'effet de la fréquence de sollicitation.

Pour vérifier cette influence de la fréquence de sollicitation, nous avons étudié pour quelques températures et des chaînes de longueur 200 à différentes fréquences. La fréquence de déformation $\omega^* = 1.26 \times 10^{-3}$ choisie pour la spectrométrie est un compromis entre représentativité des essais et vitesse de calcul. Nous avons réalisés des essais à une fréquence 10 fois plus élevée et à une fréquence 10 fois plus faible. Néanmoins, pour des raisons de temps de calculs très élevés, un seul essai est réalisé à cette fréquence ($\omega^* = 1.26 \times 10^{-4}$) à $T^* = 0.7$ (*cf.* fig. 56) :

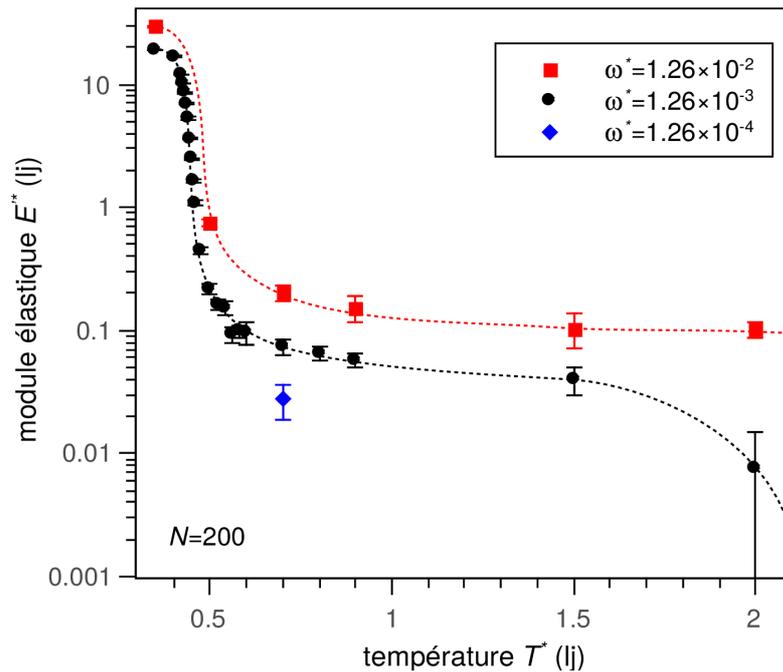


Figure 56: Module élastique pour 500 chaînes de 200 unités pour différentes fréquences de sollicitation.

Il est constaté que plus la fréquence est élevée, plus le module élastique à l'état caoutchouque est élevé. Cela montre bien les effets d'inertie, très importants à la fréquence la plus élevée : le calcul des forces d'inertie sur les forces élastiques (*cf.* éq 45) donne un ratio R d'environ 4 à la fréquence $\omega^* = 1.26 \times 10^{-2}$. Le calcul de ce même rapport prévoit aux fréquences plus faibles ($\omega^* = 1.26 \times 10^{-4}$) que les forces d'inerties sont négligeables (sauf à l'écoulement). A la fréquence de nos tests $\omega^* = 1.26 \times 10^{-3}$, nos calculs précédents montrent que les forces d'inerties sont négligeables pour un module supérieur à 4×10^{-3} , ce qui sera toujours le cas de nos réseaux réticulés (chap. IV et V).

On peut alors discuter de la longueur du plateau, qui diminue en effet très fortement lorsqu'on passe de $\omega^* = 1.26 \times 10^{-4}$ à $\omega^* = 1.26 \times 10^{-3}$. La température d'écoulement très élevée à $\omega^* = 1.26 \times 10^{-3}$ (et donc la longueur importante du plateau) est simplement la conséquence d'une fréquence de sollicitation élevée, du fait d'une dépendance du temps de relaxation α et du temps de reptation faibles à hautes températures.

Pour conclure, si les tendances qualitatives sont bien reproduites, les valeurs quantitatives des ratios de la chute du module et de la longueur du palier le sont moins dans ce der-

nier cas, du fait de la sollicitation rapide de nos échantillons. Cela n'empêche pas d'effectuer des observations qualitatives, permettant notamment de mettre en évidence l'effet de la longueur de chaînes.

3.2 Spectrométrie mécanique sur élastomères

3.2.1 Présentation des résultats des réseaux réticulés

Pour estimer l'effet des réticulations sur le module élastique, les simulations de spectrométrie sont effectuées sur 3 réseaux de 500 chaînes de 200 unités réticulées à des densités de réticulation $d_{cl}=0, 0.01$ et 0.04 (nombre de liens créés par nombre d'unités dans le système, décrit au chapitre II) pour des températures allant de $T^*=0.5$ à 2 (cf. fig. 57). Des essais supplémentaires sont effectués à $T^*=1$ sur deux réseaux de 100 chaînes de 1000 réticulés à $d_{cl}=0.01$ et 0.04 et sur deux réseaux de 100 chaînes de 1000 réticulés à $d_{cl}=0.04$ puis coupés à $d_c=0.02$ et 0.03 (cf. figure 58) pour simuler une dégradation par irradiation, d_c étant le nombre de liens supprimés sur le nombre d'unités du système.

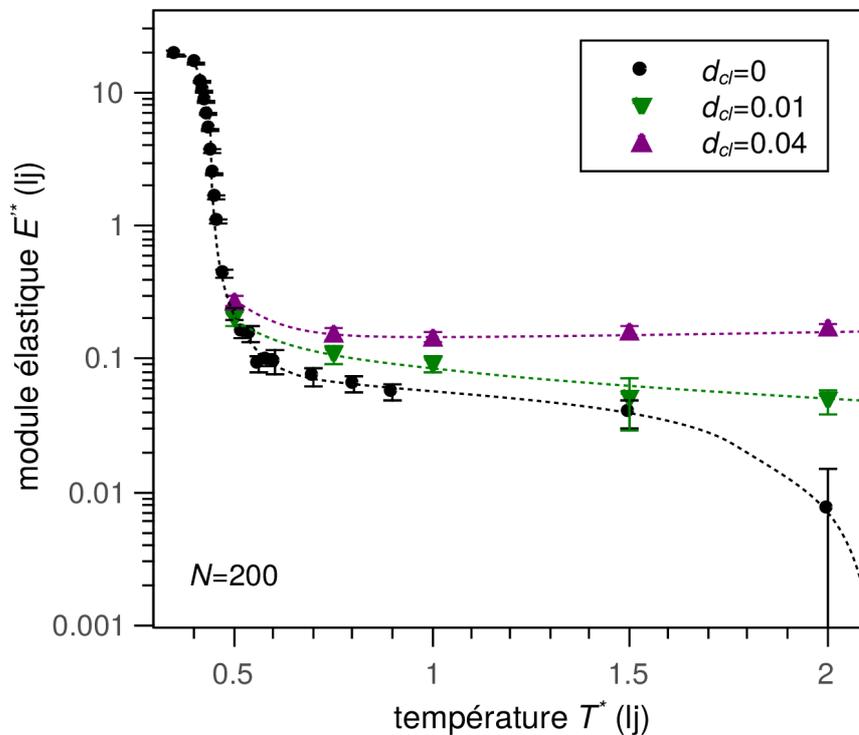


Figure 57: Module élastique en fonction de la température pour différentes densités de réticulation.

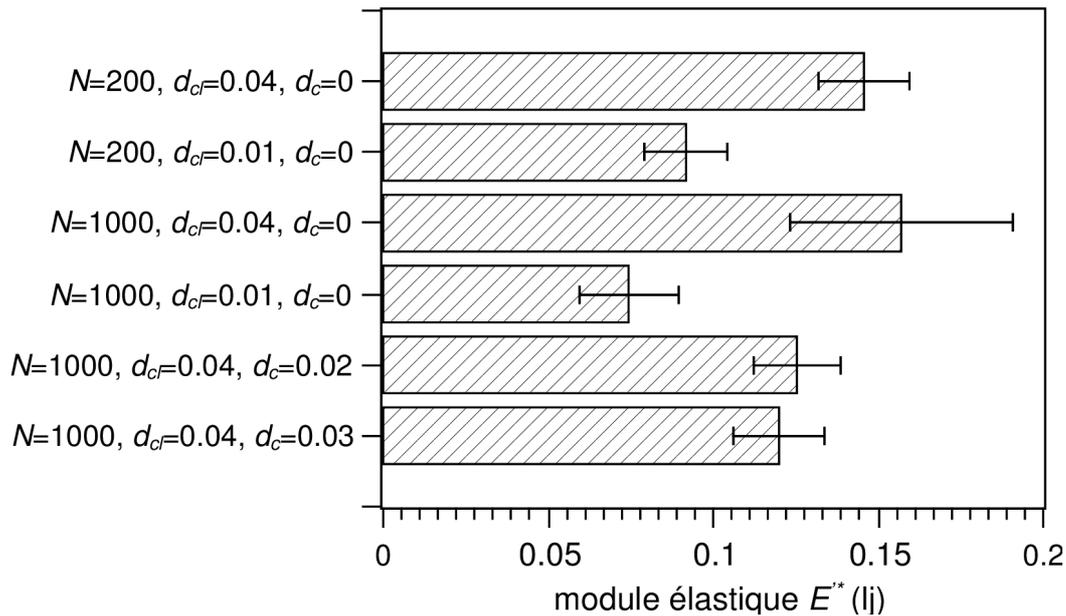


Figure 58: Module élastique pour différentes longueurs de chaînes, densités de réticulation et densités de coupures à $T^*=1$.

La figure 57 met en évidence, comme attendu, l'absence d'écoulement pour les réseaux réticulés. On observe également l'augmentation du module avec l'augmentation de la densité de réticulation (et donc de la densité de chaînes actives) pour des réseaux basés sur de chaînes de même longueur (cf. fig. 58). Cette augmentation du module avec la densité de chaînes actives est aussi valable pour les systèmes réticulés et coupés, qui ont une densité de chaînes actives comprise entre celles des réseaux réticulés à $d_{cl}=0.01$ et celles des réseaux réticulés à $d_{cl}=0.04$ (cf. annexe 4.1.1). Cette dépendance du module à la densité de chaînes actives a été largement étudiée, aussi nous allons comparer ces valeurs de module aux prédictions des modèles de la littérature.

3.2.2 Modèle élastique du plateau caoutchoutique

Puisque la longueur de chaîne et la longueur entre enchevêtrements sont connues, il est possible d'estimer le module d'Young à partir du modèle dit affine¹⁹⁻²¹:

$$\sigma_{xx} = k_b T \nu (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (46)$$

avec k_b la constante de Boltzmann, T la température, ν la densité de chaînes actives et

$\lambda = l/l_0$ l'élongation. Comme $\varepsilon_{xx} = \ln(\lambda)$:

$$\sigma_{xx} = k_b T \nu \left(e^{2\varepsilon_{xx}} - e^{-\varepsilon_{xx}} \right) \quad (47)$$

A petites déformations, $\sigma_{xx} = E \varepsilon_{xx}$ et ε_{xx} tend vers 0. Comme e^x a pour développement limité $1+x$ en $x=0$, on a :

$$E = 3k_b T \nu \quad (48)$$

On rappelle également que $T^* = k_b T / \varepsilon$ et $E^* = E \sigma^3 / \varepsilon$ avec $\varepsilon = 1$ et $\sigma = 1$. On a alors :

$$E^* = 3 T^* \nu \quad (49)$$

La valeur de densité de chaînes actives est la somme des densités de chaînes actives chimiques ν_c et de chaînes actives par enchevêtrement ν_e . La densité de chaînes actives chimie est mesurée comme décrit au paragraphe 5.1.2 du chapitre II et la densité de chaînes actives par enchevêtrements est calculée à partir de l'équation 50 (on considérera ici que tous les enchevêtrements sont mécaniquement actifs) :

$$\nu_e = \frac{M}{V(T)} \times \left(\frac{N}{N_e} - 1 \right) \quad (50)$$

avec V le volume de la boîte, qui dépend de la température, M le nombre de chaînes, N la longueur des chaînes et N_e la longueur entre enchevêtrements qui ne dépend ni de la température, ni de la longueur de chaînes¹⁴. N_e est estimée à 35 (cf. § 3.1.1). Les résultats de ce modèle sont comparés aux modules élastiques obtenus par simulation en spectrométrie pour des chaînes de longueur $N=200$ (cf. fig. 59) et pour trois densités de réticulation 0, 0.02 et 0.04 (cf. fig. 60).

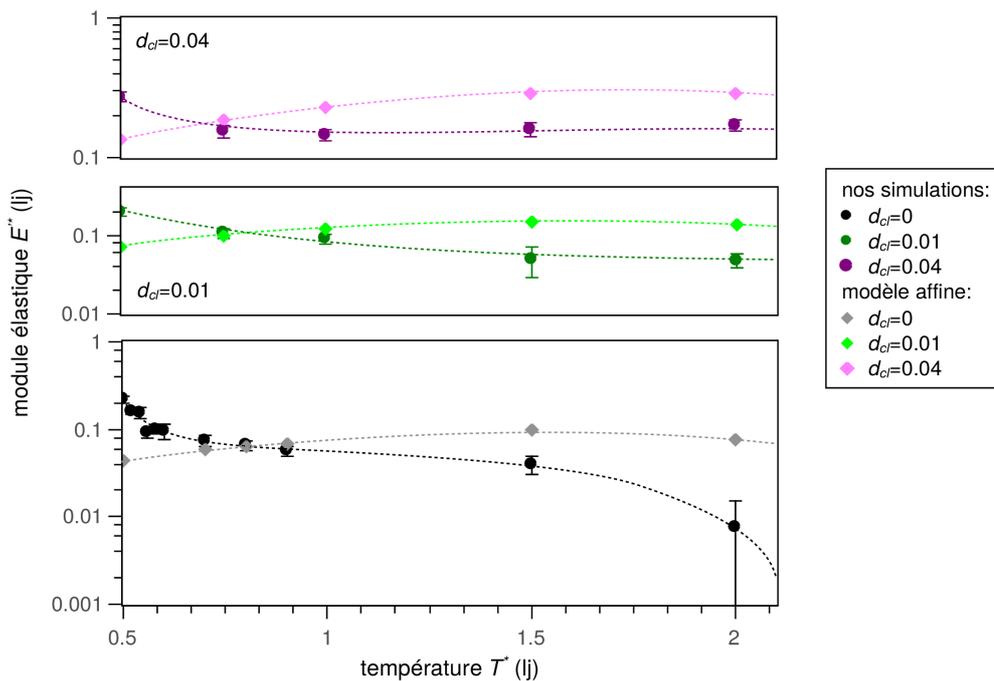


Figure 59: Comparaison entre les simulations de spectrométrie et le modèle de réseau affine ($N=200$).

On note d'abord que le module élastique n'est pas proportionnel à la température dans les courbes issues du modèle, contrairement à ce que l'équation (49) suggère. Dans cette relation, le module varie proportionnellement à T^* et à la densité de chaînes actives. Or la densité de chaînes actives est inversement proportionnel au volume, qui augmente légèrement lorsque la température augmente. La densité de chaînes actives décroît donc avec la température et compense l'augmentation du module avec la température.

On peut également constater que les valeurs modélisées sont assez proches des valeurs simulées dans la plage de $T^*=0.7$ à 1. En dessous de cette température, les valeurs diffèrent, le modèle affine ne prenant pas en compte les effets visqueux lié à la proximité avec la relaxation alpha. Au dessus de $T^*=1$, le modèle tend à surestimer le plateau caoutchoutique. Pour mieux visualiser ce phénomène, on trace les modules à $T^*=1$ des réseaux réticulés en fonction de 3ν , la valeur du module calculée par le modèle pour cette température (cf. fig. 60).

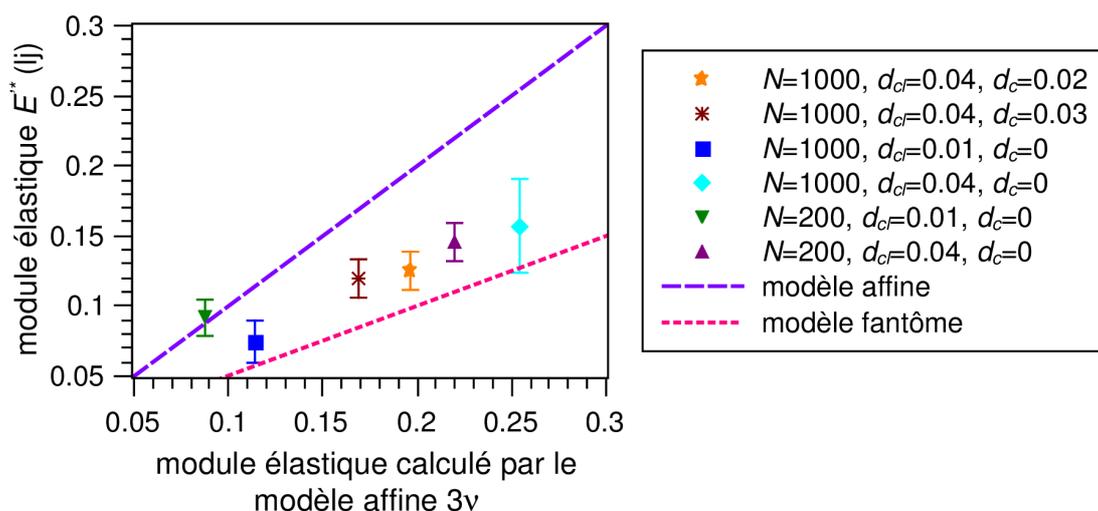


Figure 60: Module élastique issu des simulations de spectrométrie en fonction du module prévu par le modèle de réseau affine à $T=1$. En tirets la fonction $f(x) = x$ et en pointillés la fonction $f(x) = 0.5x$.

Les fonctions $f(x)=x$ et $f(x)=0.5x$ ont été tracées sur la figure pour guider l'œil. On constate ainsi que pour la quasi-totalité des réseaux réticulés, le modèle affine surestime le module élastique. Il le surestime d'autant plus que le paragraphe 3.1.4 montre que la simulation de DMA surestime déjà la valeur du module élastique dans des conditions normales d'utilisation. Si ce fait est pris en compte, la fonction $f(x)=0.5x$ semble une meilleure approximation de E^* . Cette fonction correspond à un autre modèle, le modèle fantôme.

Là où le modèle affine suppose un déplacement des unités directement proportionnel à la déformation du réseau complet, le modèle fantôme²² suppose qu'un déplacement secondaire, généré par les contraintes topologiques, s'ajoute au déplacement affine. Dans le cadre de ce modèle, le module élastique s'exprime :

$$E^* = 3 \left(1 - \frac{2}{\varphi} \right) T^* v \quad (51)$$

avec φ la fonctionnalité du réseau, qui vaut 4 dans nos simulations.

Il est assez inattendu que le modèle fantôme représente mieux nos réseaux que le modèle affine. En effet, il est habituellement reconnu que le modèle affine est plus représentatif de la physique des réseaux que le modèle fantôme dans le cas des petites déformations. Nous n'avons pas d'explication au fait que ce n'est pas ici ce que suggère nos résultats.

4 Conclusion

Dans ce chapitre le protocole expérimental classique de spectrométrie mécanique donnant les modules dynamiques en fonction de la température a été adapté à des simulations de CGMD. Il a été vérifié que les simulations reproduisent correctement les tendances (valeur et longueur du plateau caoutchoutique) obtenues en changeant la topologie (longueur de chaîne et densité de réticulation). Ces résultats ont alors été comparés à d'autres approches, expérimentales, théoriques ou de simulations. De cette comparaison ressort le fait que la simulation présente une bonne reproductibilité même avec des variations dans le type de tests mécaniques utilisés. Par ailleurs, elle reproduit qualitativement les résultats expérimentaux, même si, quantitativement, la chute de module lors de la relaxation α est plus faible et le plateau caoutchoutique plus long du fait des effets d'inertie. Un essai de spectrométrie à plus faible vitesse de sollicitation a montré qu'il était possible de s'approcher davantage des résultats expérimentaux, au prix cependant d'une très grande augmentation de la durée des simulations.

Les essais sur réseaux réticulés ont été comparés au modèle du réseau affine et les résultats montrent que les essais sont plus proches des résultats du réseau fantôme.

Ce chapitre a montré quel était le comportement mécanique à petites déformations des réseaux qui avaient été créés lors du chapitre précédent et quels étaient les atouts et les limites de la simulation DMA pour mesurer ce comportement. Le chapitre suivant explore le comportement mécanique aux grandes déformations et à la rupture.

5 Bibliographie

1. Fawcett, A. H. *Polymer spectroscopy*. (Wiley, 1996).
2. Perez, M., Lame, O. & Deschamps, A. Global Techniques for Characterizing Phase Transformations—A Tutorial Review. *Adv. Eng. Mater.* **12**, 433–446 (2010).
3. Dyre, J. C. & Olsen, N. B. Minimal model for beta relaxation in viscous liquids.

- Phys. Rev. Lett.* **91**, 155703 (2003).
4. Sixou, B. Molecular dynamics simulation of the first stages of the cavitation process in amorphous polymers. *Mol. Simul.* **33**, 965–973 (2007).
 5. Likhtman, A. E., Sukumaran, S. K. & Ramirez, J. Linear viscoelasticity from molecular dynamics simulation of entangled polymers. *Macromolecules* **40**, 6748–6757 (2007).
 6. Sen, S., Kumar, S. K. & Keblinski, P. Viscoelastic properties of polymer melts from equilibrium molecular dynamics simulations. *Macromolecules* **38**, 650–653 (2005).
 7. Yang, S., Cui, Z. & Qu, J. A coarse-grained model for epoxy molding compound. *J. Phys. Chem. B* **118**, 1660–1669 (2014).
 8. Ciccotti, G., Jacucci, G. & McDonald, I. ‘Thought-experiments’ by molecular dynamics. *J. Stat. Phys.* **21**, 1–22 (1979).
 9. Morriss, G. P. & Evans, D. J. Application of transient correlation functions to shear flow far from equilibrium. *Phys. Rev. A* **35**, 792 (1987).
 10. Cifre, J. G. H., Hess, S. & Kröger, M. Linear Viscoelastic Behavior of Unentangled Polymer Melts via Non-Equilibrium Molecular Dynamics. *Macromol. Theory Simul.* **13**, 748–753 (2004).
 11. Vladkov, M. & Barrat, J.-L. Linear and nonlinear viscoelasticity of a model unentangled polymer melt: molecular dynamics and rouse modes analysis. *Macromol. Theory Simul.* **15**, 252–262 (2006).
 12. Doi, M. & Edwards, S. d. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1.—Brownian motion in the equilibrium state. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **74**, 1789–1801 (1978).
 13. de Gennes, P.-G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *J. Chem. Phys.* **55**, 572–579 (1971).
 14. Kremer, K. & Grest, G. S. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* **92**, 5057–5086 (1990).
 15. Sukumaran, S. K., Grest, G. S., Kremer, K. & Everaers, R. Identifying the primitive

- path mesh in entangled polymer liquids. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **43**, 917–933 (2005).
16. Rinaldi, R. Loi physique de comportement des polymères amorphes et intégration dans un code éléments finis. (INSA de Lyon, 2006).
 17. Kremer, K., Sukumaran, S. K., Everaers, R. & Grest, G. S. Entangled polymer systems. *Comput. Phys. Commun.* **169**, 75–81 (2005).
 18. Rouse Jr, P. E. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *J. Chem. Phys.* **21**, 1272–1280 (1953).
 19. Kuhn, W. Dependence of the average transversal on the longitudinal dimensions of statistical coils formed by chain molecules. *J. Polym. Sci.* **1**, 380–388 (1946).
 20. Wall, F. T. & Flory, P. J. Statistical thermodynamics of rubber elasticity. *J. Chem. Phys.* **19**, 1435–1439 (1951).
 21. Rubinstein, M. & Panyukov, S. Elasticity of polymer networks. *Macromolecules* **35**, 6670–6686 (2002).
 22. James, H. M. & Guth, E. Simple presentation of network theory of rubber, with a discussion of other theories. *J. Polym. Sci.* **4**, 153–182 (1949).

Chapitre IV – Comportement aux grandes déformations et rupture d'élastomères homogènes

1 INTRODUCTION.....	112
2 MÉTHODES.....	113
2.1 TEST DE TRACTION UNIAXIALE.....	113
2.2 CRITÈRE DE RUPTURE DE CHAÎNE.....	113
2.3 COMPORTEMENT GLOBAL EN TRACTION.....	118
3 ANALYSE DES COURBES DE TRACTION.....	121
3.1 GRANDES DÉFORMATIONS.....	121
3.1.1 <i>Comportement des systèmes non réticulés</i>	121
3.1.2 <i>Comportement des systèmes réticulés</i>	122
3.1.3 <i>Modélisation des grandes déformations</i>	124
3.1.4 <i>Domaines linéaires et non-linéaire avant durcissement</i>	127
3.1.5 <i>Durcissement</i>	131
3.2 RUPTURE DES ÉLASTOMÈRES HOMOGENES.....	135
3.2.1 <i>Premières ruptures</i>	136
3.2.2 <i>Développement des cavités</i>	137
3.2.3 <i>Rupture finale</i>	138
4 CONCLUSIONS.....	139
5 BIBLIOGRAPHIE.....	140

1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'influence de la topologie des réseaux sur le comportement desdits réseaux soumis à de petites déformations. Il s'agit à présent d'étendre cette étude aux grandes déformations et à la rupture.

À déformations modérées, avant durcissement, nombres de travaux expérimentaux s'appuient sur le comportement mécanique du matériau et des considérations statistiques pour estimer sa topologie. Ils utilisent alors les modèles de Rubinstein-Panyukov^{1,2} et Davidson-Goulbourne³ qui distinguent la part des sous-chaînes actives par nœuds chimiques et celles actives par enchevêtrements pour le domaine élastique non-linéaire. Dès lors qu'un durcissement est observé, les modèles les plus pertinents sont ceux d'Arruda-Boyce⁴, Wu et van der Giessen⁵ et Gent-Gent^{6,7}, qui utilisent la fonction de Langevin inverse permettant de décrire l'extensibilité finie des chaînes, également reliée à la topologie du réseau élastomère. La rupture peut également être un moyen d'estimer cette topologie ; on pense notamment aux travaux de Lake et Thomas⁸ qui lie l'énergie de rupture à la longueur et la densité des sous-chaînes actives mécaniquement. Néanmoins, on notera dans ce cas que la modélisation du phénomène par une approche analytique et moyennée reste délicate tant la rupture est le résultat de mécanismes locaux fortement dépendants des défauts et hétérogénéités de la topologie du réseau.

Dans notre approche numérique, il est possible d'appliquer la démarche inverse et de construire des réseaux dont on connaît parfaitement la topologie pour en mesurer ensuite le comportement mécanique global. Ainsi des élastomères homogènes seront soumis à des tests de traction jusqu'à rupture. Le module élastique, l'allongement à durcissement et l'allongement et la contrainte à rupture sont estimés à partir des courbes résultantes par des modèles grandes déformations avant d'être comparés aux paramètres topologiques mesurés sur les élastomères.

2 Méthodes

2.1 Test de traction uniaxiale

On rappelle le déroulement des tests de traction uniaxiale déjà abordés au chapitre III, paragraphe 2.2 :

- **Une phase d'équilibration à la température et à la pression voulues** par l'utilisation d'un thermostat de Nosé-Hoover. Cette phase est elle-même divisée en 3 étapes : (i) refroidissement du réseau de $T^*=1$ à la température de test en 10^5 pas de temps, température pour laquelle les matériaux sont clairement dans le domaine caoutchoutique (T_g^* de l'ordre de 0.41, cf. chap II §3.5). (ii) diminution de la pression sur les bords de boîte de 0.5 à 0 en 10^5 pas de temps. (iii) équilibration durant 10^7 pas de temps pour laisser le matériau relaxer.

- **Une phase de sollicitation mécanique.** Cette sollicitation prend la forme d'une déformation de la boîte dans la direction x à une vitesse de déformation vraie $\dot{\epsilon}=1\times 10^{-5}\sigma/\tau$. La pression est maintenue nulle sur les bords de boîte dans les deux autres directions.

2.2 Critère de rupture de chaîne

Lors d'essais en grandes déformations, les chaînes sont susceptibles de se rompre. La simulation peut rendre compte de ce phénomène. Par défaut, un lien covalent, décrit par un potentiel FENE, se rompt lors de la déformation lorsqu'il dépasse la longueur 1.5σ , longueur maximale du FENE. Cependant cette longueur de 1.5σ correspond à l'application d'une force infinie sur le lien, ce qui n'est pas physique. Pour corriger ce problème, un critère de rupture plus réaliste est appliqué. On introduit alors une nouvelle longueur limite, inférieure à 1.5σ , pour laquelle le lien rompra.

La force F_{covr} nécessaire pour rompre le lien sera fixée en unités Lennard-Jones, c'est à dire en fonction de la force F_{LJr} nécessaire pour s'extraire d'une liaison faible ($\sim 2.4\epsilon/\sigma$). On définit ainsi le rapport $r_F = F_{covr}/F_{LJr}$. Le rapport utilisé varie selon les articles consultés : Rottler et Robbins⁹ utilisent un rapport de 100 pour simuler la cavitation et la craquelure de polymères, Stevens¹⁰ un rapport de 65 et Sides et al.¹¹ un rapport de 44.4 pour étudier l'adhésion d'un polymère à une surface, et Sliozberg et al.¹² un rapport de 590 pour estimer la part des enchevêtrements dans la rupture d'un gel.

