



HAL
open science

Modélisation numérique multi-échelle pour matériaux hautes performances

Mathilde Orselly

► **To cite this version:**

Mathilde Orselly. Modélisation numérique multi-échelle pour matériaux hautes performances. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2022. Français. NNT : 2022UCFAC081 . tel-04099169

HAL Id: tel-04099169

<https://theses.hal.science/tel-04099169v1>

Submitted on 16 May 2023

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.

UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES
FONDAMENTALES

N° : 178

T H È S E

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Mathilde ORSELLY

**Modélisation numérique multi-échelle
pour matériaux hautes performances**

Soutenue publiquement le 12 Décembre 2022, devant la commission d'examen :

<i>Rapporteuses</i>	: Fanny BONNET	Directrice de Recherche CNRS, UMET
	Marie-Pierre GAIGEOT	Professeure, Université d'Evry Val d'Essonne
<i>Examinatrice</i>	: Edith PEUVREL-DISDIER	Chercheur CNRS, MINES ParisTech - PSL
<i>Directeur</i>	: Patrice MALFREYT	Professeur, Université Clermont Auvergne
<i>Co-Directeur</i>	: Cédric LOUBAT	Directeur, SPECIFIC POLYMERS
<i>Encadrante</i>	: Agathe BOUVET-MARCHAND	Docteure-Ingénieure de Recherche SPECIFIC POLYMERS
<i>Co-encadrant</i>	: Alain DEQUIDT	Professeur, Université Clermont Auvergne

Remerciements

Il est coutume de trouver en début d'un manuscrit de thèse des remerciements écrits pour divertir les quelques courageux.se qui liront ces pages. En effet, une thèse ce n'est pas que de la Science, il y a tout un écosystème qui nous permet de ne pas faner dès le premier hiver.

Puisqu'il faut savoir jouer un peu avec les codes, je souhaite transmettre mes remerciements à l'ensemble des personnes qui ont permis de concrétiser ce dernier chapitre de mes études sous un format un peu différent mais tout aussi bienveillant.

À ces fins, je vous propose donc un QCM. Attention, il peut y avoir aucune, une ou plusieurs bonne(s) réponse(s) selon les questions ...

Je vous rassure en cas d'erreurs, vous pouvez toujours continuer à lire ce manuscrit !

Je vous laisse même l'opportunité d'apporter votre propre brique à l'édifice en rajoutant votre question personnalisée.

Sur ce, à vos crayons, à vous souris, à vos plumes.

Cédric LOUBAT et Patrice MALFREYT sont remerciés pour _____.

- leur confiance dès les premiers jours
- m'avoir permis de voyager (pour présenter mes travaux de thèse)
- cette opportunité unique

Meriem SAHNOUNE a su de jour en jour illuminer mes journées de travail car _____.

- elle travaille à mi-temps
- elle court vite
- elle devait compenser le manque de lumière dans notre bureau

Pierre FAYON a le plus (négativement) influencé le bon cours de cette thèse _____.

- en envoyant des bandes d'annonces des prochains films trouvées sur Youtube
 - en trouvant des fausses erreurs avant mon départ en vacances
 - en pensant que mon bureau était le café du coin
-

Gérald MUNOZ est plus célèbre pour _____.

- Son culte de l'Auvergne
 - Ses prouesses en tant que pêcheur
 - Ses nombreuses râleries
- _____

Julien DEVEMY a contribué à _____.

- la survie d'Auguste durant l'intégralité de ma thèse
 - ma montée en compétences informatiques en répondant à mes (nombreux) questionnements
 - résoudre des problèmes (plus ou moins) pertinents
- _____

Parmi les stagiaires que j'ai pu encadrer, qui a le plus brillé ?

- Valentin MILIA
 - Jean DUPRAT
- _____

_____ m'a permis d'enrichir ma culture et d'accéder à des publications scientifiques.

- Alexandra ELBAKYAN
 - La BU de l'Université Clermont Auvergne
- _____

Agathe BOUVET-MARCHAND a participé à ma progression en _____.

- recouvrant mon premier rapport de rouge
 - dessinant des molécules plus exotiques les unes après les autres
 - m'écoutant parler, même si elle comprenait pas grand chose au début (et moi non plus d'ailleurs)
- _____

Xavier DAVOY a su m'impressionner par sa capacité à _____.

- perdre dignement à CATAN
 - faire travailler les services de transport
 - papillonner
- _____

Alain DEQUIDT a su dignement remporter le surnom de _____.

- Maître Yoda car il a la réponse à (beaucoup) trop de questions
- Grande Chouette car il m'a fait passer des heures (en vain) autour d'une chasse au trésor

L'ensemble du jury est remercié pour _____.

- leur lecture attentive de ce manuscrit
- les discussions avisées lors de la soutenance
- avoir courageusement bravé la neige pour rentrer chez eux

Un bureau fixe a été fourni durant ces années de thèse par _____.

- SPECIFIC POLYMERS
- L'institut de Chimie de Clermont-Ferrand
- Mes parents

Stéphanie BONNEFOY et Aurélie VIOLETTE _____.

- m'ont permis d'avoir une situation administrative dans les règles (malgré mes nombreux cas particuliers)
- mérite ma gratitude pour leur disponibilité et efficacité

Les nombreuses conversations avec _____ ont su faire avancer ces travaux de thèse.

- mon chat Pumpkin
- les membres du Simatlab
- mes collaborateurs chez SPECIFIC POLYMERS
- mon chat Pumpkin, les membres du Simatlab et mes collaborateurs chez SPECIFIC POLYMERS

.....

-
-
-

Table des matières

Remerciements	i
Liste des acronymes	vi
Liste des molécules	vii
1 Introduction générale	1
1.1 Contexte industriel	1
1.2 Contexte scientifique	4
1.2.1 Conductivité électrique et modélisation numérique	4
1.2.2 Modélisation des matrices polymériques : époxy vs polyuréthanes	10
1.2.3 Caractérisation de l'interface liquide-vapeur des résines thermodurcissables	12
1.2.4 Caractérisation de l'interface liquide-solide des résines thermodurcissables avec des surfaces métalliques	13
1.2.5 Vers la représentation mésoscopique des simulations atomistiques	15
1.3 Présentation de la démarche scientifique	16
2 La modélisation atomique des résines thermodurcissables	19
2.1 Les échelles de modélisation	19
2.1.1 L'échelle atomique	20
2.1.2 L'échelle moléculaire	21
2.1.3 L'échelle mésoscopique	23
2.1.4 L'échelle macroscopique	24
2.1.5 Choix des échelles les plus pertinentes dans le cadre de ce travail	25
2.2 Description des champs de force tout-atome utilisés en dynamique moléculaire	25
2.3 Détermination de l'algorithme de réticulation	28
2.4 Détermination de la densité	31
2.5 Détermination de la température de transition vitreuse	32
2.6 Détermination du module de Young	33
2.7 Conclusion	34

3 Propriétés thermo-mécaniques de résines thermodurcissables	35
3.1 Description des résines étudiées	35
3.2 Les techniques expérimentales de caractérisation structurelle et thermo-mécanique	39
3.2.1 Afin de générer les simulations	39
3.2.2 Afin de vérifier la fiabilité des modèles	40
3.3 Propriétés thermo-mécaniques des systèmes époxy-amines	41
3.3.1 Détermination de la densité	41
3.3.2 Détermination du module de Young	42
3.3.3 Détermination de la température de transition vitreuse	42
3.3.4 Corrélation des relations structure-propriétés	43
3.4 Propriétés thermo-mécaniques des systèmes polyuréthanes	45
3.4.1 Détermination de la densité	45
3.4.2 Détermination du module de Young	47
3.4.3 Détermination de la température de transition vitreuse	47
3.4.4 Vers la prise en compte des réactions secondaires	48
3.5 Conclusion	49
4 L'impact du champ de force sur les propriétés liquide-vapeur des constituants des résines époxy	51
4.1 Introduction	51
4.2 Méthodes expérimentales et de simulation	52
4.2.1 Calculs des interactions à longues distances	52
4.2.2 Calcul de la tension de surface liquide-vapeur γ_{LV}	53
4.2.3 Méthode de la goutte pendante	54
4.3 Résultats et discussions	55
4.3.1 Discussion méthodologique sur le calcul de la tension de surface liquide-vapeur du méthane et de l'eau	55
4.3.2 Impact du champ de force sur la tension de surface liquide-vapeur des résines	58
4.3.3 Impact du mélange prépolymère-durcisseur sur la tension de surface liquide-vapeur	60
4.3.4 Impact de la réticulation sur la tension de surface liquide-vapeur	63
4.4 Conclusion	64
5 Caractérisation des propriétés interfaciales des résines hybrides	65
5.1 Introduction	65
5.2 Méthodes expérimentales et de simulation	66
5.2.1 Description des entités modélisées : aluminium et composants époxy	66
5.2.2 Calcul du travail d'adhésion W_{SL}	67

5.2.3	Calcul de la tension de surface solide-vapeur γ_{sv}	69
5.2.4	Détermination de l'angle de contact	70
5.2.5	Détermination expérimentale de l'angle de contact	71
5.3	Résultats et discussions	71
5.3.1	Calcul du travail d'adhésion	71
5.3.2	Calcul de l'angle de contact	75
5.3.3	Tension de surface solide-vapeur	76
5.3.4	Tension de surface solide-liquide	78
5.4	Conclusion	79
6	Vers des simulations mésoscopiques des résines composites	81
6.1	Le seuil de percolation analytique	81
6.1.1	Détermination de la fraction volumique critique	81
6.1.2	Détermination de la conductivité	86
6.1.3	Vers une approche de dynamique moléculaire	88
6.1.4	Conclusion	91
7	Conclusion générale et perspectives	93
7.1	Phase 1 : Représentation des résines thermodurcissables	94
7.2	Phase 2 : Représentation de l'interface métalliques / résines thermodurcissables	95
7.3	Phase 3 : Détermination de la conductivité des résines conductrices	96
7.4	Conclusion générale	96
7.5	Aboutissements	97
	Annexes	99
A	Comparaison des paramètres des différents champs de force	101
B	Calcul du facteur de forme à partir des fluctuations de déplacement	107
C	Représentation des précurseurs des résines polyuréthanes et époxy	111
C.1	Les systèmes polyuréthanes	111
C.2	Les systèmes époxy	112
D	Récapitulatif des propriétés thermo-mécaniques expérimentales et simulées des polyuréthanes et époxy	113
E	Récapitulatif des propriétés interfaciales liquide-vapeur	117
	Bibliographie	119

Liste des acronymes

AMBER	Assisted Model Building with Energy Refinement
CETV	Coefficient d'Expansion Thermique Volumétrique
CGenFF	Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics General Force Field
CHARMM	Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics
CRU	Constitutive Repeat Unit
DM	Dynamique Moléculaire
DB	Dynamique Brownienne
DPD	Dissipative particle dynamics
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FEP	Free Energy Perturbation
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GAFF2	General Amber Force Field 2
GPC	Chromatographie par Perméation de Gel
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
LJ	Lennard-Jones
LV	Liquide-Vapeur
MARCHE	Modélisation Avancée de Revêtements Conducteurs pour Hélicoptère et Éoliennes
MC	Monte Carlo
MSD	Mean Square Displacement
NVT	Ensemble canonique
NPT	Ensemble isotherme-isobare
OPLS	Optimized Potentials for Liquid Simulations
PCFF	Polymer Consistent Force Field
PPPM	Particle-Particle Particle-Mesh
RAPID DGA	Régime d'Appui à l'Innovation Duale de la Direction Générale de l'Armement
RDF	Radial Distribution Function
RMN 1H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
SEC	Chromatographie d'Exclusion Stérique
SL	Solide-Liquide
STM	Statistical Trajectory Matching
SV	Solide-Vapeur
TI	Thermodynamic Integration
VDW	Van der Waals
WLF	Williams-Landel-Ferry

Liste des molécules

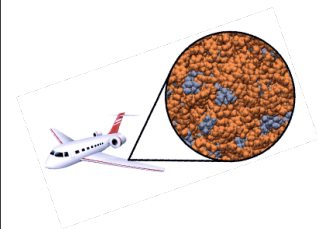
DDS	Diaminodiphénylsulfone
DETA	Diethylenetriamine
DETDA	Diéthyltoluènediamine
DGE	Éther diglycidyle de 1,4 butanediol
DGEBA	Éther diglycidyle de bisphénol A
DGEBF	Éther diglycidyle de bisphénol F
DGEBU	Éther diglycidyle de 1,4-butanediol
DGEVA	Éther diglycidyle d'alcool vanillyl
DN	Desmodur N3300
DXP	Desmodur N3300 + Desmodur Z4470
DZ	Desmodur Z4470
EDA	Éthylènediamine
HDI	1,6-diisocyanate d'hexaméthylène
IPDA	Isophorone diamine
IPDI	Diisocyanate d'isophorone
MCA	4, 4'-méthylènebis(cyclohexylamine)
MDA	Méthylènedianiline
MDEA	4,4'-méthylènebis(2,6-diéthylaniline)
MMIPA	4,4'-méthylènebis(2-isopropyl-6-méthylaniline)
MXDA	M-xylylènediamine
PHTE	Éther triglycidyl de phloroglucinol
POP	Poly(oxopropylène) diamine
TETA	Triethylenetetramine
TMAB	triméthylène glycol di-p-aminobenzoate
TTDA	4,7,10-Trioxa-1,13-tri-décanediamine)

CHAPITRE 1

Introduction générale

Sommaire

1.1	Contexte industriel	1
1.2	Contexte scientifique	4
1.2.1	Conductivité électrique et modélisation numérique	4
1.2.2	Modélisation des matrices polymériques : époxy vs polyuréthanes	10
1.2.3	Caractérisation de l'interface liquide-vapeur des résines thermodurcissables	12
1.2.4	Caractérisation de l'interface liquide-solide des résines thermodurcissables avec des surfaces métalliques	13
1.2.5	Vers la représentation mésoscopique des simulations atomistiques	15
1.3	Présentation de la démarche scientifique	16



1.1 Contexte industriel

La conception de nouveaux matériaux performants est indéniablement au premier plan des attentes environnementales et sociétales actuelles et ce, dans une grande variété d'applications. Face à la nécessité de trouver de nouvelles solutions de développement industriel pour un monde toujours plus exigeant et challengeant, des innovations alternatives doivent être implémentées.

Les simulations numériques utilisant la dynamique moléculaire (DM) ont toutes les raisons de faire partie de cette transition. Ces méthodes de simulation numérique permettent d'étudier les mouvements physiques des molécules à l'échelle atomique. La dynamique moléculaire a été utilisée pour la première fois en 1959 [1] pour étudier des systèmes à sphères dures. À partir de ce point, la dynamique moléculaire est devenue une technique indispensable dans les domaines de la physique, de la chimie et de l'ingénierie. L'utilisation pour des applications polymères remonte elle aux années 1970 avec des travaux majoritairement axés sur les thermoplastiques. Les efforts relativement moindres dans les simulations moléculaires des thermodurcissables peuvent être partiellement attribués à la difficulté de créer des représentations moléculaires précises des structures réticulées tridimensionnelles et de simuler les réactions chimiques qui forment ce réseau. Les premières simulations de thermo-

durcissables datent des années 1990 [2] avec un réseau de moins de 200 atomes de polycyanurates. Avec l'essor de super-calculateurs, comme Anton 3 [3], la modélisation de plusieurs milliard d'atomes sur des échelles de temps de l'ordre de la microseconde est désormais atteignable. Cette montée en échelle permet, entre autres, d'améliorer la compréhension approfondie des futurs matériaux ainsi que de prédire leurs propriétés thermo-mécaniques.

Plus précisément, l'industrie aéronautique voit elle aussi, depuis quelques années, l'arrivée des matériaux hybrides pour des applications structurales. L'évolution permanente des technologies disponibles permet d'améliorer de façon notable les performances de tels matériaux et de développer des produits spécifiques à chaque application. Néanmoins, le temps développement de nouveaux matériaux pour l'aérospatial est plus long que la certification complète de l'avion. Il devient donc impératif de raccourcir ces temps de développements afin de pouvoir répondre à la demande du marché en utilisant de nouveaux procédés méthodologiques. C'est dans ce sens que les outils numériques peuvent proposer des éléments de réponse vis à vis de cette problématique. Afin de réduire le nombre d'expériences, qui ont un coût temporel, écologique mais aussi financier, l'usage de la dynamique moléculaire peut permettre de réduire les temps nécessaires à la résolution d'une problématique industrielle. De grands groupes industriels dans des domaines bien distincts ont déjà enclenchés ce levier : Nestlé [4], Toyota [5], L'Oréal [6], IBM [7], Airbus [8], etc. En utilisant ces outils, l'on espère donc raccourcir les temps de développement mais aussi obtenir une vision plus théorique des matériaux d'intérêt en en apprenant d'avantage sur leurs relations structures-propriétés notamment. En effet, la mise en œuvre de la modélisation dans le cadre d'une stratégie de recherche se fait systématiquement en même temps que les manipulations expérimentales. Les allers-retours entre la modélisation et les expériences sont généralement effectués pour améliorer la pertinence entre les données simulées et les données expérimentales - en se nourrissant les unes des autres. Si les données expérimentales sont nécessaires pour valider les modèles, les méthodes numériques peuvent ensuite aider à prévoir de nouvelles possibilités d'innovation.

Cette thèse s'inscrit ainsi dans un projet RAPID DGA qui a pour vocation d'étudier l'utilisation intensive de la simulation numérique afin de déterminer les relations entre la structure chimique d'un revêtement et ses propriétés physico-chimiques. Le projet MARCHE (Modélisation Avancée de Revêtement Conducteur pour Hélicoptères et Éoliennes) propose donc de bâtir une méthodologie de travail qui s'appuie sur la modélisation numérique pour prédire les interactions structures-propriétés de revêtements conducteurs. Celle-ci est employée afin d'accélérer les étapes de présélection de matériaux tout en répondant au cahier des charges visé par l'industriel.