Le choix du rapport de force et l'explication de cette variabilité sont expliquées dans

l'article de Stevens¹⁰. Le rapport de force entre une liaison forte et une liaison faible vaut environ 1000 d'après les mesures expérimentales. Comme une unité dans le modèle coarse-grained représente plusieurs atomes, le dénominateur F_{LJr} doit être multiplié par ce nombre d'atome et le rapport résultant r_F est ainsi plus faible. On choisira un rapport de 100, plus souvent utilisé dans la littérature. Plus de détails sur la façon de calculer ce rapport se trouvent en annexe 2.

Par ailleurs, il est à noter que les articles précédents utilisent tous un potentiel quadratique (éq. (52)) pour représenter les liens covalents à la place du FENE.

$$U_q(r) = K(r - R_c)^2(r - R_c - B_1)(r - R_c - B_2) + U_0 \quad (52)$$

Cependant les paramètres de ce potentiel diffèrent d'un article à l'autre. Le FENE est remplacé par ce potentiel quadratique pour éviter un mouvement de recul des bouts de chaînes créés par la rupture, puisque le potentiel quadratique présente une force nulle lorsque la distance de rupture est atteinte. Néanmoins les articles précédemment cités ne présentent pas de visualisation de l'impact réel de ce choix.

Ainsi pour combler cette absence de comparaison entre l'effet des deux potentiels, on soumet au test de traction décrit au paragraphe suivant deux réseaux identiques, basés sur un polymère monodisperse de longueur $N=1000$ réticulé tel que $d_{cl}=0.04$, l'un utilisant le potentiel quadratique et l'autre le potentiel FENE. Un rapport de force à rupture de $r_F=100$ est choisi pour les potentiels^a. Les deux courbes contrainte-déformation résultantes sont présentées dans la figure 61.

^a Cela correspond à une rupture des liens dépassant une longueur 1.366σ pour le potentiel FENE. Le détail du calcul de cette longueur se trouve en annexe 2.

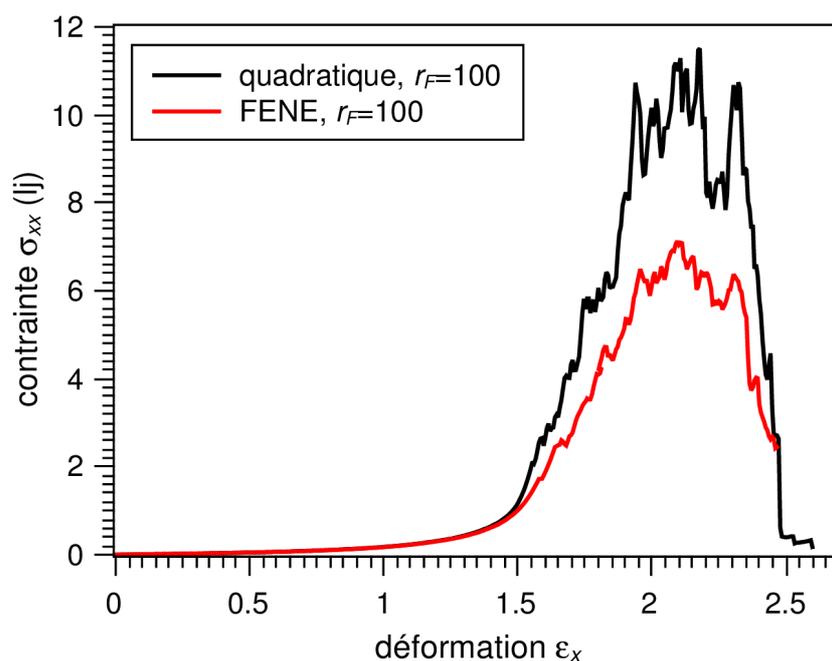


Figure 61: Courbes contrainte-déformation pour deux réseaux identiques avec $r_F=100$. Les liens sont simulés par un potentiel quadratique pour la courbe noire et FENE pour la courbe rouge.

On constate sur la figure 61 que le comportement des deux réseaux est identique jusqu'à une déformation vraie en traction ϵ_x d'environ 1.5, c'est à dire jusqu'au début du durcissement, marqué par l'inflexion des courbes. Pour des déformations supérieures, la contrainte mesurée et les sauts dans la valeur de la contrainte sont plus élevés pour le réseau avec potentiel quadratique. On constate néanmoins que ces derniers se produisent approximativement aux même valeur de déformation, ce qui suggère que ce sont les mêmes chaînes qui rompent. Concernant la rupture, la dernière chute brusque de contrainte a lieu également à même déformation.

L'utilisation d'un potentiel quadratique n'atténue donc pas les variations brusques de contraintes provoquées par la rupture du lien covalent en diminuant la force appliquée sur les atomes au moment même de la rupture, mais au contraire les accentue. L'utilisation du potentiel quadratique n'est donc pas une bonne idée. Nous préférons donc utiliser le potentiel FENE, même s'il conduit également à des sauts de contraintes. Pour expliquer ces derniers, il faut rappeler que le potentiel FENE, développé par Warner¹³ pour représenter les liens covalents, est utilisé pour approximer en une expression simple la fonction inverse de Langevin (cette fonction a été établie par Kuhn et Grun¹⁴ à partir de considération

statistiques pour rendre compte de l'extensibilité limite d'une chaîne polymère), mais cette approximation s'avère incorrecte aux grandes déformations. Un article de Kröger¹⁵ datant de 2015 propose d'autres approximations pour la fonction de Langevin inverse mais l'implantation de ces alternatives n'a cependant pas encore été effectuée sous LAMMPS, le logiciel de dynamique moléculaire utilisé pour ces essais.

Pour mieux comprendre ces sauts, nous avons effectué une compression puis une seconde traction sur le réseau précédent en cours de rupture, à partir de l'état au maximum de la contrainte (cf. fig. 62).

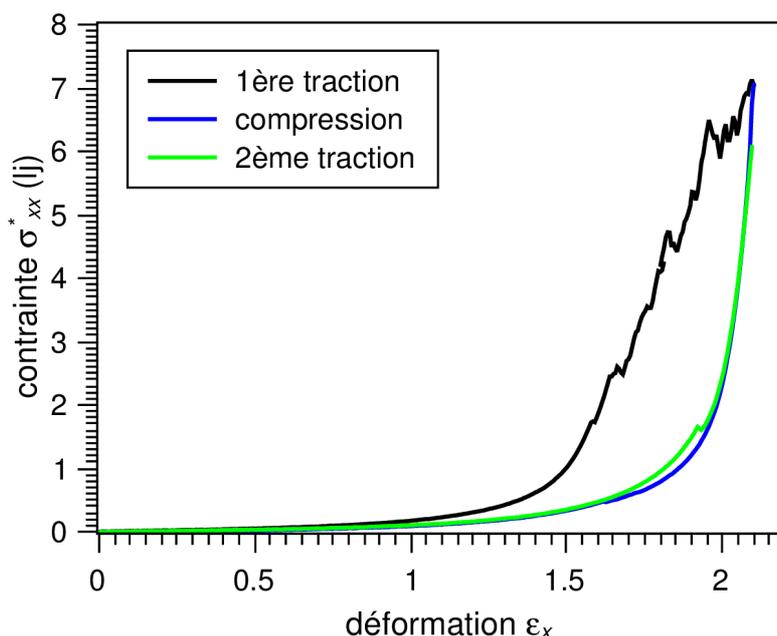


Figure 62: Courbes contrainte-déformation pour un réseau basé sur des chaînes de 1000 réticulées à $d_c=0.02$ subissant une compression puis traction après début de cavitation.

On observe à la compression une décroissance rapide de la contrainte qui est inférieure à même déformation, à la contrainte de première traction. A la seconde traction, la courbe de contrainte-déformation est superposée à la courbe de décharge. Les sauts observés correspondent donc bien à la rupture localisée de chaînes qui modifient de manière irréversible la topologie et donc la réponse mécanique du réseau.

Cet effet est généralement peu ou pas observé expérimentalement sur des élastomères lorsqu'ils ne sont pas chargés, le début de rupture d'un élastomère étant souvent confondu avec la rupture finale. Une première hypothèse est que la présence de l'hystérèse est liée à la vitesse de traction, rapide comparée à l'expérience. Pour vérifier cette hypothèse, le ré-

seau de chaînes de 1000 réticulé à $d_{cl}=0.02$ subit une traction à une vitesse 10 fois inférieure au test classique une fois le maximum de contrainte atteint (cf. fig. 63).

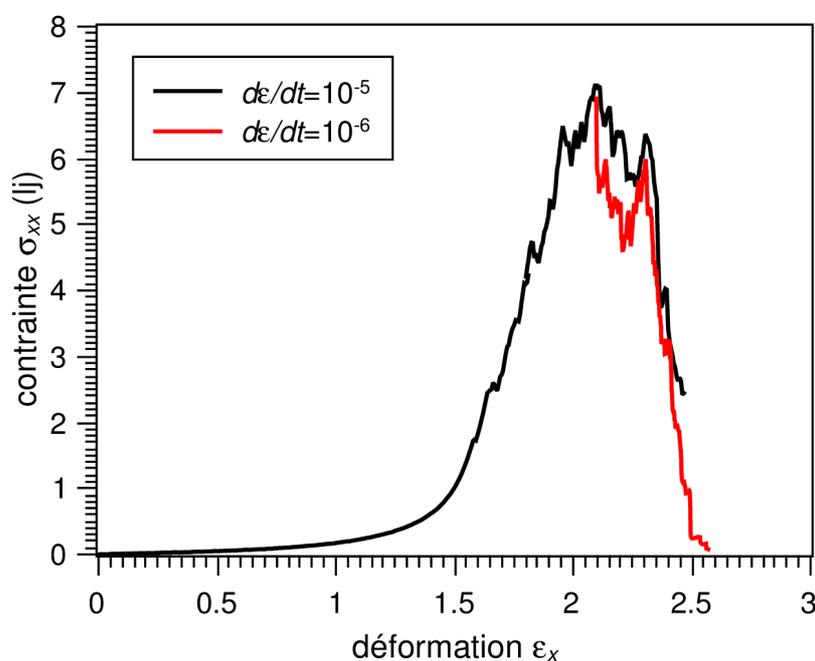


Figure 63: Courbes contrainte-déformation pour un réseau basé sur des chaînes de 1000 réticulées à $d_{cl}=0.02$ dont la phase finale de traction est effectuée à deux vitesses de déformation différentes.

On constate que réduire la vitesse de déformation ne réduit pas l'écart de déformation entre rupture locale et rupture finale, ni les sauts de contraintes. Si la vitesse n'explique pas les sauts, ceux-ci ne sont donc pas dus au faible temps laissé aux chaînes pour se repositionner mais plutôt à la faible taille de la boîte, qui ne permet pas de moyennner correctement les conséquences des ruptures locales.

Cela impliquerait que deux boîtes ayant les mêmes caractéristiques moyennes n'aurait pas la même allure de contrainte à cause des sauts de contrainte. Nous avons donc évalué la répétabilité des résultats. Une boîte de polymère monodisperse de $M=500$ chaînes de longueur $N=200$ est sélectionnée puis cette même boîte est réticulée par deux fois de manière aléatoire à une densité de réticulation $d_{cl}=0.02$, créant deux boîtes ayant la même base et la même densité de réticulation mais une répartition différente des nœuds de réticulation. Un autre test est réalisé en prenant une autre boîte de polymère monodisperse de $M=500$ chaînes de longueur $N=200$, qui subit également une réticulation à $d_{cl}=0.02$. Les résultats sont présentés figure 64.

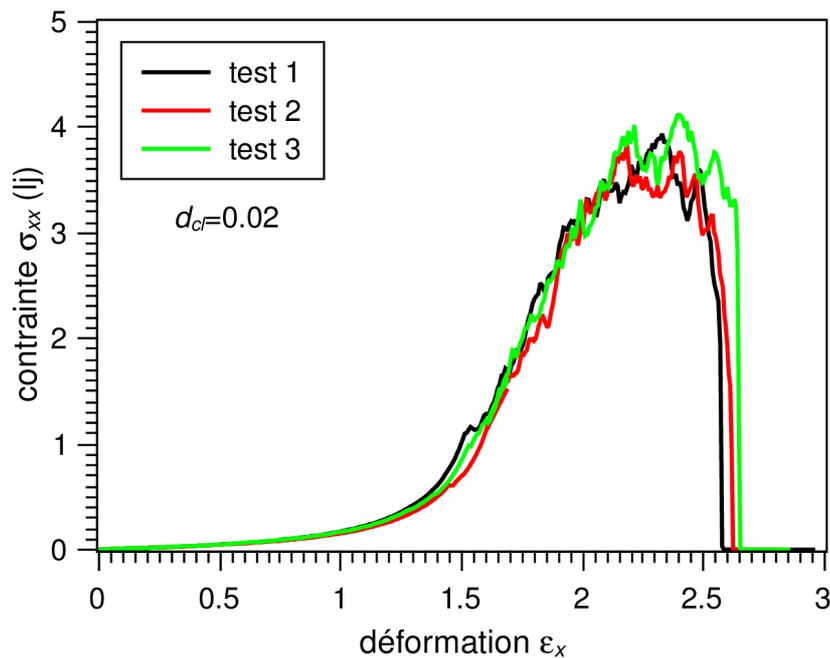


Figure 64: Courbes contrainte-déformation pour trois réseaux de 500 chaînes de 200 unités réticulées à $d_c=0.02$ à $T^*=1$ et $r_f=100$.

Il est constaté que le comportement du matériau reste très similaire d'un test à l'autre. On considérera donc que notre taille de boîte est suffisamment représentative du comportement du matériau.

2.3 Comportement global en traction

Une traction complète est réalisée sur un élastomère basé sur des chaînes de longueur $N=1000$ et réticulés à une densité de réticulation $d_c=0.04$. L'évolution de la contrainte et du volume en fonction de la déformation est présentée figure 65.

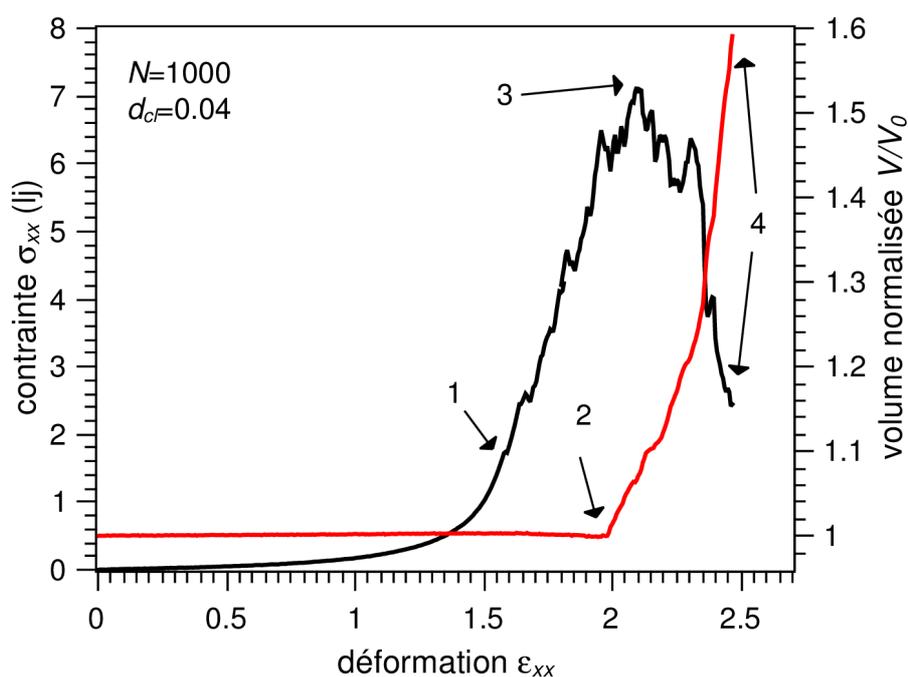


Figure 65: Contrainte et volume de la boîte durant la traction pour un élastomère basé sur des chaînes de longueur $N=1000$ et une densité de réticulation $d_{cf}=0.04$. En noir la courbe contrainte-déformation et en rouge, le volume de la boîte en fonction de la déformation.

Ces courbes permettent de mettre en évidence quatre points particuliers. Le point 1 correspond à la première discontinuité de la courbe de contrainte. Le point 2 correspond au début de la brusque remontée du volume de la boîte. Le point 3 marque le maximum de contrainte et le point 4, le retour à une contrainte nulle.

La rupture des liens et la cavitation sont visualisées pour ces différents points grâce au logiciel Ovito (*cf.* fig. 66).

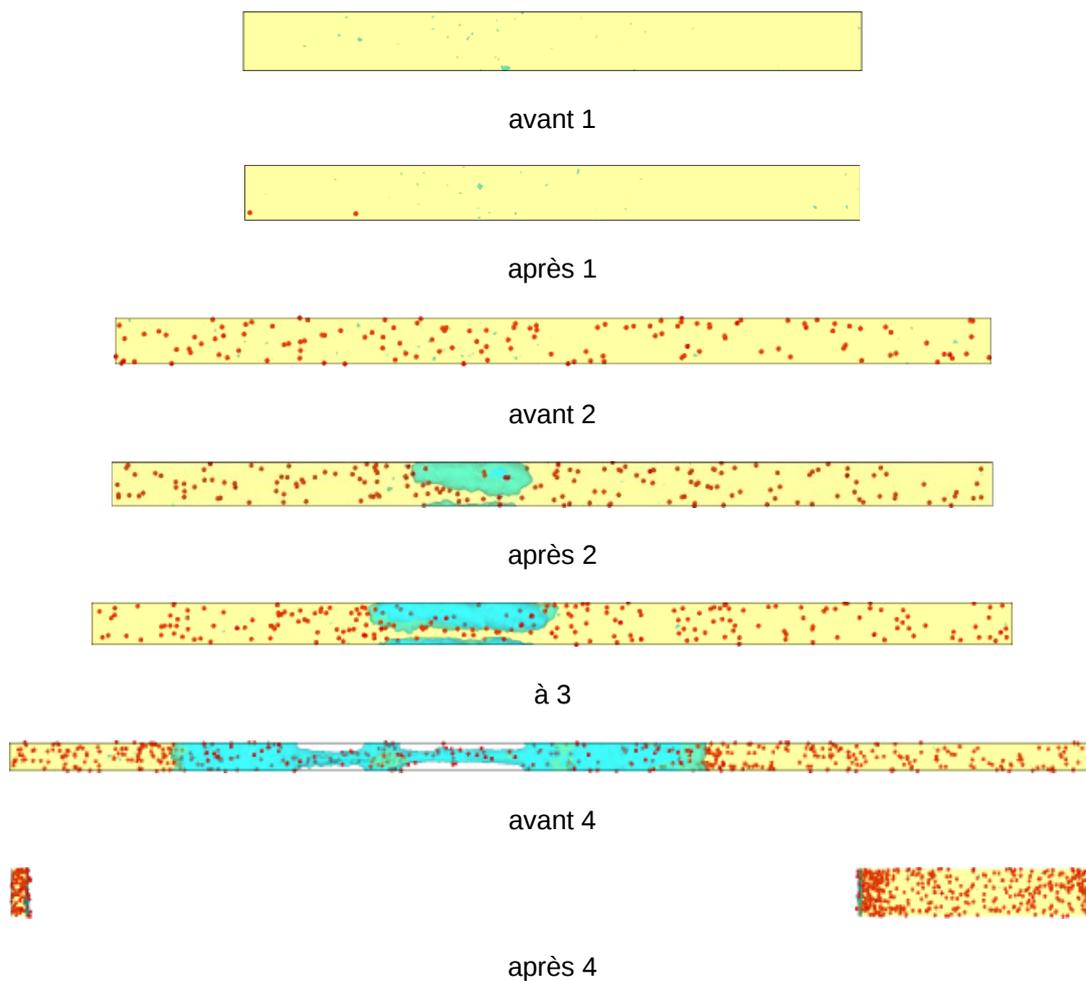


Figure 66: Visualisation du volume complet de l'élastomère durant la traction. En jaune les bords de boîte périodiques, en rouge les unités ayant subi une rupture de lien et en bleu la surface des cavités.

Le matériau ne rompt pas d'un coup. On constate ainsi que 1 correspond à la première rupture de lien, 2 au début de la cavitation et 4 à la rupture complète de l'échantillon. La rupture des liens est, dans un premier temps, homogène. Elle apparaît ensuite sur les bords de cavités, où l'on observe une concentration importante de ruptures de liens après rupture complète.

3 Analyse des courbes de traction

3.1 Grandes déformations

Au delà de quelques pour-cents de déformation, les élastomères présentent un comportement non-linéaire du à la réorganisation des contraintes topologiques et à l'orientation des chaînes dans la direction de déformation. Des effets visco-élastiques sont également attendus. Pour estimer leur ampleur, l'effet des matériaux non-réticulés est d'abord étudié.

3.1.1 Comportement des systèmes non réticulés

Des réseaux de polymères non réticulés de longueur de chaîne $N=10, 50, 200$ et 1000 sont soumis à une traction uniaxiale continue (cf. fig. 67). Ces courbes correspondent aux courbes du paragraphe 3.1.3 du chapitre III dont la traction a été poursuivie.

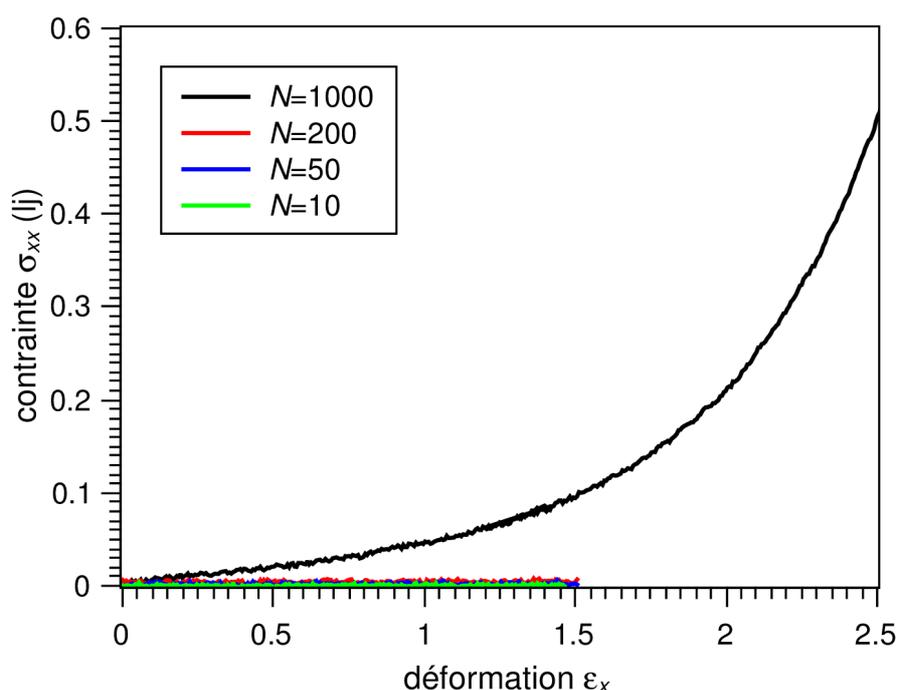


Figure 67 : Courbe contrainte-déformation pour $N=1000, 200, 50$ et 10 sans réticulations.

On constate que la contrainte est quasi nulle pour $N=10, 50$ et 200 alors qu'elle atteint la phase de durcissement pour $N=1000$. Le chapitre précédent a mis en évidence la présence d'enchevêtrements pour réseaux tels que $N=200$ et 1000 et la présence au moins partielle d'enchevêtrement pour $N=50$. Cependant le fait de solliciter de manière continue le maté-

riau couplé à la faible vitesse de traction permet un relâchement des contraintes topologiques créés par les enchevêtrements lorsque leur nombre par chaînes est suffisamment faible, en d'autres termes le temps de reptation, proportionnel au cube de ce nombre, est suffisamment court, pour les chaînes de 200 et 50, par rapport au temps caractéristique de l'essai pour observer leur écoulement.

3.1.2 Comportement des systèmes réticulés

On s'intéresse aux systèmes réticulés ayant une fraction de sous-chaînes actives suffisamment importante pour percoler et ainsi présenter un comportement élastomère aux grandes déformations. On étudie donc des réseaux basés sur des chaînes de longueur $N=200$ et $N=1000$ réticulés à une densité de réticulation $d_{cl}=0.005, 0.01, 0.02$ et 0.04 et des réseaux basés sur des chaînes de longueur $N=1000$ réticulés tels que $d_{cl}=0.04$ puis coupés à une densité de coupure $d_c=0.02, 0.03$ et 0.035 . Ces trois séries de réseaux présentent une variation significative de la densité et de la longueur des sous-chaînes et de la fraction et longueur des sous-chaînes pendantes. Leurs courbes contrainte-déformation sont présentées figure 69 à petites déformations et jusqu'à la rupture finale.

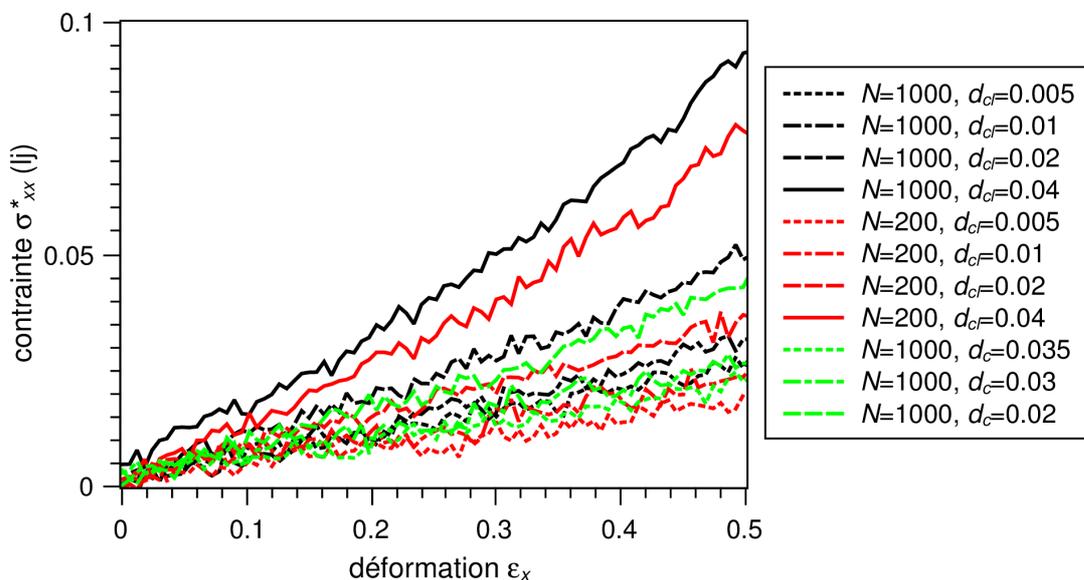


Figure 68: Courbes contrainte-déformation à petites déformations pour des réseaux réticulés basés sur des chaînes de longueur 200 et 1000 réticulés à $d_{cl}=0.005, 0.01, 0.02$ et 0.04 et pour des réseaux réticulés puis coupés tels que $N=1000, d_{cl}=0.04$ et $d_c=0.035, 0.03$ et 0.02 .

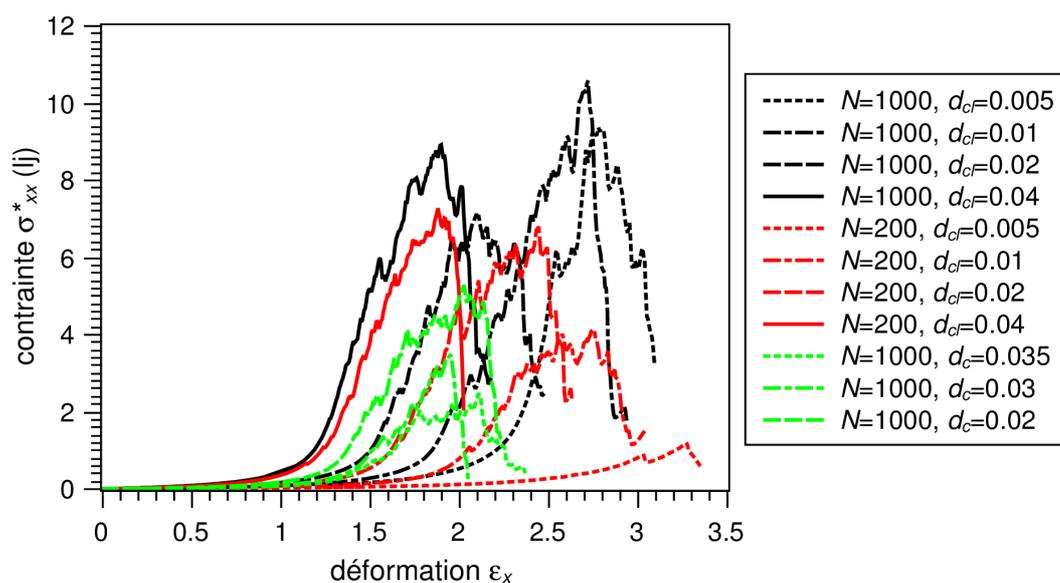


Figure 69: Courbes contrainte-déformation jusqu'à rupture pour des réseaux réticulés basés sur des chaînes de longueur 200 et 1000 réticulés à $d_c=0.005$, 0.01, 0.02 et 0.04 et pour des réseaux réticulés puis coupés tels que $N=1000$, $d_c=0.04$ et $d_c=0.035$, 0.03 et 0.02.

On constate que tous les réseaux présentent bien un comportement classique d'élastomères incluant un durcissement avant que les premières ruptures de liens ne se produisent.

Commençons d'abord par les réseaux non coupés. On constate que pour une longueur de polymères monodisperses donnée, l'augmentation de la densité de réticulation conduit bien à une augmentation du module (fig. 68), et à une diminution des allongements à durcissement, à première rupture et à rupture finale plus faibles (fig. 69). Le niveau de contrainte à première rupture ne montre cependant pas de tendances particulières. Le niveau de contrainte maximal tend à augmenter lorsque d_c et N augmentent.

En outre pour une même densité de réticulation, on constate que plus la longueur initiale des chaînes est courte, plus le module est faible et plus la déformation à durcissement est élevée. Ces résultats sont cohérents avec ce que l'on sait de l'impact de la densité de chaînes actives sur le comportement mécanique des élastomères. En effet plus les chaînes sont courtes, plus le nombre de chaînes pendantes est élevé et donc plus le nombre de chaînes actives est faible à même densité de réticulation.

En ce qui concerne les réseaux coupés, on constate notamment que l'échantillon $N=1000$ réticulé à $d_c=0.01$ et l'échantillon $N=1000$ réticulé à $d_c=0.04$ puis coupé à $d_c=0.03$ présentent le même module élastique, mais pas le même comportement à grandes déformations (cf. fig. 70). Cela s'explique par leur topologie différente puisque les coupures répé-

tées d'un polymère monodisperse conduisent à une distribution de taille de chaînes aléatoire (cf. chap. II §5.4.2). Nous explorerons davantage ces résultats par la suite.

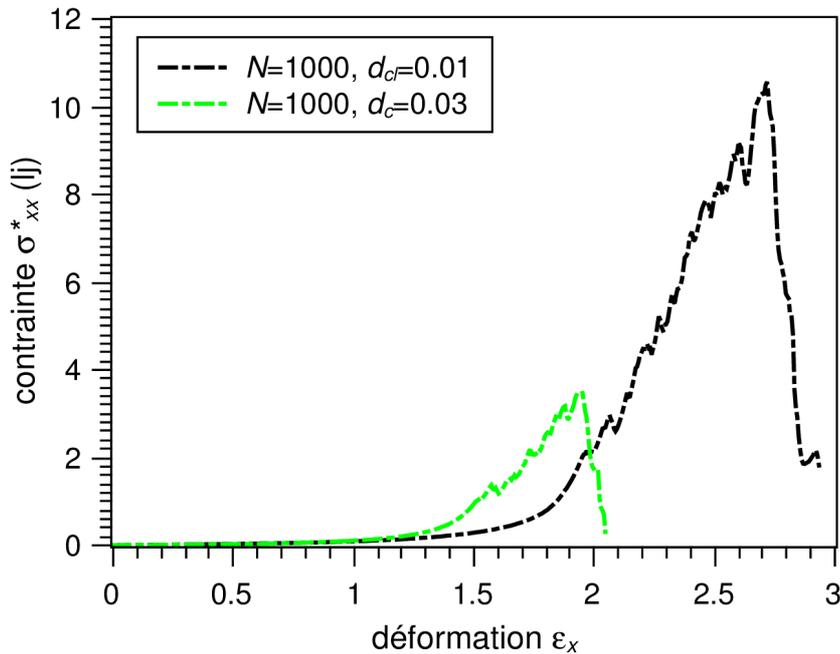


Figure 70 : Courbes contrainte-déformation pour des réseaux réticulés et des réseaux réticulés puis coupés ayant des modules d'Young proches.

Pour mieux comprendre ces effets, nous allons en effet utiliser des modèles analytiques qui permettent de relier la densité de chaînes actives et l'allongement maximale d'une sous-chaîne au comportement mécanique.

3.1.3 Modélisation des grandes déformations

Une description particulièrement efficace du comportement hyperélastique d'un élastomère, utilisant les principes de la mécanique des milieux continus sous une forme tensorielle, est établie dans les années 40 par Mooney¹⁶ et Rivlin¹⁷.

Cette description est précisée dans les années 80 par Ogden¹⁸ par l'adjonction de la fonction de densité contrainte-énergie W , qui en simplifie grandement l'écriture. Le comportement du matériau peut être décrit par l'équation :

$$\mathbf{T} = -p \mathbf{I} + 2 \frac{\partial W}{\partial I_1} \mathbf{B} - 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \mathbf{B}^{-1} \quad (53)$$

avec \mathbf{T} le tenseur des contraintes de Cauchy, \mathbf{B} le tenseur des déformations de Cauchy-Green gauche, p une fonction assurant l'incompressibilité du matériau et $I_1 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2$ et $I_2 = \lambda_x^{-2} + \lambda_y^{-2} + \lambda_z^{-2}$, les traces de \mathbf{B} et \mathbf{B}^{-1} , λ_k étant l'allongement dans la direction k . Dans le cadre de nos essais de traction uniaxiale, les simplifications suivantes s'effectuent :

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \lambda^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 1/\lambda \end{bmatrix} \quad \mathbf{B}^{-1} = \begin{bmatrix} 1/\lambda^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix} \quad (54)$$

$$I_1 = \lambda^2 + 2\lambda^{-1} \quad I_2 = \lambda^{-2} + 2\lambda \quad (55)$$

Et l'équation (53) donne :

$$\sigma_{ii} = 2\lambda_i \frac{\partial W}{\partial I_1} - \frac{2}{\lambda_i} \frac{\partial W}{\partial I_2} - p \quad (56)$$

Et comme $\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$:

$$p = \frac{2}{\lambda} \frac{\partial W}{\partial I_1} - 2\lambda \frac{\partial W}{\partial I_2} \quad (57)$$

Et ainsi :

$$\sigma_{xx} = 2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (58)$$

avec σ_{xx} la contrainte vraie dans la direction de traction.

On remarque que la contrainte est proportionnelle à $\lambda^2 - 1/\lambda$ et que l'autre partie de la contrainte est de la forme $ax + b$ avec $x = 1/\lambda$. La fonction $g(\lambda) = \sigma_{xx}/(\lambda^2 - 1/\lambda)$ est ainsi souvent exprimé en fonction de $1/\lambda$ pour mieux visualiser la fonction W . Ce type de tracé est appelé tracé de Mooney. Un élastomère dans ce type de représentation présente trois régimes dans le sens de $1/\lambda$ décroissant : une décroissance linéaire, une phase de rebroussement puis un durcissement rapide. La figure 71 présente un exemple de deux élastomères types dans l'espace de Mooney.

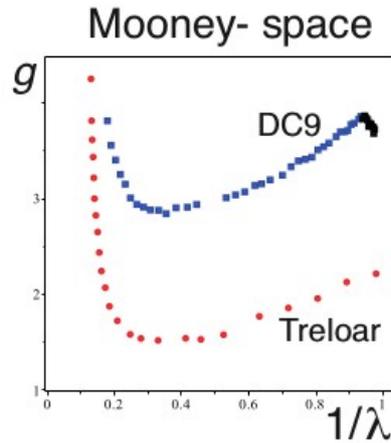


Figure 71: Courbes contrainte-déformation d'essais de traction uniaxiale dans l'espace de Mooney, tirées de l'article de Destrade et al.¹⁹ $g = \sigma_{xx}/(\lambda^2 - 1/\lambda)$. DC9 et Treloar sont les désignations de deux réseaux élastomères.

Les résultats de traction à grandes déformations sur les élastomères du paragraphe précédent sont représentés jusqu'à première rupture selon le même tracé sur la figure 72.

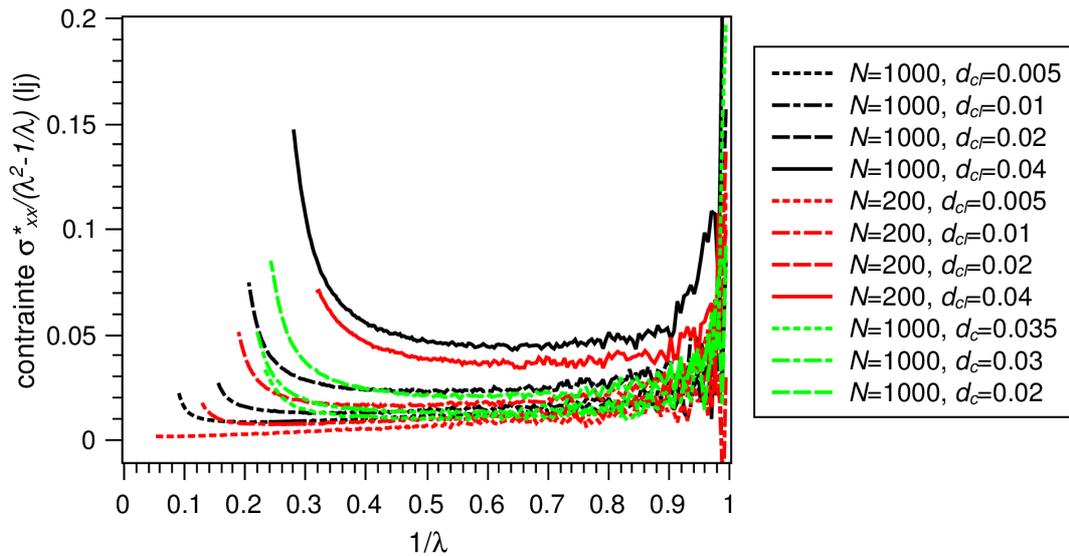


Figure 72: Courbes contrainte-déformation jusqu'à première rupture dans l'espace de Mooney pour $N=200$ et 1000 et $d_c=0.005, 0.01, 0.02$ et 0.04 et pour $N=1000, d_c=0.04$ et $d_c=0.02, 0.03$ et 0.035 .

On retrouve bien sur les simulations les trois régimes attendus : décroissance linéaire, phase de rebroussement et durcissement rapide. Seul le réseau basé sur des chaînes de 200 le moins réticulé ne présente pas ces deux dernières phases.

On remarque que les points pour les petites déformations sont bruités. Ce bruit provient de la méthode de mesure : comme la traction est effectuée à vitesse de déformation vraie

constante, moins de points sont disponibles pour les valeurs proches de 1. Par ailleurs, il y a probablement une réorganisation des chaînes en début de traction liée au fait que le matériau n'est jamais parfaitement à l'équilibre même à temps long. Lors des essais de spectrométrie mécanique, un régime transitoire a été également observé pour les premiers cycles de déformation, qui ont eux aussi été écartés de la mesure. Par la suite, les points tels que $1/\lambda \in [0.8, 1]$ ne seront pas utilisés pour ajuster les données.

3.1.4 Domaines linéaires et non-linéaire avant durcissement

On cherche à reproduire les courbes du paragraphe précédent par le biais de modèles théoriques prédictifs du comportement mécanique à grandes déformation sans ou avec durcissement (Mooney-Rivlin et Gent-Gent), en s'inspirant de la méthode décrite par Destrade *et al*¹⁹. On gardera en mémoire que ces modèles sont tous élastiques et ne font donc pas intervenir un quelconque effet de viscosité. Dans un premier temps on utilise le modèle de Mooney-Rilvin^{16,17} comme base de comparaison. L'équation de la fonction de densité contrainte-énergie s'écrit :

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) \quad (59)$$

Donc :

$$\sigma_{xx} = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (60)$$

$2C_1 + 2C_2 = \mu_0$, où μ_0 est le module en cisaillement. Pour trouver les paramètres C_1 et C_2 une régression linéaire est appliquée à la partie linéaire des courbes affichées dans l'espace de Mooney. Les valeurs obtenues sont détaillées en annexe 4.2.1.

On vérifie que le modèle est bien représentatif de nos essais en comparant les courbes de traction simulées et celles issues du modèle pour les réseaux basés sur les chaînes de 200 et de 1000 réticulés à $d_{cl} = 0.01$ et 0.04 dans la figure 73^a.

a Le modèle de Rubinstein-Panyukov remplace souvent le modèle de Mooney-Rivlin dans la littérature. Ce modèle a été appliqué à nos courbes en annexe 3. Néanmoins comme, dans notre cas, les paramètres de C_1 et C_2 du modèle de Mooney-Rivlin alimentent le modèle de Gent-Gent utilisé dans la suite du chapitre et comme le modèle de Rubinstein-Panyukov n'apporte que peu d'informations supplémentaires, il ne sera pas abordé plus avant.

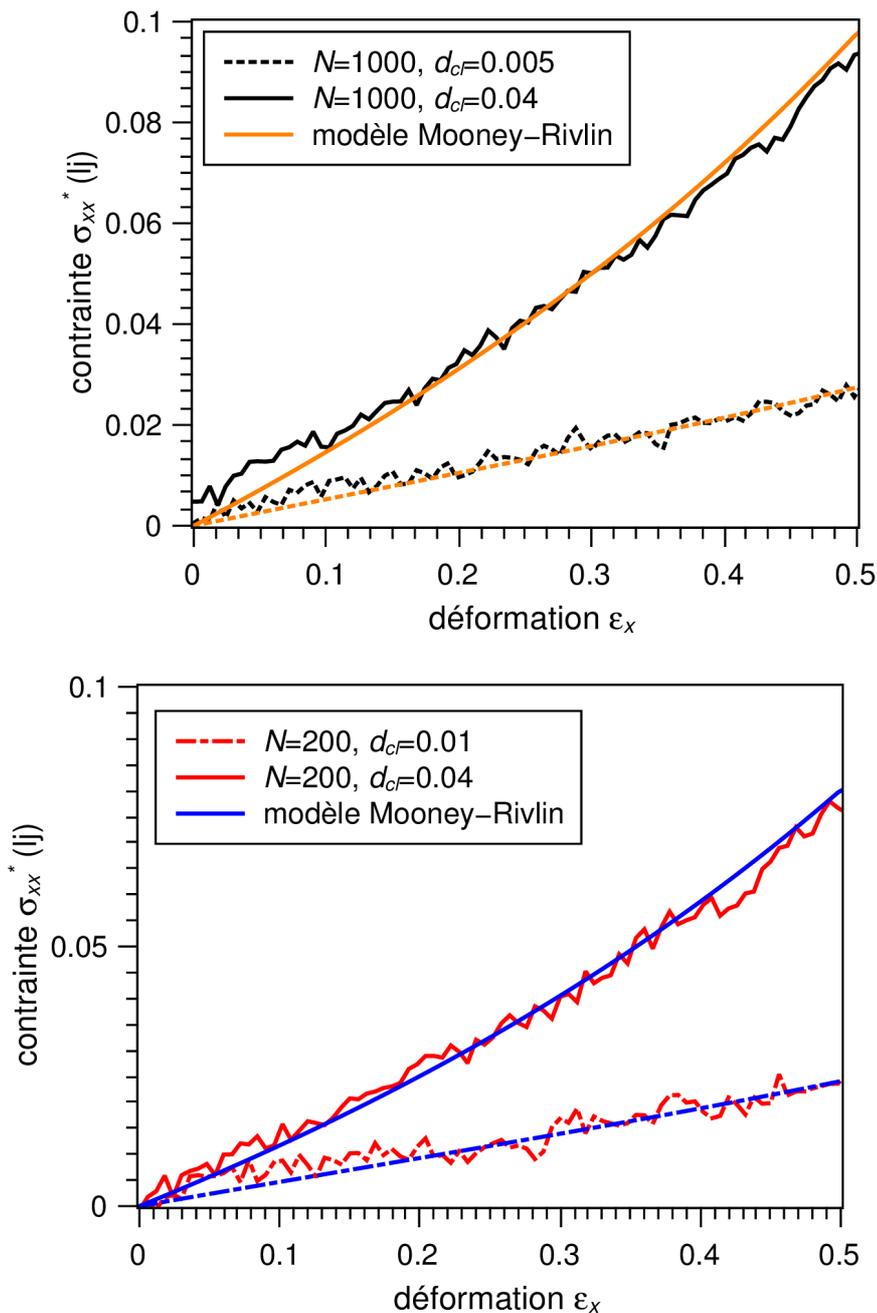


Figure 73: Représentation de l'estimation du modèle de Mooney-Rivlin et la courbe résultant du test de traction pour deux réseaux de chaînes de 1000 et de 200 réticulés tels que $d_c=0.01$ et 0.04 .

Le module est alors comparé aux résultats obtenus par spectrométrie au chapitre précédent. Comme le matériau est incompressible (ce qui est vérifié figure 65), la relation $E^*=3\mu_0$ devrait être satisfaite. Le module E^* simulé par DMA est tracé en fonction du module en traction $3\mu_0$ pour une même température d'essai dans la figure 74.

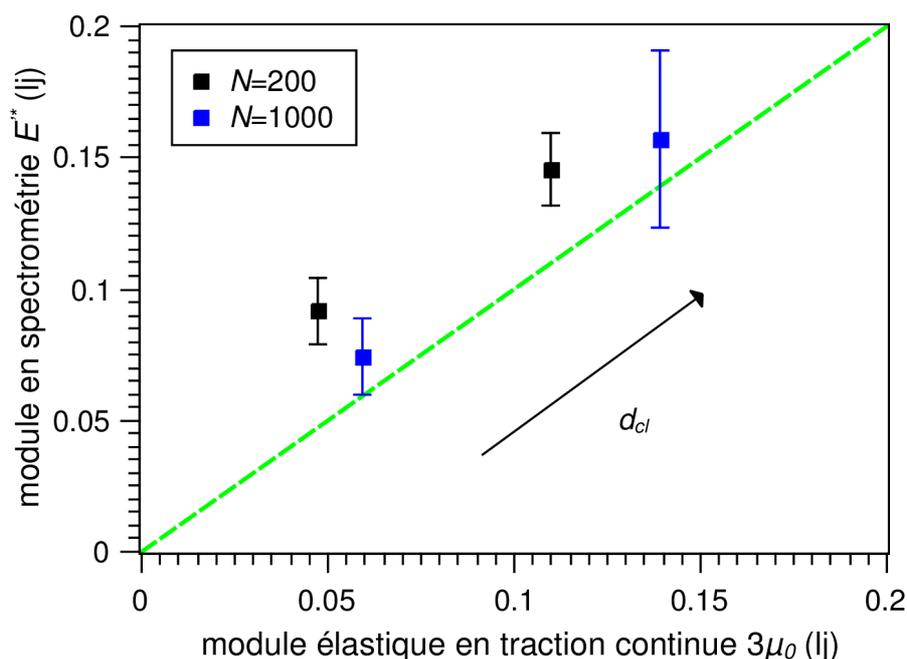


Figure 74: Modules élastiques mesurés par spectrométrie en fonction du module élastique en traction estimé par le modèle de Mooney-Rivlin. En vert la fonction $f(x)=x$.

A l'erreur près, les modules en spectrométrie pour les chaînes de 1000 correspondent au module en traction tandis que les modules en spectrométrie pour les chaînes de 200 sont supérieurs au module en traction. L'écart est d'autant plus grand que la densité de réticulation est faible. Il est probable que cette différence soit liée à la présence de chaînes solubles et pendantes, présentes en plus grand nombre dans les réseaux de chaînes de 200 que dans le réseau de chaîne de 1000 le moins réticulé. Leur présence conduit à une diminution du module tangent avec la déformation en facilitant la réorganisation topologique du réseau. Il est aussi possible que les effets visqueux, peu visible pour des chaînes de 1000 non réticulées, du fait des vitesses de traction très élevées (*cf.* chapitre III), le deviennent ici pour des chaînes pendantes relativement courtes, et donc avec des temps de relaxation également très courts.

Dans le chapitre III §3.2.2, le modèle du réseau fantôme a donné de bonnes prédictions pour les valeurs du module élastique en spectrométrie. On cherche à voir si ce modèle s'applique aussi bien aux modules en traction continue. Ce modèle relie le module de cisaillement à la topologie par la relation¹ $\mu_0=(v_c+v_e)(1-2/\varphi)k_bT$ avec v_c et v_e les densités de chaînes actives créés par liens chimiques et par enchevêtrements piégés, k_b la constante de Boltz-

mann, T la température et φ la fonctionnalité du réseau. Les réseaux simulés ont une fonctionnalité de 4 de par la réticulation sur toute la longueur de la chaîne. Pour $T^* = k_b T = 1$, on a alors $\mu_0 = 0.5(v_c + v_e)$. Nous allons donc tracer le module de cisaillement déduit des essais de traction à la densité de chaînes actives chimiques mesurée au chapitre II (*cf.* fig. 75). Une droite d'équation $f(v_c) = 0.5v_c + A$ est ajustée sur les points issus des réseaux non coupés, en excluant le point correspondant au réseau de chaînes de 200 réticulé à $d_{cl} = 0.005$ puisque avec une fraction soluble de l'ordre de 86 %, ce réseau n'est pas percolant. A est un paramètre ajustable qui représente la densité de chaînes actives par enchevêtrements. Le réseau non percolant basé sur des chaînes de 200 est représenté figure 75 puis sera retiré des résultats pour la suite du chapitre.

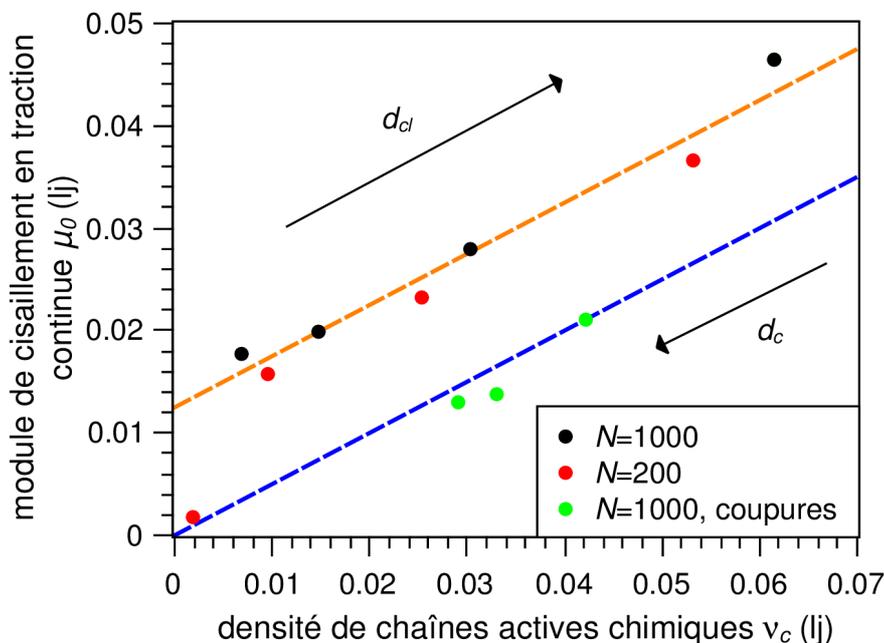


Figure 75: Module de cisaillement en traction en fonction de la densité de chaînes actives chimiques. En orange, la fonction $f(x) = 0.5x + 0.0125$, en bleu $f(x) = 0.5x$.

Pour $A = 0.0125$, la droite prédit correctement le module en fonction de la densité de chaînes actives chimiques, indiquant que l'hypothèse de modèle fantôme est correcte et que la densité de chaînes actives par enchevêtrements piégés est proche de 0.025, apparemment quelque soit la densité de réticulation. En utilisant la relation $v_e = c/N_e$, avec $c = 0.9$ la densité en monomère et N_e la longueur d'enchevêtrement, on trouve $N_e = 36$, ce qui est très proche de la longueur $N_e = 35$ déterminé par Kremer et Grest²⁰ par des tests de relaxation. Les réseaux contiennent également des nœuds d'enchevêtrement non-piégés. Mais on sait que la

longueur des chaînes pendantes est inférieur à 100 (*cf.* chap II §5.3.1) et on sait que pour cette longueur, les enchevêtrements n'agissent pas sur le module élastique (*cf.* §3.1.1).

Les réseaux réticulés puis coupés^a présentent un module élastique plus faible que les réseaux seulement réticulés ayant une même densité de chaînes actives chimiques. Les points des réseaux les plus coupés semblent être proches de la droite $f(x)=0.5x$, suggérant que, dans ces élastomères, les enchevêtrements n'interviennent pas dans la valeur du module. Pour le comprendre, il faut considérer que ces coupures, réalisées ici après réticulation, reviennent à créer un réseau avec le même nombre de réticulations mais basés sur des chaînes bien plus courtes. Le nombre de coupures ici exploré est assez élevé pour que ces chaînes aient une longueur moyenne d'environ 10, bien inférieure à N_e , et une fraction de chaînes pendantes élevée. Ainsi ces réseaux ne contiennent quasiment plus d'enchevêtrements.

En résumé, on peut tirer de ces études à grandes déformations les conclusions suivantes :

- Le modèle de Mooney-Rivlin, avec l'hypothèse de déplacement du réseau fantôme, estime correctement la densité de chaînes actives chimiques du matériau.
- La contribution des enchevêtrements est constante dans tous nos réseaux réticulés et non coupés et négligeable dans les réseaux réticulés et coupés.
- La longueur d'enchevêtrement N_e est estimée proche de 36, ce qui est plus proche de la valeur de 35 estimée dynamiquement par Kremer et Grest²⁰ lors de tests de relaxation que de la valeur de 70 déterminée statiquement par le calcul du chemin primitif²¹⁻²⁴.

3.1.5 Durcissement

Le modèle de Mooney-Rivlin représente bien le comportement avant durcissement mais n'est plus applicable après durcissement. On utilisera alors un autre modèle pour décrire nos résultats jusqu'à rupture de chaîne : le modèle de Gent-Gent¹⁹. Ce modèle inclut trois paramètres : C_{1GG} , C_{2GG} et J_m . Sa fonction de densité contrainte-énergie est détaillée dans l'équation :

^a Le point tel que $v_c \approx 0.64$ appartient aux deux séries basées sur des chaînes de longueur 1000.

$$W_{GG} = -C_{1GG} J_m \ln \left(1 - \frac{I_1 - 3}{J_m} \right) + 3C_{2GG} \ln \left(\frac{I_2}{3} \right) \quad (61)$$

Donc, d'après l'équation (58) :

$$\sigma_{xx} = \left(\frac{2C_{1GG} J_m}{J_m + 3 - \lambda^2 - 2\lambda^{-1}} + \frac{6C_{2GG}}{\lambda^{-1} + 2\lambda^2} \right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (62)$$

Néanmoins l'estimation des 3 paramètres C_{1GG} , C_{2GG} et J_m est plus complexe que pour le modèle de Money-Rivlin car la première partie de l'équation est un système non linéaire. Il est donc possible de trouver par régression des trios de valeurs de ces paramètres qui soient des optimums locaux, proches des valeurs initiales choisies pour la régression, mais qui ne correspondent pas à un optimum global. Les optimums locaux peuvent même être très éloignés des valeurs de l'optimum global⁶.

Afin de contourner ce problème, on choisit des valeurs initiales pour les paramètres assez proches de l'optimum global : on utilisera comme valeurs initiales pour C_{1GG} et C_{2GG} les valeurs C_1 et C_2 de la section précédente. La valeur initiale du paramètre J_m est ensuite estimée en conservant fixes C_{1GG} et C_{2GG} puis les 3 valeurs sont ajustées à l'aide d'un algorithme de Levenberg-Marquardt, comme décrit dans l'article de Destrade et al¹⁹.

Afin de vérifier que le modèle de Gent-Gent est bien représentatif de nos résultats, la courbe de traction calculée par le modèle de Gent-Gent est présentée avec les courbes de traction des réseaux basés sur des chaînes de 200 et 1000 réticulées tels que $d_{cl}=0.01$ et 0.04 dans la figure 76.