Dans le cadre du projet MARCHE, l'étude porte sur la formulation d'une peinture conductrice pour la protection de pièces composites structurales. En effet, l'utilisation de pièces composites pour une utilisation structurale est en pleine croissance et nécessite la mise en œuvre de revêtements conducteurs afin de protéger ces pièces des impacts de foudre, lesquelles de par leur nature chimique sont isolantes. Actuellement, ces pièces sont protégées contre le foudroiement par l'utilisation de

maillages métalliques. Cette approche implique des procédés de fabrication coûteux et longs et va à l'encontre des contraintes de poids auxquelles est soumise l'industrie aéronautique. Une solution potentielle est le développement d'une peinture à très haute conductivité permettant de dissiper l'énergie liée au foudroiement. La modélisation de la conductivité de matrices polymériques, de type polyuréthane et époxy, chargées par des charges carbonées (graphène) et métalliques (argent) a été au centre de cette étude.

Ce revêtement doit être facilement utilisable industriellement, respectueux de l'environnement, et présenter les caractéristiques physico-chimiques répondant aux exigences du domaine aéronautique. La valeur cible de résistivité est donnée comme étant inférieure à $10 \text{ m}\Omega \text{ sq}$, sachant que celle de l'argent pur est de $1.63 \times 10^{-8} \text{ m}\Omega \text{ sq}$ (à 300 K) [9]. Il est en particulier fondamental de trouver le meilleur compromis entre une conductivité électronique très élevée et des propriétés mécaniques adaptées aux applications visées (résistance à l'humidité, aux UV, à l'érosion...). Des contraintes liées au développement de la peinture sont aussi à prendre en compte telles que le niveau de composés organiques volatils (COV) de la peinture et la densité des revêtements. Dans l'intention d'arriver à cette solution, la compréhension des relations structure-propriétés par la modélisation est fondamentale afin d'orienter la recherche expérimentale vers les solutions les plus prometteuses pour le projet.

Dans le cadre de ce projet, la recherche expérimentale et numérique est conduite simultanément. Ces deux parties sont complémentaires de par la nécessité de fournir des données d'entrées aux modèles, mais aussi par l'apport de la simulation vis-à-vis de l'orientation des recherches expérimentales et de l'aide à la compréhension des systèmes. Les outils numériques sont utilisés à différentes étapes du développement :

- modélisation de la nature chimique des différentes résines et additifs et détermination des propriétés du matériau après réticulation (densité, T_g , module de Young...);
- étude de l'influence des interactions matrice polymérique-particules conductrices sur la structuration des phases organiques/inorganiques (stabilité, dispersion des particules, ségrégation de phase);
- modélisation des particules (nature chimique, facteur de forme);
- étude de l'influence des paramètres des particules sur la ségrégation de phase et la conductivité;
- modélisation de la conductivité électrique des revêtements.

Cet axe de travail a donc pour objectif de développer de nouvelles méthodologies en termes de modélisation tout en respectant les contraintes qui lui sont propres : précision, échelles spatiales et temporelles, temps de calcul ou encore représentativité et complexité du système.

Cet effort de modélisation est fait conjointement au sein du laboratoire mixte privé/public Simat-Lab, qui réunit les acteurs suivants : l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (Université Clermont Auvergne et le CNRS), l'industriel Michelin et récemment le Centre Hospitalier Universitaire de Clermont-Ferrand. Ce laboratoire est hébergé dans les locaux de l'équipe TIM (Thermodynamique et

Interactions Moléculaires). Ces différents acteurs ont une vocation commune d'établir une approche multi-échelle pour interpréter les propriétés des matériaux polymères à partir de leur structure et de leur comportement à l'échelle atomique. Ce qui s'inscrit parfaitement avec les objectifs de ce projet de thèse et permet ainsi un accompagnement scientifique adéquat.

1.2 Contexte scientifique

1.2.1 Conductivité électrique et modélisation numérique

L'étude de la conductivité des matrices polymériques chargées est principalement tournée vers une approche numérique analytique. Le seuil de percolation est estimé à partir de la répartition statistique des particules au sein d'un volume représentatif. De ce fait, uniquement la conductivité intrinsèque des particules ainsi que leur géométrie influent sur la fraction volumique critique représentative du seuil de percolation. L'interaction entre la matrice polymérique et les particules n'est donc pas prise en compte, et par conséquent, la répartition spatiale des particules au sein du matériau. Ce paramètre est cependant fondamental pour déterminer la conductivité du matériau comme a pu le montrer des résultats expérimentaux. L'approche par modélisation moléculaire apparaît donc comme une voie prometteuse pour appréhender et comparer la conductivité de systèmes hybrides et serait étudié dans le cadre de ce travail.

1.2.1.1 Les différents modèle de percolation

Les problèmes de percolation se résolvent principalement par une méthode probabiliste de Monte Carlo. Il est question de trouver la fraction volumique critique V_c , définie comme la plus faible concentration (%) de particules de charges conductrices pour laquelle des chaînes continues ou des ramifications sont formées permettant au courant de traverser le matériau. Ceci permet ainsi de franchir la barrière entre isolant et conducteur, appelée également seuil de percolation (Figure 1.1). Une fois que le réseau de particules généré de façon aléatoire et donc de façon homogène est obtenu, plusieurs paramètres rentrent en jeu afin de déterminer s'il y a percolation ou non. Ces paramètres numériques ont été définis par Pike et Seager [10].

De façon générale, un cluster représente l'ensemble des sites connectés entre eux par une séquence ininterrompue. Afin de connecter ces sites entre eux, diverses règles sont mises en place. Premièrement, deux types de figures de construction sont possibles : inclusive (IF) et de recouvrement (OLF), comme présenté en Figure 1.2. Dans la figure IF, deux sites peuvent être liés si le site j est à un rayon R du site i alors que dans la figure OLF, deux sites peuvent être liés si leurs rayons r se recouvrent.

Une fois ces figures créées, il existe deux méthodes différentes pour établir le modèle de percolation : la percolation par site ou par liaison. Dans le cas de la percolation par site, une liaison est créée si la liaison ij répond aux critères des figures de construction énoncés ci-avant. Dans le cas de

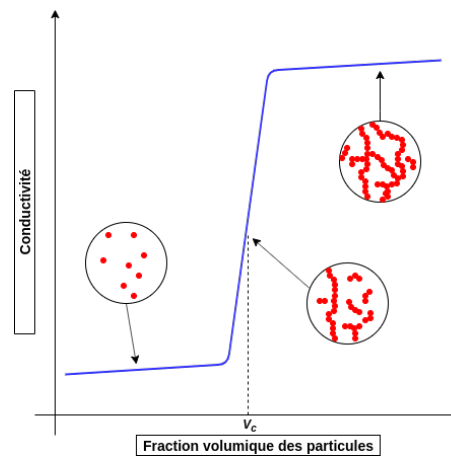


FIGURE 1.1 – Le seuil de percolation mis en avant par l'augmentation nette de la conductivité aux alentours d'une fraction volumique critique

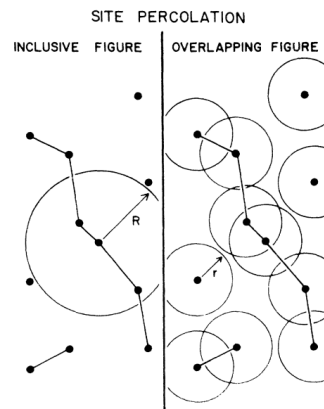


FIGURE 1.2 – Deux figures de construction IF (à gauche) et OLF (à droite) pour créer le réseau [10]

la percolation par liaison, cette dernière est dépendante aussi d'un critère de probabilité. Ce critère peut être déterministe (le rayon de cut-off est variant et déterminé lors de la création du système) ou probabiliste (la liaison est acceptée avec une probabilité conditionnelle). On peut donc voir en Figure 1.3 ces deux types de méthodes.

Pour conclure, le critère de liaison est défini de façon générale comme une fonction de Heaviside :

$$H(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ 1 & \text{si } x \geq 0 \end{cases} \quad (1.1)$$

avec x une expression de la forme suivante où C est une constante cluster, F est une fonction des paramètres déterministes de chaque site $[\delta i, \delta j]$ et de la probabilité pour la paire ij $[p_{ij}]$:

$$x = C - F_{ij}([\delta i, \delta j], [p_{ij}]) \quad (1.2)$$

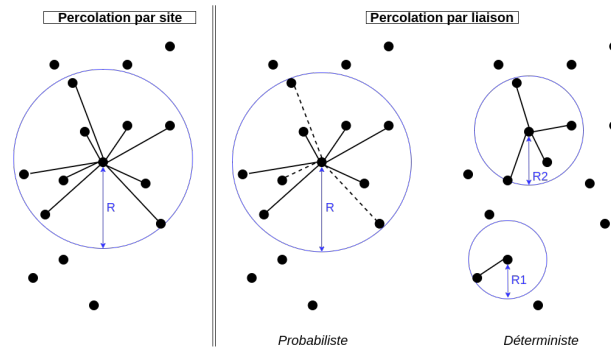


FIGURE 1.3 – Deux méthodes de percolation : par site ou par liaison (inspiré de [10])

En faisant varier la fraction volumique de particules, traduit ici par le paramètre de probabilité $[p_{ij}]$, le seuil de percolation peut être déterminé. À partir de ces concentrations critiques, les modèles présentés par la suite sont implémentés afin de répondre à la problématique de la conduction électrique.

1.2.1.2 Les différents modèles de conduction électrique

Plusieurs types de modèles ont été testés afin de prédire la conductivité électrique des composites [11, 12, 13]. Selon les paramètres inclus dans ces modèles, ils sont plus ou moins prédictifs et généralistes.

Modèles loi des mélanges : Comme pour l'étude des propriétés mécaniques des composites, des lois empiriques de mélange peuvent être utilisées. Il s'agit des règles de Voigt (1.3) et de Reuss (1.4) :

$$\sigma = \phi_p \sigma_p + (1 - \phi_p) \sigma_m \quad (1.3)$$

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\phi_p}{\sigma_p} + \frac{(1 - \phi_p)}{\sigma_m} \quad (1.4)$$

où σ correspond à la conductivité du composite, σ_p celle des particules conductrices, σ_m celle de la matrice polymérique et ϕ_p la fraction volumique des particules dans la matrice. Cependant, ces dernières ne prennent pas en compte des facteurs importants de la conductivité électrique qui sont les propriétés géométriques des particules ainsi que leurs interactions avec la matrice. Généralement, ces lois sont applicables dans un milieu homogène afin de donner des limites supérieures et inférieures de certaines propriétés. C'est le cas par exemple des propriétés mécaniques des composites qui sont estimées par ces méthodes selon le sens des fibres. Cependant dans notre cas, la répartition des particules joue un rôle crucial sur la conductivité et ce modèle n'est donc pas suffisant pour représenter la spécificité des systèmes étudiés.

Modèles statistique : Ce type de modèles fonctionne avec des distributions aléatoires de particules conductrices dans la matrice. Le premier modèle théorique est celui proposé par Kirkpatrick et Zallen

[14] en 1973 qui se base sur une loi puissance :

$$\sigma = \sigma_p(\phi - \phi_c)^t \quad (1.5)$$

où σ est la conductivité du mélange, σ_p celle des particules, ϕ la fraction volumique du mélange, ϕ_c celle du mélange au seuil de percolation et enfin t un exposant selon le type de percolation (1.5 pour la percolation par site et 1.6 pour celle par liaison).

A partir de ce modèle, d'autres auteurs ont ajouté des paramètres permettant d'affiner ce modèle. Par exemple, Janzen, Aharoni et Gurland [15] ont ajouté la contribution du nombre de points de contact en modifiant la formulation de V_c par :

$$V_c = \frac{1}{1 + 0.67z\rho\varepsilon} \quad (1.6)$$

où z est le nombre de coordination, ρ est la densité des particules et ε le volume de porosité des particules.

Un autre modèle se base sur le concept de gélation proposé par Flory. Bueche [16] a proposé la relation suivante pour les résistivités :

$$\rho_c = \frac{\rho_m \rho_p}{(1 - V_c)\rho_p + V_c \omega_g \rho_m} \quad (1.7)$$

où ρ_c, ρ_m et ρ_p sont les résistivités respectives au seuil de percolation, de la matrice et des particules, V_c la fraction volumique critique au seuil de percolation, ω_g la fraction de particules inclut dans un cluster. ω_g est déterminé selon deux facteurs f et α avec f le nombre maximum de contact que peut avoir une particule et α la probabilité d'avoir un contact. Ces lois se basant sur une logique statistique, elles ne sont pas appropriées pour une distribution non homogène.

Modèles thermodynamique : Afin de pallier au manque d'information concernant l'influence de la matrice sur la conductivité du composite, des paramètres thermodynamiques ont été incorporés dans les travaux de Sumita [17, 18], Wessling [19] et Mamunya [20, 21].

D'un côté, Sumita propose l'ajout du concept de l'énergie libre interfaciale en relation avec la thermodynamique chimique :

$$\frac{1 - V_c}{V_c} = \frac{S_0}{\Delta g^* V_0} K_\infty \quad (1.8)$$

avec

l'énergie interfaciale proposée par Fowkes	$K_\infty = \gamma_c + \gamma_p - 2\sqrt{\gamma_p \gamma_c}$
la surface et le volume des particules	S_0 et V_0
une valeur particulière de l'énergie libre interfaciale en excès	Δg^*

Puis, Wessling propose d'inclure dans son modèle une relation entre la fraction volumique critique

et l'énergie interfaciale, la masse moléculaire du polymère, la cristallinité de la matrice ainsi que la surface spécifique des particules :

$$V_c = \frac{0.64(1-c)\phi_0}{\phi_c} \left[\frac{x}{(\sqrt{\gamma_c} + \sqrt{\gamma_p})^2} + y \right] \quad (1.9)$$

avec

	la partie amorphe du polymère	$(1 - c)$
	une quantité dépendant de la matrice et de sa masse moléculaire	x
	une quantité inconnue	y
	un facteur de volume pour rendre compte de l'adsorption sur les particules	ϕ_0

Pour finir, Mamunya propose un modèle thermodynamique qui s'apparente à une force normalisée de la loi puissance proposée par Kirkpatrick :

$$\log \sigma = \log \sigma_c + (\log \sigma_m - \log \sigma_c) \left(\frac{\phi - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^k \quad (1.10)$$

avec

le facteur de compacité	$F = \frac{V_p}{V_p + V_m}$
l'exposant critique	$k = \frac{K \phi_c}{(\phi - \phi_c)^{0.75}}$
K facteur de l'interaction polymère/particules	$K = A - B \gamma_{pf}$
deux constantes empiriques	A, B
la tension interfaciale	$\gamma_{mp} = \gamma_m + \gamma_p - 2\sqrt{\gamma_m \gamma_p}$

Plus généralement cependant, la détermination des paramètres reste empirique. Même si un effort est réalisé pour inclure la thermodynamique, il s'agit de modèles au cas par cas où peu de composites ont été étudiés et donc les valeurs de A et B ne sont pas définies dans le modèle de Mamunya ou encore celles de x et y pour celui de Wessling.

1.2.1.3 Modélisation de matériaux polymères avec charges métalliques et/ou carbonées

Dans les composites hybrides, deux familles principales de charges sont utilisées : les particules conductrices issues de dérivés du carbone et les particules métalliques. Dans les dérivées métalliques, l'argent est retenu comme étant le plus prometteur en raison de l'excellente stabilité de son oxyde et du bon compromis performance/prix. Il possède également une des conductivités les plus élevée parmi les autres métaux ($1.63 \times 10^{-8} \text{ m}\Omega \text{ sq}$ (à 300 K) [9]). En ce qui concerne les dérivées carbonés, ces derniers ont été grandement étudiés en tant que charge dans les matrices polymères. Ils se déclinent sous la forme de noir de carbone, du graphène, de graphite ou de nanotube de carbone [22]. Le

graphène se présente comme un bon compromis entre coût faible et conductivité élevée. Néanmoins, ce dernier est peu compatible avec les matrices organiques, un travail sur la compatibilisation est nécessaire, ce qui réduit les propriétés conductrices. De par ces observations, l'argent est retenu comme étant la particule privilégiée pour la réalisation du revêtement conducteur. Il est donc clef de pouvoir le modéliser par des simulations moléculaires.

A ces fins, il existe de nombreux champs de force pour des études avec des composés organiques. Néanmoins en ce qui concerne ceux applicables aux métaux, ces derniers ont été beaucoup moins développés. Il y a un réel manque d'information concernant les paramètres d'interaction entre un métal et une molécule organique. Certaines études ont été néanmoins réalisées pour palier à ceci.

Dans une première approche, les paramètres non-liés, notamment ceux de Lennard-Jones, sont plus facilement accessibles car universels. Il n'y a pas de distinction à faire selon si le métal est en contact avec une molécule A ou B. Sa forme la plus courante est celle d'un potentiel 12-6. Elle est fonction d'une partie attractive et une partie répulsive (cf Figure 1.4) :

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.11)$$

avec

la profondeur du puit énergétique ε

la distance à laquelle le potentiel s'annule σ

la distance entre les atomes i et j r

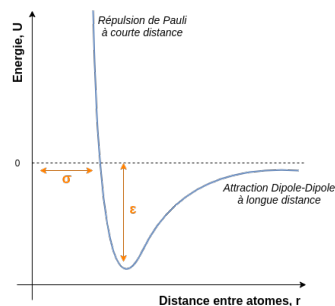


FIGURE 1.4 – Représentation du potentiel LJ

Un champ de force type CHARMM-METAL a été développé pour représenter ces paramètres de LJ [23] dans la même mesure que l'INTERFACE-FF [24] pour d'autres types d'interface (organique-organique, inorganique-organique, etc.). Cependant, ces deux références ne permettent pas d'avoir les interactions liées entre un métal et diverses molécules. Pour des études représentant le greffage de particules organiques sur métal, des paramètres additionnels doivent être établis. Certaines études les ont établis pour des molécules spécifiques présentant des fonctions organiques précises [25, 26, 27]. Dans le cas du système étudié, les paramètres pour les fonctions propres aux systèmes époxy et

polyuréthanes n'ont pas été tous calculés. Un travail semblable aux travaux de Zhou et al. [26], pourrait être entrepris. Ce travail comprend le passage à une échelle quantique afin de connaître les paramètres liés du champ de force appliqués à la molécule d'intérêt. Il s'agit ici de comparer itérativement le potentiel du champ de force aux résultats issus d'une technique de DFT. Cette comparaison sera effectuée énergétiquement jusqu'à obtenir des résultats identiques. Les charges partielles seront également déterminées à cette échelle.