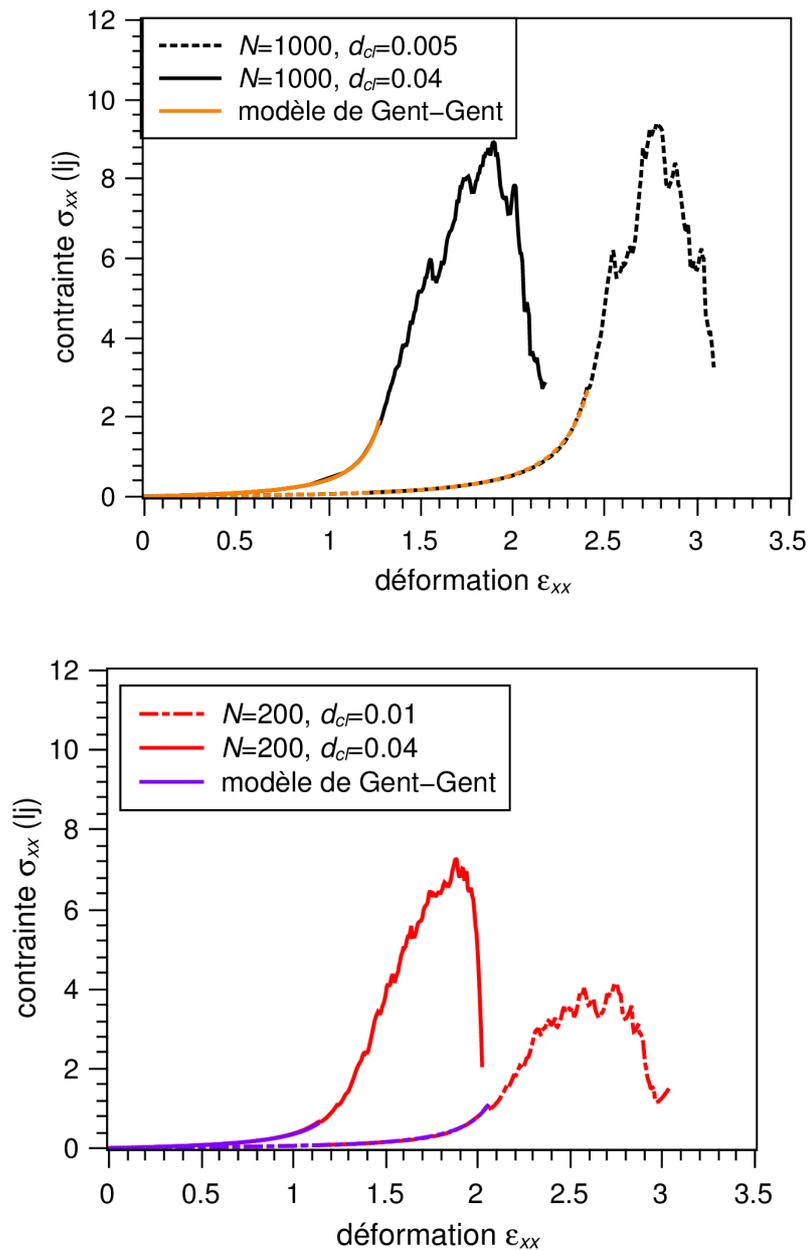


Figure 76: Représentation de l'estimation du modèle de Gent-Gent et de la courbe résultant du test de traction jusqu'à première rupture de chaîne pour deux réseaux de chaînes de 200 réticulés tels que $d_c=0.01$ et 0.04 .

Le modèle Gent-Gent est bien représentatif du comportement simulé jusqu'à la première rupture. Les valeurs de C_{1GG} , C_{2GG} et J_m pour tous les réseaux sont données en annexe 4.2.1.

On note que le module de cisaillement obtenu avec le modèle de Mooney-Rivlin et celui obtenu avec le modèle de Gent-Gent sont quasiment identiques. Pour marquer ce fait, le module obtenu par le modèle de Gent-Gent est tracé en fonction du module obtenu par le modèle de Mooney-Rivlin dans la figure 77.

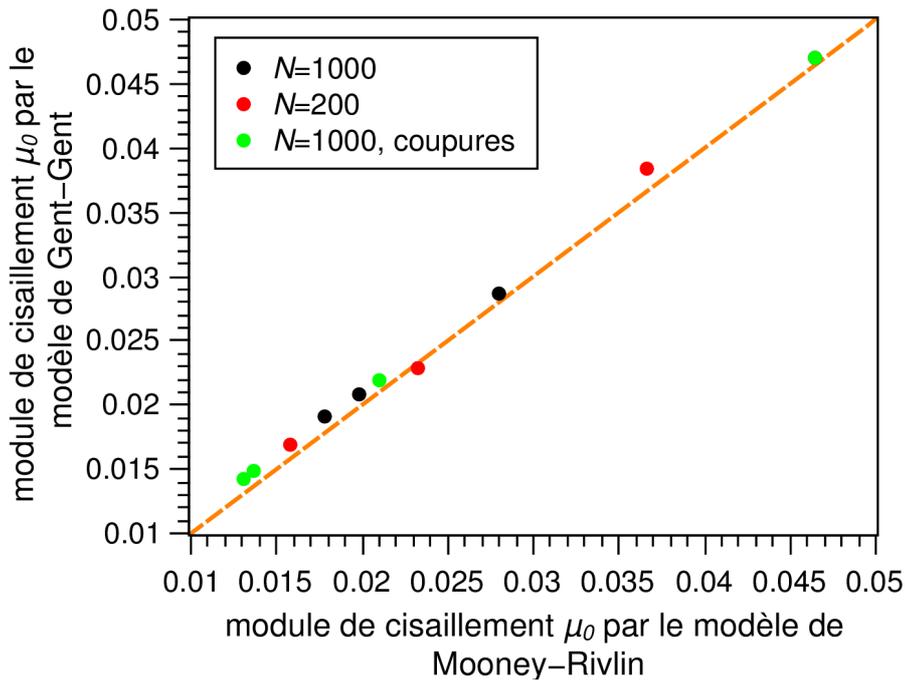


Figure 77: Module de cisaillement obtenu par le modèle de Gent-Gent en fonction du module de cisaillement obtenu par le modèle de Mooney-Rivlin. En orange, la fonction $f(x)=x$.

Concernant le paramètre J_m , il est lié à l'extension maximale des sous-chaînes : $J_m > I_1 - 3$ avec $I_1 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 = \lambda^2 + 2/\lambda$. J_m permet ainsi d'estimer l'allongement maximal λ_{mGG} que le réseau peut subir avec la valeur maximale atteinte par I_1 . Cet allongement est déduit de l'équation (63).

$$\lambda_{mGG}^3 - (J_m + 3)\lambda_{mGG} + 2 = 0 \quad (63)$$

L'extension maximale moyenne des sous-chaînes peut également être directement déduite des données topologiques :

$$\lambda_m = N_{sc} \times 1.366 \sigma / R^* \quad (64)$$

avec N_{sc} la longueur moyenne d'une sous-chaîne en nombre d'unités, 1.366σ la longueur maximale d'un lien covalent et R^* la distance moyenne bout à bout à l'équilibre des sous-chaînes. Les méthodes de mesure de N_{sc} et R^* sont détaillées au chapitre II et leurs valeurs pour l'ensemble des réseaux est résumé annexe 4.1.1. Il est à noter que λ_m ne prend en compte que les nœuds chimiques, contrairement à λ_{mGG} qui prend aussi en compte les nœuds physiques.

Si l'allongement maximal perçu à l'échelle macroscopique ne dépend que de l'allongement maximal local et que le nombre d'enchevêtrements physiquement actifs est négligeable devant le nombre de réticulations, on devrait avoir $\lambda_{mGG}=\lambda_m$. On trace donc λ_{mGG} en fonction de λ_m dans la figure 78.

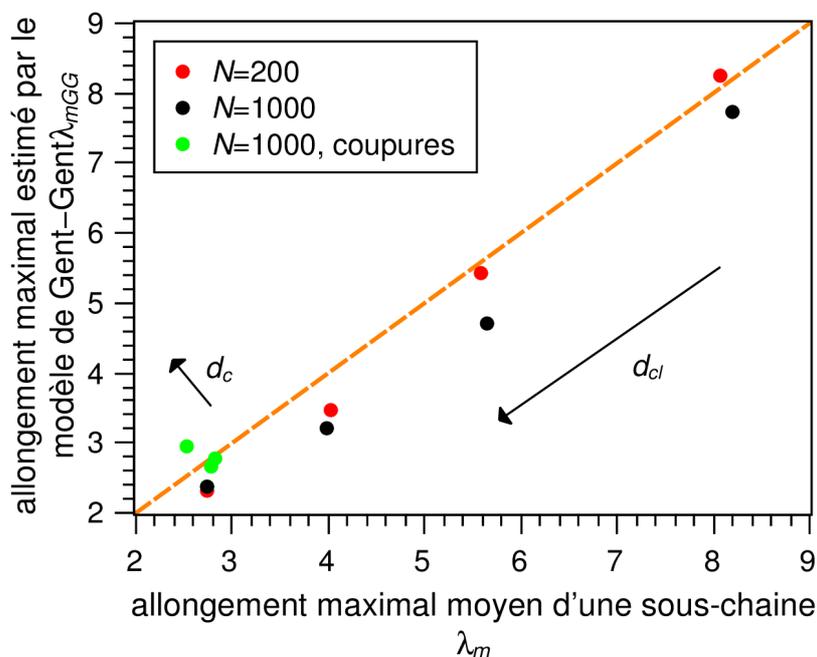


Figure 78: Allongement maximal calculé avec le modèle Gent-Gent en fonction de l'allongement maximal moyen d'une sous-chaine mesuré sur nos réseaux. En orange, la fonction $f(x)=x$.

On constate sur la figure 78 que l'écart entre λ_m et λ_{mGG} est d'autant plus grand que le réseau contient de nombreux enchevêtrements piégés. Ces derniers ne sont en effet pas pris en compte dans le calcul de λ_m .

3.2 Rupture des élastomères homogènes

Le paragraphe 2.3 a mis en évidence les différentes phases de rupture de notre matériau : premières ruptures de chaînes, début de développement des cavités, maximum de contrainte puis rupture finale. Dans cette section, chaque phase sera mise en regard des paramètres topologiques.

3.2.1 Premières ruptures

La première rupture d'un lien covalent est repérable sur la courbe contrainte déformation par la présence d'une diminution ponctuelle de la contrainte. Si l'on considère la microstructure du matériau, c'est le moment où la chaîne la plus étirée localement dépasse sa longueur maximale. L'allongement à première rupture λ_1 est comparé à l'allongement maximal λ_{mGG} dans la figure 79.

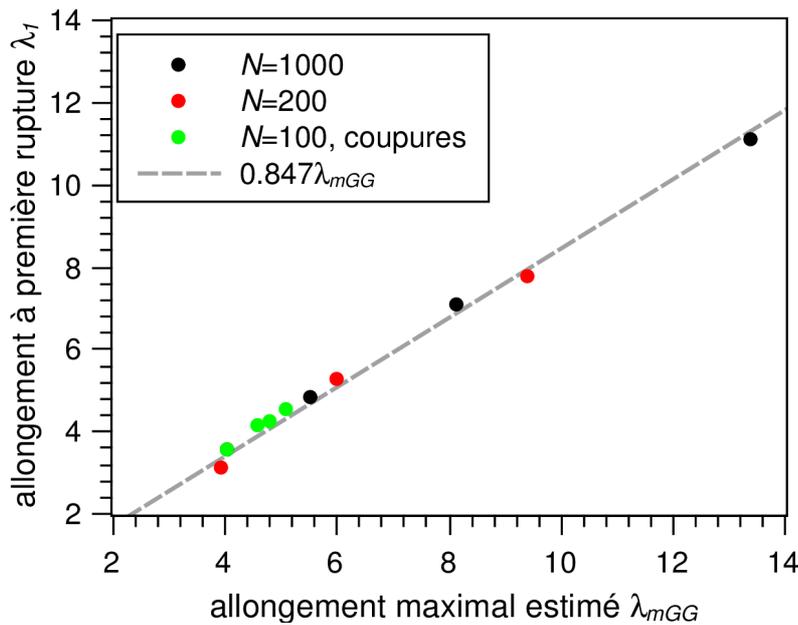


Figure 79: Comparaison entre l'allongement à première rupture et l'allongement maximal estimé par le modèle de Gent-Gent.

Il est constaté que l'équation (65) est une bonne approximation de l'allongement à première rupture :

$$\lambda_1 = 0.847 \lambda_{mGG} \quad (65)$$

Ces comparaisons mettent en évidence que la première rupture peut être prédite à partir du durcissement, et donc à partir du comportement global du matériau avant cette rupture. S'il semble tout à fait cohérent que la première rupture de chaîne soit proportionnelle à l'allongement maximal de ladite chaîne, le facteur 0.847 est pour l'instant sans explication. Le potentiel FENE et le modèle de Gent-Gent sont tous deux basés sur une approximation numérique de la fonction Langevin inverse qui modélise statistiquement l'extension des chaînes¹⁴. Il est possible que la différence entre ces approximations soient à l'origine du

facteur 0.847.

3.2.2 Développement des cavités

Il a été vu dans le paragraphe 2.3 que la progression de la rupture se fait par développement et extension de cavités plus que par ruptures des chaînes, celles-ci étant réparties de manière homogène dans le volume (dans les réseaux homogènes).

L'étude du développement des cavités n'est pas un sujet nouveau dans l'étude expérimentales des polymères (*cf.* chap. I §2.2.2). Des tests sur matériaux sans pré-fissures menés dès la fin des années 30 par Busse²⁵ et Yezley²⁶ mettent en évidence la création de cavités lors de la phase d'initiation sous certaines conditions de sollicitation. William et Schapery²⁷, et Gent et Lindley²⁸ proposent un critère de début d'extension de cavité qui se trouvera plus ou moins confirmé expérimentalement. Ces travaux ont été réadaptés plus récemment à l'étude sur les adhésifs. On pourra citer les différents travaux de Creton et de son équipe²⁹⁻³¹. En effet, la rupture intra-matériau d'une liaison adhésive provoque le développement de cavités.

Gent³² propose que la contrainte isostatique à l'extension des cavités (dans notre cas $\sigma^2/3$) soit égale à $15/2\mu_0$ où μ_0 est le module en cisaillement. On trace donc $\sigma^2/3$ (*cf.* § 2.3) en fonction de μ_0 (*cf.* § 3.1.4) dans la figure 80.

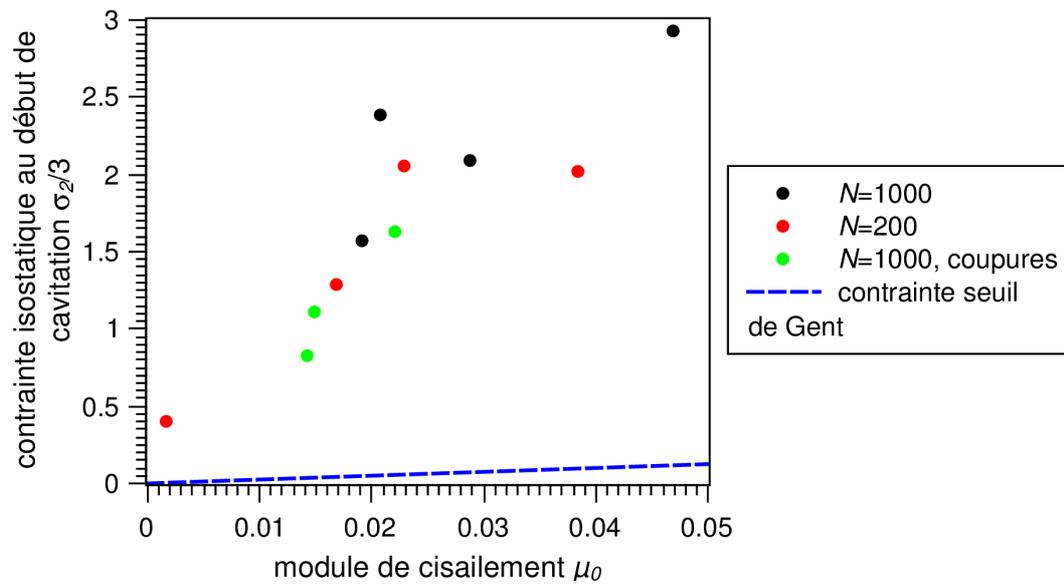


Figure 80: Comparaison entre la contrainte isostatique au début de la cavitation en fonction du module de cisaillement et la contrainte seuil de $5\mu_0/2$ établie par Gent. La ligne bleue représente la fonction $f(x)=5x/2$.

On constate que la contrainte mesurée est supérieure au modèle d'environ deux ordres de grandeur. Il est probable que ce résultat soit lié à l'absence de défauts dans le matériau simulé, qui rend difficile la nucléation de cavités de tailles suffisantes pour pouvoir croître. Deux articles de Gent, Park et Cho^{33,34} avaient déjà mis en évidence que cette valeur seuil sous-estimait la valeur réelle de début de cavitation pour des échantillons de petits volumes.

3.2.3 Rupture finale

Sous l'effet de la cavitation combinée aux ruptures de chaînes en bord de cavités, le matériau fini par se scinder complètement. L'allongement à rupture finale de nos réseaux est exprimé en fonction de l'allongement maximal λ_{mGG} estimé dans la figure 81.

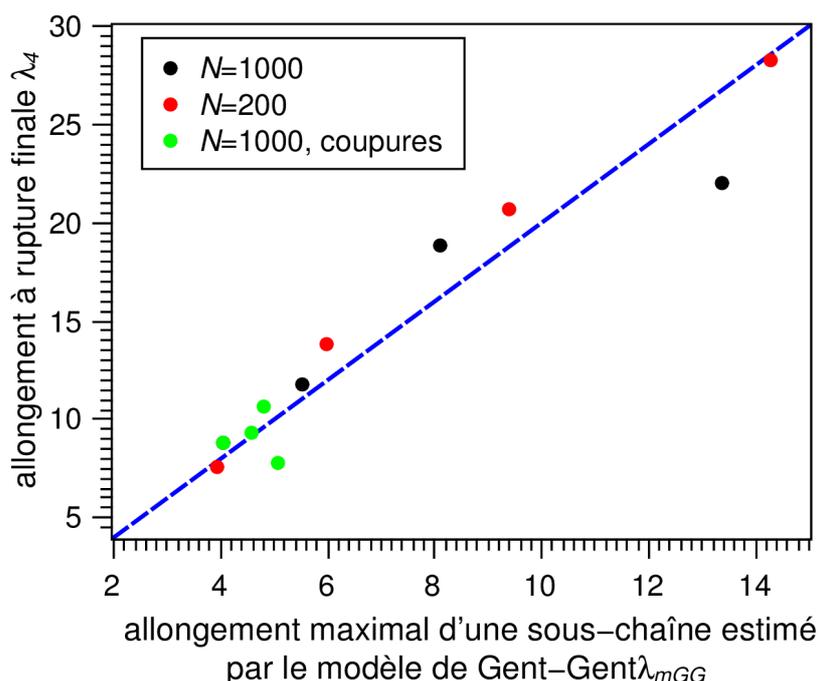


Figure 81: Allongement à rupture finale λ_4 en fonction de l'allongement maximal du réseau estimé par le modèle de Gent-Gent λ_{mGG} . La ligne bleue représente la fonction $f(x)=2x$.

Les résultats montrent que l'allongement à rupture finale correspond à peu près au double de l'allongement maximal estimé par le modèle de Gent-Gent. La compréhension de ces mécanismes est fortement liée aux problématiques de percolation et de longueur de chemin des élastomères et des objets pouvant être mathématiquement représentés par des graphes en général³⁵, comme il a été abordé par les articles de Stevens et Tsige^{10,36}. La première rupture de chaîne correspondrait au chemin le plus court et la rupture finale au dernier chemin percolant restant. Cette approche serait une perspective intéressante, bien que complexe, pour compléter les études présentées ici.

4 Conclusions

Dans ce chapitre, le comportement des nos élastomères homogènes simulés a été étudié aux grandes déformations et à la rupture.

Dans un premier temps, les modules de cisaillement de différents réseaux ont été estimés à partir du modèle semi-empirique de Mooney-Rivlin. Ces modules sont cohérents avec la densité de chaînes actives mesurée directement sur les réseaux dans l'hypothèse du

réseau fantôme. Cette même hypothèse permet d'estimer une longueur d'enchevêtrement proche de 35.

Les tests de traction ont ensuite été prolongés jusqu'à rupture totale des matériaux. De ces essais se dégagent les conclusions suivantes :

- L'observation de la topologie interne par un logiciel de visualisation montre que la rupture de nos matériaux se compose de 4 phases : rupture de liens covalents de manière homogène, cavitation, striction puis rupture finale provoquée par la rupture de liens covalents dans la partie cavité.

- L'allongement à première rupture est proportionnel à l'allongement maximal estimé par le modèle de Gent-Gent.

- La contrainte au début de cavitation est largement supérieure à la valeur seuil de $5E/6$ proposée par Gent. Cela est probablement dû à l'absence de défauts dans le matériau simulé.

- Enfin l'allongement à rupture finale a été comparé à l'allongement maximal estimé par le modèle Gent-Gent et il apparaît que la rupture finale advient pour un allongement proche du double de l'allongement à première rupture.

5 Bibliographie

1. Rubinstein, M. & Panyukov, S. Nonaffine deformation and elasticity of polymer networks. *Macromolecules* **30**, 8036–8044 (1997).
2. Rubinstein, M. & Panyukov, S. Elasticity of polymer networks. *Macromolecules* **35**, 6670–6686 (2002).
3. Davidson, J. D. & Goulbourne, N. C. A nonaffine network model for elastomers undergoing finite deformations. *J. Mech. Phys. Solids* **61**, 1784–1797 (2013).
4. Arruda, E. M. & Boyce, M. C. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *J. Mech. Phys. Solids* **41**, 389–412 (1993).
5. Wu, P. D. & Van der Giessen, E. On improved network models for rubber elasticity

- and their applications to orientation hardening in glassy polymers. *J. Mech. Phys. Solids* **41**, 427–456 (1993).
6. Ogden, R. W., Saccomandi, G. & Sgura, I. Fitting hyperelastic models to experimental data. *Comput. Mech.* **34**, 484–502 (2004).
 7. Pucci, E. & Saccomandi, G. A note on the Gent model for rubber-like materials. *Rubber Chem. Technol.* **75**, 839–852 (2002).
 8. Lake, G. & Thomas, A. The strength of highly elastic materials. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **300**, 108–119 (The Royal Society, 1967).
 9. Rottler, J. & Robbins, M. O. Growth, microstructure, and failure of crazes in glassy polymers. *Phys. Rev. E* **68**, 11801 (2003).
 10. Stevens, M. J. Interfacial fracture between highly cross-linked polymer networks and a solid surface: effect of interfacial bond density. *Macromolecules* **34**, 2710–2718 (2001).
 11. Sides, S. W., Grest, G. S. & Stevens, M. J. Large-scale simulation of adhesion dynamics for end-grafted polymers. *Macromolecules* **35**, 566–573 (2002).
 12. Sliozberg, Y. R., Hoy, R. S., Mrozek, R. A., Lenhart, J. L. & Andzelm, J. W. Role of entanglements and bond scission in high strain-rate deformation of polymer gels. *Polymer* **55**, 2543–2551 (2014).
 13. Warner Jr, H. R. Kinetic theory and rheology of dilute suspensions of finitely extendible dumbbells. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **11**, 379–387 (1972).
 14. Kuhn, W. & Grün, F. Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. *Kolloid-Z.* **101**, 248–271 (1942).
 15. Kröger, M. Simple, admissible, and accurate approximants of the inverse Langevin and Brillouin functions, relevant for strong polymer deformations and flows. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **223**, 77–87 (2015).
 16. Mooney, M. A theory of large elastic deformation. *J. Appl. Phys.* **11**, 582–592 (1940).
 17. Rivlin, R. S. Large elastic deformations of isotropic materials. IV. Further

- developments of the general theory. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **241**, 379–397 (1948).
18. Ogden, R. W. Aspects of the phenomenological theory of rubber thermoelasticity. *Polymer* **28**, 379–385 (1987).
 19. Destrade, M., Saccomandi, G. & Sgura, I. Methodical Fitting for Mathematical Models of Rubber-like Materials. *ArXiv Prepr. ArXiv160805801* (2016).
 20. Kremer, K. & Grest, G. S. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* **92**, 5057–5086 (1990).
 21. Sukumaran, S. K., Grest, G. S., Kremer, K. & Everaers, R. Identifying the primitive path mesh in entangled polymer liquids. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **43**, 917–933 (2005).
 22. Everaers, R. & Kremer, K. in *Anomalous Diffusion From Basics to Applications* 221–234 (Springer, 1999).
 23. Everaers, R. *et al.* Rheology and microscopic topology of entangled polymeric liquids. *Science* **303**, 823–826 (2004).
 24. Makke, A. Mechanical properties of homogenous polymers and block copolymers: a molecular dynamics simulation approach. (Lyon 1, 2011).
 25. Busse, W. Physics of rubber as related to the automobile. *J. Appl. Phys.* **9**, 438–451 (1938).
 26. Yezley, F. L. Adhesion of neoprene to metal. *Ind. Eng. Chem.* **31**, 950–956 (1939).
 27. Williams, M. L. & Schapery, R. A. Spherical flaw instability in hydrostatic tension. *Int. J. Fract. Mech.* **1**, 64–72 (1965).
 28. Gent, A. & Lindley, P. Internal rupture of bonded rubber cylinders in tension. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **249**, 195–205 (The Royal Society, 1959).
 29. Creton, C. & Ciccotti, M. Fracture and adhesion of soft materials: a review. *Rep. Prog. Phys.* **79**, 46601 (2016).
 30. Dollhofer, J., Chiche, A., Muralidharan, V., Creton, C. & Hui, C. Y. Surface energy

- effects for cavity growth and nucleation in an incompressible neo-Hookean material ——modeling and experiment. *Int. J. Solids Struct.* **41**, 6111–6127 (2004).
31. Chernin, L., Val, D. V. & Volokh, K. Y. Analytical modelling of concrete cover cracking caused by corrosion of reinforcement. *Mater. Struct.* **43**, 543–556 (2010).
 32. Gent, A. Cavitation in rubber: a cautionary tale. *Rubber Chem. Technol.* **63**, 49–53 (1990).
 33. Gent, A. N. & Park, B. Failure processes in elastomers at or near a rigid spherical inclusion. *J. Mater. Sci.* **19**, 1947–1956 (1984).
 34. Cho, K. & Gent, A. N. Cavitation in model elastomeric composites. *J. Mater. Sci.* **23**, 141–144 (1988).
 35. Aharony, A. & Stauffer, D. *Introduction to percolation theory*. (Taylor & Francis, 2003).
 36. Tsige, M. & Stevens, M. J. Effect of cross-linker functionality on the adhesion of highly cross-linked polymer networks: a molecular dynamics study of epoxies. *Macromolecules* **37**, 630–637 (2004).

Chapitre V - Comportement aux grandes déformations et à la rupture de réseaux hétérogènes

1 INTRODUCTION.....	146
2 DESCRIPTION DES RÉSEAUX.....	146
2.1 RÉTICULATION PAR ZONES.....	147
2.2 RÉSEAUX DOUBLES.....	149
3 RÉSULTATS.....	151
3.1 RÉTICULATION PAR ZONES.....	151
3.1.1 <i>Effet de la fraction de zone rigide.....</i>	<i>151</i>
3.1.2 <i>Effet du contraste de réticulation.....</i>	<i>155</i>
3.1.3 <i>Effet de la forme de la zone rigide.....</i>	<i>156</i>
3.1.4 <i>Allongements à ruptures.....</i>	<i>158</i>
3.2 RÉSEAUX DOUBLES.....	160
3.2.1 <i>Effet du contraste de réticulation.....</i>	<i>160</i>
3.2.2 <i>Effet de la déformation entre phases de réticulation.....</i>	<i>162</i>
3.2.3 <i>Allongements à ruptures.....</i>	<i>165</i>
4 CONCLUSION.....	166
5 BIBLIOGRAPHIE.....	167

1 Introduction

Les chapitres précédents ont abordé les réseaux élastomères amorphes créés par réticulation aléatoire homogène. Cependant les réseaux élastomères amorphes ne présentent pas forcément des caractéristiques homogènes dans la réalité. Cet aspect hétérogène peut prendre différentes formes : hétérogénéité dans la composition (ex : chaînes co-polymères^{1,2}), présence de particules^{3,4} ou plus simplement réticulation hétérogène.

Nous allons nous concentrer sur les réseaux dont seule la réticulation est hétérogène. L'utilisation de la réticulation hétérogène maîtrisée permet également de créer, selon la littérature, des réseaux mécaniquement performants comme les réseaux doubles⁷.

Ce chapitre tire avantage des outils mis en place dans les chapitres précédents pour lier le comportement mécanique des réseaux élastomères hétérogènes à leur topologie. Nous allons d'abord présenter les méthodes de génération de différents types de réseaux hétérogènes (série, parallèle et réseaux doubles) dans lesquels varieront les différents paramètres de réticulation, ainsi que les fractions et morphologies des différents domaines. Dans un deuxième temps, les propriétés mécaniques de ces réseaux seront caractérisées. Nous insisterons enfin sur le lien entre microstructure et propriétés pour dégager les informations microstructurales principales qui dictent le comportement en rupture.

2 Description des réseaux

On cherche à créer des réseaux présentant des hétérogénéités dans la répartition spatiale de la densité de réticulation. On créera deux types de réseaux : des réseaux présentant une réticulation hétérogène spatialement par zones et des réseaux doubles.

On rappellera qu'on utilise les unités Lennard-Jones. C'est-à-dire qu'une variable X et cette même variable exprimée en unités Lennard-Jones X^* sont liées par les relations :

- pour les distances : $x = x^* \sigma$
- pour la température : $T = T^* \varepsilon / k_b$
- pour la pression et/ou les contraintes : $P = P^* \varepsilon / \sigma^3$
- pour les temps : $t = t^* \sqrt{m / \varepsilon \sigma^2} = t^* \tau$

où ε est l'énergie de liaison entre deux unités et σ la distance caractéristique (distance pour laquelle le potentiel s'annule) du potentiel Lennard-Jones, fixés à 1 dans la simulation, et k_b est la constante de Boltzmann.

2.1 Réticulation par zones

Pour créer une réticulation spatialement hétérogène, on sépare la boîte et les unités qu'elle contient en deux zones distinctes possédant chacune leur densité de réticulation. La zone la plus réticulée est appelée zone rigide et la zone la moins réticulée, zone molle. On choisit deux formes pour la zone rigide (cf. fig. 82). La première forme est choisie de manière à ce que toutes les faces de la boîte soit liées par la zone rigide et non par la zone molle de manière isotrope. Elle se présente sous la forme de 3 plans possédant une épaisseur variable dont le centre se trouve au centre de la boîte et dont les normales soient les axes principaux de la boîte. On nomme la zone rigide "croix". La deuxième forme est choisie de manière à ce que la zone molle lie les bords de boîtes et la zone rigide non, de manière isotrope. Une sphère de rayon variable dont le centre est confondu avec celui de la boîte est alors choisie et nommée "sphère".

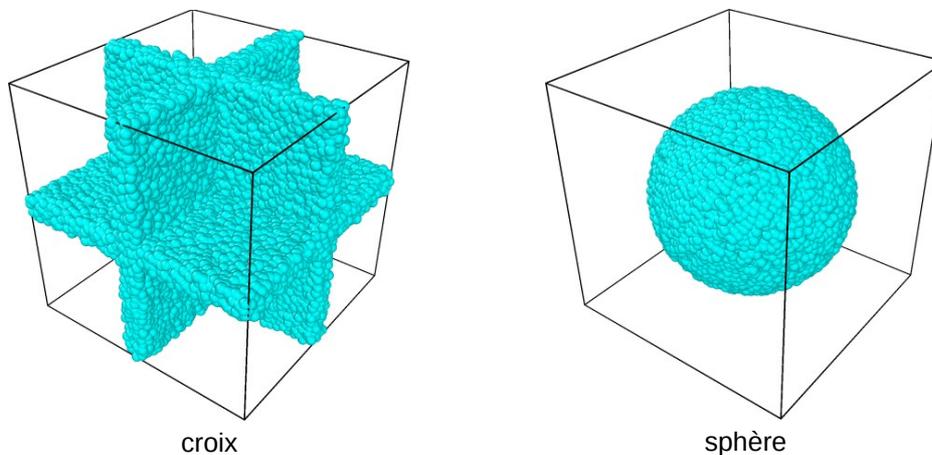


Figure 82: Représentation des zones rigides. En couleur les unités qui appartiennent à la zone rigide. Les unités appartenant à la zone molle ne sont pas représentées.

Les densités de réticulation respectives de la zone rigide, de la zone molle et de la totalité de la boîte sont notées respectivement d_{cl}^R , d_{cl}^M et d_{cl}^T . On note également $\kappa = d_{cl}^R/d_{cl}^M$, le contraste de réticulation, rapport entre la densité de la zone rigide et de la zone molle. Ces différentes grandeurs sont reliées par la relation $d_{cl}^T = f d_{cl}^R + (1-f) d_{cl}^M$ où f est la fraction

volumique occupée par la zone rigide. La zone rigide et la zone molle sont réticulées aléatoirement et séparément mais sont connectées par les chaînes qui passent dans les deux zones.

Il existe alors 6 paramètres pour définir la réticulation du réseau avec hétérogénéité : la forme (croix ou sphère), d_{cl}^R , d_{cl}^M , d_{cl}^T , κ et f . Comme ces paramètres sont interdépendants, la forme et 3 des 5 paramètres restant suffisent pour décrire complètement la réticulation du système. Dans la suite du chapitre, la forme, f et κ seront utilisés comme variables principales. La dernière variable nécessaire pour décrire le réseau sera soit d_{cl}^T soit d_{cl}^M . Pour faciliter la comparaison avec les résultats du chapitre précédent, des polymères monodisperses de longueur 1000 sont utilisés comme base pour la réticulation. On crée alors trois séries de réseaux : un où la zone rigide a la forme d'une croix et la densité globale de réticulation d_{cl}^T est fixée à 0.02 (les valeurs de d_{cl}^R et d_{cl}^M seront déduites des relations précédentes), un où la zone rigide est une sphère et $d_{cl}^T=0.02$ et un dernier où la zone rigide est une sphère et la densité de réticulation de la zone molle d_{cl}^M est fixée à 0.02 (les valeurs de d_{cl}^R et d_{cl}^T seront déduites des relations précédentes). Pour ces trois séries, quatre réseaux sont créés avec $f=0.2$ ou 0.5 et $\kappa=2.5$ ou 5 . Ces réseaux sont résumés tableau 3:

forme	f	κ	d_{cl}^T	d_{cl}^M	d_{cl}^R
croix	0.2	2.5	0.02	0.0154	0.0385
croix	0.2	5	0.02	0.0111	0.0555
croix	0.5	2.5	0.02	0.0114	0.0285
croix	0.5	5	0.02	0.0067	0.0335
sphère	0.2	2.5	0.02	0.0154	0.0385
sphère	0.2	5	0.02	0.0111	0.0555
sphère	0.5	2.5	0.02	0.0114	0.0285
sphère	0.5	5	0.02	0.0067	0.0335
sphère	0.2	2.5	0.026	0.02	0.05
sphère	0.2	5	0.036	0.02	0.1
sphère	0.5	2.5	0.035	0.02	0.05
sphère	0.5	5	0.06	0.02	0.1

Tableau 3: Réseaux hétérogènes étudiés dans ce chapitre.

Il est à noter qu'une sphère de fraction volumique 0.5 a une surface qui atteint les bords de la boîte, et forme donc une zone rigide percolante. Ces 12 élastomères sont complétés par

trois réseaux réticulés de manière homogène à $d_{cl}^T=0.02, 0.05$ et 0.1 à des fins de comparaison. Tous les réseaux et leur paramètres topologiques (densité de chaînes actives, longueur des sous-chaînes...) sont détaillés en annexe 4.1.2.

Les tests de traction uniaxiale appliqués dans ce chapitre sont identiques au test décrit au chapitre précédent (§2.1). On utilise également le modèle Gent-Gent du chapitre précédent (§3.1.3) pour calculer le module de cisaillement et l'allongement à durcissement de ces réseaux. Tous les paramètres des modèles mécaniques sont détaillés en annexe 4.2.2 et les points marquant la première et dernière rupture ainsi que le maximum de contrainte et le début de cavitation sont détaillés en annexe 4.3.2.

2.2 Réseaux doubles

Pour créer un réseau double, les chaînes d'un réseau polymère, dont la création est décrite au chapitre II, sont séparées en deux sous-réseaux a et b . Chaque sous-réseau est réticulé aléatoirement (en interdisant la réticulation entre deux chaînes de deux sous-réseaux différents) à une densité de réticulation d_{cl}^a ou d_{cl}^b (cf. fig.83). Pour certains essais, on réticule le sous-réseau a puis on applique à l'échantillon une déformation vraie ε_{x0}^a , et enfin on réticule le sous-réseau b . Une méthode proche, incluant une relaxation après la première traction, est utilisée expérimentalement pour améliorer les propriétés mécanique d'un réseau⁸. La traction se continue sans relaxation supplémentaire. On définit également $\kappa = d_{cl}^a / d_{cl}^b$ le contraste de réticulation. Les différentes grandeurs sont liées par la relation $d_{cl}^T = f d_{cl}^a + (1-f) d_{cl}^b$ où f est la fraction volumique occupée par le sous-réseau a . Il existe alors 6 paramètres pour définir le réseau avec hétérogénéité : $d_{cl}^T, d_{cl}^a, d_{cl}^b, \varepsilon_{x0}^a, \kappa$ et f . ε_{x0}^a et 3 des 5 paramètres restants suffisent pour décrire la réticulation du système. A ceux-ci s'ajoutent la longueur initiale des chaînes. Comme pour les réseaux présentant des réticulations par zones, des chaînes de longueur 1000 sont utilisés comme base pour la réticulation. On crée alors deux séries de réseaux, l'un sans déformation entre la réticulation du sous-réseau a et du sous-réseau b et l'autre avec une déformation vraie de 90% (cf. fig. 83), déformation suffisamment faible pour ne pas entraîner un durcissement du premier sous-réseau et suffisamment élevée pour avoir un effet observable. Ces réseaux sont construits tels que $d_{cl}^T=0.02, f=0.5$ et $\kappa=1, 2.5$ ou 5 . Ils sont résumés tableau 4 :

d_{cl}^T	κ	ε_{x0}^a	f	d_{cl}^a	d_{cl}^b
0.02	1	0	0.5	0.02	0.02
0.02	2.5	0	0.5	0.029	0.012
0.02	5	0	0.5	0.033	0.007
0.02	1	0.9	0.5	0.02	0.02
0.02	2.5	0.9	0.5	0.029	0.012
0.02	5	0.9	0.5	0.033	0.007

Tableau 4: Réseaux doubles étudiés dans ce chapitre.

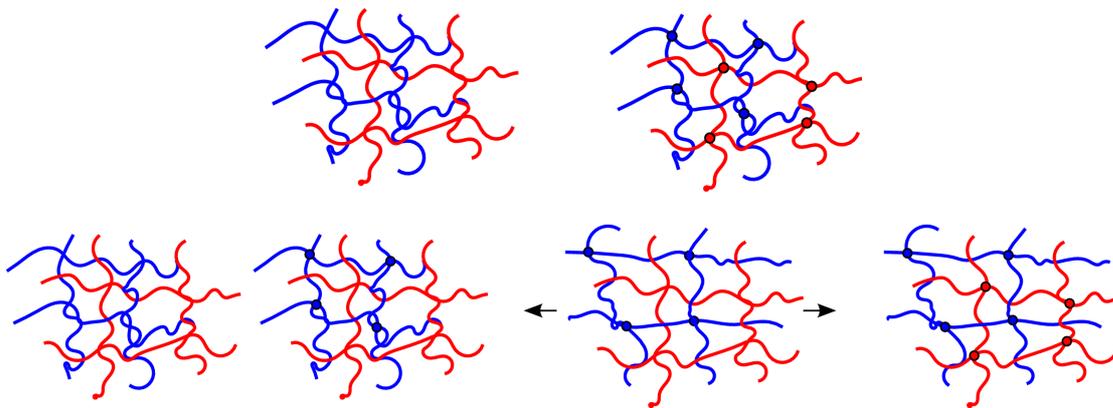


Figure 83: Réticulation des réseaux doubles sans déformation entre phases de réticulation (en haut) et avec (en bas). Le sous-réseau a est en bleu et le sous-réseau b en rouge.

Comme pour les réseaux réticulés par zones, ces élastomères sont comparés à un réseau homogène tel que $d_{cl}^T=0.02$. Tous les réseaux et leur topologie (densité de chaînes actives, longueur des sous-chaînes...) sont détaillés en annexe 4.1.3. On applique également des tests de traction et on utilise le modèle Gent-Gent pour calculer le module de cisaillement et l'allongement maximal sans rupture du réseau. Tous les paramètres des modèles mécaniques sont détaillés en annexe 4.2.3 et les points marquant la première et dernière rupture ainsi que le maximum de contrainte et le début de cavitation sont détaillés en annexe 4.3.3.

3 Résultats

3.1 Réticulation par zones

3.1.1 Effet de la fraction de zone rigide

Dans un premier temps, on cherche à estimer l'impact de la fraction de la zone rigide sur le comportement mécanique. Pour cela les réseaux présentant une zone rigide sphère et le contraste de réticulation le plus élevé sont étudiés pour différentes fractions volumiques.

On commencera par les réseaux à densité de réticulation de zone molle fixe dont la répartition des densités est schématisée figure 84 et dont les résultats des tests de traction sont présentés figure 85.

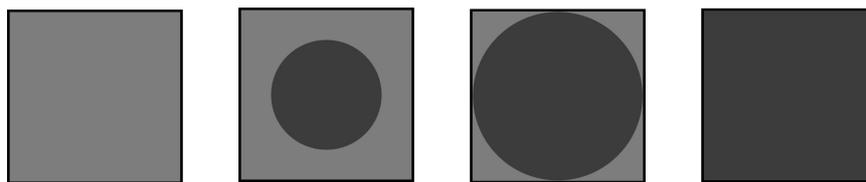
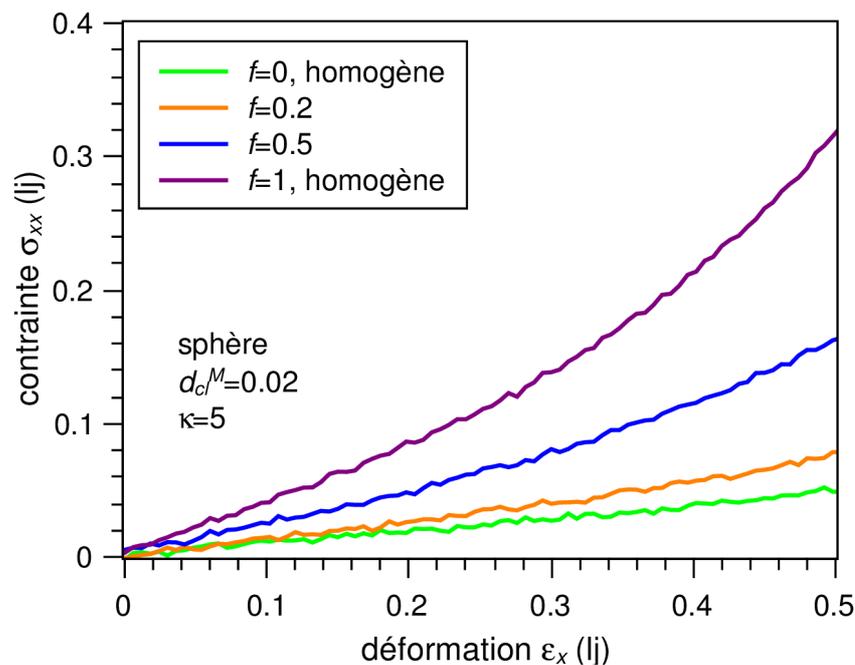


Figure 84: Schémas de la répartition des densités de réticulation pour les réseaux tel que d_{cl}^M est constante. De gauche à droite les schémas avec f croissant. Plus sombre est le gris et plus importante est la densité de réticulation. La dernière case est le cas limite où $f=1$ et $d_{cl}^T = \kappa d_{cl}^M$.



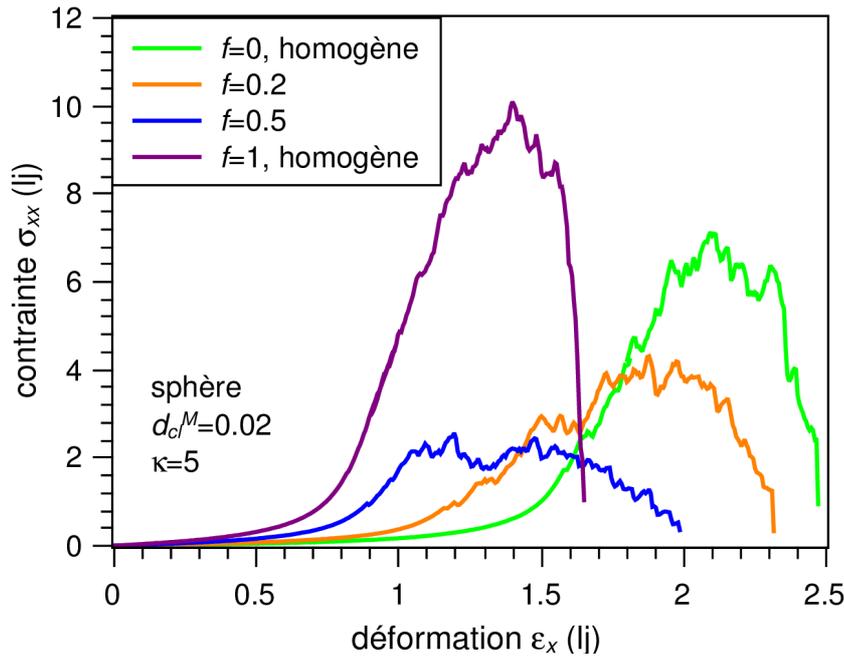


Figure 85: Courbes contrainte-déformation pour des réseaux comportant une zone rigide sphère, dont la densité de réticulation de la zone molle reste constante et la fraction volumique de la sphère varie. En haut les petites déformations et en bas les courbes jusqu'à rupture finale.

Le module d'Young augmente lorsque la fraction volumique de la sphère augmente (*cf.* fig.85 haut). Cet effet est explicable par l'augmentation de la densité de réticulation globale (et donc de la densité de chaînes actives) induite par l'augmentation de f . Dans le même temps, une diminution de la déformation à durcissement et à rupture finale sont observées. Il a été évoqué au chapitre précédent que ces déformations diminuaient avec la longueur des chemins percolants. En augmentant le nombre total de réticulations, il semble logique de diminuer la longueur des chemins percolants et donc des déformations à durcissement et ruptures.

On remarque que la contrainte maximale diminue entre $f=0$ et $f=0.5$ puis augmente pour $f=1$. Ce phénomène n'avait pas été remarqué au chapitre précédent lors d'une simple augmentation de la densité de réticulation (*cf.* chap. IV §3.1.2), il est donc probablement causé par l'hétérogénéité de la réticulation. Si l'on visualise le processus de rupture (*cf.* fig. 86), on remarque que les ruptures de liens et la cavitation se concentrent dans la zone molle. Cette partie comprenant moins de nœuds, elle comprend également moins de chemins percolants pouvant répartir la contrainte. Cela crée une sorte de goulet d'étranglement au niveau du raccord entre les deux zones (*cf.* fig. 87). En effet, du fait d'un nombre de chaînes

actives plus réduit en zone molle, plusieurs chemins percolant dans la zone rigide débouchent sur un même chemin en sortie de zone rigide. Ces chemins en zone molle seront donc plus sollicités et casseront plus facilement. Le fait que le réseau homogène le plus réticulé (*cf.* fig. 85) présente une contrainte maximale plus importante que le moins réticulé va dans ce sens. Par ailleurs, en augmentant la fraction d'hétérogénéité, on diminue encore le nombre de chemins disponibles dans cet espace, ce qui diminue encore la contrainte maximale.

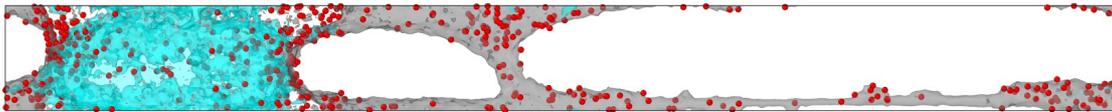


Figure 86: Représentation du réseau tel que $f=0.5$, $\kappa=5$ et $d_{cl}^M=0.02$ avant rupture finale sous le logiciel Ovito. En rouge les unités possédant un lien rompu. En bleu la surface de la zone rigide et en gris la surface des cavités.

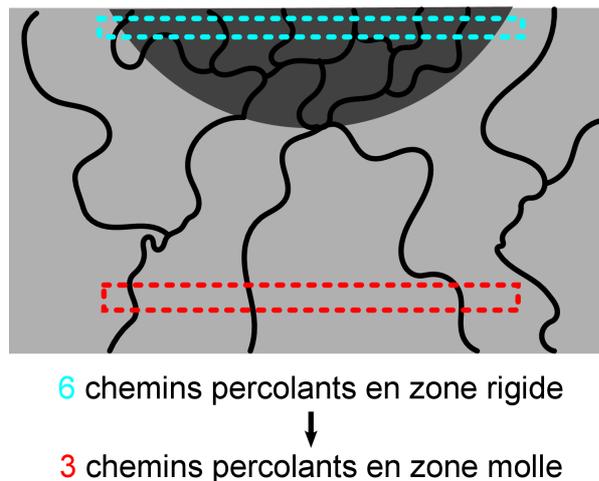


Figure 87: Schéma de la zone de raccord entre zone molle et zone rigide.

La figure 85 montre qu'il n'est pas aisé de distinguer les effets de l'hétérogénéité de la réticulation de ceux de la densité de réticulation totale sur le module d'Young et les allongements à rupture. Afin de séparer ces deux effets, on utilise les réseaux dont la densité globale de réticulation est constante. La répartition des densités de réticulation est schématisée figure 88 et les résultats des tests de traction sont présentés figure 89.

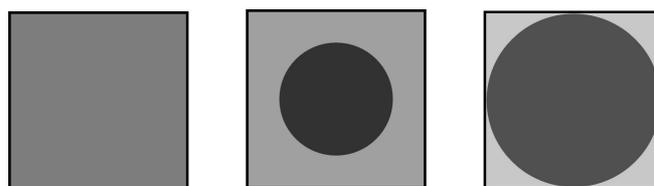


Figure 88: Schémas de la répartition des densités de réticulation pour les réseaux tel que d_{cl}^T est constante. De gauche à droite les schémas avec f croissant. Plus sombre est le gris et plus importante est la densité de réticulation.

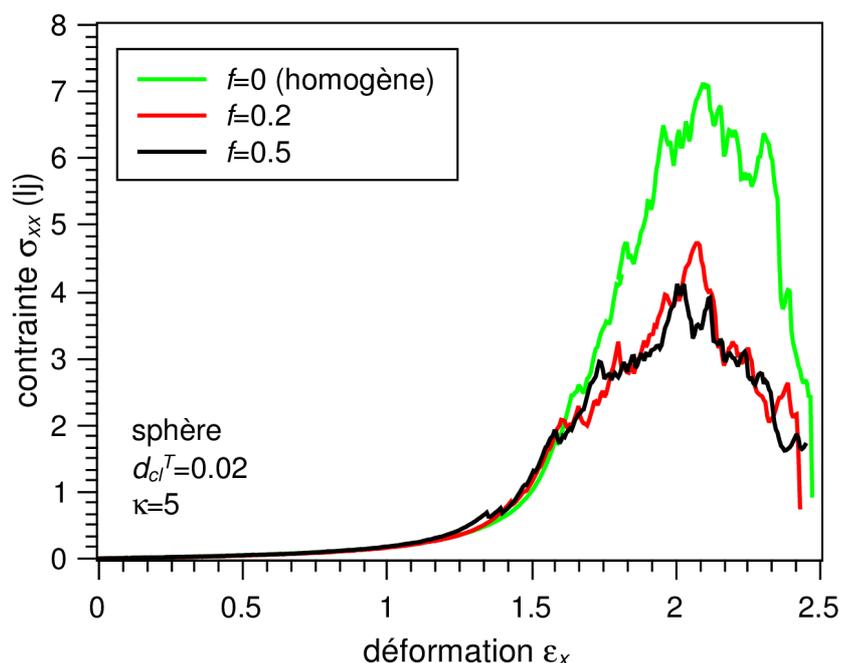


Figure 89: Courbes contrainte-déformation pour des réseaux comportant une hétérogénéité sphère, dont la densité totale de réticulation reste constante et la fraction volumique de la sphère varie.

A densité de réticulation totale identique, les réseaux hétérogènes présentent un comportement similaire jusqu'au début du durcissement. Le module d'Young est identique, ainsi que la déformation à durcissement (*cf.* annexe 4.2.2). De même, la déformation à rupture finale reste très proche pour les réseaux homogènes et hétérogènes. Comme les déformations à durcissement et à rupture sont corrélées avec la longueur des chemins percolants, on peut en déduire que l'hétérogénéité de la réticulation n'a pas d'impact sur la longueur des chemins percolant les plus courts et les plus longs.

En revanche, une diminution de la contrainte maximale est observée entre réseaux homogènes et hétérogènes. Comme pour les résultats précédents, il peut être supposé que

moins de chemins percolants sont disponibles pour répartir les forces, ce qui les rend plus aisés à casser. Cependant l'augmentation de f apporte à la fois une diminution du volume de zone molle et une réduction de sa densité de réticulation, ce qui devrait accentuer la chute de la contrainte maximale. Ce n'est pourtant pas ce qui est observé. Il est possible que la zone rigide soit suffisamment "molle" pour atténuer l'effet de goulet et ainsi contenir des chemins percolants supportant une force suffisante élevée pour rompre (exemple : dans la figure 87, le rapport du nombre de chemins percolants passe de 6/3 à 5/4). Si l'on mesure la proportion des liens rompus dans et hors de la sphère pour les deux cas de zones rigides sphériques tels que $f=0.5$ et $\kappa=5$ vus précédemment, on constate, d'après mesure, que près d'un quart des ruptures ont lieu dans la sphère dont la densité de réticulation a été diminuée pour conserver une densité de réticulation globale constante ($f=0.5$, $\kappa=5$, $d_{cl}^T=0.02$), et qu'aucune rupture n'a eu lieu dans la sphère dont la densité de réticulation est restée constante ($f=0.5$, $\kappa=5$, $d_{cl}^M=0.02$), ce qui est visualisé figure 90). Cela confirme notre hypothèse que la rupture des liens se répartie entre zones rigide et molle lorsque d_{cl}^T est conservée constante.

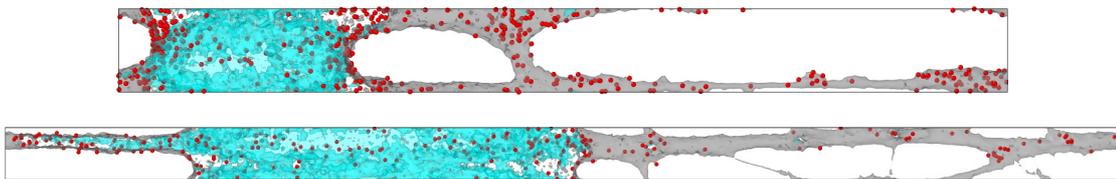


Figure 90: Visualisation de la rupture pour les deux systèmes avec sphères telles que $f=0.5$ et $\kappa=5$. En haut la densité de la zone molle est constante ($d_{cl}^M=0.02$) et en bas la densité totale est constante ($d_{cl}^T=0.02$). En bleu la surface de la zone rigide et en gris la surface des cavités.

3.1.2 Effet du contraste de réticulation

Dans un second temps, on cherche à estimer l'impact du contraste de réticulation sur le comportement mécanique. Pour cela, on utilisera les deux réseaux comprenant une zone rigide sphérique, à densité de réticulation totale constante d'une fraction volumique de 0.2 et de contrastes de réticulation $\kappa=2.5$ et 5 (cf. fig.91).

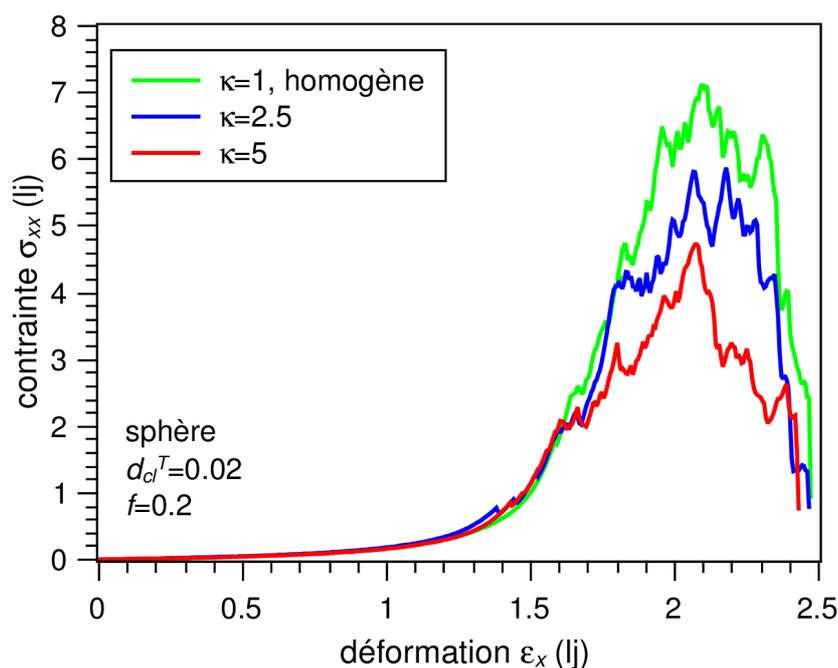


Figure 91: Courbe contrainte-déformation pour un réseau comportant une hétérogénéité sphérique de fraction volumique $f=0.2$ dont la densité totale de réticulation reste constante et le contraste de réticulation entre les zones rigide et molle varie.

On constate que le contraste de réticulation a peu d'effet sur les petites déformations, le durcissement et l'allongement à rupture. C'est un comportement similaire à celui observé en faisant varier f (cf. fig 89). Cependant augmenter le contraste de réticulation provoque une diminution de la contrainte maximale. En effet, augmenter le contraste pour une même fraction volumique revient à diminuer la densité de réticulation de la zone molle et augmenter celle de la sphère. Cela réduit le nombre de chemins percolants disponibles pour supporter l'effort mécanique dans la zone molle.

3.1.3 Effet de la forme de la zone rigide

Afin d'estimer l'effet de la forme de la zone rigide sur le comportement mécanique, les essais effectués sur les systèmes comportant une zone rigide en forme de croix et de sphère avec une densité de réticulation totale identique sont présentés sur les figures 92a et 92b pour des fractions d'hétérogénéité de 0.2 et 0.5.