D'autre part, les champs dits polarisables complémentent les interactions non-liées. Deux modèles sont utilisés mais reposent tous deux sur l'ajout d'une charge fictive sur les atomes métalliques [28, 29, 30]. Ils permettent de mieux représenter le nuage électronique et les liaisons métalliques typiques d'une particule métallique.

Les champs de force des polymères et des métaux doivent donc être définis afin de pouvoir étudier les revêtements conducteurs d'intérêt. Il est utilisé ici une approche se basant uniquement sur des paramètres de Lennard-Jones pour représenter les surfaces métalliques. La compatibilité entre le polymère et le métal est indéniable pour pouvoir prendre en compte l'influence de la matrice dans le calcul du seuil de percolation et de la conductivité du matériau hybride.

1.2.2 Modélisation des matrices polymériques : époxy vs polyuréthanes

Dans un premier temps, les époxy et les polyuréthanes font partie des polymères thermodurcissables parmi les plus employés de nos jours en raison de leurs disponibilités et leurs diverses propriétés. Le matériau final peut être facilement modulé par la structure chimique du pré-polymère ou la nature du durcisseur, alors responsables de la variété des propriétés thermiques et mécaniques remarquables du matériau résultant [31]. Ces dernières permettent donc d'appréhender de nombreuses applications. Ces classes de polymères sont intéressantes notamment pour les composants structurels des applications aérospatiales, comme explicité auparavant, mais aussi pour divers types de revêtements, d'adhésifs, d'isolation thermique, etc. Ceci est en effet rendu possible par leur grande polyvalence. Elles présentent de façon générale une bonne adhérence sur de nombreux substrats, une grande rigidité, de la solidité, de la résistance thermique par rapport aux polymères thermoplastiques. Un grand nombre de combinaisons entre les résines et les durcisseurs est possible, mais la formulation de ces résines est souvent guidée par la propriété cible à travers une approche essentiellement empirique. L'ajout d'additifs, comme les pigments anti-corrosion, les particules conductrices thermiques ou encore les absorbeurs d'impact, est également employé afin de palier aux attentes vis à vis des propriétés du matériau.

Les résines thermodurcissables sont formées à partir d'une solution liquide qui évolue de manière irréversible en un matériau solide pendant le processus de réticulation par des réactions de polymérisation entre les précurseurs et les durcisseurs. La structure à l'échelle atomique qui en résulte peut être assimilée à une molécule géante hyper-ramifiée [32] qui forme un réseau réticulé tridimensionnel. Il est donc très important de pouvoir les caractériser et de comprendre l'influence du réseau

structurel sur leurs propriétés. Outre les tests expérimentaux habituels, la chimie computationnelle se révèle être un atout majeur dans cette tâche. En effet, les simulations prédictives jouent un rôle croissant dans la compréhension de l'origine atomique des propriétés des polymères ainsi que dans l'accélération du processus de sélection des matériaux, complétant ainsi les expériences dans la recherche de matériaux sur mesure. Cependant, l'un des plus grands défis est de pouvoir reproduire de manière fiable les propriétés physiques, mécaniques et thermodynamiques de ces matériaux à partir de modèles atomiques. La dynamique moléculaire (DM) s'est avérée être une méthode puissante pour générer des configurations atomiques équilibrées sur lesquelles les propriétés macroscopiques sont moyennées.

Un certain nombre de modèles moléculaires [33] ont été appliqués à la modélisation moléculaire des polymères, sachant que la performance et la qualité du modèle peuvent varier en fonction de la propriété à calculer et des systèmes à modéliser. L'une des premières étapes pour reproduire des thermodurcissables dans des simulations moléculaires est de pouvoir réticuler les monomères. Deux approches sont généralement utilisées pour la réticulation des monomères : une procédure de "back-mapping" [34, 35, 36, 37] et une procédure "réactive" [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44]. La première est basée sur la réticulation de monomères à gros grains et le modèle tout-atome est ensuite transposé à la place des gros grains ; tandis que la seconde considère déjà un modèle tout-atome et la réticulation est effectuée entre les paires réactives expérimentales. Ces méthodes de réticulation peuvent également être à une ou plusieurs étapes, mais présentent globalement la même topologie [45].

En ce qui concerne les systèmes époxy étudiés par simulations moléculaires, l'effort de recherche le plus important a porté sur les résines résultant de la réticulation entre l'éther diglycidyle de bisphénol F (DGEBF) et la diéthyltoluènediamine (DETDA) [46, 47, 43, 42, 40], la triéthylènetetramine (TETA) [41, 48, 49, 50] ou la diéthylènetriamine (DETA) [51], notamment dans les domaines de l'aéronautique moderne. La réticulation de la résine de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) a également été largement étudiée avec différents durcisseurs, tels que l'isophorone diamine (IPDA) [52, 53, 54], le triméthylène glycol di-p-aminobenzoate (TMAB) [55], la diéthyltoluènediamine (DETDA) [56, 57, 35, 58], le triéthylènetetramine (TETA) [56], l'éthylènediamine (EDA) [38], le diaminodiphénylesulfone (DDS) [59], la méthylènedianiline (MDA) [60], la poly(oxopropylène) diamine (POP) [61, 62, 45], la 4, 4'-méthylènebis(cyclohexylamine) (MCA) [62], la diéthylènetriamine (DETA) [44, 63, 64, 65], et la polyéthèramine JEFFAMINE D-230 [66, 67, 68, 69].

En revanche, l'étude en dynamique moléculaire des polyuréthanes se porte principalement sur des typologies thermoplastiques. Les polyuréthanes sont peu étudiés en tant que thermodurcissables. Néanmoins, l'on retrouve des travaux de dynamique moléculaire dans le cadre de la dégradation du polyuréthane par enzymes [70], l'étude de membranes thermoplastiques [71], les thermoplastiques auto-réparants avec l'influence des liaisons hydrogènes [72, 73], les composites hybrides avec POSS [74] ou graphène [75], la déformation mécaniques des thermoplastiques [76, 77] mais encore une étude mésoscopique [78].

Pour finir, en raison de la grande variété de structures chimiques, une comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulation sur plusieurs propriétés clés telles que la densité, la température de transition vitreuse et les modules élastiques est possible et permettrait d'approfondir les relations structures propriétés. Par ce biais, une évaluation de la performance et de la fiabilité des champs de force atomistiques généraux et de la capacité des méthodes de simulation à reproduire les propriétés thermo-mécaniques de ces résines sera entreprise. En effet, prédire les propriétés physiques, mécaniques et thermodynamiques des résines en utilisant des modèles atomistiques complets reste un défi en raison de la complexité des interactions impliquées notamment.

1.2.3 Caractérisation de l'interface liquide-vapeur des résines thermodurcissables

La connaissance des propriétés interfaciales des résines époxy est essentielle pour comprendre et prévoir les propriétés d'adhésion de ces résines dans les systèmes hybrides, ici avec des particules métalliques. La compréhension du comportement d'un fluide au voisinage d'une surface est donc fondamentale. Elle implique une caractérisation macroscopique des phénomènes à l'interface et une description complète des arrangements microscopiques dans la région interfaciale. La connaissance de ces interactions et structures interfaciales est essentielle pour de nombreuses applications impliquant l'adsorption, la mouillabilité d'une surface, la biocompatibilité d'un matériau et les matériaux polymères tels que les nanocomposites et les membranes.

Une propriété clé permettant de caractériser ceci est la tension de surface, mais très peu de données sur cette dernière sont disponibles dans la littérature pour des résines polymériques [79, 80]. Ce manque de données sur la tension superficielle peut s'expliquer en grande partie par la complexité de la nature de ces matériaux multi-composants comprenant le pré-polymère, le durcisseur et les additifs, mais aussi de par la viscosité croissante due à la réaction de réticulation. Les mesures expérimentales [81] d'un mélange époxy formé par l'éther diglycidyle de bisphénol-A (DGEBA) dilué avec l'éther diglycidyle de 1,4 butanediol (DGE) à un rapport pondéral de 80/20 (DGEBA/DGE) montrent une faible diminution de la tension superficielle (γ) d'environ 41.5 à 38.5 mN m⁻¹ sur une plage de température de 40 K. D'autres expériences [82] rapportent les tensions de surface de prépolymères de DGEBA avec différents degrés d'oligomérisation et observent que la tension de surface augmente de 1.3 mN m⁻¹ lorsque le degré d'oligomérisation passe de 0.03 à 0.47. Un autre système époxy à base de DGEBA constitué d'un prépolymère de DGEBA modifié par de l'éther diglycidyle de polypropylène glycol et mélangé à de l'IPDA présente une fonction décroissante [80] de $\gamma = 37.5 - 0.05 \times T$ avec la température. Un travail expérimental [83] a permis de mesurer les tensions de surface de la résine époxy et des composants du durcisseur pour conclure que la tension de surface de la résine époxy en train de durcir n'est pas nécessairement liée à celles de la résine époxy non durcie et du durcisseur. Cette étude a également rapporté de très faibles changements dans la tension superficielle au fur et à mesure de la réticulation.

Comme la tension interfaciale peut être considérée comme une donnée clef en ce qui concerne la

caractérisation des propriétés interfaciales d'un matériau multi-composants, il est possible d'utiliser des simulations moléculaires qui peuvent compenser ce manque d'accès à cette donnée. L'un des principaux avantages de la simulation moléculaire est la possibilité de rationaliser et d'interpréter les propriétés macroscopiques à partir des interactions moléculaires [84]. En effet, l'ordre de grandeur de la tension de surface dépend de la force des interactions. Par exemple, à 298 K, la tension de surface du *n*-pentane est de 15 mN m^{-1} [85] alors qu'elle est égale à 72 mN m^{-1} pour l'eau [86, 87, 88]. Les fortes interactions électrostatiques dans l'eau caractérisées par la formation de liaisons hydrogène sont à l'origine de cette tension superficielle plus élevée, mais la tension superficielle de l'eau perd environ 20 mN m^{-1} sur la plage de température de 300 à 400 K. La connaissance de la nature de ces interactions permet de concevoir la résine avec les propriétés les plus adaptées.

Contrairement à la phase précédente sur la matrice polymérique, la qualité de la prédiction dépend à la fois des modèles moléculaires, mais également de la méthodologie utilisée pour le calcul de la tension superficielle des liquides [89]. Bien sûr, la qualité du modèle contribue à la reproduction de la tension de surface, mais un ensemble de paramètres liés à la méthodologie peut affecter significativement la performance de la prédiction de cette propriété. En effet, le calcul de la tension de surface d'un liquide nécessite de modéliser un système diphasique avec une interface explicite entre les phases vapeur et liquide conduisant alors à un système hétérogène en densité le long de la direction normale à l'interface. Ce gradient de densité le long de cette direction implique que certaines hypothèses valables dans un système homogène ne sont plus vérifiées dans un milieu hétérogène. Plus spécifiquement, la troncature du potentiel de Lennard-Jones est moins problématique dans les phases bulk puisqu'elle est corrigée par l'ajout de corrections à longue portée aux équations d'énergie et de forces. En revanche, un nombre important d'études se sont concentrées sur les corrections à longue portée à appliquer aux propriétés macroscopiques [90, 91, 92, 93, 94, 95] et certaines d'entre elles ont proposé d'appliquer des corrections locales spécifiques à longue portée sur l'énergie, les forces et les propriétés associées [96, 97, 91, 92]. L'impact de la troncature de la force et de l'énergie [98, 99] a été étudié à travers les déviations observées sur les valeurs de tension de surface calculées par des simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire. Des dépendances de la tension superficielle ont été établies en fonction de la taille des systèmes [100, 101, 102, 103] et certaines recommandations ont été proposées pour éviter de forts effets de taille des systèmes [103].

1.2.4 Caractérisation de l'interface liquide-solide des résines thermodurcissables avec des surfaces métalliques

Afin de pouvoir étudier un matériau hybride et l'interface polymère-charge plus précisément, il faut pouvoir caractériser énergétiquement l'affinité d'un liquide pour une surface, les expériences mesurent généralement l'angle de contact de Young θ , qui est lié aux différentes tensions de surface

par l'équation de Young [104, 105, 106] suivante :

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad (1.12)$$

où γ_{SL} , γ_{SV} et γ_{LV} sont respectivement les tensions de surface solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur. Pour des valeurs d'angle de contact inférieures à 90° , le liquide s'étale sur une grande surface sur la surface solide, ce qui indique que le mouillage de la surface solide est favorable. Le mouillage est complet pour $\theta = 0^\circ$. Pour des angles de contact supérieurs à 90° , le liquide tente de minimiser son contact avec la surface en formant une goutte liquide compacte, montrant donc sa faible affinité avec la phase solide.

Une propriété connexe mais essentielle est le travail d'adhésion W_{SL} par unité de surface de l'interface solide-liquide. Cette propriété peut être définie comme le travail thermodynamique réversible nécessaire pour séparer l'interface solide-liquide de l'état d'équilibre de deux phases coexistantes à une distance de séparation de l'infini [107], défini comme :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1.13)$$

En utilisant l'équation (1.12), le travail d'adhésion peut également être obtenu en termes d'angle de contact comme suit :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (1.14)$$

Pour des valeurs positives de W_{SL} , on en déduit que plus la valeur de W_{SL} est élevée, plus l'interaction entre les composants solides et liquides est forte. En effet, pour une adhésion optimale, W_{SL} doit être maximisée, ce qui se produit lorsque la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} approche zéro (cf Eq.(1.13)).

Les simulations moléculaires [84, 89] ont ouvert d'importants champs d'investigation théoriques et méthodologiques sur les systèmes interfaciaux dans le but de décrire l'interface et de prédire la tension superficielle. Le lien entre les modèles atomistiques et la tension superficielle est fait à travers la mécanique statistique des systèmes inhomogènes [108]. La première simulation a été réalisée dans les années 1970 et portait sur l'interface liquide-vapeur d'un fluide de Lennard-Jones [109, 110]. De nombreux débats ont animé cette activité de recherche car les résultats de simulation ont souffert de nombreuses dépendances aux paramètres d'entrée. Il a fallu près de 50 ans pour résoudre tous les problèmes méthodologiques dus à la modélisation d'une interface, à savoir l'impact de la troncature du potentiel [111, 112, 113], l'importance des corrections à longue portée de la tension de surface [114], le calcul de la tension de surface par la définition mécanique et thermodynamique [115] et les effets de taille [116]. Le calcul de la tension de surface est maintenant considéré comme maîtrisé dans le cas des interfaces liquide-vapeur et liquide-liquide [89]. Pour le cas de résines, ce dernier est néanmoins moins présent dans la littérature comme vu précédemment.

Il n'en est pas de même pour le calcul de la tension interfaciale entre un solide et un fluide [84]. En effet, la thermodynamique interfaciale dans les interfaces solide-liquide et solide-vapeur est différente de celle des interfaces liquide-liquide et liquide-vapeur. Le calcul du γ_{SL} solide-liquide et du γ_{SV} solide-vapeur est beaucoup plus sophistiqué, car il doit prendre en compte la contrainte interne dans la phase solide. La relation entre la tension de surface et le tenseur des contraintes de surface $\sigma_{\alpha\beta}$, donnée pour la première fois par Shuttleworth [117], est la suivante

$$\sigma_{\alpha\beta} = \gamma_{SL} \delta_{\alpha\beta} + A \frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (1.15)$$

où A est l'aire de la section transversale, $\varepsilon_{\alpha\beta}$ la composante $\alpha\beta$ du tenseur de déformation élastique [118] et $\delta_{\alpha\beta}$ le delta de Kronecker. Pour les systèmes interfaciaux impliquant uniquement des fluides, le deuxième terme de l'équation (1.15) est considéré comme nul, et la tension de surface est obtenue à partir du profil de contrainte. Pour les interfaces solide-liquide, d'autres alternatives ont été développées pour éviter le calcul du tenseur de déformation élastique. Il existe l'étude des oscillations des ondes capillaires pour estimer l'énergie interfaciale solide-liquide [119]. Mais également, plus plébiscite, est la méthodologie du mur fantôme [120, 121, 122, 123] qui consiste à utiliser la méthode d'intégration thermodynamique pour calculer l'énergie libre excédentaire interfaciale de Gibbs entre une interface solide-liquide et une surface fantôme non structurée. La méthode des aires-tests a également été appliquée au calcul de la tension interfaciale solide-liquide [124]. Une autre voie [125], appelée méthode de clivage, consiste à calculer l'énergie libre nécessaire pour créer l'interface solide-liquide à partir des phases bulks séparées. Cette technique a été appliquée à l'énergie libre interfaciale cristal-fusion [125].

Néanmoins, dans des conditions facilitantes, le calcul de γ_{SL} peut être effectué en utilisant la définition du tenseur de pression. Dans ce cas, on considère une surface rigide sans interactions intramoléculaires. La configuration des atomes de la surface n'est pas modifiée et aucune contrainte interne n'est générée. Ce type de calcul a été effectué sur une feuille de graphène qui est isotrope par nature. Dans ce cas, γ_{SL} peut être calculé de la même manière qu'il est calculé dans les interfaces fluide-fluide [126, 127, 128, 129, 130]. Il a été montré que la tension interfaciale graphène-eau simulée [128] était en accord avec celle obtenue à partir d'expériences [131]. Pour des surfaces plus complexes, comme les surfaces métalliques étudiées ici, cette approche mécanique ne peut plus être utilisée car les interactions intra-moléculaires ne sont plus négligées. Il en ressort donc d'utiliser des techniques de perturbations thermodynamiques.