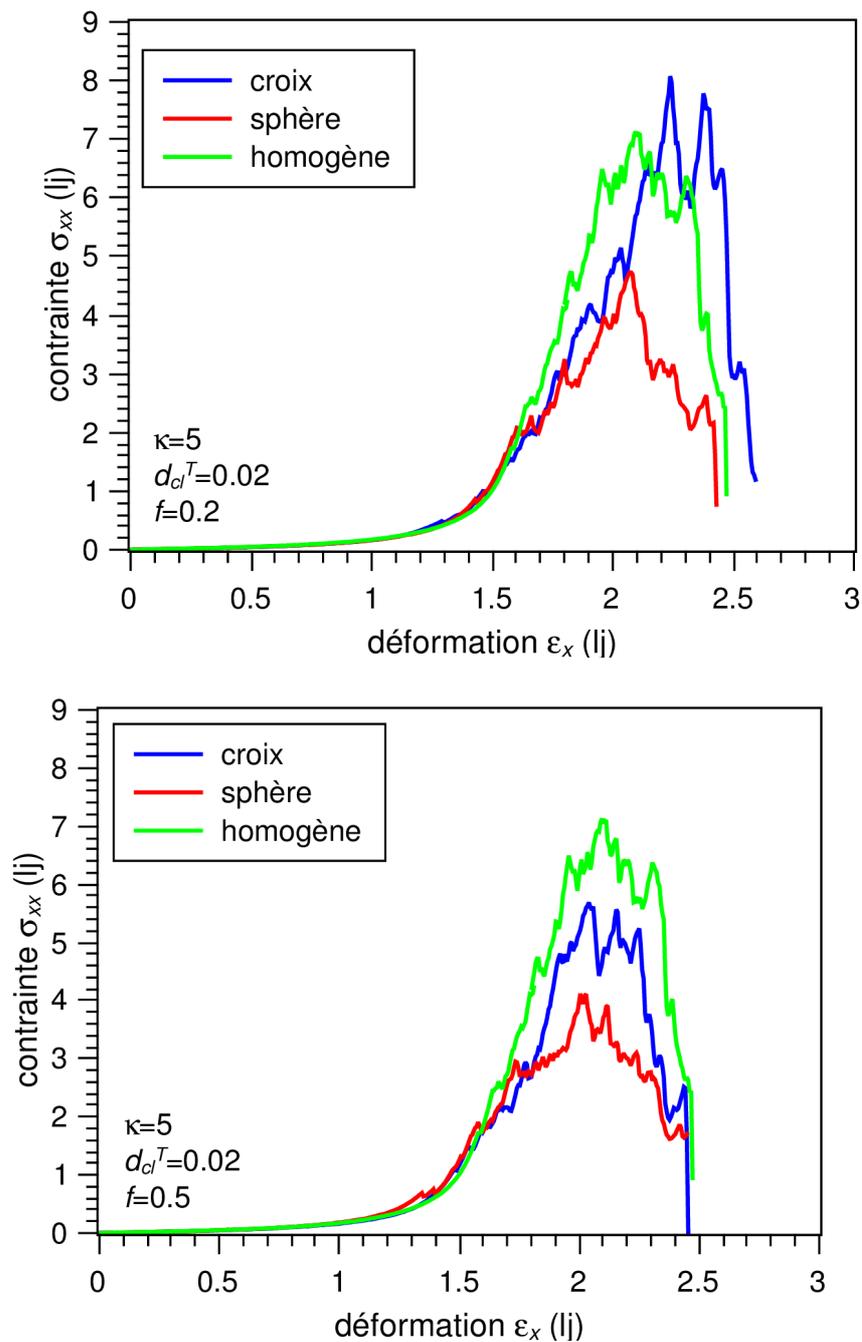


Figure 92: Courbes contrainte-déformation pour différentes formes et fractions volumiques de zone rigide avec $d_{cl}^T=0.02$ et $\kappa=5$.

Pour les deux fractions de zone rigide, les deux formes hétérogénéités conduisent à un comportement similaire jusqu'à durcissement.

Pour ce qui est de la contrainte maximale supportée par le matériau, celle des systèmes avec des zones rigides croix est supérieure à celle des réseaux avec des zones rigides sphériques. En effet, dans les systèmes contenant des croix, de nombreux chemins percolants

parcourent uniquement la zone rigide. Dans ces systèmes, il n'y a pas de baisse subite du nombre de chemins pouvant se répartir la contrainte. Cette baisse n'apparaît qu'après rupture de la zone rigide, lorsque la zone molle reprend à son tour la sollicitation. La contrainte maximale diminue cependant avec f . Dans ce cas, la densité de réticulation de la croix rigide diminue également, créant moins d'interdépendance entre les chemins pouvant mieux répartir la contrainte.

Par ailleurs, l'écart à la contrainte maximale entre les deux formes diminue lorsque f augmente. Cela est principalement lié au début de percolation de la sphère. A partir de cette valeur seuil de $f=0.5$, certains chemins percolant sont entièrement inclus dans la sphère, cas similaire aux croix.

La déformation à rupture suit une tendance similaire à la contrainte maximale. Il n'y a plus d'écart lorsque $f=0.5$. Par ailleurs le réseau croix à $f=0.2$ présente une valeur supérieure au réseau homogène.

3.1.4 Allongements à ruptures

Le chapitre précédent avait mis en évidence une relation entre l'allongement à durcissement et les allongements à première et dernière rupture. On représente la relation entre allongement à première rupture λ_1 (cf. chap IV §3.2.1) et allongement maximal du premier chemin percolant λ_{mGG} déterminé par le modèle de Gent-Gent figure 93 et la relation entre allongement à rupture final λ_4 (cf. chap IV §3.2.3) et λ_{mGG} figure 94.

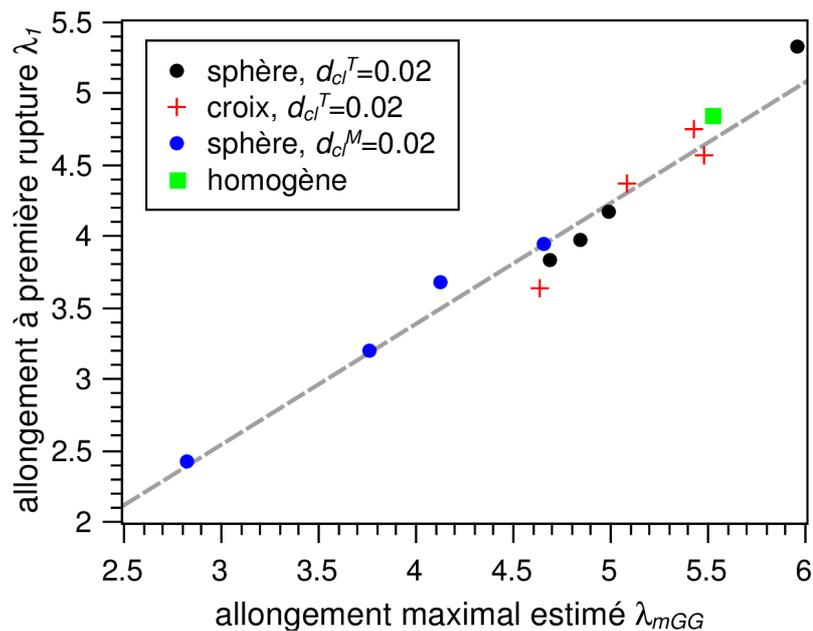


Figure 93: Allongement à première rupture en fonction de l'allongement maximal calculé par le modèle de Gent-Gent. En gris, la fonction $f(x) = 0.847x$.

La relation $\lambda_1 = 0.847\lambda_{mGG}$ trouvée pour les systèmes homogènes (cf. chap IV §3.2.1) et qui représente la relation entre ces deux paramètres pour des réseaux homogènes à différentes densités de réticulation, est encore valable pour les systèmes hétérogènes. Les valeurs précises de λ_1 et λ_{mGG} se trouvent en annexe 4.3.2 et 4.2.2.

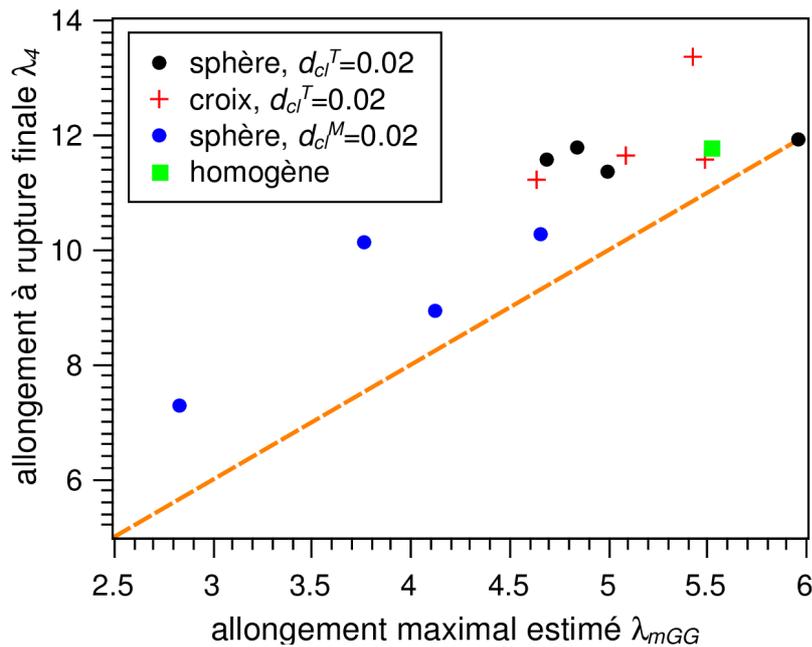


Figure 94: Allongement à rupture finale en fonction de l'allongement maximal calculé par le modèle de Gent-Gent. En orange, la fonction $f(x) = 2x$.

Les allongements à rupture finale sont tous supérieurs à $2\lambda_{mGG}$. La fonction $f(x)=2x$ représente la relation entre ces deux paramètres pour des réseaux homogènes à différentes densités de réticulation. Cela indique que réticuler de manière hétérogène crée un écart de longueur plus important entre le chemin percolant le plus court et le plus long que lors d'une réticulation homogène. On se rappellera que la longueur moyenne des sous-chaînes est à peu près inversement proportionnelle à la densité de réticulation (*cf.* chap. II §5.3.1). Les sous-chaînes de la zone rigide sont donc un peu plus courtes que les sous-chaînes des réseaux homogènes mais les sous-chaînes de la zone molle sont bien plus longues. Le dernier chemin percolant à se rompre dans la zone molle, zone de rupture finale, est plus long que le dernier chemin à rompre d'un réseau homogène.

3.2 Réseaux doubles

3.2.1 Effet du contraste de réticulation

On cherche à estimer dans un premier temps l'impact du contraste de réticulation entre les

deux sous-réseaux. Pour cela on effectue les tests de traction sur des réseaux dont la réticulation totale est fixée à $d_{cl}^T=0.02$, la fraction de réseau a à $f=0.5$ et le contraste de réticulation à $\kappa=1, 2.5$ et 5 . Le résultat pour un réseau homogène est ajouté à fin de comparaison (cf. fig. 95).

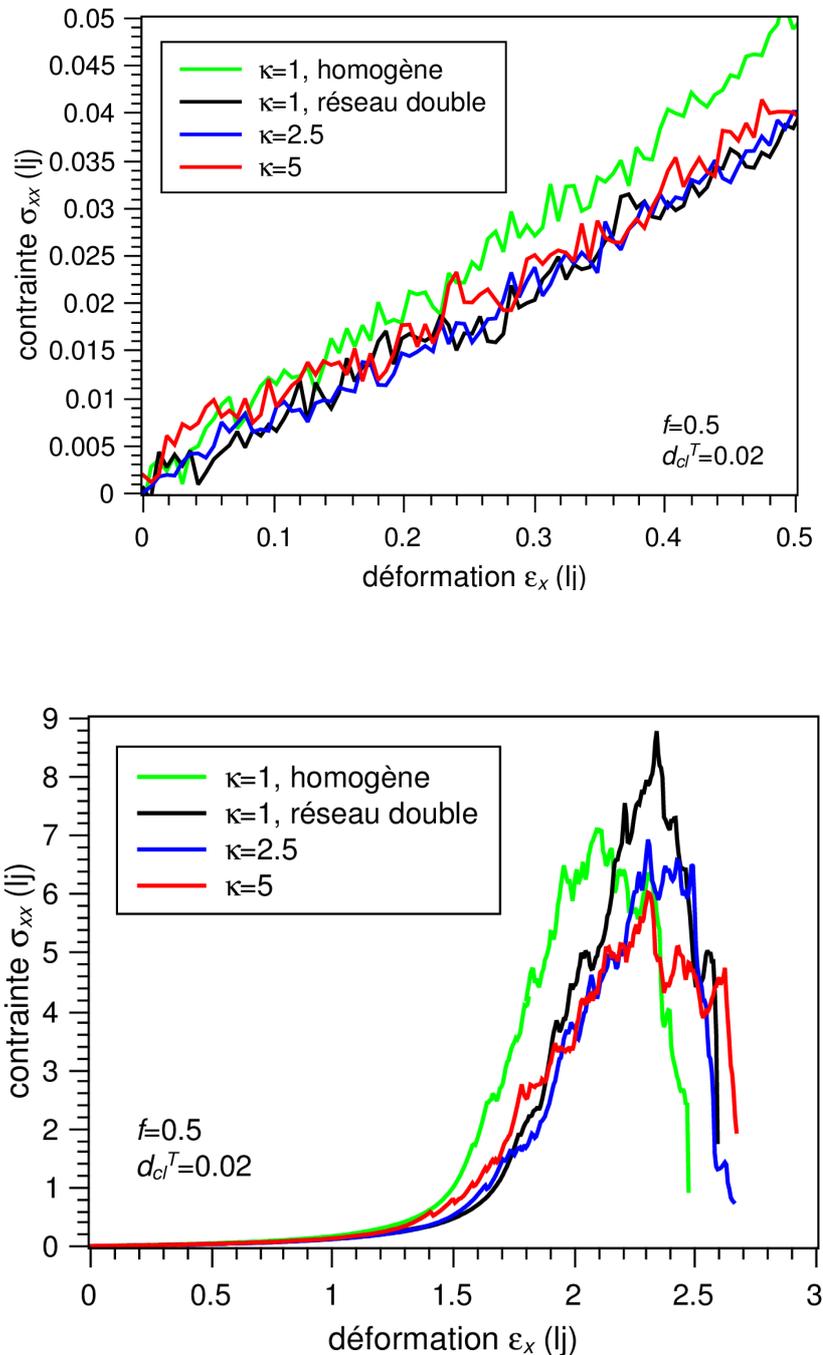


Figure 95: Courbe contrainte-déformation pour un réseau double dont la densité totale de réticulation reste constante et le contraste de réticulation entre les sous-réseaux varie.

On observe que les réseaux doubles présentent un allongement à durcissement et à rupture plus élevés que le réseau homogène, ainsi qu'un module d'Young un peu plus faible^a. La plus faible valeur de module dans les réseaux doubles aurait pu trouver une origine dans une plus forte valeur de densité de chaînes actives chimiques, néanmoins, cette densité est de 0.031 pour le réseau homogène et de 0.034 à 0.036 pour les réseaux doubles. L'explication est donc à chercher ailleurs, peut être dans le fait que les deux réseaux du réseau double ne sont liés mécaniquement que par des enchevêtrements piégés.

On note également que les réseaux doubles présentent peu de variation d'allongement à durcissement et à rupture, ainsi qu'une baisse de la contrainte maximale avec l'augmentation de κ . Ces observations sont similaires à celles des réseaux à zones hétérogènes. Le processus de rupture est à rapprocher de celui des hétérogénéités croix : la zone la plus rigide rompt en premier puis la zone molle reprend la sollicitation mécanique. Dans les réseaux doubles, les liens rompent préférentiellement dans le réseau le plus réticulé, la zone rigide, de manière homogène à l'intérieur de celui-ci puis le réseau le moins réticulé prend le relais pour supporter les contraintes (*cf.* fig.96).

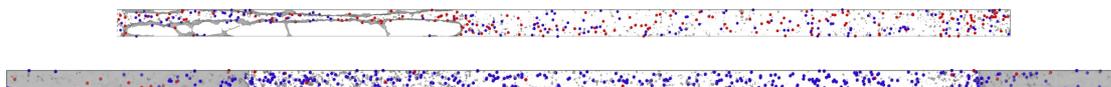


Figure 96: Visualisation du réseau double avant rupture. En bleu les unités appartenant aux liens rompus du sous-réseau *a*, en rouge celle du sous-réseau *b* et en gris la surface des cavités. En haut $\kappa=1$ et en bas $\kappa=5$.

3.2.2 Effet de la déformation entre phases de réticulation

Étudions à présent l'effet de l'application d'une déformation entre la réticulation du sous-réseau *a* et du sous-réseau *b*. Pour cela on applique une traction aux réseaux doubles avec $\kappa=1$ ou 5 et $\varepsilon_{x0}^a=0$ ou 0.9. On rappelle que dans le cas où $\varepsilon_{x0}^a=0.9$, le sous-réseau *a* est réticulé, puis le réseau complet étiré à une déformation de 0.9, puis le sous-réseau *b* est réticulé et enfin la traction reprend là où elle avait été arrêtée jusqu'à rupture totale du réseau complet. Les résultats sont présentés figure 98 avec le réseau homogène et la visualisation des liens rompus figure 99.

^a Les valeurs de toutes les caractéristiques de tous les réseaux abordés dans ce chapitre et le précédent sont disponibles en annexe 4.

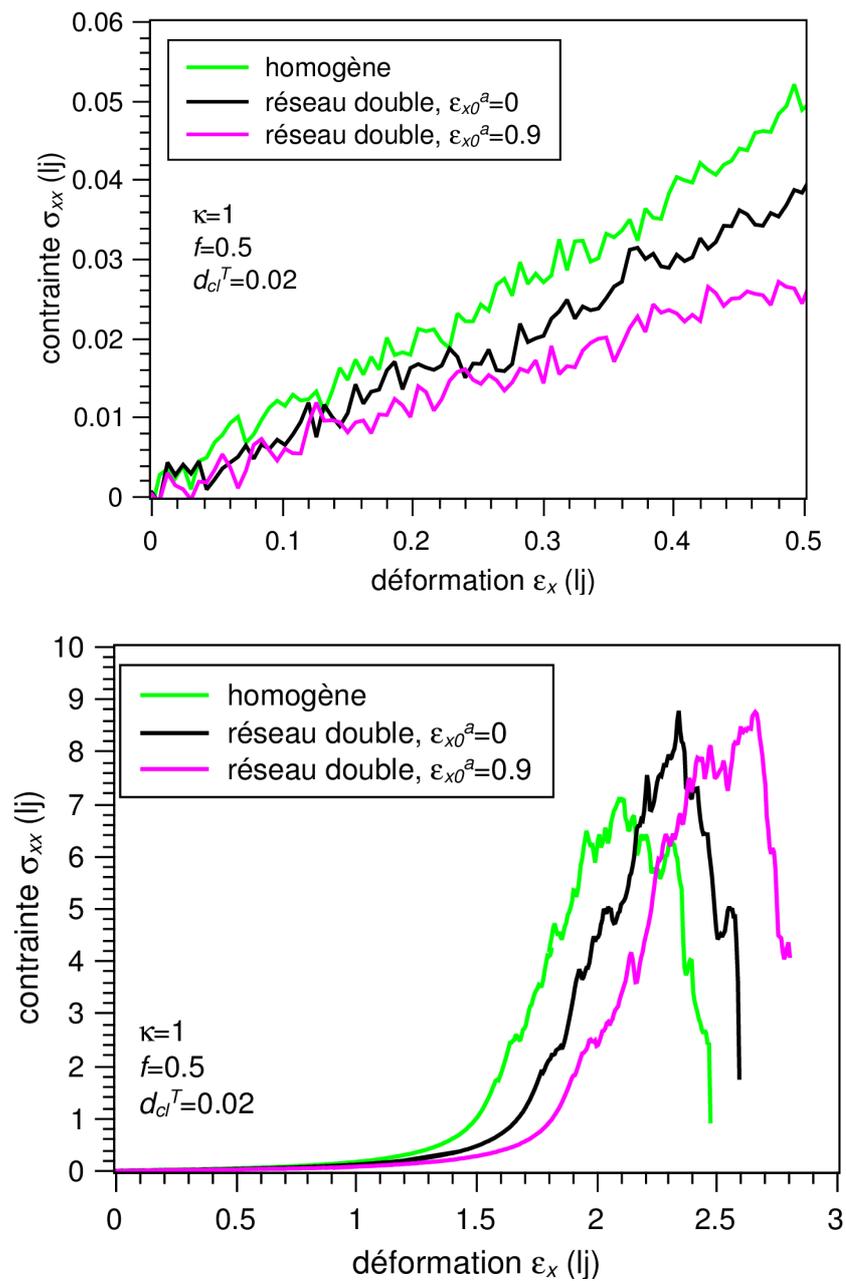


Figure 97: Courbes contrainte-déformation pour des réseaux doubles soumis ou non à une déformation entre la phase de réticulation de chaque sous-réseau pour $\kappa=1$. En haut à petites déformations et en bas jusqu'à rupture finale.

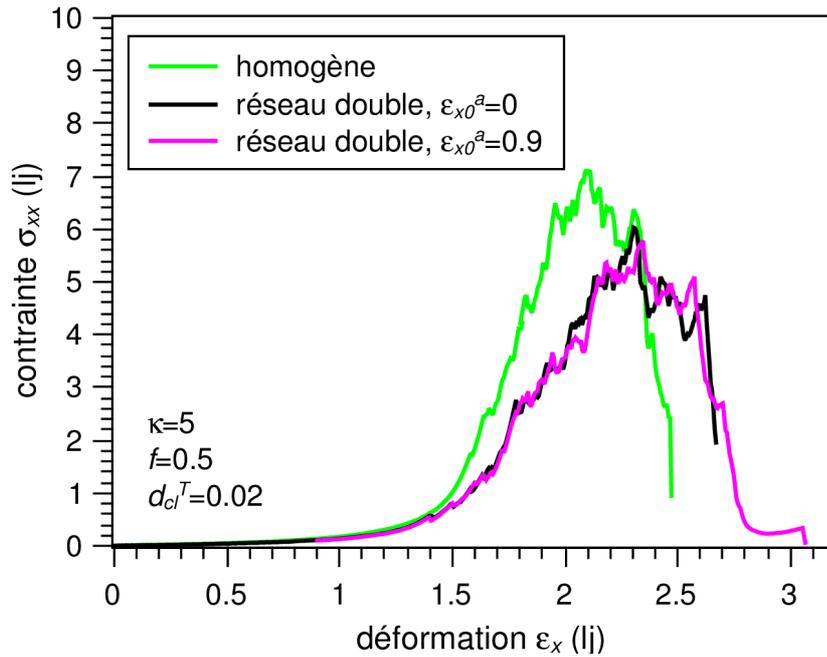


Figure 98: Courbes contrainte-déformation jusqu'à rupture finale pour des réseaux doubles soumis ou non à une déformation entre la phase de réticulation de chaque sous-réseau pour $\kappa=5$.

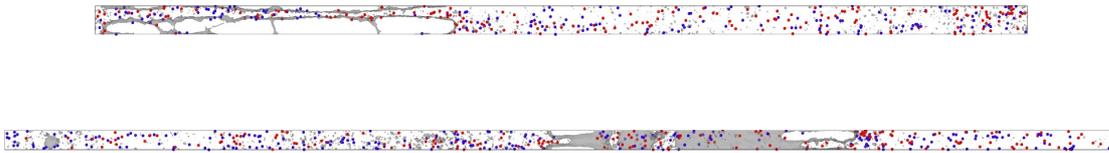


Figure 99: Visualisation de la rupture pour des réseaux doubles soumis ou non à une déformation entre la phase de réticulation de chaque sous-réseau avec $f=0.5$ et $\kappa=1$. En bleu les unités appartenant aux liens rompus du sous-réseau a , en rouge celle du sous-réseaux b et en gris la surface des cavités. En haut $\epsilon_{x0}^a=0$ et en bas $\epsilon_{x0}^a=0.9$.

Pour deux sous-réseaux réticulés avec la même densité ($\kappa=1$) jusqu'à $\epsilon_x=0.5$, les différences de modules d'Young s'expliquent par le fait qu'un des sous-réseaux n'est pas encore réticulé. A plus grande déformation le réseau réticulé à $\epsilon_{x0}^a=0.9$ montre des allongements à durcissement et à rupture plus élevés que le réseau tel que $\epsilon_{x0}^a=0$ (cf. fig. 98 haut et milieu). Les chaînes du réseau sont dans un état non étiré quand le matériau est étiré de 0.9. Elles contribuent donc moins à la contrainte de traction sous ce niveau de déformation.

Les réseaux avec et sans déformation entre phases de réticulation ont des comportements qui deviennent très similaires lorsque le contraste de réticulation augmente (cf. fig. 98 bas). En effet un contraste élevé implique que la plus grande partie des nœuds appartient au sous-réseau a et que peu de nœuds sont créés à $\epsilon_x=0.9$.

Par ailleurs on peut noter un profil particulier de rupture finale pour le réseau déformé entre phase de réticulation le plus contrasté. La rupture n'est pas brusque mais il y a stabilisation temporaire à faible niveau de contrainte. Cette stabilisation est due à la présence d'un filament de réseau b n'ayant pas encore rompu, comme on peut l'observer sur la figure 100.



Figure 100: Visualisation avant rupture finale du double réseau tel que $\kappa=5$ et $\varepsilon_{x0^a}=0.9$. En bleu les unités appartenant aux liens rompus du sous-réseau a , en rouge celle du sous-réseau b et en gris la surface des cavités.

3.2.3 Allongements à ruptures

Enfin les allongements à ruptures (λ_1 l'allongement à première rupture locale de chaîne et λ_4 l'allongement à rupture finale du matériau) sont mesurés pour tous les réseaux doubles et exprimés en fonction de l'allongement maximal estimé par le modèle de Gent-Gent. L'allongement à première rupture est présenté à la figure 101 et celui de l'allongement à rupture finale figure 102.

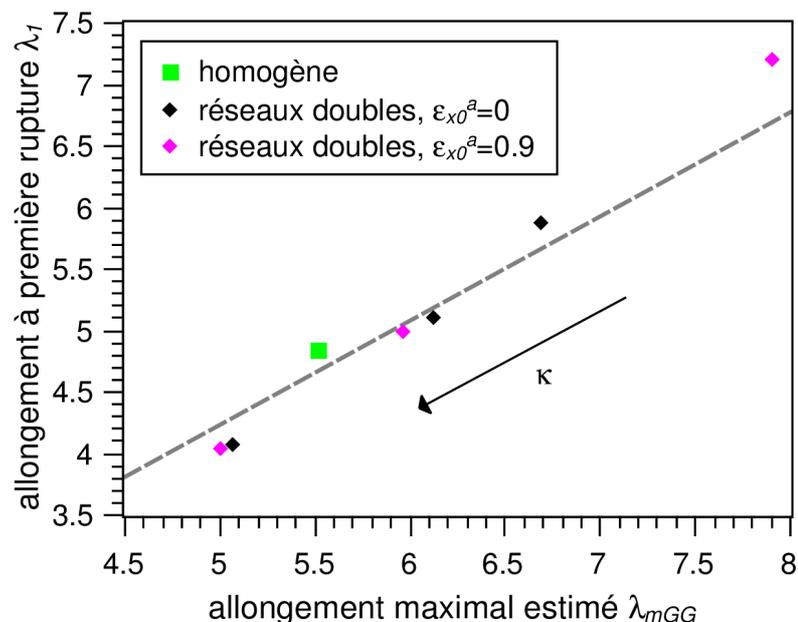


Figure 101: Allongement à première rupture de réseaux doubles en fonction de l'allongement maximal calculé par le modèle Gent-Gent. En gris, la fonction $f(x) = 0.847x$.

Comme pour les réseaux spatialement hétérogènes (cf. §3.1.4), la fonction $0.847x$ prédit bien la relation entre λ_{mGG} et λ_4 .

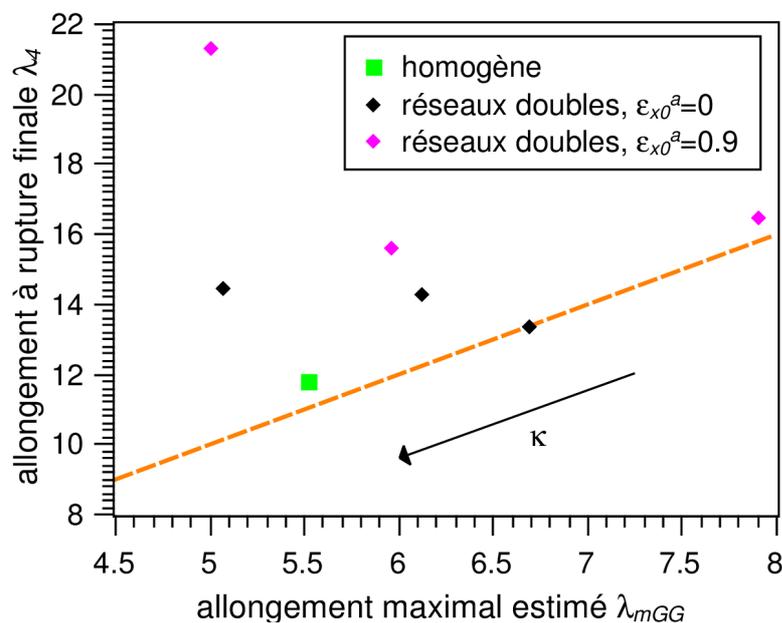


Figure 102: Allongement à rupture finale de réseaux doubles en fonction de l'allongement maximal calculé par le modèle Gent-Gent. En orange, la fonction $f(x) = 2x$, qui représente la relation entre ces deux paramètres pour des réseaux homogènes à différentes densités de réticulation.