1.2.5 Vers la représentation mésoscopique des simulations atomistiques

Comme expliqué précédemment, tous les modèles de conduction électrique sont fonction de la fraction volumique critique en particules (seuil de percolation). Or, on sait que cette fraction est dépendante de l'arrangement spatial des particules. Cependant, à l'heure actuelle, la résolution du seuil

de percolation prend en compte uniquement les paramètres géométriques ainsi que la conductivité des particules et suppose donc une distribution homogène. Afin de s'affranchir de cette hypothèse, il faut donc réussir à connaître la distribution spatiale des particules au sein des diverses matrices. Néanmoins, la différence d'échelle pour représenter les particules de tailles micrométriques et les interactions avec la résine par dynamique moléculaire ne permet pas d'accéder directement à la répartition des particules dans la matrice. Le lien entre la conductivité et la dynamique moléculaire n'est donc pas immédiat de par cette différence d'échelle.

Diverses approches peuvent néanmoins être envisagées : le suivi du volume libre [132, 133, 134] ou encore l'utilisation du modèle gros-grains [135, 136, 137, 138].

Dans le premier cas, grâce à la spectroscopie d'annihilation de positrons, le volume libre peut être déterminé expérimentalement. Cette technique expérimentale est néanmoins encore émergente. Elle nécessite des moyens non-négligeables pour sa réalisation mais est très prometteuse pour obtenir des informations à l'échelle moléculaire [139]. Il a été montré que le volume libre joue un rôle prédominant dans le passage du caractère isolant du matériau à conducteur. La modélisation permet de déterminer aisément cette valeur par DM pour des matrices polymériques. En revanche, l'échelle est toujours un problème si l'on souhaite y ajouter des particules conductrices microscopiques.

Dans le second cas, une approche bottom-up pourrait être utilisée pour réussir à représenter des nanoparticules dans une matrice polymérique en utilisant la méthode gros-grains. Le champ de force utilisé est donc fonction de l'interaction entre les grains des particules conductrices et ceux correspondant au polymère. Cette méthode permet de représenter le système dans son intégralité et de voir l'influence de la matrice sur la distribution des nanoparticules. Cependant, des particules de taille microscopique, comme par exemple des flakes, ont été peu étudiées car elles requièrent des temps de calcul beaucoup plus longs de par la taille nécessaire pour simuler un volume représentatif.

1.3 Présentation de la démarche scientifique

Ce manuscrit est organisé en six chapitres organisés selon une description décroissante de la résolution de la description de la matière (de l'atome à la particule gros grain).

Dans un premier temps, les matrices polymériques sont étudiées dans leur phase bulk. Ainsi, le Chapitre 2 présente les méthodes utilisées dans le contexte de l'étude de résine thermodurcissables afin de les réticuler mais aussi de les caractériser. Puis, le Chapitre 3 présentent les résultats des propriétés thermo-dynamiques pour des résines époxy et polyuréthanes.

Afin d'étudier une matrice hybride, l'étude de l'interface avec le vide sera traité dans le Chapitre 4 afin de détailler la méthodologie mise en oeuvre pour représenter l'interface du polymère avec une surface métallique dans le Chapitre 5. Pour finir, le Chapitre 6 présentera les résultats du seuil de percolation analytique et les perspectives pour une étude avec une échelle mésoscopique.

Le manuscrit est clôturé par une conclusion générale sur l'ensemble des travaux, l'utilisation qu'il

pourra en être faite dans une stratégie de simulation multi-échelle et d'étude de matériaux hybrides et les améliorations à y apporter.

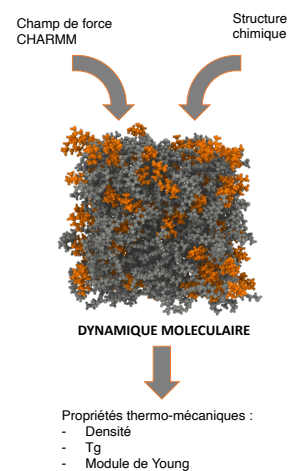
Il est à noter que l'ensemble des données expérimentales incluses dans ce manuscrit n'ont pas été réalisées par mes soins mais par mes bienveillant.e.s collaborateur.rice.s. Ces données serviront d'entrées aux modèles (structure chimique des précurseurs) mais aussi de moyens de vérification par l'acquisition des propriétés matériaux finales.

CHAPITRE 2

La modélisation atomique des résines thermodurcissables

Sommaire

2.1	Les échelles de modélisation	19
2.1.1	L'échelle atomique	20
2.1.2	L'échelle moléculaire	21
2.1.3	L'échelle mésoscopique	23
2.1.4	L'échelle macroscopique	24
2.1.5	Choix des échelles les plus pertinentes dans le cadre de ce travail	25
2.2	Description des champs de force tout-atome utilisés en dynamique moléculaire	25
2.3	Détermination de l'algorithme de réticulation	28
2.4	Détermination de la densité	31
2.5	Détermination de la température de transition vitreuse	32
2.6	Détermination du module de Young	33
2.7	Conclusion	34



2.1 Les échelles de modélisation

A l'heure actuelle, il n'est pas possible de modéliser tous les degrés de liberté d'un système sur une échelle temporelle proche de celle utilisée par l'expérience à l'aide d'une seule technique de simulation. Il faut donc adapter la représentation du système et utiliser les méthodes de simulation adaptée aux échelles spatiales et temporelles. Le choix de l'échelle de modélisation est donc d'une grande importance. En effet, selon les phénomènes étudiés, il est préférable de travailler sur des systèmes chimiques précis mais dont les tailles de système et les temps de modélisation sont relativement courts (ex : échelle moléculaire). En revanche, pour s'affranchir de ces contraintes et gagner en degré de liberté et donc en temps de calculs, certaines structures peuvent être simplifiées (ex : échelle macroscopique). La Figure 2.1 présente de façon simplifiée les différentes échelles de calculs ainsi que les contraintes spatiales et temporelles associées.

Le choix doit donc être réalisé selon la complexité du système, la faisabilité et la précision souhaitée mais surtout selon les propriétés que l'on veut reproduire et/ou prédire. De nos jours, de

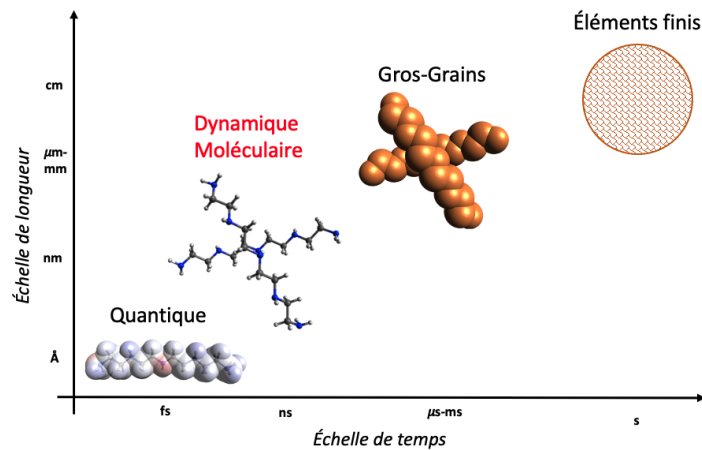


FIGURE 2.1 – Les échelles de modélisation

nombreuses études relèvent de l'utilisation d'une méthodologie multi-échelle afin de pouvoir palier à cette contrainte. Une approche bottom-up est le plus souvent de rigueur afin de pouvoir déduire des propriétés macroscopiques à partir de données microscopiques. De ce fait, les données de sorties d'une échelle inférieure servent en tant que données d'entrées pour l'échelle supérieure. Ci-après, une description non-exhaustive des différentes échelles ainsi que les méthodes associées est explicitée.

2.1.1 L'échelle atomique

L'échelle atomique ou quantique représente à la fois les noyaux et les électrons. De ce fait, des phénomènes comme la formation et la rupture des liaisons, les changements de configuration électronique ainsi que le calcul des structures géométriques optimisées sont modélisables à cette échelle. De par la précision de cette échelle, uniquement la représentation des petits systèmes (de l'ordre de la dizaine de nm) sur des petites échelles de temps est possible.

La modélisation se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger (2.1) avec \hat{H} l'opérateur Hamiltonien, Ψ la fonction d'onde et E l'énergie :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Grâce à cette équation, on peut décrire l'état du système et notamment la portion de l'espace où peuvent se situer les électrons autour d'un noyau : ce sont les orbitales électroniques. Chaque fonction d'onde permet de décrire une orbitale. Cette orbitale est fonction des trois nombres quantiques que sont n , l et m . Le nombre quantique principal n détermine le niveau principal d'énergie et définit les couches énergétiques. Le nombre quantique secondaire l définit les sous-couches et détermine la géométrie des orbitales atomiques. Le nombre quantique magnétique m décrit l'orientation de l'orbitale atomique.

En pratique, deux méthodes sont communément employées afin de résoudre l'équation de Schrödin-

ger : la méthode physique qui est celle de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et celle chimique qui est celle d'Hartree-Fock. Ces deux méthodes sont applicables dans le logiciel Gaussian, communément utilisé en modélisation. Afin de compléter ceci, une base doit être choisie qui rendra compte de l'exactitude de la résolution. Cette dernière représente l'ensemble des fonctions utilisées afin de modéliser les orbitales moléculaires, qui sont elles-mêmes combinaisons linéaires des orbitales atomiques. Dans les deux cas, l'approximation de Born-Oppenheimer tend à chercher des solutions approchées de l'hamiltonien électronique.

Pour conclure, l'intérêt de travailler à cette échelle est de pouvoir obtenir deux informations clés : la structure de la géométrie optimale de la molécule ainsi que les charges partielles attribuées à chaque atome.

2.1.2 L'échelle moléculaire

La modélisation à l'échelle moléculaire se base sur l'approximation de Born-Oppenheimer, qui stipule que le mouvement des électrons est décollé de celui des noyaux. Dans cette description classique, l'élément de base est le noyau. La molécule est alors décrite comme un ensemble de noyaux reliés entre eux par des liaisons, angle de valence, angles dièdres et impropres. À contrario de l'échelle précédente, on s'affranchit ainsi des électrons pour étudier uniquement les mouvements atomiques. Deux techniques sont prédominantes, la dynamique moléculaire (DM) et la méthode de Monte Carlo (MC) [140]. Ces deux méthodes donnent des observables (moyennes de propriétés) équivalentes selon le principe ergodique (moyenne d'ensemble = moyenne temporelle).

2.1.2.1 Monte Carlo (MC)

La technique de Monte Carlo, appelée aussi méthode de Metropolis, se base sur une approche probabiliste. Elle peut donc uniquement s'appliquer sur des phénomènes à l'équilibre, qui sont statiques, contrairement à la méthode DM qui elle, est dynamique. L'objectif est de simuler une multitude d'état stationnaire afin de s'approcher de la valeur cible. Cet écart entre la simulation et l'expérience est calculé à partir d'un test du χ_2 :

$$\chi_2 = \frac{(x_{exp} - x_{simu})^2}{\sigma} \quad (2.2)$$

Le processus se découpe en trois étapes (i) la traduction du problème physique en un problème statistique (ii) la résolution du modèle probabiliste en modélisant un certain nombre de configuration grâce à une génération aléatoire de nombres (iii) l'analyse des données en utilisant un modèle statistique. Dans les ensembles canoniques et micro-canoniques, chaque nouvelle configuration est réalisée en bougeant aléatoirement un atome. Si le mouvement imposé est favorable, c'est à dire si on obtient un niveau d'énergie plus faible, le mouvement est accepté sans condition. Sinon, le mouvement peut

être accepté avec une probabilité conditionnelle afin de pouvoir sortir des minimums locaux :

$$p_{i \rightarrow j} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

Si le mouvement n'est pas accepté, l'ancienne configuration est conservée et la même méthodologie est réitérée jusqu'à une limite temporelle sur le nombre de pas ou une limite numérique sur le χ_2 .

2.1.2.2 Dynamique Moléculaire (DM)

Dans un premier temps, la méthode de dynamique moléculaire permet de prédire l'évolution temporelle d'un système en étudiant l'interaction des entités présentes [141]. En se basant sur les positions atomiques, les vitesses et les forces, les trajectoires peuvent être simulées. Afin de réaliser la simulation, trois éléments sont nécessaires : (i) les positions et vitesses initiales des particules (ii) les potentiels d'interaction ou champs de force (iii) l'évolution du système en résolvant l'équation du mouvement de Newton qui est régi par :

$$\vec{F}_i(t) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.4)$$

Sachant que la force correspond au gradient du potentiel, le champ de force doit aussi être décrit précisément. Le plus souvent, ce champ de force provient de calculs quantiques (ex : ab initio) ou de méthodes expérimentales (ex : Lennard-Jones). Plusieurs champs de force sont déjà proposés comme le champ de force Compass [142], PCFF [143], General Amber Force Field (GAFF2) [144, 145, 146] pour les polymères, Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics General Force Field (CGenFF) [147, 148, 149, 150] pour les biomolécules ou encore OPLS [151] pour les petites molécules organiques. Typiquement, ce potentiel d'interaction contient des termes liés et non liés (Figure 2.2). L'intégralité des différentes interactions sera explicité dans une section suivante (2.2).

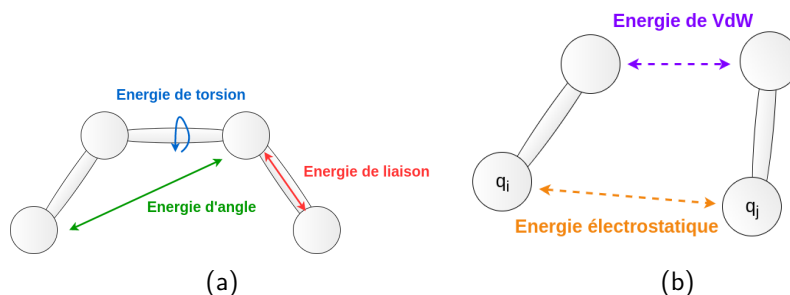


FIGURE 2.2 – (a) Interactions liées : liaison, angle, torsion (b) Interactions non liées : dispersion-répulsion, électrostatique

Afin de pouvoir intégrer l'équation du mouvement, divers algorithmes reposant sur le développement en série de Taylor sont utilisés. L'algorithme de Verlet est celui principalement utilisé, il s'écrit

de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \delta t) &= 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \vec{a}(t)\delta t^2 \\ \vec{v}(t) &= \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{\delta t^2} \\ \vec{v}(t + \delta t) &= \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t)}{\delta t}\end{aligned}\tag{2.5}$$

Pour finir, chaque simulation se fait dans des ensembles statistiques qui définissent les grandeurs thermodynamiques et leurs relations. Les plus courants sont les ensembles micro-canoniques (NVE), canoniques (NVT), isotherme-isobares (NPT). Dans chacun de ces ensembles, on garde constant certains paramètres comme N (le nombre d'atomes), V (le volume), E (l'énergie), T (la température) et P (la pression).

A titre d'exemple, la pression et la température sont maintenues par des thermostats et barostats appropriés, comme celui de Nosé-Hoover et Andersen respectivement. En effet, la pression et la température peuvent toutes les deux être liées à l'expression de l'énergie cinétique. Dans le cas du thermostat de Nosé-Hoover [152, 153], l'idée d'un réservoir thermique externe est appliquée. Ce dernier permet de réguler la température en ajoutant un terme à l'équation du mouvement de Newton (2.4). Dans le cas du barostat d'Andersen [154], la même méthodologie est adoptée. Un piston externe est utilisé, ce qui permet en faisant varier le volume de la boîte de simulation d'avoir une pression constante.

2.1.3 L'échelle mésoscopique

L'utilité des méthodes mésoscopiques est de pouvoir combler l'écart en termes de taille du système et de l'échelle de temps échantillonnée entre les méthodes moléculaires et les méthodes macroscopiques. Elles permettent de gagner des degrés de liberté par rapport aux méthodes atomiques, tout en gardant plus de précision par rapport aux méthodes macroscopiques. La technique gros-grains est utilisée pour former des supra-entités ou grains, la matière est donc représentée avec un nombre discret de particules. Ce type d'échelle est pertinent pour l'étude de nanoparticules dans une matrice polymérique car elle décrit l'hydrodynamique de la matrice tout en suivant l'évolution structurale du réseau de nanoparticules. Deux techniques se distinguent dans cette échelle qui sont la dynamique Brownienne et la dynamique des particules dissipatives [155].

2.1.3.1 Dynamique Brownienne (DB)

La dynamique Brownienne [156] est typiquement utilisée pour l'étude de colloïdes et la dispersion de particules dans des milieux dilués. Dans le cas de la DB, le milieu est caractérisé implicitement comme continu alors qu'il aurait été décrit explicitement comme un ensemble de molécules dans le cadre de la DM. C'est pour cette raison que des temps de calculs plus longs sont possibles afin d'étudier des phénomènes comme la diffusion. L'effet du milieu sur les particules est donc le

couplage de forces dissipatives et aléatoires. De plus, le milieu étant assez dilué, aucune interactions hydrodynamiques n'ont lieu entre les particules, et on peut alors décrire le mouvement Brownien d'une particule i selon l'équation de Langevin :

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = f_i - \xi v_i + f_i^B \quad (2.6)$$

avec m_i , v_i et r_i la masse, la vitesse et la position de la particule i ; f_i la somme des forces cohésives exercées sur la particule i par les autres particules, ξ_i le coefficient de friction et enfin f_i^B les forces aléatoires traduisant le mouvement Brownien.

2.1.3.2 Dynamique des particules dissipatives (DPD)

La dynamique des particules dissipatives [157] est également une méthode basée sur les particules mais qui permet de simuler des fluides Newtoniens et non-Newtoniens. Dans le cas de la DPD, la particule n'est plus seulement un atome (DM) ou une molécule (DB) mais un assemblage moléculaire. C'est le degré de nivellement qui fixe la taille de la particule (grain). La taille du grain peut varier de celle d'une molécule, à plusieurs molécules voire plusieurs monomères. L'interaction entre deux particules i et j est régie par la somme de forces par paires dont les forces conservatrices F_{ij}^C , dissipatrices F_{ij}^D et aléatoires F_{ij}^R s'appliquent selon un rayon de cut-off. L'équation de Newton se réécrit donc de la façon suivante pour une particule i :

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \sum_j (F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R) \quad (2.7)$$

Comme les forces sont de paires, le momentum est conservé et le comportement macroscopique peut être incorporé dans des équations comme Navier-Stokes. Cette technique a l'avantage de pouvoir explorer des temps de simulation plus longs comparés aux techniques de simulation moléculaire.

2.1.4 L'échelle macroscopique

A cette échelle, le système est considéré comme un milieu continu et les caractéristiques discrètes des atomes et molécules sont ignorées. Ceci permet donc d'étudier des plus grands systèmes sur des temps longs. L'objectif est donc de remplacer un système hétérogène par un modèle homogène. Des propriétés de bulk peuvent donc être modélisées tels que la densité, la conductivité thermique ou les propriétés mécaniques. Dans le cas général, la modélisation du système tiendra compte de la résolution d'équations différentielles à partir de loi de comportement et de conservation. Deux techniques se distinguent : la méthode des éléments finis (MEF) et celle des volumes finis (MVF). La différence réside dans la formulation de l'équation aux dérivées partielles à résoudre. Selon la précision et le temps de calcul que l'on souhaite y accorder, l'une ou l'autre méthode sera utilisée. La MEF est

généralement employée car elle est plus rapide tout en procurant des données dont la précision est suffisante.

Dans les deux cas, ces méthodes se basent sur la génération de maillage du volume représentatif du système afin de retranscrire l'hétérogénéité de ce dernier. L'objectif est de déterminer une solution approchée d'une équation aux dérivées partielles pour des conditions aux limites données. Ces conditions limites peuvent être les contraintes s'exerçant sur le système.

Sur chaque maille du système, l'équation aux dérivées partielles peut être linéarisée, ce qui donne une matrice par élément. Or, les conditions limites sont déterminées pour le système entier et non pour chaque maille, c'est pour ceci que l'aide numérique est nécessaire afin de résoudre la matrice du système entier constituée des matrices de chaque maille. L'équation aux dérivées partielles est définie aux nœuds du maillage et la solution est donc discrète. Une interpolation par des fonctions polynomiales est donc utilisée.

Outre des erreurs d'arrondis, l'écart entre la réalité et la modélisation réside majoritairement sur la réalisation du maillage. Un maillage trop fin conduit à des temps de calculs trop longs alors qu'un maillage plus espacé incite une interpolation plus éloignée de la réalité. Un compromis est donc de resserrer le maillage sur les zones critiques qu'on souhaite modéliser et de l'espacer sur les zones plus neutres.

2.1.5 Choix des échelles les plus pertinentes dans le cadre de ce travail

L'objectif de ce travail est de pouvoir déterminer un seuil de percolation dépendant de la matrice dans lequel les particules conductrices sont présentes. Afin de pouvoir réaliser ceci en modélisation numérique, un travail en deux temps est envisagé. Dans un premier temps, l'échelle moléculaire sera utilisée afin de pouvoir décrire les résines polymériques dans leur état de bulk mais aussi en interaction avec une surface métallique. Dans un second temps et à partir de ces études, un modèle gros-grains pourra être défini afin de représenter le matériau polymérique avec inclusion de particules dans sa globalité et à des échelles spatiales plus intéressantes dans le cadre de la détermination d'une propriété macroscopique comme le seuil de percolation et la conductivité électrique.

2.2 Description des champs de force tout-atome utilisés en dynamique moléculaire

L'expression générale d'un champ de force additionne les contributions énergétiques intra- et intermoléculaires d'un système moléculaire pour donner l'énergie de la configuration. Les interactions intramoléculaires (voir Équation 2.8) consistent en des étirements de liaisons, des flexions d'angles, des torsions de dièdres et d'impropres tandis que les interactions intermoléculaires (voir Équation 2.9) comportent des contributions électrostatiques et attractives/répulsives entre atomes non liés. Il

est utilisé ici la version tout-atome des champs de force classiques, indiquant que tous les atomes des molécules sont traités explicitement.

$$U_{liee} = U_{liaisons} + U_{angles} + U_{dihedres} + U_{impropres} + U_{couplage} \quad (2.8)$$

$$U_{non-liee} = U_{LJ} + U_{Coulomb} \quad (2.9)$$

Il existe différents champs de force selon la nature des molécules d'intérêt et la façon de calculer les interactions entre elles [141]. La différence dans l'expression de ces derniers s'exprime d'une part selon la classe du champ de force et d'une autre part selon la définition intrinsèque de ce dernier. Il existe trois classes de champ de force, dont la complexité et donc la précision varient de façon croissante :

— La classe I a la forme la plus simplifiée ;

$$U_{liee} = \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_r (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_{angles} \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum_{torsions} \sum_n k_{\phi,n} [\cos(n\phi_{ijkl} + \delta_n) + 1] \quad (2.10)$$

avec

les constantes de raideurs $k_r, k_\theta, k_{\phi,n}$

les valeurs à l'équilibre des liaisons et angles r_0, θ_0

les valeurs des atomes ijkl pour les liaisons, angles et torsions $r_{ij}, \theta_{ijk}, \phi_{ijkl}$

la multiplicité du dièdre n

un offset δ_n

$$U_{non-liee} = \sum_{Coulomb} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{vdW} \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.11)$$

avec

les charges partielles q_i et q_j

la constante diélectrique ϵ_0

la distance entre les atomes i et j r_{ij}

les constantes de Lennard-Jones A_{ij} et B_{ij}

— La classe II ajoute des conditions sur les termes énergétiques croisés liaison-angle, angle-torsion ou encore liaison-torsion ;

— La classe III permet de traiter avec plus de précision les effets électrostatiques et elle inclut la polarisabilité.

Les plus connus sont répertoriés dans le tableau 2.1 suivant leur classe et leur domaine d'appli-

TABLE 2.1 – Liste non exhaustive des principaux champs de force en fonction de leur classe et de leur domaine d'application

Champ de force	Classe	Applications	Source
OPLS	I	Peptides, petites molécules organiques	[158, 159]
CHARMM	I	Grandes molécules organiques	[147, 148, 149, 150]
GAFF	I	Peptides, petites molécules organiques, charges RESP	[144, 145, 146]
SPICA	I	Gros grains, protéines, polymères	[160]
COMPASS	II	Petites molécules, polymères	[142]
PCFF	II	Polymères	[143]
UFF	II	Intégralité de la table périodique	[161]
MARTINI	III	Gros grains, protéines, polymères	[162]

cation. Concernant les champs de force de classe I tels que le General Amber Force Field (GAFF2) [144, 145, 146], Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics General Force Field (CGenFF) [147, 148, 149, 150], Optimized Potentials for Liquid Simulations (OPLS) [158, 159], les modèles moléculaires incluant l'énergie d'étirement des liaisons et de flexion des angles sont décrits par des potentiels harmoniques. Dans les champs de force de classe II, comme Polymer Consistent Force Field (PCFF), des termes croisés représentés par le couplage U dans l'équation 2.8 peuvent être ajoutés aux interactions intramoléculaires pour modéliser les couplages entre l'étirement, la flexion et la torsion. Le champ de force CHARMM présente également un terme supplémentaire sous la forme du terme d'Urey-Bradley, qui consiste en un potentiel harmonique en fonction de la distance entre les atomes non liés 1 et 3 d'un angle 1-2-3.

Les interactions non liées peuvent se produire entre des atomes de la même molécule, contribuant ainsi aux interactions intramoléculaires, et entre des atomes de molécules différentes, donnant lieu dans ce cas à des interactions intermoléculaires (voir Équation 2.9). Dans la plupart des cas, ces interactions intramoléculaires non liées se produisent entre des atomes séparés par plus de trois liaisons.

Ces interactions de Lennard Jones (LJ) entre sites différents dans les divers champs de force suivent des lois de mélange particulières pour les paramètres ϵ et σ . Dans un premier temps, les champs de force CHARMM et GAFF2 utilisent les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot, qui se basent sur une règle de mélange géométrique pour ϵ et arithmétique pour σ . Puis, le champ de force OPLS, utilisent une loi géométrique pour ces deux termes. Pour finir, le champ de force PCFF suit les règles spécifiques de Waldman-Hagler [163]. Une description exhaustive de ces différents champs de force est donnée en Annexe A.

En ce qui concerne les champs de force applicables aux métaux, l'approche principale étudiée ici correspond à n'utiliser que des interactions de type Lennard-Jones qui répondent à un potentiel 12-6. Le champ de force type CHARMM-METAL a été développé pour représenter ces paramètres de LJ [23]. Afin de modéliser des résines avec des métaux, les paramètres d'interaction sont déterminés en couplant grâce aux règles de combinaisons de Lorentz-Berthelot.

Pour conclure, chaque champ de force a ses limites. En effet, ces derniers ne sont pas explicités

pour toutes les molécules et tous les paramètres. C'est pour ceci qu'une phase de vérification est nécessaire pour valider le champ de force par rapport à des propriétés connues pour le système, tel que la densité. Si l'écart observé est trop important, une phase d'optimisation est à prévoir.

Au vu des études, le champ de force CHARMM semble le plus adapté pour le système étudié en présence de particules métalliques. En effet, même si dans un premier temps les simulations seront faites sans ces charges, il s'agit du champ de force le plus étudié dans un contexte d'interface métallique. Néanmoins, certains paramètres seront à déterminer ou optimiser afin de déterminer les interactions précises entre les molécules d'intérêt et les particules métalliques.

2.3 Détermination de l'algorithme de réticulation

Dans le cadre de ce travail, l'on cherche à modéliser des résines thermodurcissables, ce qui implique la formation de liaisons entre les différents monomères afin d'obtenir un réseau réticulé. C'est dans cet optique qu'un algorithme de réticulation réactive multi-étapes a été développé et est décrit dans la Figure 2.3 où les ensembles statistiques NVT et NPT font référence aux ensembles canoniques et isothermes-isobares, respectivement. Ce processus comprend les étapes suivantes, où la séquence de (3 + 4 + 5) étapes a été répétée jusqu'à ce qu'un taux de conversion prédéfini soit acquis (ici 95 % conformément à la conversion expérimentale obtenue après réticulation) :

1. Remplissage stœchiométrique des monomères dans une boîte de densité prédéfinie à l'aide de Packmol [164]. Les paramètres (type, liaison, angle, dièdre, charges) sont ceux du mélange ayant réagi ;
2. Relaxation du mélange initial avec un ensemble NPT pendant 500 ps à 300 K ;
3. Simulation NPT à 300 K pour relaxer le système ;
4. Simulation NVT à 900 K pour permettre le mouvement rapide des atomes tout en recherchant les paires réactives dans une distance de coupure définie. À chaque pas de temps, les distances interatomiques entre les paires n'ayant pas réagi sont calculées. La simulation est arrêtée dès qu'une paire est trouvée à une distance de moins de 2 Å ;
5. Création des liaisons pour deux paires qui sont en accord avec les conditions de distance. De plus, une deuxième limite de 3 Å a été appliquée pour permettre la formation de plusieurs liaisons par boucle et accélérer le processus ;
6. Mise à jour des paramètres pour les paires qui n'ont pas réagi ;
7. Relaxation rapide NPT à 300 K sur le système entièrement réticulé pendant 1 ns ;
8. Simulation NPT pendant 2 ns à 600 K pour relaxer davantage le système, après une rampe de 300 K à 600 K pendant 1 ns ;
9. Dernière simulation NPT pendant 2 ns à 300 K pour obtenir un système entièrement relaxé, suivant une rampe de 600 K à 300 K pendant 1 ns.

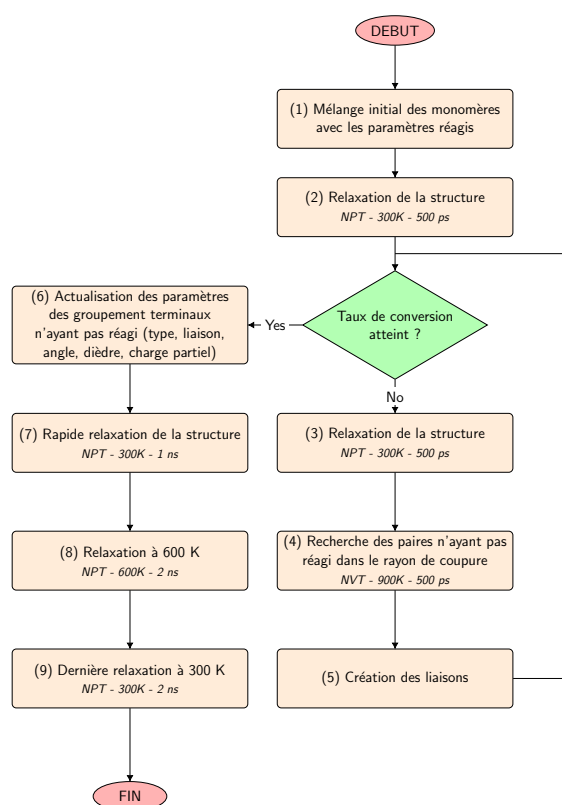


FIGURE 2.3 – Algorithme de réticulation multi-étapes pour les résines thermodurcissables

Cet algorithme de réticulation a été conçu sans tenir compte de la cinétique réelle de la réaction de polymérisation. Expérimentalement, la température de réticulation de tels systèmes est inférieure à 200 °C. Cependant, ici, la réticulation a été effectuée partiellement à 627 °C (largement au-dessus de la température de décomposition thermique). Le besoin d'une température plus élevée a été motivé par l'attrait d'un réarrangement rapide des atomes dans le cadre des simulations atomiques. En outre, un style de paire buck a été utilisé pour les paires n'ayant pas encore réagi. Seul le terme attractif du potentiel de Lennard-Jones ($1/r^6$) a été utilisé. Les paires réactives sont donc attirées les unes vers les autres afin de faciliter la création de liaisons. Sans ce potentiel entre paires réactives, l'acquisition d'une résine hautement réticulée telle que décrite dans ce travail serait plus longue. De plus, le rayon de coupure a été choisi en accord avec la Figure 2.4. Les fonctions de distribution radiale présentées ont été calculées sur un mélange non polymérisé de DGEBA+IPDA et de DGEVA+MXDA entre le carbone réactif de la résine époxy et l'azote réactif du durcisseur amine. Le premier maximum est proche de 3.7 Å et 4.1 Å respectivement. C'est pourquoi une limite de 2 à 3 Å est jugée pertinente lorsqu'il s'agit de trouver un compromis entre l'efficacité du calcul et les résines réticulées obtenues. Un seuil trop élevé, au dessus de la distance à l'équilibre des paires réactives, garantit une réticulation plus rapide, mais peut également conduire à la formation de résines métastables où les liaisons ne peuvent pas revenir à leur valeur d'équilibre (environ 1.45 Å). Il a donc été convenu d'utiliser un

cutoff compris entre la longueur de la liaison C-N voulue (environ 1.45 Å) et la distance à l'équilibre des paires réactives (entre 3.7 Å et 4.1 Å ici).

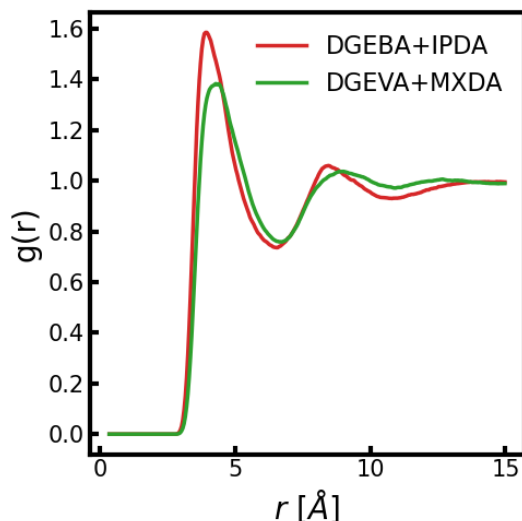


FIGURE 2.4 – Fonctions de distribution radiale des résines non polymérisées DGEBA+IPDA (rouge) et DGEVA+MXDA (vert) entre le carbone réactif de la résine époxy et l'azote réactif du durcisseur amine

Expérimentalement, les amines primaires passent par une réaction d'addition avec les groupes époxydes pour former par ouverture de cycle un groupe hydroxyle et une amine secondaire. L'amine secondaire peut ensuite réagir avec un époxyde pour former une amine tertiaire et un groupe hydroxyle supplémentaire. Une addition hydroxyle-époxyde peut également se produire, mais moins fréquemment car a lieu à une température plus haute et est moins réactif que les amines, même secondaires. Cette dernière étape a été ignorée lors de la réticulation simulée, de même que la différence de réactivité des amines primaires et secondaires.

Tous les sites réactifs potentiels ont été activés de manière égale en retirant les atomes d'hydrogène de l'amine du durcisseur et en hydratant les atomes d'oxygène de l'époxyde, ouvrant ainsi l'oxirane. Les paramètres du champ de force (liaisons, angles, dièdres, impropres, charges partielles) ont donc été ajustés pour prendre en compte cette structure sous sa forme réagie. Ce changement a été révoqué pour les molécules qui n'ont pas réagi à la fin de la procédure de réticulation (voir étape 6).