On constate que l'allongement à rupture finale est augmenté lorsque κ augmente ou lorsqu'il y a déformation entre réticulations. C'est particulièrement vrai pour le réseau dont l'allongement à rupture finale vaut plus de 21, on rappelle que dans ce cas, la dernière phase de cette rupture correspond à la présence d'un filament seul.

Cette augmentation de la déformation est due au fait que le sous-réseau le moins réticulé prend le relais pour supporter les contraintes au fur et à mesure que le premier sous-réseau s'endommage. Ce sous-réseau présente des sous-chaînes plus longues que le sous-réseau le plus réticulé, permettant une plus grande déformation.

4 Conclusion

Des réseaux élastomères présentant des hétérogénéités de réticulation ont été créés puis soumis à des tests de traction uniaxiale. On en dégage principalement les informations suivantes :

- Le comportement à petites déformations et à durcissement ne varie pas lorsque la réticulation est effectuée par zone mais on constate une légère diminution du module d'Young et augmentation de l'extensibilité à rupture dans le cas des réseaux doubles interpénétrés.

- Créer un zone plus rigide de forme sphérique entraîne une diminution non négligeable de la contrainte maximale. Ce type d'hétérogénéité diminue le nombre de chemins percolant disponibles pour supporter les contraintes mécaniques dans la zone molle. Cet effet n'a pas été constaté pour les croix.

- Le processus de rupture dépend de l'hétérogénéité : les réseaux à zones rigides sphériques cassent préférentiellement à l'interface entre zones tandis que les réseaux doubles rompent de manière homogène dans le sous-réseau le plus réticulé.

- La relation entre l'allongement à première rupture et l'allongement maximal mesuré globalement n'est pas modifiée par l'hétérogénéité des réticulations. En revanche, l'allongement à rupture finale pour des systèmes hétérogènes est supérieur à l'allongement final pour des systèmes homogènes présentant le même allongement maximal global. L'écart augmente avec le contraste de réticulation, et la déformation entre réticulations pour les réseaux doubles.

- Les réseaux doubles dont la réticulation du sous-réseau b a lieu lors de la traction présente, de manière prévisible, un allongement à déformation plus grand que son homologue dont la réticulation complète a lieu avant traction.

- Les systèmes hétérogènes basés sur des chaînes polymères monodisperses longues sont de manière générale moins performants mécaniquement que les systèmes homogènes basés sur ces mêmes chaînes, mais bien plus intéressants que les systèmes homogènes réticulés puis coupés. La suite logique de ces travaux de thèse serait d'étudier davantage des systèmes hétérogènes incluant des coupures.

Il est aussi constaté que les chemins percolants constituent un point clé de la description du comportement mécanique. Néanmoins la périodicité de la boîte rend difficile leur mesure.

5 Bibliographie

1. Abberton, B. C., Liu, W. K. & Keten, S. Coarse-grained simulation of molecular

- mechanisms of recovery in thermally activated shape-memory polymers. *J. Mech. Phys. Solids* **61**, 2625–2637 (2013).
2. Makke, A. Mechanical properties of homogenous polymers and block copolymers: a molecular dynamics simulation approach. (Lyon 1, 2011).
 3. Gao, Y., Liu, J., Shen, J., Zhang, L. & Cao, D. Molecular dynamics simulation of dispersion and aggregation kinetics of nanorods in polymer nanocomposites. *Polymer* **55**, 1273–1281 (2014).
 4. Liu, J. *et al.* The interesting influence of nanosprings on the viscoelasticity of elastomeric polymer materials: Simulation and experiment. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 1156–1163 (2013).
 5. Yagyu, H. & Utsumi, T. Coarse-grained molecular dynamics simulation of nanofilled crosslinked rubber. *Comput. Mater. Sci.* **46**, 286–292 (2009).
 6. Zhang, D. *et al.* Self-assembly of nanorod/nanoparticle mixtures in polymer brushes. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **52**, 299–309 (2014).
 7. Gong, J. P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T. & Osada, Y. Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength. *Adv. Mater.* **15**, 1155–1158 (2003).
 8. Singh, N. K. & Lesser, A. J. A physical and mechanical study of prestressed competitive double network thermoplastic elastomers. *Macromolecules* **44**, 1480–1490 (2011).
 9. Kuhn, W. & Grün, F. Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. *Kolloid-Z.* **101**, 248–271 (1942).
 10. Ogden, R. W., Saccomandi, G. & Sgura, I. Fitting hyperelastic models to experimental data. *Comput. Mech.* **34**, 484–502 (2004).

Conclusions et perspectives

Le but initial de cette thèse était d'améliorer la compréhension des liens entre micro-structure et propriétés mécaniques de réseaux élastomères. L'étude a été menée par dynamique moléculaire coarse-grained pour bénéficier de la simplicité de mesure de la micro-structure permise par la simulation et a permis d'apporter des éléments de réponse à la problématique posée.

Dans un premier temps, les matériaux modèles de la simulation ont été générés et caractérisés. La génération d'un élastomère se fait en deux temps : génération d'un polymère puis réticulation pour obtenir un réseau élastomère. La création du polymère est réalisée grâce à l'algorithme de polymérisation pseudo-radicalaire, adapté dans le cadre de cette thèse au logiciel libre de dynamique moléculaire LAMMPS. La réticulation qui s'ensuit est à la fois aléatoire et contrôlée. L'outil de réticulation autorise la sélection de zones spatiales ou de groupements de molécules à l'intérieur desquelles la réticulation est aléatoire. Par ailleurs, ce même outil permet de supprimer des liens pour simuler des coupures de chaînes, et de repérer des liens particuliers (lien intrachaîne, boucle, lien hexavalent, lien double...) qu'il est possible d'exclure de la réticulation. Cela permet de créer des réseaux homogènes ou hétérogènes variés, à l'architecture maîtrisée.

La caractérisation des réseaux ainsi formés passe par la description de l'encombrement des chaînes et des sous-chaînes pour s'assurer de leur équilibration, qui s'avère correcte pour nos réseaux. On caractérise également les paramètres topologiques (densité de chaînes actives, de chaînes pendantes, fraction soluble et longueur des sous-chaînes) qui sont habituellement utilisés expérimentalement et dans les modèles mécaniques. Des comparaisons sont effectuées entre les mesures directes issues de nos simulations et les valeurs de ces paramètres topologiques calculées via des modèles statistiques utilisant comme seules données d'entrée la densité de réticulation et la fraction soluble. Ces modèles (moyennant une légère modification dans le modèle de Langley) décrivent bien la topologie de nos réseaux.

Dans un deuxième temps, des essais mécaniques de dynamique moléculaire sont effec-

tués pour estimer le comportement mécanique à petites déformations et la transition α . Le protocole expérimental de spectrométrie mécanique est repris dans la simulation : Des comparaisons avec d'autres tests de spectrométrie CGMD de la littérature et des simulations de traction ont permis de montrer la bonne reproductibilité de ces tests. Ces essais permettent de retrouver l'effet de la longueur de chaîne, de la densité de réticulation et un bon encadrement du nombre de segments entre nœuds d'enchevêtrements. Ils montrent en outre une bonne correspondance avec le modèle du réseau fantôme.

Dans un troisième temps, les petites déformations cycliques sont remplacées par une déformation uniaxiale continue jusqu'à rupture complète du réseau. Cela est d'abord réalisé pour des systèmes homogènes. Le modèle fantôme nous sert à établir la relation entre le module de cisaillement qui est calculé avec le modèle de Mooney-Rivlin et la densité de chaînes actives directement mesurée sur les réseaux en utilisant la longueur enchevêtrement comme paramètre ajustable. Le modèle s'accorde bien à nos observations et permet de déterminer une longueur d'enchevêtrement de 36, très proche de la longueur d'enchevêtrement déjà mesurée dans la littérature par Kremer et Grest pour des essais de relaxation en dynamique moléculaire coarse-grained.

Par ailleurs la simulation a permis de visualiser le processus de rupture de nos matériaux, qui se compose de 4 phases : rupture de liens covalents de manière homogène, cavitation, striction puis rupture finale provoquée par la rupture de liens covalents dans la zone de cavitation. La contrainte à cavitation est bien supérieure à la valeur seuil de $5E/6$, estimée par Gent sur la base d'essais expérimentaux, probablement à cause de l'absence de défauts dans nos simulations. Il a également été observé que l'allongement à rupture finale est proche du double de l'allongement à première rupture de lien.

Dans un dernier temps les essais de traction uniaxiale sont appliqués sur des réseaux hétérogènes : des réseaux présentant une réticulation spatialement hétérogène, divisée en zone rigide et zone molle, et des réseaux doubles interpénétrés. A même densité de réticulation, le comportement à petites déformations et à durcissement est peu influencé par une réticulation par zones ; on constate néanmoins une légère diminution du module d'Young et une augmentation de l'extensibilité à première rupture dans le cas des réseaux doubles.

Passé les premières ruptures de chaînes, l'impact des hétérogénéités spatiales de réticu-

lation est plus flagrant. Le processus de rupture dépend clairement de l'hétérogénéité : les réseaux doubles rompent de manière homogène dans le sous-réseau le plus réticulé tandis que les réseaux à zones rigides sphériques présentent des ruptures à l'interface entre zones. Cette rupture préférentielle à l'interface pour les réseaux à zones rigides sphériques entraîne une diminution de la contrainte maximale. Elle est due à un effet de goulet d'étranglement, créé par la diminution à l'interface du nombre de chemins percolants pouvant supporter la sollicitation mécanique. D'autre part, l'allongement à rupture finale, pour un même allongement à première rupture est supérieur dans le cas des systèmes hétérogènes.

Si l'on cherche à déterminer quel système présente le meilleur comportement en rupture (allongement à rupture finale et contrainte maximale), on constate que les systèmes homogènes basés sur des chaînes longues restent plus efficaces que les systèmes hétérogènes, y compris les réseaux doubles. Les réseaux les moins performants et de loin sont les réseaux homogènes coupés.

La suite logique de ces travaux de thèse serait d'étudier davantage des systèmes hétérogènes incluant des coupures. On pourrait déterminer si des coupures par zones sont plus ou moins néfastes que des coupures homogènes. Par ailleurs, il serait intéressant de déterminer si les hétérogénéités de réticulation, et notamment si la réticulation en réseau double peut compenser l'effet négatif d'une distribution de chaîne non monodisperses, fréquemment rencontrée sur les matériaux réels.

Par ailleurs, il a été constaté que le processus de rupture est intimement lié à la répartition et la longueur des chemins percolants. Les réseaux ici simulés rendent difficile la mesure directe de ces chemins par l'absence de point de départ et d'arrivée bien définis. Il serait intéressant de trouver le moyen de mesurer le chemin percolant le plus court durant la simulation, au fur et à mesure des ruptures de liens.

On peut également tester les élastomères spécialement imaginés pour améliorer l'allongement à rupture sans modifier le module d'Young. Par exemple, on utiliserai pour cela l'outil permettant de repérer les boucles courtes créées par réticulation dans le réseau polymère et on diminuera le rayon de coupure du potentiel FENE pour le lien de réticulation générant la boucle (*cf.* fig. 103). Passé une certaine déformation, ce lien se rompra avant les autres, déroulant la boucle et augmentant ainsi la longueur du chemin percolant qui y passe.

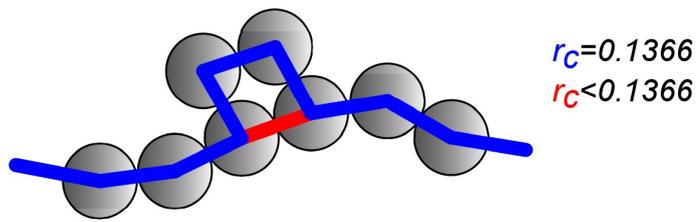


Figure 103: Schéma d'une boucle sacrificielle qui permettrait d'augmenter l'allongement à rupture.

Annexes

1 COMPLÉMENTS SUR LES ESSAIS DE SPECTROMÉTRIE.....	176
1.1 MODIFICATION DU RAYON DE COUPURE.....	177
1.2 MODIFICATION DES COEFFICIENTS DU POTENTIEL LENNARD-JONES.....	178
2 CALCUL DU RAYON DE COUPURE DU POTENTIEL FENE.....	181
3 MODÈLE DE RUBINSTEIN-PANUYKOV.....	182
4 TABLES DES RÉSULTATS DES ESSAIS DE TRACTION.....	186
4.1 TOPOLOGIE DES RÉSEAUX.....	186
4.1.1 <i>Réseaux homogènes</i>	187
4.1.2 <i>Réseaux hétérogènes réticulés par zones</i>	188
4.1.3 <i>Réseaux doubles</i>	189
4.2 PARAMÈTRES DES MODÈLES MÉCANIQUES.....	190
4.2.1 <i>Réseaux homogènes</i>	190
4.2.2 <i>Réseaux hétérogènes réticulés par zones</i>	191
4.2.3 <i>Réseaux doubles</i>	191
4.3 GRANDEURS DE LA RUPTURE.....	192
4.3.1 <i>Réseaux homogènes</i>	192
4.3.2 <i>Réseaux hétérogènes réticulés par zones</i>	193
4.3.3 <i>Réseaux doubles</i>	193
5 BIBLIOGRAPHIE.....	195
6 POLYMER CHAIN GENERATION FOR COARSE-GRAINED MODELS USING RADICAL-LIKE POLYMERIZATION.....	195

1 Compléments sur les essais de spectrométrie

La comparaison entre nos essais de spectrométrie et l'expérience ont mis en évidence l'existence d'une chute de module plutôt faible et d'un plateau caoutchoutique plutôt long pour nos simulations. Différents paramètres peuvent être à l'origine de l'écart entre simulation et expérience. C'est notamment le cas des forces de frottement, représentées en simulation par le potentiel Lennard-Jones.

On a utilisé lors des simulations des essais de spectrométrie le potentiel Lennard-Jones issu de l'article de Kremer et Grest¹. C'est probablement le potentiel le plus largement utilisé en CGMD. Néanmoins l'utilisation de ce potentiel présentent des variations suivant les articles, principalement dans le choix du rayon de coupure. L'article de Cifre et al.² sur les simulations de spectrométrie présente un rayon de coupure $r_c=2^{1/6}\sigma$, ce qui revient à ne garder que la partie répulsive du Lennard-Jones. C'est également le cas de Rottach et al³ qui étudient des réseaux en se concentrant sur l'effet de la réticulation. Si l'usage de ce type de rayon de coupure paraît avoir peu d'importance lorsque seul l'état caoutchoutique est étudié, il convient d'être prudent sur son utilisation lors de changement d'état. Baljon et Robbins⁴ utilisent un rayon de coupure $r_c=2.2\sigma$ au lieu des 2.5σ habituels et observent une augmentation de la longueur d'enchevêtrement, longueur qui agit sur la taille du plateau caoutchoutique en spectrométrie. On cherchera donc à voir l'effet d'un changement de rayon de coupure sur nos essais.

Par ailleurs, si les valeurs des coefficients du potentiel FENE ont été ajustés pour tenir compte de la non-interpénétration des chaînes^{5,6}, le choix des exposants du potentiel Lennard-Jones est moins explicite. Lorsqu'on remonte aux origines du choix du potentiel, il apparaît que ceux-ci sont déjà fixés dans l'article de Bishop et al⁷, celui de Andersen et al⁸, de même que leur prédécesseurs. Cette forme du potentiel a été créée par John Lennard-Jones⁹ pour représenter les forces d'interaction dans un gaz parfait (éq. (68)). Le terme en puissance 6 représente les interactions attractives de Van der Waals pour un gaz parfait. Le terme en puissance 12 est empirique et interdit la superposition des atomes. Le rayon de coupure a ensuite été introduit pour les simulations afin de réduire les calculs à effectuer. On testera donc dans un deuxième temps l'impact d'un potentiel Lennard-Jones présentant des coefficients différents.

1.1 Modification du rayon de coupure

Dans un premier temps, le rayon de coupure est réduit à 2σ au lieu de 2.5σ . Des tests de spectrométrie sont alors effectués à différentes températures pour des chaînes de longueur $N=10$ et $N=50$ pour pouvoir observer l'impact de cette modification sur le plateau caoutchoutique. Comme la modification du rayon de coupure entraîne une diminution de la température de transition alpha ($T_\alpha=0.4$ au lieu de 0.43), les résultats sont exprimés en fonction du rapport température sur température de transition alpha sur la figure 104. Le point à $T^*/T_\alpha=3.75$ pour $r_c=2$ et $N=50$ et le point à $T^*/T_\alpha=4.65$ pour $r_c=2.5$ et $N=50$, tous deux de valeur E^* inférieure à 10^{-6} , ont été exclus de la figure pour en faciliter la lecture. Cette diminution de la température de transition α est prévisible puisque celle-ci dépend de la compétition entre interactions faibles et agitation thermique.

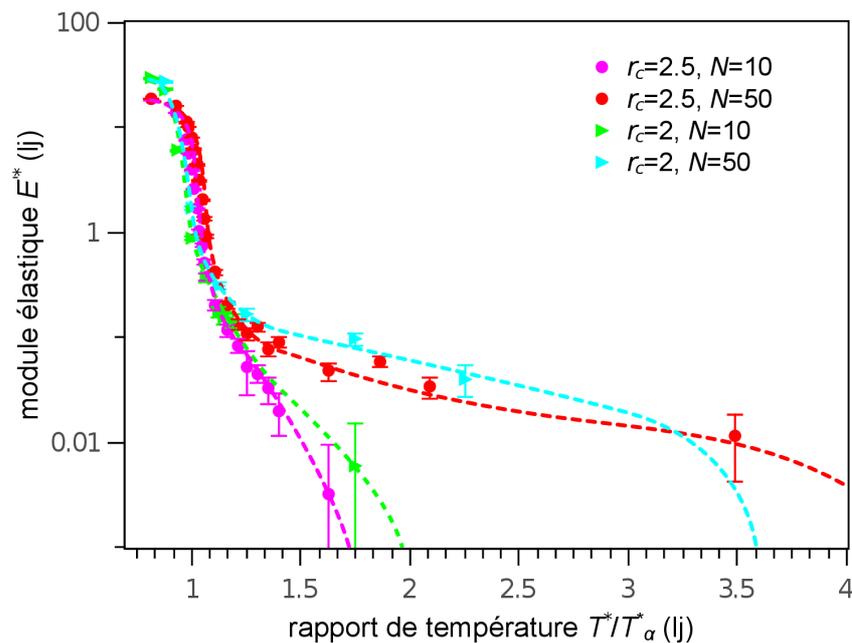


Figure 104: Module élastique en fonction de la température pour un changement de rayon de coupure du Lennard-Jones et différentes longueurs de chaînes.

Sur la figure 104, on peut constater que le changement de rayon de coupure n'a pas d'influence significative sur la chute de module lors de la relaxation α . Quant à la longueur du

plateau caoutchoutique, elle devient légèrement plus élevée pour $N=10$ et légèrement plus faible pour $N=50$, ce qui ne permet pas de dégager de tendance particulière.

La diminution du rayon de coupure a par ailleurs légèrement augmenté le module élastique à toutes les températures.

1.2 Modification des coefficients du potentiel Lennard-Jones

Après avoir modifié le rayon de coupure, on modifie la forme même du Lennard-Jones par le biais de ses exposants m et n :

$$U_{LJ}(m, n, r) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right] \quad \text{si } r < r_c \quad \text{sinon } U_{LJ}(m, n, r) = 0 \quad (66)$$

Les exposants n et m de la relation (66) sont choisis afin que l'énergie entre deux atomes pour $r=r_c=2\sigma$ soit proche de l'énergie entre deux atomes pour $r=r_c=2.5\sigma$ dans le cas du potentiel LJ-6-12 et que la force pour s'extraire du LJ- m - n reste sensiblement la même. Ainsi l'impact des forces de Van der Waals est diminué et la continuité des forces est conservée. Cela devrait réduire les forces de frottements et faciliter le désenchevêtrement des chaînes. Les deux potentiels sont présentés figure 105 et les valeurs caractéristiques sont résumées tableau 5.

coefficients	r_c	$U_{LJ}(r_c)$	r_{min}	$U_{LJ}(r_{min})$
12-6	2.5	-0.0163	1.1224	-1
14-8	2	-0.0154	1.0977	-0.8129

Tableau 5: Valeurs notables des deux potentiels Lennard-Jones.

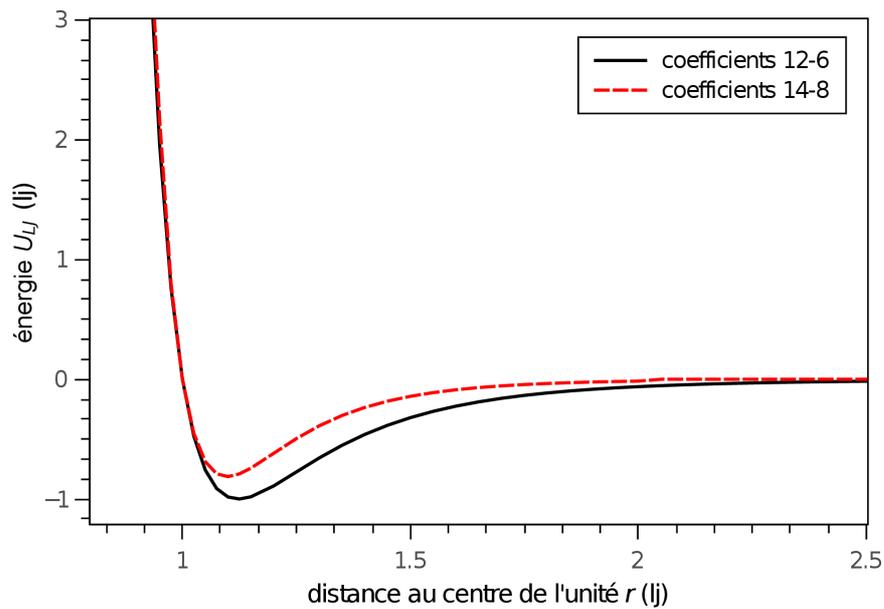


Figure 105: Représentation des deux potentiels Lennard-Jones utilisés ci-après.

L'impact du Lennard-Jones étant atténué, la température de transition vitreuse devrait diminuer. Afin de le vérifier, des tests de refroidissement continus sont effectués comme au chapitre traitant de la topologie (*cf.* chap II §3.5). La température de transition vitreuse mesurée est d'environ 0.24, ce qui est effectivement inférieur à la T_g^* du Lennard-Jones classique située autour de 0.43.

Comme pour la modification du rayon de coupure, des tests de spectrométrie sont alors effectués à différentes températures pour des chaînes de longueur $N=10$ et $N=50$. Les résultats sont ici aussi exprimés en fonction du rapport T^*/T_α^* (fig. 106).

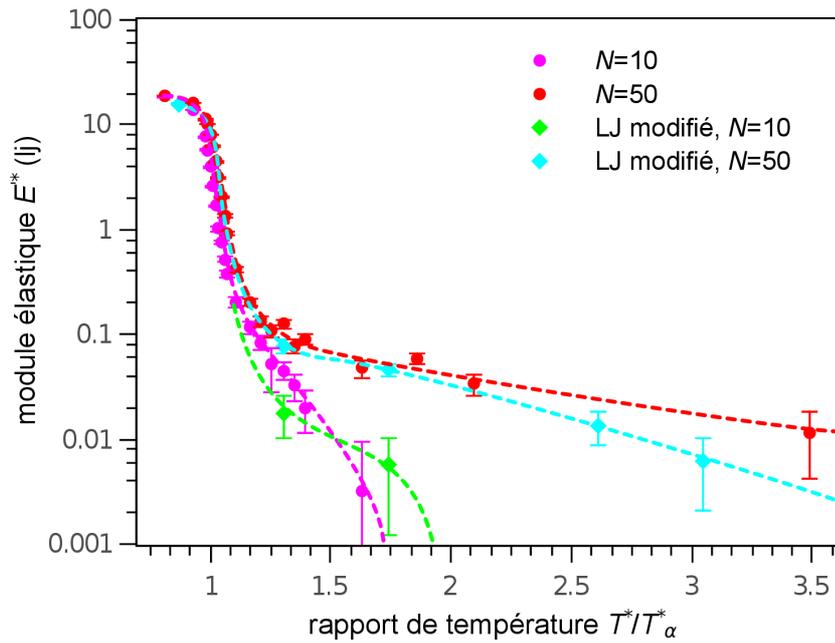


Figure 106: Module élastique en fonction de la température pour un changement des exposants du Lennard-Jones et différentes longueurs de chaînes.

Il peut être constaté que la modification des exposants du potentiel Lennard-Jones a peu d'impact sur la chute de module lors de la relaxation α ainsi que sur la longueur du plateau caoutchoutique.

2 Calcul du rayon de coupure du potentiel FENE

Le calcul ci-dessous détaille le choix d'un rayon de coupure du potentiel FENE de 1.366σ pour générer un rapport de 100 entre la force F_{LJ} nécessaire pour s'extraire du potentiel Lennard-Jones (éq. (67)) et la force F_{FENE} pour s'extraire du potentiel FENE (éq. (68)) (cf. chap. IV §2.3).

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{si } r < r_c \quad \text{sinon } U_{LJ}(r) = 0 \quad (67)$$

$$U_{FENE}(r) = -0.5 k R_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right] + 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \varepsilon \quad (68)$$

Pour déterminer F_{LJ} , il faut trouver le point d'inflexion de $U_{LJ}(r)$, soit :

$$\frac{d^2 U_{LJ}(r_i)}{dr^2} = 4\varepsilon \left[156 \frac{\sigma^{12}}{r_i^{14}} - 42 \frac{\sigma^6}{r_i^8} \right] = 0 \quad (69)$$

Le point d'inflexion a pour ordonnée $r_i = (26/7)^{1/6} \sigma$. La force maximale vaut donc :

$$F_{LJ} = \frac{dU_{LJ}}{dr}(r_i) = 4\varepsilon \left[-12 \frac{\sigma^{12}}{r_i^{13}} + 6 \frac{\sigma^6}{r_i^7} \right] \simeq 2.3964 \varepsilon / \sigma \quad (70)$$

La force F_{FENE} nécessaire pour sortir de l'attraction du potentiel FENE est la dérivée du potentiel FENE au rayon de coupure que l'on cherche à déterminer. Comme on cherche à appliquer un rapport de force de 100 entre F_{LJ} et F_{FENE} , il suffit alors de trouver l'ordonnée r_f pour lequel :

$$F_{FENE} = \frac{dU_{FENE}}{dr}(r_f) = \frac{kr}{1 - (r_f/R_0)^2} - 4\varepsilon \left[-12 \frac{\sigma^{12}}{r_f^{13}} + 6 \frac{\sigma^6}{r_f^7} \right] \simeq 239.64 \varepsilon / \sigma \quad (71)$$

avec $k = 30\varepsilon/\sigma^2$, la valeur employée dans nos tests, $r_f = 1.366\sigma$.

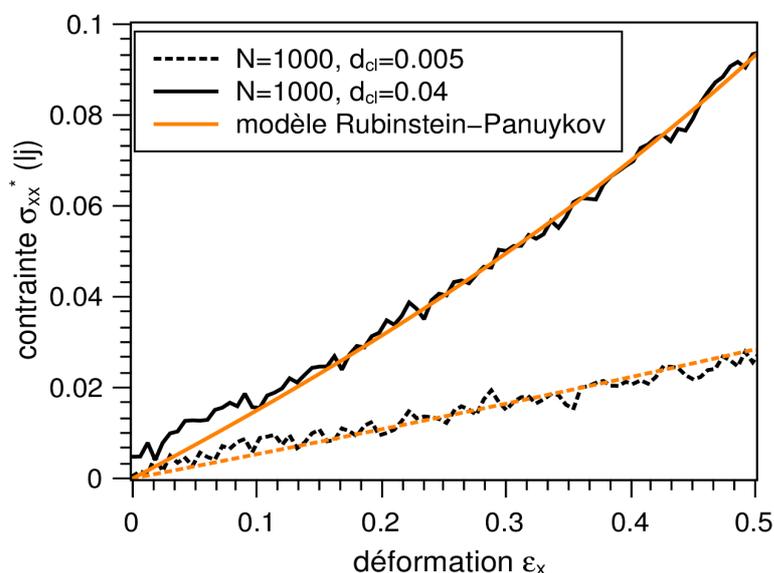
3 Modèle de Rubinstein-Panuykov

Pour mieux observer les effets des différentes contributions (enchevêtrements et nœuds chimiques), on utilise en plus du modèle de Mooney-Rivlin, le modèle de Rubinstein-Panuykov¹⁰, réputé plus précis, et qui sépare les effets des enchevêtrements et des nœuds chimiques. Dans le cas d'une traction uniaxiale, le modèle est exprimé ainsi :

$$\sigma_{xx} = \left(G_c + \frac{G_e}{0.74\lambda + 0.6\lambda^{-1/2} - 0.35} \right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (72)$$

G_c représente la contribution des réticulations chimiques et G_e la contribution des enchevêtrements au début de la déformation, contribution qui diminue lorsque la déformation augmente. Un algorithme de Levenberg-Marquardt est appliqué pour déterminer ces paramètres.