La séquence (7 + 8 + 9) concerne le processus de recuit post-cuisson effectué pour relaxer complètement le système. L'utilisation d'une période de recuit à haute température après la réticulation augmente la densité en raison du fait que cet ajout d'énergie thermique peut perturber les configurations méta-stables et permettre de trouver des configurations de plus faible énergie, plus proches des minima globaux. Il a été démontré avec succès que l'agitation thermique produisait des configurations de densité plus élevée, même si les densités d'origine avaient déjà atteint un plateau

avec le premier équilibrage NPT [51].

Huit boîtes de simulation ont donc été créées pour chaque système contenant la forme réagie du mélange liquide. Elles diffèrent par leur structure et le positionnement initial des molécules afin de produire un échantillon statistique. La procédure de réticulation en plusieurs étapes décrite ci-dessus (voir Figure 2.3) a été utilisée pour polymériser les résines à un taux de conversion de 95 %. L'utilisation d'une température élevée de 900 K et d'une valeur de coupure de 2 à 3 Å permet d'obtenir un taux de conversion élevé tout en restant fidèle aux distances inter-atomiques. La procédure complète peut durer entre 6 et 20 ns.

L'intégrateur Velocity-Verlet a été utilisé pour intégrer les équations du mouvement avec un pas de temps de 1 fs. L'algorithme SHAKE a été appliqué pour contraindre la longueur des liaisons covalentes aux atomes d'hydrogène à leurs valeurs d'équilibre. Afin de contrôler la température et la pression pour les simulations NVT et NPT, un thermostat et un barostat de Nosé-Hoover ont été appliqués [165]. Sauf indication contraire, les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées à 300 K et 1 atm. Les calculs de dynamique moléculaire ont été effectués à l'aide du progiciel LAMMPS [166].

Pour conclure sur cet aspect méthodologique, cette méthode a été employée pour atteindre le même degré de conversion qu'expérimentalement dans les limites de temps des simulations MD. L'exactitude des propriétés structurales, volumétriques et thermiques du polymère réticulé résultant sera évaluée par la suite.

2.4 Détermination de la densité

En dynamique moléculaire, la détermination de la densité est une valeur facilement accessible de par la nature de sa définition $\rho = \frac{m}{V} \text{kg m}^{-3}$. Afin de permettre une comparaison exhaustive, une densité empirique est employée pour permettre une comparaison expérimentale/simulation plus vaste. Cette dernière est une loi puissance utilisée pour décrire la densité des polymères linéaires et en réseau en fonction de leur masse atomique moyenne (M_a) et de leur unité de répétition constitutive (CRU) comme indiqué dans l'équation ci après (2.12) [167].

$$\rho = k \times M_a^{2/3} (\text{kg/m}^3) \quad (2.12)$$

où $k \approx 320$, ρ est en kg m^{-3} , et M_a en g/mol . Une comparaison qualitative est donc rendue possible à température ambiante et peut être utilisée pour comparer les systèmes avec les données de simulation. Cette relation empirique reste valable pour la plupart des polymères organiques ($1.1 < \rho < 1.4 \text{ g.cm}^{-3}$). Malheureusement, l'erreur maximale pouvant atteindre 10% met en péril la comparaison quantitative, nécessitant ainsi la connaissance de la densité expérimentale pour une comparaison plus fine.

Expérimentalement, la mesure de la densité a été effectuée sur des matériaux entièrement cuits à

l'aide d'un kit de détermination de la densité Ohaus pour une balance. La détermination de la densité est effectuée en suivant le principe d'Archimède. La densité du matériau est déterminée à l'aide d'un liquide dont la densité ρ_0 est connue (l'eau a été utilisée comme liquide auxiliaire ici). Le solide est pesé dans l'air (A) puis dans le liquide auxiliaire (B). La densité ρ peut être calculée à partir des deux pesées comme présentée en Eq. 2.13 où ρ_0 est la densité du liquide auxiliaire et ρ_L la densité de l'air (0.0012 g/cm^3).

$$\rho = [A/(A - B)](\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (2.13)$$

La température du liquide auxiliaire a été mesurée et prise en compte dans toutes les déterminations de la densité.

2.5 Détermination de la température de transition vitreuse

La modélisation de la température de transition vitreuse repose sur le principe de la dilatométrie : la densité diminue avec l'augmentation de la température. La température de transition vitreuse est alors caractérisée par une rupture de cette pente, synonyme d'un changement de la vitesse de relaxation du matériau. Elle sépare l'état vitreux de l'état caoutchouteux. La procédure de modélisation consiste à chauffer le polymère à $T_g + 200 \text{ K}$ pendant 2 ns et à le refroidir à une vitesse de 20 K ns^{-1} jusqu'à $T_g - 200 \text{ K}$. Ce refroidissement est effectué par paliers afin de retrouver la densité du système équilibré à chaque plateau de température. La valeur de la rampe est un bon compromis entre la rapidité de la simulation et la précision des résultats. Comme précédemment observé par Godey [168], une région transitoire persiste entre l'état caoutchouteux et vitreux. Ceci est relatif à l'élargissement du domaine de transition vitreuse dans un environnement confiné [169, 170]. La région II est délimitée par deux températures, T_1 et T_2 , qui correspondent à un écart par rapport au comportement linéaire du volume libre vis à vis de la température. La Figure 2.5 montre les trois régions obtenues, et la température de transition vitreuse est conventionnellement prise comme l'intersection des ajustements linéaires des régions I et III.

Habituellement, le coefficient d'expansion thermique volumétrique CETV est adopté pour déterminer l'ajustement linéaire des domaines. Ici, ce coefficient est trop bruyant pour les thermodurcissables étudiés. Une fonction linéaire par morceaux est donc appliquée pour ajuster les trois domaines en conséquence, le script est fourni par la bibliothèque Python pwlf [171]. Ceci apporte une certaine automatisation à l'ajustement des domaines linéaires, souvent subjectif et très compliqué à réaliser. Pour chaque système, huit simulations indépendantes sont réalisées et la variation du volume libre est mesurée en fonction de la température.

Cependant, afin de comparer les valeurs simulées aux valeurs expérimentales, la relation de Williams-Landel-Ferry (Équation 2.14), qui repose sur le principe d'équivalence temps-température,

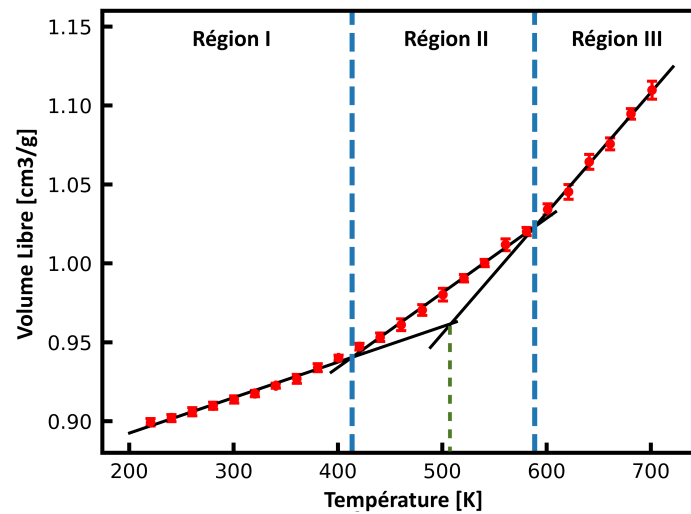


FIGURE 2.5 – Évolution du volume libre de la résine DGEBA+IPDA en fonction de la température. La température de transition vitreuse est considérée comme la ligne verticale centrale (pointillés verts)

est appliquée en utilisant les constantes empiriques $C_1 = 17.44$ et $C_2 = 51.6$ K.

$$\log_{10} \alpha_t = \log_{10} \frac{q_{exp}}{q_{simu}} = \frac{-C_1(T_{g, simu, shiftée} - T_{g, simu})}{C_2 + T_{g, simu, shiftée} - T_{g, simu}} \quad (2.14)$$

Il a été jugé acceptable d'utiliser les constantes universelles en raison de la structure des résines étudiées et de la contrainte de temps liée à l'utilisation de contraintes ajustées pour chaque [172]. La relation de Williams-Landel-Ferry est donc employée afin de palier à la différence de rampe de trempe utilisée entre les expériences faites en DSC (de l'ordre du °C/min) et celle en dynamique moléculaire (de l'ordre du K/ns).

2.6 Détermination du module de Young

Expérimentalement, le module de Young est obtenu par des essais de traction. Les résultats sont largement dépendants de la contrainte-déformation appliquée lors de l'expérience. Néanmoins, ces types d'essais sont normés et la vitesse classique utilisée est de l'ordre du mm/min. Cependant, ces vitesses sont inatteignables en dynamique moléculaire. Une façon de contourner cette contrainte est d'utiliser une méthode innovante basée sur la fluctuation de la densité locale [173] à l'intérieur des matériaux époxy solides à l'équilibre. Par conséquent, une simulation NVT est réalisée pendant 2 ns à 300 K pour chaque système. Le facteur structurel S est déterminé à partir des positions atomistiques et est une fonction du vecteur d'onde q . L'extrapolation suivante dans l'Eq. 2.15 est effectuée pour obtenir les modules isostatique et de cisaillement, respectivement B et G . Le facteur 2 est ajouté ici pour prendre en compte les deux directions transversales. La démonstration se trouve en Annexe B.

$$\begin{aligned}\lim_{q \rightarrow 0} S_{\perp}(q) &= \frac{2\rho T}{G} \\ \lim_{q \rightarrow 0} S_{//}(q) &= \frac{\rho T}{B + 4/3 G}\end{aligned}\quad (2.15)$$

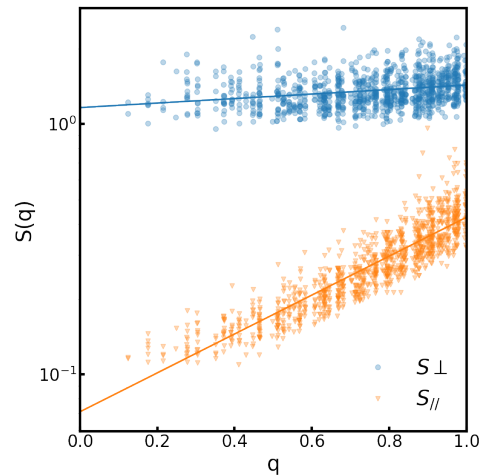


FIGURE 2.6 – Extrapolation graphique des facteurs de structure

Le premier membre de ces équations précédentes est obtenu graphiquement en ajustant linéairement le facteur de structure S et en acquérant l'intercept qui correspond à la limite où le vecteur d'onde q tend vers zéro. Une représentation visuelle de cette méthode graphique se trouve dans la Figure 2.6. Cependant, la propriété qui nous intéresse est le module de Young. Nous supposons un matériau élastique, linéaire, homogène et isotrope, de sorte que ses propriétés élastiques sont déterminées de manière unique par deux modules quelconques. Ainsi, le fait d'avoir deux modules donne accès à tout autre module élastique. L'équation suivante est utilisée pour déterminer le module de Young à partir des modules isostatique et de cisaillement calculés précédemment :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (2.16)$$

2.7 Conclusion

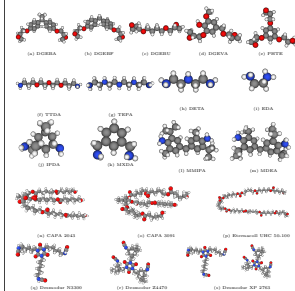
Ce chapitre a permis de présenter les différentes échelles de modélisation et d'explicitier les choix faits pour se tourner vers la dynamique moléculaire dans un premier temps puis vers des techniques mésoscopiques par la suite, dans un but d'obtenir des propriétés macroscopiques du matériau final. Afin de pouvoir caractériser les matrices polymériques, un processus de réticulation a été implémenté suivi de la présentation de diverses méthodologies afin d'acquérir des propriétés thermo-mécaniques. L'objectif du chapitre suivant sera de mettre à l'épreuve ces méthodes sur des résines type époxy ainsi que polyuréthanes.

CHAPITRE 3

Propriétés thermo-mécaniques de résines thermodurcissables

Sommaire

3.1	Description des résines étudiées	35
3.2	Les techniques expérimentales de caractérisation structurale et thermo-mécanique	39
3.2.1	Afin de générer les simulations	39
3.2.2	Afin de vérifier la fiabilité des modèles	40
3.3	Propriétés thermo-mécaniques des systèmes époxy-amines	41
3.3.1	Détermination de la densité	41
3.3.2	Détermination du module de Young	42
3.3.3	Détermination de la température de transition vitreuse	42
3.3.4	Corrélation des relations structure-propriétés	43
3.4	Propriétés thermo-mécaniques des systèmes polyuréthanes	45
3.4.1	Détermination de la densité	45
3.4.2	Détermination du module de Young	47
3.4.3	Détermination de la température de transition vitreuse	47
3.4.4	Vers la prise en compte des réactions secondaires	48
3.5	Conclusion	49



3.1 Description des résines étudiées

Différentes résines époxydes ont été dans un premier temps étudiées, afin de représenter un large panel de propriétés thermo-mécaniques. Ces résines sont largement utilisées dans l'industrie. Les formulations présentées dans cette étude comprennent les composés suivants : DGEBA (éther diglycidyle de bisphénol A), DGEBF (éther diglycidyle de bisphénol F), DGEBU (éther diglycidyle de 1,4-butanediol), PHTE (éther triglycidyle de phloroglucinol) et DGEVA (éther diglycidyle d'alcool vanillyl) ainsi que les durcisseurs suivants : IPDA (isophorone diamine), DETA (diéthylènetriamine), EDA (éthylènediamine), TEPA (tétraéthylènepentamine), TTDA (4,7,10-Trioxa-1,13-tri-décanediamine), MDEA (4,4'-méthylènebis(2,6-diéthylaniline), MMIPA (4,4'-méthylènebis(2-

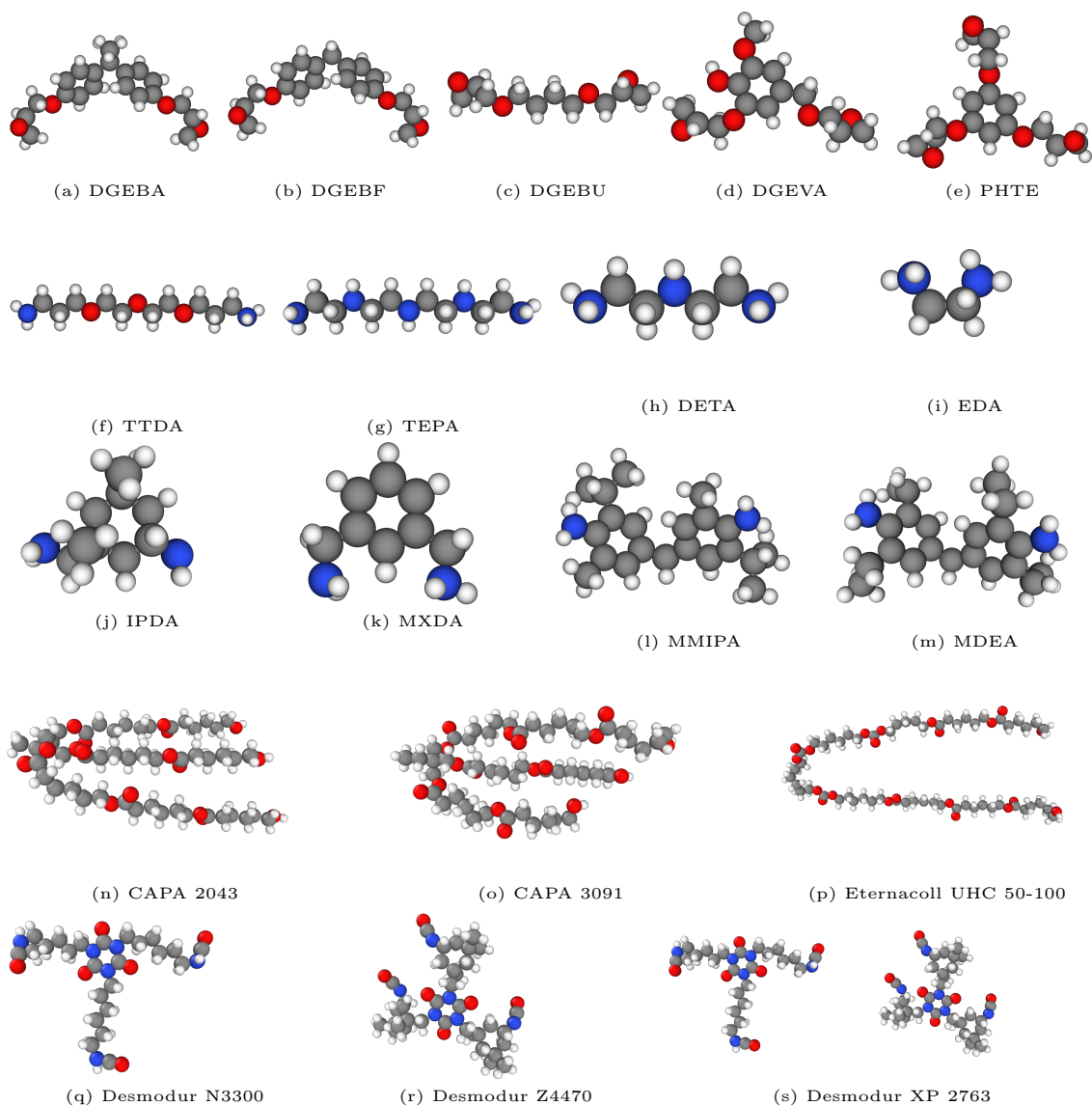


FIGURE 3.1 – Représentation moléculaire des résines époxy (a-e) et des durcisseurs associés (f-m) ainsi des résines polyuréthanes (n-p) et des durcisseurs associés (q-s). Les atomes de carbone, d'oxygène, d'azote et d'hydrogène sont colorés en gris, rouge, bleu et blanc, respectivement.

isopropyl-6-méthylaniline)) et MXDA (m-xylylènediamine). Le DGEVA et le PHTE peuvent être dérivés de matières premières biosourcées et ont été synthétisés par SPECIFIC POLYMERS. Ces composants sont présentés en Figure 3.1, mais aussi en Annexe C.2 pour leur représentation squelettique. Dans le cadre de ce travail, de nouvelles résines époxydes à base d'éther diglycidyle d'alcool vanillique (DGEVA), d'éther diglycidyle de 1,4-butanediol (DGEBU), d'éther triglycidyle de phloroglucinol (PHTE), de 4,4'-méthylènebis(2,6-diéthylaniline) (MDEA), m-xylylènediamine (MXDA), 4,4'-méthylènebis(2-isopropyl-6-méthylaniline) (MMIPA), tétraéthylènepentamine (TEPA), 4,7,10-Trioxa-1,13-tri-décane diamine (TTDA), auparavant non étudiées dans le contexte de simulations moléculaires, ont été traitées ici. Le nombre moyen d'unités répétitives (n) du DGEBA (Sika, Biresin CR170) a été déterminé par RMN ^1H . Le tableau 3.1 liste pour les époxydes étudiées le degré (n) d'oligomérisation de la résine, le rapport résine:durcisseur, le poids moléculaire du motif répétitif constitutif, la densité empirique (voir section 2.4 du chapitre précédent) ainsi que le nombre d'atomes présents et la taille de la boîte pour les simulations.

Différentes résines polyuréthanes ont été dans un second temps étudiées. Elles correspondent à la deuxième matrice étudiée pour faire des revêtements hybrides conducteurs. Les formulations présentées dans cette étude incluent les composés suivants : Eternacoll UHC50-100 (polycarbonate/polyester polyol), CAPA 2043 (polyester diol), CAPA 3091 (polyester triol) avec les durcisseurs suivants Desmodur N3300 (HDI trimer), Desmodur Z4470 (IPDI trimer), Desmodur XP2763 (HDI et IPDI trimer). Ces composants sont présentés en Figure 3.1, mais aussi en Annexe C.1 pour leur représentation squelettique.

La caractérisation de chaque système est également présentée en Tableau 3.1. Un ratio OH/NCO de 1:1 est pris en compte, ce qui justifie les ratios résine:durcisseur différents selon la fonctionnalité des constituants. Expérimentalement, un ratio OH/NCO de 1:1 est rarement utilisé. En effet, les formulateurs de résine polyuréthane préfèrent favoriser un excès d'isocyanate, ces derniers pouvant réagir avec l'humidité et ainsi éviter d'être en défaut pour la réaction avec les alcools. C'est pourquoi une étude sur l'influence du ratio sur deux couples Eternacoll UHC50-100 + Desmodur N3300 et CAPA 3091 + Desmodur N3300, a été également effectuée avec des ratios de 1:1.3 et 1:1.7. Dans un souci de simplification, la simulation n'a pris en compte que la réaction secondaire des isocyanates avec l'eau formant une amine et du dioxyde de carbone.

Néanmoins, une variété de réaction d'additions, primaires et secondaires, peuvent avoir lieu suite lors de la réticulation des polyuréthanes (cf Figure 3.2). Les réactions d'additions primaires de l'isocyanate avec les amines, les urées et les alcools ont été négligées pour le moment, tout comme les réactions d'additions secondaires de l'isocyanate avec le polyuréthane ou le polyurée [174] ou encore la trimérisation de l'isocyanate.

Dans les deux chimies présentées, un processus de réticulation expérimental similaire est employé. Que ce soit les résines ou bien les durcisseurs, les composés purs proviennent de références commerciales. La résine et le durcisseur sont introduits dans un vial de mélangeur planétaire puis sont ensuite

TABLE 3.1 – Description des caractéristiques des résines et des durcisseurs étudiés, en décomposant la structure chimique de l'unité répétitive : composition, masse et densité attendue (calculée à partir de l'équation 2.12) tout comme le nombre d'atomes présents et la taille de la boîte pour les simulations.

Résine	Durcisseur	n	Ratio R:D	Masse CRU (g/mol)	Densité (g/cm ³) (2.12)	Nombre d'atomes	Côté de la boîte (Å)
DGEBU	IPDA	0.32	0:1	574	1.040	7938	41.9
DGEBA	DETA	0.32	5:2	2368	1.141	11267	48.7
DGEBA	EDA	0.32	2:1	924	1.145	10919	47.8
DGEBA	IPDA	0.32	2:1	1034	1.117	12701	50.5
DGEBA	MMIPA	0.32	2:1	1174	1.128	14240	52.6
DGEBA	MXDA	0.32	2:1	1000	1.152	11729	49.1
DGEBA	TEPA	0.32	7:2	3404	1.137	11639	49.2
DGEBA	TTDA	0.32	2:1	1084	1.129	13106	50.8
DGEBF	IPDA	0	2:1	1008	1.140	12150	49.8
DGEVA	DETA	0	5:2	1616	1.174	11500	48.5
DGEVA	IPDA	0	2:1	734	1.134	8910	44.1
DGEVA	MDEA	0	2:1	874	1.146	12900	50.3
DGEVA	MXDA	0	2:1	700	1.187	9800	45.7
PHTE	IPDA	0	3:4	1686	1.119	12900	50.3
PHTE	MDEA	0	3:4	2106	1.136	15750	54.1
PHTE	MXDA	0	3:4	1584	1.186	11100	48.0
<hr/>							
CAPA2043	DN	0	3:2	2087	1.122	20268	59.9
CAPA3091	DN	0	1:1	1403	1.117	21542	59.4
CAPA3091	DXP	0	1:1	1417	1.115	21812	60.0
CAPA3091	DZ	0	1:1	1565	1.102	24542	62.2
UHC50-100	DN	0	3:2	4331	1.112	26760	64.4
UHC50-100	DXP	0	3:2	4359	1.110	26970	64.3
UHC50-100	DZ	0	3:2	4655	1.101	29160	66.3

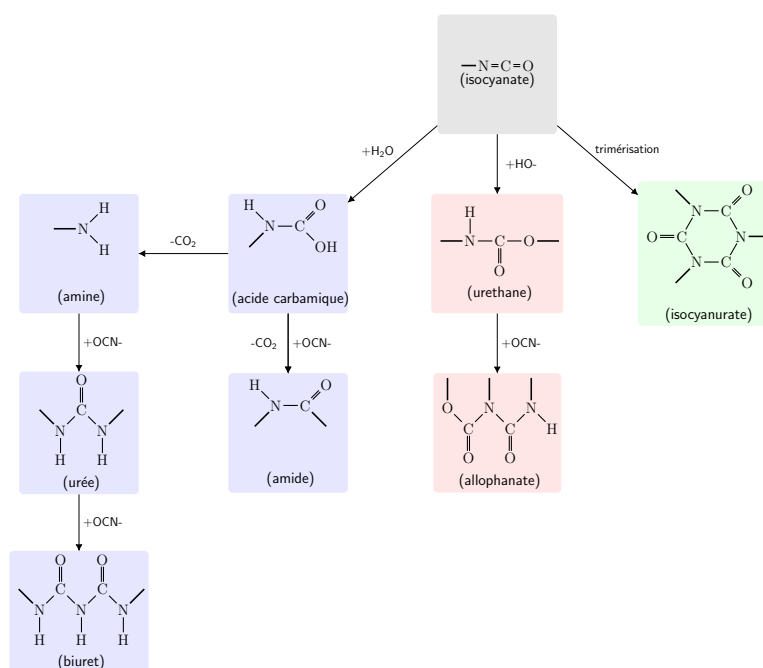


FIGURE 3.2 – Réactions primaires (fond rouge) et secondaires (fond bleu et vert) de l'isocyanate

3.2. Les techniques expérimentales de caractérisation structurale et thermo-mécanique³⁹

pesés en fonction des proportions envisagées et de la fonctionnalité des monomères. Classiquement, les mélanges sont faits en condition stoechiométrique pour les époxyes ; et dans des conditions hors stoechiométrie (1 OH pour 1.7NCO) pour les polyuréthanes, afin de prendre en compte les réactions secondaires. Ils sont ensuite mélangés grâce à un agitateur magnétique. La vitesse et la durée de mélange sont ajustées de manière à obtenir un mélange homogène. Le mélange est déposé dans une coupelle aluminium puis cuit, afin de réticuler le matériau, avec le cycle de cuisson suivant : 50 °C pendant 1h, puis 130 °C pendant 1h30. Le matériau réticulé peut ensuite être caractérisé structurellement et thermo-mécaniquement. Les méthodes sont décrites ci-dessous.

3.2 Les techniques expérimentales de caractérisation structurale et thermo-mécanique

3.2.1 Afin de générer les simulations

3.2.1.1 Par la résonance magnétique nucléaire - RMN

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique permettant d'observer les champs magnétiques locaux autour des noyaux atomiques. L'échantillon est placé dans un champ magnétique et le signal RMN est produit par l'excitation des noyaux de l'échantillon par des ondes radio en résonance magnétique nucléaire. Le champ magnétique intramoléculaire autour d'un atome dans une molécule modifie la fréquence de résonance, donnant ainsi accès aux détails de la structure électronique d'une molécule et de ses groupes fonctionnels individuels. Ces mesures nous permettent ainsi de déterminer les structures chimiques des résines, leur composition, leurs masses molaires ou bien leur taux de conversion. Elles se basent sur l'acquisition du déplacement chimique (ou fréquence de résonance) vis à vis d'une référence. L'intensité et la multiplicité des pics renseignent sur la structure analysée. Les mesures sont faites à l'aide de l'appareil Bruker Advance 300 MHz, avec des sondes variant du proton ou ¹³C selon les informations visées.

3.2.1.2 Par chromatographie d'exclusion stérique - SEC/GPC

La chromatographie d'exclusion stérique ou chromatographie sur gel perméable est une méthode courante pour déterminer les masses moléculaires moyennes et la distribution des masses moléculaires des polymères. Elle permet d'identifier les masses moléculaires des polymères (M_n , M_w , l'indice de polydispersité), mais aussi d'identifier la distribution des oligomères. Ces mesures sont réalisées via l'appareil Agilent PL-GPC50-PLUS (colonnes Agilent Polypore (200 à 2000000 Da)) pour les mesures avec THF et Agilent 1260 Infinity+ (colonnes PolarGel M (1000 à 500000 Da)), pour celles avec DMF.

3.2.1.3 Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier - FTIR

L'appareil PerkinElmer Spectrum TWO est employé pour faire l'acquisition des spectres d'absorption dans l'infra-rouge d'un échantillon. Le principe est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon selon la longueur d'onde. Chaque longueur d'onde correspond à un groupe fonctionnel, ce qui permet de caractériser et quantifier les structures. Ces mesures sont complémentaires à celles de RMN vis à vis des données qui en résultent. Une analyse par FTIR permet notamment de suivre l'état de réticulation, en notant l'apparition/disparition de certaines liaisons chimiques, mais aussi d'analyser les matériaux formulés.

3.2.2 Afin de vérifier la fiabilité des modèles

3.2.2.1 Par un densimètre

La mesure de la densité a été effectuée sur des matériaux entièrement durcis à l'aide d'un kit de détermination de la densité Ohaus adapté pour une balance de pesée. La détermination de la densité repose principalement sur le principe de la poussée d'Archimède. La densité du matériau est déterminée à l'aide d'un liquide dont la densité ρ_0 est connue (l'eau a été utilisée comme liquide auxiliaire ici). Le solide est pesé dans l'air (A) puis dans le liquide auxiliaire (B). La densité ρ peut être calculée à partir des deux pesées comme suit $\rho = [A/(A - B)](\rho_0 - \rho_L) + \rho_L$ avec ρ_0 , la densité du liquide auxiliaire et ρ_L la densité de l'air (0.0012 g parcm³). La température du liquide auxiliaire a été mesurée et prise en compte dans toutes les déterminations de densité.

3.2.2.2 Par la calorimétrie différentielle à balayage - DSC

Afin d'acquérir la température de transition vitreuse, des analyses DSC ont été réalisées à l'aide d'un appareil DSC Mettler Toledo. Des échantillons ayant une masse d'environ 10 mg ont été insérés dans des coupelles en aluminium de 100 μ L avec des couvercles percés. La vitesse de chauffage appliquée était de 10 °C min⁻¹ dans une atmosphère d'azote. Le comportement thermique des échantillons a été étudié en utilisant deux cycles répétés de chauffage et de refroidissement. La procédure thermique suivante a été utilisée : première rampe de -60 °C à 250 °C et ensuite de 250 °C à 25 °C. La température de transition vitreuse a été déterminée à partir de la deuxième courbe de chauffage. Cette technique de mesure se base sur les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. La température de transition est un phénomène endothermique reconnaissable par un changement de pente. D'autres phénomènes d'intérêt sont aussi observables via cette technique comme la cristallisation, la fusion ou bien la réticulation, ce qui peut permettre la détermination des taux de conversion également.

3.3 Propriétés thermo-mécaniques des systèmes époxy-amines

3.3.1 Détermination de la densité

La Figure 3.3 rapporte les valeurs de densité de différentes résines époxy-amine obtenues à partir de mesures expérimentales, de calculs empiriques et de simulations atomistiques. On observe tout d'abord que l'accord entre les calculs empiriques (Équation 2.12) et la simulation moléculaire est bon, avec un écart absolu moyen de 2.2%. Les valeurs prédites par les simulations moléculaires reproduisent également les variations de densités expérimentales entre les différentes résines. Néanmoins, il existe un biais numérique qui porte l'écart avec la simulation à 4.8%. D'autres modèles moléculaires se sont également révélés capables de reproduire avec précision la densité pour le DGEBA/IPDA [53, 54] et DGEBA/DETA [63]. L'on peut conclure que le champ de force CHARMM est capable de produire des densités simulées de résines époxy-amine qui correspondent raisonnablement aux expériences, même si ce modèle n'est pas exclusivement conçu pour les polymères et les additifs contrairement au modèle COMPASS.

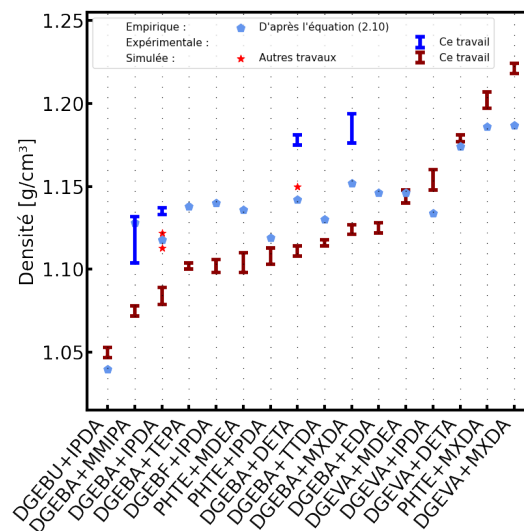


FIGURE 3.3 – Comparaison des densités simulées, empiriques et expérimentales. Les résultats tirés d'autres travaux sont listés dans le Tableau D.1.

Le champ de force CHARMM peut contribuer pour les résines époxy à la détermination d'une étude qualitative mais offre un taux d'erreur allant jusqu'à 5.7% avec les quelques points expérimentaux. Les valeurs simulées reproduisent bien les variations entre résines mais donnent une sous-estimation de la densité. Cette première comparaison sur la densité montre que le modèle et la méthodologie développés pour les résines époxy réticulées sont tout de même performants pour cette propriété thermodynamique. Pour aller plus loin dans la validation de la méthodologie, une extension de la comparaison avec les valeurs des modules de Young est entreprise.

3.3.2 Détermination du module de Young

La Figure 3.4 présente les résultats de simulation pour le module d'Young ainsi que quelques points expérimentaux tirés d'une référence expérimentale [175]. Comme on peut le voir, la simulation est en accord avec les quelques points de données expérimentales, ce qui est prometteur. Sachant que les valeurs simulées présentent une corrélation significative avec un écart absolu moyen de 2.7%, cela semble être une hypothèse juste. Cela suscite donc un certain intérêt dans l'espoir que cette tendance soit transférable à tous les systèmes modélisés. Cependant, un échantillon plus large est nécessaire en termes d'ensembles de données expérimentales et de gamme de modules d'Young pour conclure positivement.

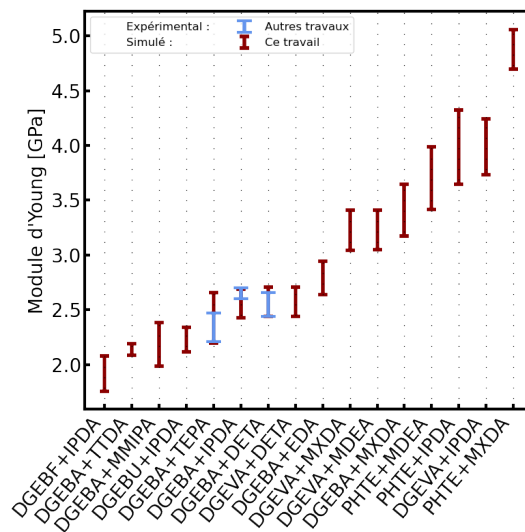


FIGURE 3.4 – Comparaison du module d'Young simulé avec le module d'Young expérimental. Les résultats tirés d'autres travaux sont énumérés dans D.1.