La courbe de traction calculée par le modèle de Rubinstein-Panuykov est présentée avec les courbes de traction des réseaux basés sur des chaînes de 200 réticulés tels que $d_{cl}=0.01$ et 0.04 dans la figure 107.



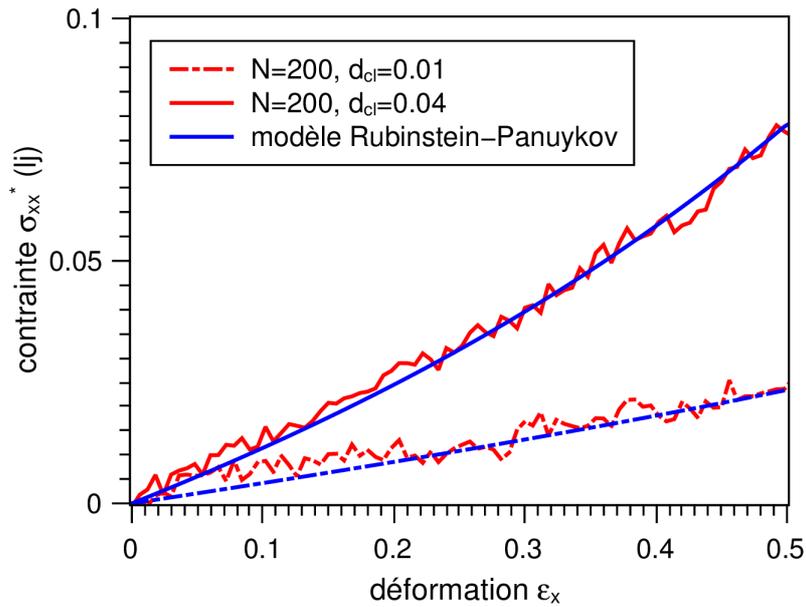


Figure 107: Représentation de l'estimation du modèle de Rubinstein-Panuykov et de la courbe résultant du test de traction pour deux réseaux de chaînes de 200 réticulés tels que $d_{ci}=0.01$ et 0.04 .

Le modèle reproduit très bien les courbes de traction, ce qui est attendu puisqu'il est très similaire à celui de Mooney-Rivlin. En s'appuyant sur le modèle du réseau fantôme, la contribution des nœuds chimiques vaut $G_c = \nu_c(1-2/\varphi)k_bT = 0.5\nu_c$ et celle des enchevêtrements G_e . La contribution des nœuds chimiques est exprimée en fonction de ν_c dans la figure 108 et celle des enchevêtrements dans la figure 109.

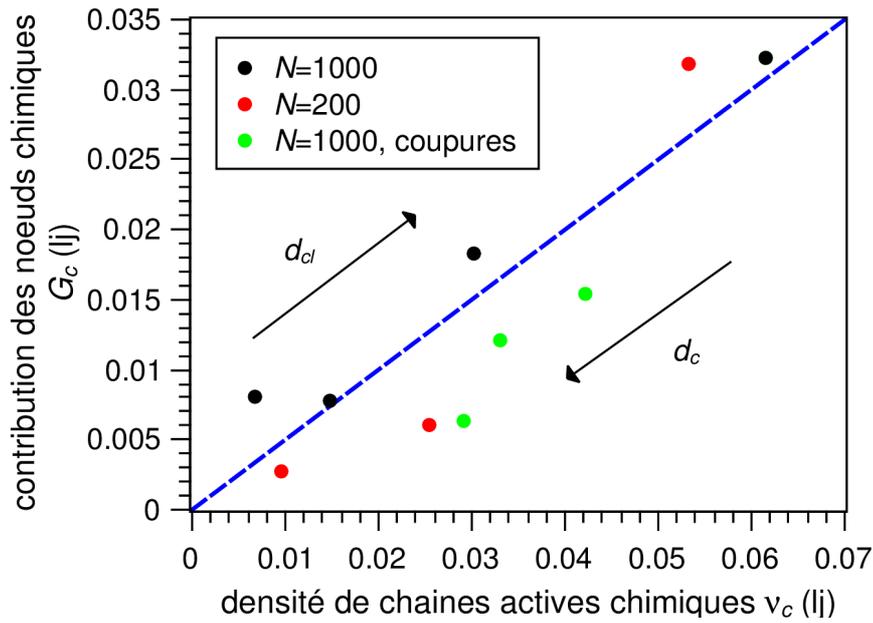


Figure 108: Contribution des nœuds chimiques en fonction de la densité de chaînes actives chimiques. En bleu la fonction $f(x)=0.5x$.

La fonction $0.5v_c$ semble être une approximation correcte de la contribution des nœuds chimiques, y compris pour les réseaux réticulés puis coupés.

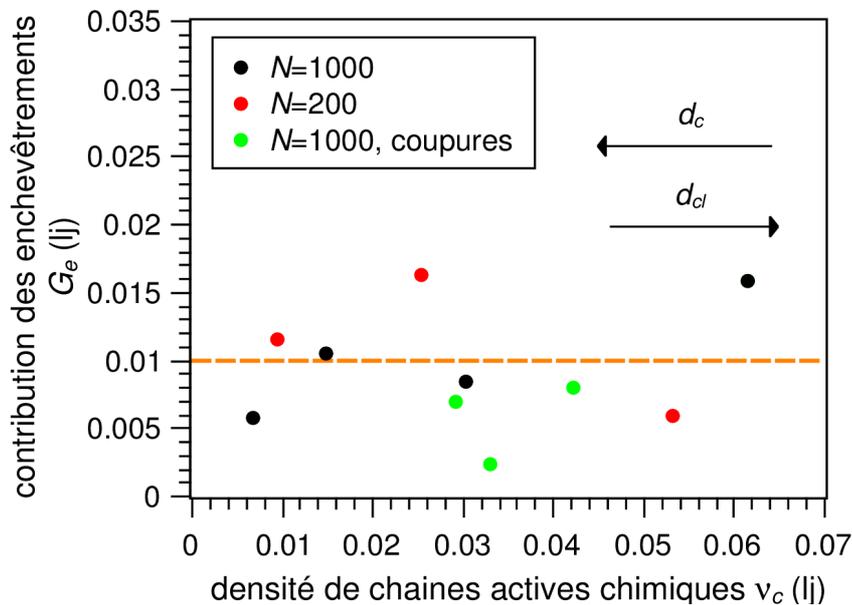


Figure 109: Contribution des enchevêtrements par rapport à la contribution des nœuds chimiques. En orange la fonction $f(x)=0.01$.

La contribution des enchevêtrements semble ne pas dépendre de la densité de chaînes

actives chimiques et montre une dispersion importante autour de 0.01, qui est assez proche de la valeur estimée avec le modèle de Mooney-Rivlin. Un calcul de la longueur d'enchevêtrement donne $N_e=45$, valeur également assez proche de celle mesurée par Kremer et Grest¹.

On note également que la contribution des enchevêtrements est plus importante que celle des nœuds chimiques pour les réseaux les moins réticulés.

4 Tables des résultats des essais de traction

4.1 Topologie des réseaux

v_c : densité de chaînes actives chimiques, nombre de sous-chaînes actives par unité de volume

f_s : fraction soluble, nombre d'unités n'étant pas liés au réseau percolant par nombre d'unités dans la boîte

f_p : fraction de chaînes pendantes, nombre d'unités appartenant à des chaînes liées au réseau percolant et non actives par nombre d'unités dans la boîte

N_{sc} : longueur moyenne des sous-chaînes de l'ensemble du réseau

N_{sc}^A : longueur moyenne des sous-chaînes actives

N_{sc}^P : longueur moyenne des sous-chaînes pendantes

N_{sc}^S : longueur moyenne des sous-chaînes solubles

$\langle R \rangle$: distance bout-à-bout moyenne des sous-chaînes

4.1.1 Réseaux homogènes

N : longueur des chaînes du polymère monodisperse qui sert de base aux réseaux

d_{cl} : densité de réticulation, nombre de liens créés par nombre d'unités dans la boîte

d_c : densité de coupure, nombre de liens supprimés par nombre d'unités dans la boîte

N	d_{cl}	d_c	ν_c (lj)	f_s	f_p	N_{sc}	N_{sc}^A	N_{sc}^P	N_{sc}^S	$\langle R \rangle$ (lj)
200	0.005	0	0.0019	0.8600	0.1025	68.01	35.06	68.26	70.92	11.52
200	0.01	0	0.0095	0.0980	0.4467	41.06	32.19	49.67	82.27	10.05
200	0.02	0	0.0254	0.0060	0.2742	23.32	21.45	29.74	67.33	7.92
200	0.04	0	0.0532	0.0000	0.1259	12.84	12.60	14.86	0.00	6.41
1000	0.005	0	0.0068	0.0000	0.2118	92.24	88.47	109.61	0.00	15.35
1000	0.01	0	0.0147	0.0000	0.1104	48.69	47.77	57.60	0.00	11.77
1000	0.02	0	0.0303	0.0000	0.0590	25.39	25.10	31.10	0.00	8.71
1000	0.04	0	0.0614	0.0000	0.0274	13.35	13.30	15.57	0.00	6.64
1000	0.04	0.02	0.0422	0.0774	0.3199	11.32	10.88	12.19	11.63	5.56
1000	0.04	0.03	0.0331	0.1384	0.3790	9.83	9.48	10.21	9.79	5.29
1000	0.04	0.035	0.0291	0.2016	0.3843	10.56	10.18	11.05	10.61	5.12

4.1.2 Réseaux hétérogènes réticulés par zones

forme : forme de la zone rigide (sphère ou croix)

f : fraction volumique de la zone rigide

κ : contraste de réticulation, $\kappa = d_{cl}^R / d_{cl}^M$

d_{cl}^T : densité de réticulation totale, nombre total de liens créés par nombre d'unités dans la boîte

d_{cl}^M : densité de réticulation de la zone molle, nombre de liens créés dans la zone molle par nombre d'unités dans la zone molle

d_{cl}^R : densité de réticulation de la zone rigide, nombre de liens créés dans la zone rigide par nombre d'unités dans la zone rigide

forme	f	κ	d_{cl}^T	d_{cl}^M	d_{cl}^R	v_c (lj)	f_s	f_p	N_{sc}	N_{sc}^A	N_{sc}^P	N_{sc}^S	$\langle R \rangle$ (lj)
croix	0.2	2.5	0.02	0.0154	0.0385	0.0288	0.0000	0.0614	26.57	26.25	32.79	0.00	8.70
croix	0.2	5	0.02	0.0111	0.0555	0.0276	0.0000	0.0837	27.71	26.81	44.16	0.00	8.20
croix	0.5	2.5	0.02	0.0114	0.0285	0.0292	0.0000	0.0657	26.24	25.77	35.59	0.00	8.15
croix	0.5	5	0.02	0.0067	0.0335	0.0287	0.0000	0.0887	26.68	25.63	46.47	0.00	8.35
sphère	0.2	2.5	0.02	0.0154	0.0385	0.0303	0.0000	0.0573	25.45	25.16	31.32	0.00	8.36
sphère	0.2	5	0.02	0.0111	0.0555	0.0302	0.0000	0.0917	25.43	24.29	48.25	0.00	7.20
sphère	0.5	2.5	0.02	0.0114	0.0285	0.0290	0.0000	0.0732	26.43	25.81	38.15	0.00	8.13
sphère	0.5	5	0.02	0.0067	0.0335	0.0303	0.0000	0.0814	25.39	24.53	42.53	0.00	7.03
sphère	0.2	2.5	0.026	0.02	0.05	0.0396	0.0000	0.0508	19.90	19.60	28.02	0.00	7.06
sphère	0.2	5	0.036	0.02	0.1	0.0552	0.0000	0.0433	14.71	14.47	24.02	0.00	5.75
sphère	0.5	2.5	0.035	0.02	0.05	0.0556	0.0000	0.0373	15.11	14.94	21.26	0.00	6.14
sphère	0.5	5	0.06	0.02	0.1	0.0925	0.0000	0.0297	9.28	9.15	18.48	0.00	4.25

4.1.3 Réseaux doubles

ε_{x0}^a : déformation vraie appliquée au réseau a avant réticulation du réseau b

f : fraction volumique de la zone rigide

κ : contraste de réticulation, $\kappa = d_{cl}^a / d_{cl}^b$

d_{cl}^T : densité de réticulation totale, nombre total de liens créés par nombre d'unités dans la boîte

d_{cl}^a : densité de réticulation du sous-réseau a , nombre de liens créés dans le sous-réseau a par nombre d'unités dans le sous-réseau a

d_{cl}^b : densité de réticulation du sous-réseau b , nombre de liens créés dans le sous-réseau b par nombre d'unités dans le sous-réseau b

ε_{x0}^a	f	κ	d_{cl}^T	d_{cl}^a	d_{cl}^b	v_c (lj)	f_s	f_p	N_{sc}	N_{sc}^A	N_{sc}^P	N_{sc}^S	$\langle R \rangle$ (lj)
0	0.5	1	0.02	0.02	0.02	0.0303	0.0000	0.0597	25.42	25.09	32.10	0.00	8.52
0	0.5	2.5	0.02	0.029	0.012	0.0303	0.0000	0.0835	25.45	24.49	45.19	0.00	8.53
0	0.5	5	0.02	0.033	0.007	0.0302	0.0000	0.1166	25.41	23.64	60.81	0.00	7.92
0.9	0.5	1	0.02	0.02	0.02	0.0296	0.0000	0.0576	25.42	25.14	31.02	0.00	9.31
0.9	0.5	2.5	0.02	0.029	0.012	0.0296	0.0000	0.0845	25.45	24.46	45.72	0.00	9.82
0.9	0.5	5	0.02	0.033	0.007	0.0295	0.0000	0.1069	25.42	23.89	56.38	0.00	9.32

4.2 Paramètres des modèles mécaniques

Équations des modèles pour une traction uniaxiale d'allongement λ et de contrainte σ (*cf.* chap. IV §3.1.3 à 3.1.5):

$$\text{Modèle de Mooney-Rivlin : } \sigma_{xx} = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \text{ et } \mu_0 = 2(C_1 + C_2)$$

$$\text{Modèle de Gent-Gent : } \sigma_{xx} = \left(\frac{2C_{1GG} J_m}{J_m + 3 - \lambda^2 - 2\lambda^{-1}} + \frac{6C_{2GG}}{\lambda^{-1} + 2\lambda^2} \right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \text{ et } \lambda_{mGG}^3 - (J_m + 3)\lambda_{mGG} + 2 = 0$$

4.2.1 Réseaux homogènes

N	d_{cl}	d_c	C_1 (lj)	C_2 (lj)	μ_0 (lj)	C_{1GG} (lj)	C_{2GG} (lj)	J_m (lj)	λ_{mGG}
200	0.005	0	0.00020	0.00064	0.00168	0.00000	0.00880	201.41	8.254
200	0.01	0	0.00230	0.00560	0.0158	0.00279	0.00564	85.35	5.427
200	0.02	0	0.00530	0.00630	0.0232	0.00630	0.00510	33.28	3.477
200	0.04	0	0.02000	-0.00170	0.0366	0.01529	0.00389	12.98	2.308
1000	0.005	0	0.00280	0.00610	0.0178	0.00345	0.00612	176.21	7.729
1000	0.01	0	0.00450	0.00540	0.0198	0.00497	0.00541	63.13	4.705
1000	0.02	0	0.01000	0.00400	0.028	0.00928	0.00507	27.81	3.205
1000	0.04	0	0.02300	0.00020	0.0464	0.01895	0.00452	13.77	2.364
1000	0.04	0.02	0.01159	-0.00106	0.02106	0.00945	0.00155	18.34	2.667
1000	0.04	0.03	0.00727	-0.00041	0.01372	0.00583	0.00158	23.05	2.947
1000	0.04	0.035	0.00467	0.00185	0.01304	0.00387	0.00324	20.34	2.790

4.2.2 Réseaux hétérogènes réticulés par zones

<i>forme</i>	<i>f</i>	κ	d_{cl}^T	d_{cl}^M	d_{cl}^R	C_1 (lj)	C_2 (lj)	$\mu 0$ (lj)	C_{1GG} (lj)	C_{2GG} (lj)	J_m (lj)	λ_{mGG}
croix	0.2	2.5	0.02	0.0154	0.0385	0.00898	0.00414	0.02624	0.00829	0.00559	27.44	5.484
croix	0.2	5	0.02	0.0111	0.0555	0.01024	0.00150	0.02348	0.00792	0.00522	18.96	4.640
croix	0.5	2.5	0.02	0.0114	0.0285	0.00868	0.00533	0.02802	0.00845	0.00610	26.84	5.429
croix	0.5	5	0.02	0.0067	0.0335	0.00954	0.00335	0.02578	0.00814	0.00588	23.23	5.083
sphère	0.2	2.5	0.02	0.0154	0.0385	0.00928	0.00556	0.02968	0.00894	0.00642	20.88	4.845
sphère	0.2	5	0.02	0.0111	0.0555	0.00844	0.00473	0.02634	0.00811	0.00555	22.33	4.993
sphère	0.5	2.5	0.02	0.0114	0.0285	0.00820	0.00440	0.0252	0.00856	0.00406	32.90	5.963
sphère	0.5	5	0.02	0.0067	0.0335	0.00961	0.00390	0.02702	0.00869	0.00547	19.41	4.689
sphère	0.2	2.5	0.026	0.02	0.05	0.01449	-0.00012	0.02874	0.01103	0.00512	19.08	4.653
sphère	0.2	5	0.036	0.02	0.1	0.01362	0.00700	0.04124	0.01447	0.00555	11.66	3.758
sphère	0.5	2.5	0.035	0.02	0.05	0.01805	0.00077	0.03764	0.01523	0.00431	14.49	4.124
sphère	0.5	5	0.06	0.02	0.1	0.03996	-0.00457	0.07078	0.02997	0.00680	5.69	2.825

4.2.3 Réseaux doubles

d_{cl}^T	κ	ε_{x0}^a	<i>f</i>	d_{cl}^a	d_{cl}^b	C_1 (lj)	C_2 (lj)	$\mu 0$ (lj)	C_{1GG} (lj)	C_{2GG} (lj)	J_m (lj)	λ_{mGG}
0.02	1	0	0.5	0.02	0.02	0.00630	0.00487	0.02234	0.02235	0.00686	0.00447	6.687
0.02	2.5	0	0.5	0.029	0.012	0.00551	0.00626	0.02354	0.02354	0.00649	0.00531	6.123
0.02	5	0	0.5	0.033	0.007	0.00616	0.00643	0.02518	0.02519	0.00663	0.00625	5.064
0.02	1	0.9	0.5	0.02	0.02	0.00285	0.00667	0.01904	0.01904	0.00516	0.00305	7.905
0.02	2.5	0.9	0.5	0.029	0.012	0.00513	0.00479	0.01984	0.01984	0.00533	0.00496	5.963
0.02	5	0.9	0.5	0.033	0.007	0.00676	0.00450	0.02252	0.02251	0.00622	0.00575	4.999

4.3 Grandeurs de la rupture

λ_1 et σ_1 : allongement et contrainte à première rupture

λ_2 et σ_2 : allongement et contrainte au début de la cavitation

λ_3 et σ_3 : allongement et contrainte au maximum de contrainte

λ_4 et σ_4 : allongement et contrainte à rupture finale

E_{rup} : énergie de rupture, intégrale de la contrainte par la déformation

4.3.1 Réseaux homogènes

N	d_{cl}	d_c	λ_1	σ_1 (Ij)	λ_2	σ_2 (Ij)	λ_3	σ_3 (Ij)	λ_4	σ_4 (Ij)	E_{rup} (Ij)
200	0.005	0	20.697	0.888	26.311	1.192	26.311	1.192	28.276	0.636	0.721
200	0.01	0	7.783	1.082	15.991	3.856	15.611	4.144	20.697	1.469	2.943
200	0.02	0	5.302	1.449	10.014	6.151	11.496	6.803	13.846	2.313	4.487
200	0.04	0	3.108	0.662	5.529	6.049	6.540	7.276	7.553	2.084	3.868
1000	0.005	0	11.089	2.807	12.134	4.697	16.087	9.363	21.977	3.301	5.124
1000	0.01	0	7.071	2.074	11.090	7.147	15.150	10.566	18.803	1.821	5.989
1000	0.02	0	4.845	1.722	7.243	6.257	8.117	7.130	11.775	2.445	4.657
1000	0.04	0	3.568	1.823	6.462	8.774	6.699	8.922	8.776	2.842	5.585
1000	0.04	0.02	4.145	1.429	7.973	4.885	7.553	5.287	9.318	1.308	3.179
1000	0.04	0.03	4.563	1.043	6.821	3.343	7.029	3.490	7.737	0.305	1.309
1000	0.04	0.035	4.272	0.590	8.265	2.479	8.215	2.484	10.633	0.458	1.406

4.3.2 Réseaux hétérogènes réticulés par zones

<i>forme</i>	<i>f</i>	κ	d_{ci}^T	d_{ci}^M	d_{ci}^R	λ_1	$\sigma_1(lj)$	λ_2	$\sigma_2(lj)$	λ_3	$\sigma_3(lj)$	λ_4	$\sigma_4(lj)$	$E_{rup}(lj)$
croix	0.2	2.5	0.02	0.0154	0.0385	4.563	1.032	4.563	5.316	9.431	6.886	11.565	0.059	3.878
croix	0.2	5	0.02	0.0111	0.0555	3.633	0.488	3.633	7.964	9.375	8.074	11.223	0.242	4.985
croix	0.5	2.5	0.02	0.0114	0.0285	4.759	1.495	4.759	4.339	8.989	5.931	13.356	1.195	3.509
croix	0.5	5	0.02	0.0067	0.0335	4.375	1.088	4.375	4.736	7.691	5.686	11.635	0.009	3.569
sphère	0.2	2.5	0.02	0.0154	0.0385	3.975	0.777	6.271	4.308	8.829	5.877	11.775	0.794	3.858
sphère	0.2	5	0.02	0.0111	0.0555	4.170	0.857	4.170	2.867	7.973	4.727	11.359	0.769	2.925
sphère	0.5	2.5	0.02	0.0114	0.0285	5.366	2.300	5.366	7.205	8.989	7.385	11.917	0.440	4.193
sphère	0.5	5	0.02	0.0067	0.0335	3.834	0.690	3.834	2.938	7.419	4.118	11.565	1.706	2.866
sphère	0.2	2.5	0.026	0.02	0.05	3.951	1.100	3.951	4.468	8.021	7.354	10.257	1.159	4.446
sphère	0.2	5	0.036	0.02	0.1	3.203	0.865	3.203	2.867	6.540	4.311	10.135	0.334	3.359
sphère	0.5	2.5	0.035	0.02	0.05	3.677	1.639	3.677	4.488	6.309	5.772	8.935	0.075	3.642
sphère	0.5	5	0.06	0.02	0.1	2.430	0.960	2.430	2.105	3.300	2.564	7.286	0.357	2.113

4.3.3 Réseaux doubles

d_{ci}^T	κ	ε_{x0}^a	<i>f</i>	d_{ci}^a	d_{ci}^b	λ_1	$\sigma_1(lj)$	λ_2	$\sigma_2(lj)$	λ_3	$\sigma_3(lj)$	λ_4	$\sigma_4(lj)$	$E_{rup}(lj)$
0.02	1	0	0.5	0.02	0.02	5.871	1.924	7.599	5.001	10.381	8.784	13.356	1.780	4.777
0.02	2.5	0	0.5	0.029	0.012	5.114	1.038	8.365	4.666	10.014	6.935	14.268	0.757	4.181
0.02	5	0	0.5	0.033	0.007	4.071	0.587	10.319	4.994	10.014	6.030	14.440	1.957	4.389
0.02	1	0.9	0.5	0.02	0.02	7.206	2.509	11.929	7.918	14.281	8.760	16.493	4.106	5.431
0.02	2.5	0.9	0.5	0.029	0.012	4.992	0.822	9.601	5.380	13.275	7.421	15.609	3.612	5.043
0.02	5	0.9	0.5	0.033	0.007	4.047	0.537	9.318	5.001	10.444	5.779	21.327	0.344	4.597

5 Bibliographie

1. Kremer, K. & Grest, G. S. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* **92**, 5057–5086 (1990).
2. Bird, R. B., Armstrong, R. C., Hassager, O. & Curtiss, C. F. *Dynamics of polymeric liquids*. **1**, (Wiley New York, 1977).
3. Grest, G. S. & Kremer, K. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. *Phys. Rev. A* **33**, 3628 (1986).
4. Bishop, M., Kalos, M. H. & Frisch, H. L. Molecular dynamics of polymeric systems. *J. Chem. Phys.* **70**, 1299–1304 (1979).
5. Andersen, H. C., Chandler, D. & Weeks, J. D. Roles of repulsive and attractive forces in liquids: the optimized random phase approximation. *J. Chem. Phys.* **56**, 3812–3823 (1972).
6. Jones, J. E. On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **106**, 463–477 (The Royal Society, 1924).
7. Cifre, J. G. H., Hess, S. & Kröger, M. Linear Viscoelastic Behavior of Unentangled Polymer Melts via Non-Equilibrium Molecular Dynamics. *Macromol. Theory Simul.* **13**, 748–753 (2004).
8. Rottach, D. R. *et al.* Molecular dynamics simulations of polymer networks undergoing sequential cross-linking and scission reactions. *Macromolecules* **40**, 131–139 (2007).
9. Baljon, A. R. C. & Robbins, M. O. Simulations of crazing in polymer glasses: Effect of chain length and surface tension. *Macromolecules* **34**, 4200–4209 (2001).
10. Rubinstein, M. & Panyukov, S. Elasticity of polymer networks. *Macromolecules* **35**, 6670–6686 (2002).

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : MAHAUD

DATE de SOUTENANCE : 16/06/17

Prénoms : Morgane Marie

TITRE : ETUDE PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE DU COMPORTEMENT MECANIQUE ET DE LA RUPTURE D'ELASTOMERES IRRADIES

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2017LYSEI048

Ecole doctorale : ED34 Matériaux

Spécialité : Matériaux

RESUME : Le but de cette thèse est d'améliorer la compréhension des liens entre microstructure et propriétés mécaniques de réseaux élastomères dégradés par irradiation en utilisant la dynamique moléculaire coarse-grained . Les chaînes polymères sont créées par un algorithme de polymérisation pseudo-radicalaire puis réticulées par un algorithme permettant d'obtenir une distribution spatiale maîtrisée, aléatoire ou non, des nœuds de réticulation. Un dernier processus permet de simuler des coupures de chaînes. L'équilibration des réseaux ainsi créés est ensuite réalisée avec des forces intergrains dont les paramètres sont issus des travaux de Kremer et Grest. Dans le cas de réseaux aléatoires, le lien entre densité de chaînes actives, de chaînes pendantes et longueur des sous-chaînes avec le nombre de nœuds de réticulation et la fraction soluble est bien décrit par les modèles statistiques adéquats. Des essais simulés de spectrométrie mécanique isochrones à différentes températures permettent de retrouver (i) lorsque les chaînes sont non réticulées, l'influence de la longueur des chaînes sur la longueur du plateau caoutchoutique et sur $T\alpha$, et (ii) lorsqu'elles sont réticulées, l'influence de la densité de réticulation sur la hauteur de ce plateau. Les essais simulés de traction uniaxiale permettent de confirmer la relation entre le module mécanique et la densité de nœuds chimiques et de nœuds d'enchevêtrements piégés. Différents processus interviennent avant rupture: dans le cas de réseaux aléatoires, survient d'abord la rupture de liens covalents de manière homogène, puis la cavitation, la striction et enfin la rupture de liens dans les filaments de la zone de striction ; l'allongement à rupture finale est toujours proche du double de celui à première rupture de lien (lui même relié au module du matériau). A même densité de réticulation, le comportement à petites déformations et à durcissement est peu influencé par une réticulation hétérogène par zones. On constate, à même densité de nœuds chimiques, une légère diminution du module d'Young pour des réseaux doubles interpénétrés explicable par les enchevêtrements ; par ailleurs ils rompent de manière homogène dans le sous-réseau le plus réticulé. Les réseaux hétérogènes contenant des zones sphériques plus réticulées présentent des ruptures à l'interface avec les zones moins réticulées qui entraînent une diminution de la contrainte maximale atteinte avant rupture totale ; cela s'explique par la diminution au passage de l'interface rigide->mou du nombre de chemins percolants pouvant supporter la sollicitation mécanique. Au final, on constate que les systèmes homogènes basés sur des chaînes longues présentent globalement un meilleur comportement en rupture (allongement à rupture finale et contrainte maximale) que les systèmes hétérogènes, y compris les réseaux doubles. En outre, parmi tous les réseaux simulés, ceux de loin les moins performants sont les réseaux homogènes coupés.

MOTS-CLÉS : élastomère, dynamique moléculaire, coarse-grained, polymère, propriétés mécaniques, rupture, topologie

Laboratoire de recherche : Matéis, INSA de Lyon

Directeur de thèse:

CHAZEAU Laurent

Professeur

INSA de Lyon

Co-directeur de thèse :

MORTHOMAS Julien

Maître de conférences

INSA de Lyon

Président de jury :

MONTES Hélène

Professeur

ESPCI

Composition du jury :

MEYER Hendrik

Chargé de recherches

Univ. Strasbourg

SOTTA Paul

Directeur de recherches

Univ. Lyon 1

MARTENS Kirsten

Chargé de recherches

UGA