3.3.3 Détermination de la température de transition vitreuse

Dans le cadre de ce travail, plusieurs systèmes ont été étudiés à la fois expérimentalement et par simulations moléculaires, c'est principalement le cas pour les résines biosourcées (DGEVA et PHTE). Tout d'abord, la corrélation entre ces températures de transition vitreuse expérimentales et simulées est acceptable, avec une déviation absolue moyenne de 12%. Cependant, la différence peut être aussi minime que 0.4% pour le PHTE/IPDA et aussi importante que 59.5% pour le DGEVA/DETA. Deuxièmement, il existe une disparité entre les résultats expérimentaux si l'on compare les valeurs trouvées dans ce travail et dans les références bibliographiques. En effet, on trouve une différence moyenne de ± 11 K, avec une disparité allant jusqu'à ± 27 K pour le cas du DGEBA/EDA.

Néanmoins, les résultats de la Figure 3.5 montrent une grande corrélation générale entre les données simulées et expérimentales. L'écart absolu moyen est d'environ 7.0% sans tenir compte des trois valeurs marginales identifiées et de 12.2% avec. En effet, les valeurs simulées de la température

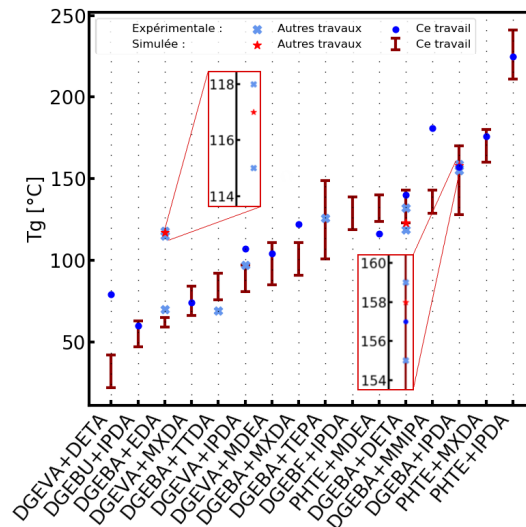


FIGURE 3.5 – Comparaison de la température de transition vitreuse simulée et expérimentale T_g . Les résultats tirés d'autres travaux sont énumérés dans le tableau D.1.

de transition vitreuse se situent bien dans le domaine d'erreur des expériences, ce qui confirme l'intérêt d'utiliser les simulations moléculaires pour prédire cette propriété. La tendance est bien conservée même si des coefficients WLF génériques sont appliqués. Dans les cas où la prédiction est moins efficace, un ajustement de ces coefficients pourrait être intéressant. Cependant, cela nécessitera des simulations supplémentaires et coûteuses en temps de calculs à différentes vitesses de refroidissement pour chaque système. L'écart significatif entre les résultats expérimentaux et simulés concernant les systèmes DGEVA/DETA, DGEBA/EDA et DGEBA/MMIPA doit être néanmoins étudié davantage.

3.3.4 Corrélation des relations structure-propriétés

3.3.4.1 Influence de la masse moléculaire M_n

L'un des avantages de l'utilisation des simulations atomistiques est de pouvoir personnaliser de manière simple les molécules utilisées dans les résines époxy et d'évaluer rapidement des systèmes avec diverses variations telles que la nature du durcisseur ou bien le degré d'oligomérisation du précurseur époxy. L'étude réalisée ici met en évidence le rôle que joue la masse moléculaire du précurseur époxy utilisé sur les propriétés thermo-mécaniques des résines qui en résultent. Cette étude a été réalisée pour le système DGEBA+IPDA et comprend six oligomérisations différentes de l'époxy DGEBA avec des valeurs de n égales à 0.08, 0.32, 1, 3, 5 et 10. Les valeurs de n égales à 0.08 et 0.32 sont issues des références commerciales Sicomin, SR GreenPoxy 28 et Sika, Biresin CR170 respectivement. Leurs populations de $n=0$, $n=1$, etc. ont été déterminées par RMN 1H. À contrario, les valeurs entières de n ont été considérées comme une population unique. Un point expérimental supplémentaire à $n=5.3$ est proposé, correspondant à la référence commerciale Epikote 1004. La densité de cet échantillon a été mesurée expérimentalement. Néanmoins, sa mise en œuvre a conduit à l'emprisonnement d'une

grande quantité d'air, ce qui a conduit à une sous-estimation de la densité.

L'influence de la masse moléculaire a été investiguée sur les trois propriétés suivantes : la densité, la température de transition vitreuse et les modules d'Young (voir Figure 3.6).

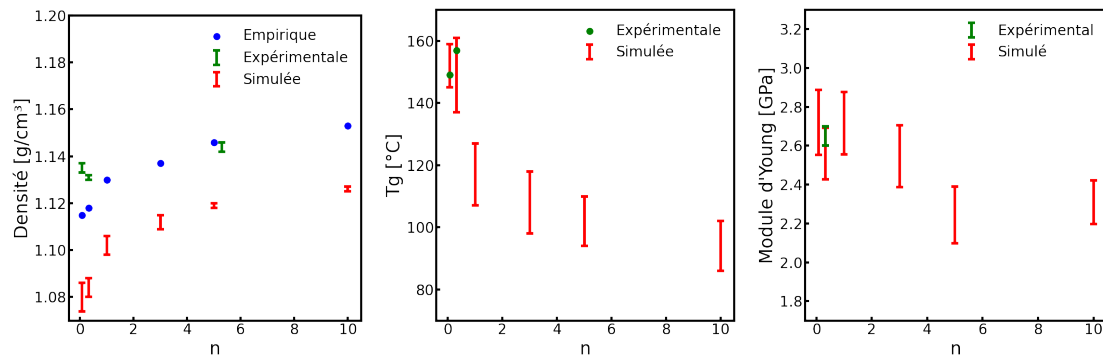


FIGURE 3.6 – Influence du poids moléculaire sur les propriétés thermo-mécaniques (densité, température de transition vitreuse et module de Young) d'un système DGEBA/IPDA

Des études précédentes sur les systèmes DGEBA + JEFFAMINE montrent le lien entre la longueur du durcisseur et les propriétés résultantes [68, 69]. De même, cette relation est également retrouvée ici : une augmentation de la masse moléculaire entraîne une augmentation de la densité et une diminution de la température de transition vitreuse et du module d'Young. Ce résultat peut s'expliquer d'abord par la flexibilité qu'apporte l'augmentation de la distance entre les points de réticulation, ayant un degré plus élevé d'oligomérisation des époxy. Grâce à cette oligomérisation, il est alors plus facile de trouver une structure plus relaxée, rapprochant ainsi les molécules les unes des autres, et augmentant la densité. La longueur entre nœuds de réticulation est souvent l'une des principales préoccupations lorsqu'il s'agit d'ajuster les propriétés thermomécaniques des matériaux. Dans le cas d'un durcisseur aliphatique, on peut vouloir limiter la fragilité d'un matériau en allongeant cette dernière pour lui apporter de la flexibilité, mais il faut tenir compte du fait que ce changement est généralement préjudiciable à la stabilité thermique. Pour conclure, les simulations moléculaires peuvent contribuer à la conception d'un nouveau matériau en amont des essais expérimentaux en étudiant les variations de la structure chimique sur les propriétés du matériau.

3.3.4.2 Influence du taux de conversion

Dans le même esprit, une étude de l'influence du taux de conversion a été réalisée pour éclairer une autre facette de la complexité des relations structure-propriété. Dans le cadre de ce travail, une résine DGEBA/IPDA a été étudiée avec différents taux de conversion de 30%, 50%, 70% et 90% (cf Figure 3.3.4.2).

En ce qui concerne le taux de conversion, ce lien a été également démontré dans une étude précédente sur les systèmes DGEBA + JEFFAMINE [68]. Cependant, une légère diminution de la densité a été observée ici alors que ce n'était pas le cas pour les systèmes de type JEFFAMINE.

Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'une augmentation des liaisons pourrait contraindre davantage le système. La possibilité limitée pour les monomères d'être empilés de manière optimale pourrait conduire à une augmentation du volume libre et donc à une diminution de la densité. On note également une différence avec les densités empiriques, ce qui montre de nouveau la limite de l'emploi de cette méthode, notamment lors d'une étude en taux de conversion, puisque ce facteur n'est pas pris en compte dans la détermination de cette densité empirique.

En revanche, la tendance concernant la température de transition vitreuse et le module de Young est cohérente avec celle des systèmes de JEFFAMINE. Puisqu'un faible taux de conversion implique moins de réticulations, il est cohérent d'avoir une réponse élastique plus élevée pour ce matériau. De même, moins d'énergie thermique est nécessaire pour passer d'un thermodurcissable amorphe rigide à un thermodurcissable plus flexible lorsque moins de liaisons covalentes sont présentes.

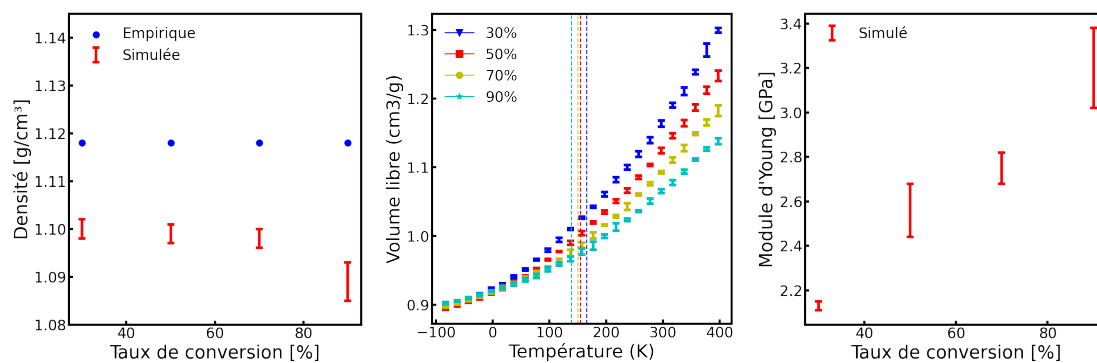


FIGURE 3.7 – Influence du taux de conversion sur les propriétés thermo-mécaniques (densité, température de transition vitreuse et module de Young) d'un système DGEBA/IPDA. Les pointillées en b) représentent la T_g associée à chaque taux de conversion.

3.4 Propriétés thermo-mécaniques des systèmes polyuréthanes

3.4.1 Détermination de la densité

Un second volet de cette étude comprend l'exploration des résines polyuréthanes avec également leur caractérisation thermo-mécanique. La Figure 3.8 rapporte dans un premier temps les valeurs de densité de différentes résines polyuréthanes obtenues à partir de calculs empiriques et de simulations atomistiques.

On observe tout d'abord que l'accord entre les calculs empiriques et la simulation moléculaire est bon, avec un écart absolu moyen de 0.44% et un écart maximal de 0.90% pour le système CAPA 2043 + Desmodur N3300. Les valeurs prédites par les simulations moléculaires reproduisent également les variations de densités entre les différentes résines. Néanmoins pour les ratios 1:1.3 et 1:1.7, on note que la tendance du côté de la simulation diminue alors qu'elle augmente pour la correspondance empirique. On observe donc une tendance inversée entre les deux et ceci montre les

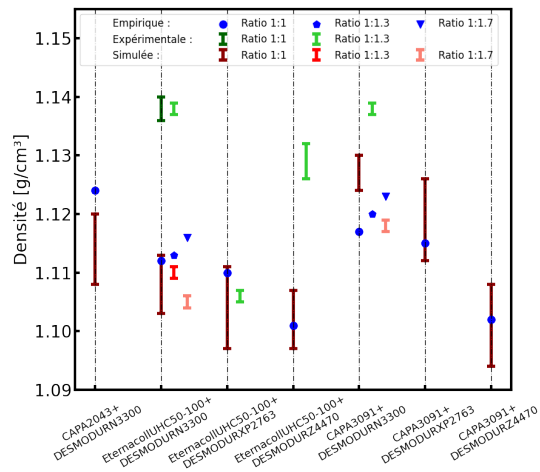


FIGURE 3.8 – Comparaison des densités simulées, empiriques et expérimentales en fonction du ratio OH:OCN

limites de ce type de réflexion empirique pour des systèmes qui ne sont pas à ratio stœchiométrique. De plus, l'ensemble des réactions secondaires présentées en Figure 3.2 n'a pas été prise en compte dans les simulations numériques, uniquement celles avec l'eau sont modélisées. Le réseau n'est donc pas entièrement réticulé et la présence de chaînes pendantes, qui sont le fruit de l'approximation de ces réactions secondaires, n'est pas négligeable. L'excès de NCO provoque ainsi une augmentation du volume libre de par la proportion de chaînes pendantes qui ne réagissent plus, ce qui est cohérent avec une diminution de la densité pour ces ratios-ci. On remarque également qu'il n'y a pas de différence pour la densité expérimentale en fonction du ratio de OH:OCN. Ce qui peut renforcer la remise en question des hypothèses faites sur la gestion des réactions secondaires en modélisation.

De plus, l'on note du côté de la modélisation une densité plus importante pour les isocyanates plans et empilables (Desmodur N3300 > Desmodur XP2763 > Desmodur Z4470) qui se retrouve expérimentalement excepté pour la résine Eternacoll UHC50-100 + Desmodur XP2763. Le durcisseur Desmodur XP2763 étant un mélange de Desmodur N3300 et Desmodur Z4470, l'on suppose que la loi de mélange n'est pas respectée pour ce cas, ce qui est provoqué par une synergie négative. De la même façon, les alcools multifonctionnels et avec une faible masse molaire conduisent à une densité plus importante (CAPA 3091 > CAPA 2043 > Eternacoll UHC50-100).

En tenant compte toujours du biais entre les valeurs expérimentales et simulées, cette première comparaison sur la densité des polyuréthanes montre que le modèle et les méthodologies développées précédemment pour les résines époxy réticulées sont tout autant prometteuses pour ces systèmes. Il s'agit donc de bases encourageantes qui sont à approfondir sur d'autres systèmes et propriétés.

3.4.2 Détermination du module de Young

La Figure 3.4.2 représente la simulation du module d'Young effectuée ici pour des systèmes polyuréthanes. Aucune informations expérimentales ont été à ce jour récoltées, mais l'on suppose la transférabilité comme évoquée avec les systèmes époxy.

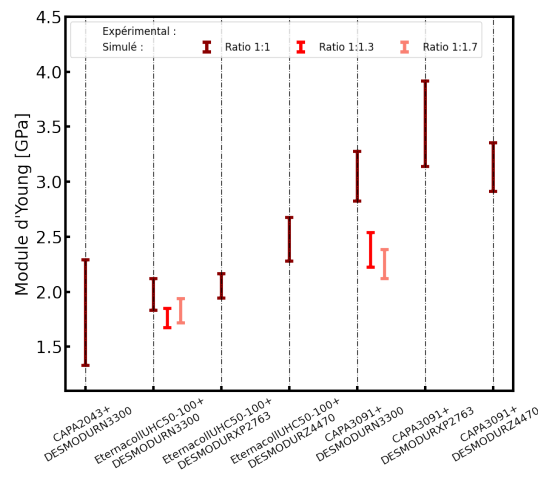


FIGURE 3.9 – Comparaison des modules de Young simulés en fonction du ratio OH:OCN

D'une part, la tendance simulée semble tout d'abord être cohérente avec la structure des polyuréthanes étudiées. Des modules plus faibles sont obtenus pour des structures isocyanates bifonctionnelles (CAPA 2043, Eternacoll UHC 50-100) que trifonctionnelles (CAPA 3091), avec un module proche de 2-2.5 GPa contre 3-3.5 GPa. Similairement, un durcisseur aliphatique (Desmodur N3300) procure une résistance mécanique moindre qu'un durcisseur cyclique (Desmodur Z4470). Avec l'Eternacoll UHC 50-100, on observe un écart de 500 MPa entre les deux. Le durcisseur Desmodur XP2763 étant un mélange des deux durcisseurs, le matériaux résultant a un module intermédiaire par rapport au matériau avec 100% de Desmodur Z4470 ou 100% de Desmodur N3300.

D'autre part, en ce qui concerne l'étude des ratios, l'excès en NCO favorise l'apparition de chaînes pendantes et donc une densité de réticulation moindre par rapport à un système en conditions stœchiométriques. Il est donc pertinent de voir le module diminuer avec l'ajout de NCO en excès. Ce phénomène est moins marqué dans le cas du système à base d'Eternacoll UHC 50-100 par rapport aux systèmes à base de CAPA 3091.

3.4.3 Détermination de la température de transition vitreuse

Concernant les résultats de température de transition vitreuse montrés en Figure 3.10, plusieurs tendances peuvent être observées.

Dans un premier temps, on observe des T_g modélisées négatives et peu de différences sont à noter. Néanmoins, on semble retrouver du côté de la modélisation et de l'expérimentale une T_g basse

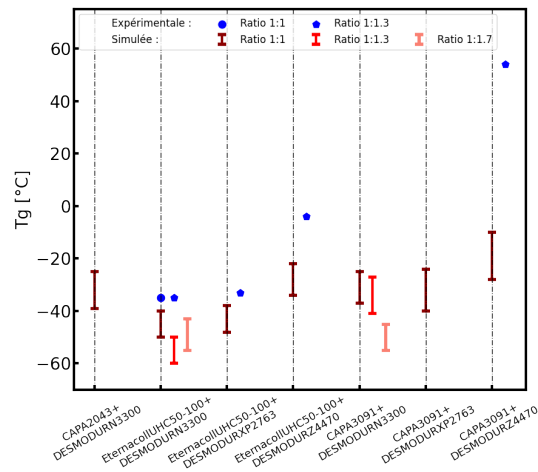


FIGURE 3.10 – Comparaison des températures de transition vitreuses simulées en fonction du ratio OH:OCN

favorisée par une densité de réticulation moindre. Pour les systèmes à base de CAPA 3091, ceci se traduit par une T_g proche de -32°C pour le Desmodur N3300 et Desmodur XP 2763 contre -19°C pour le Desmodur Z4470. En revanche, la partie alcool et la fonctionnalité de ces derniers semblent avoir peu d'influence. Néanmoins, on retrouve une translation des T_g expérimentales vis à vis des T_g simulées avec un écart le plus probant pour la résine CAPA 3091 + Desmodur Z4470, où l'on retrouve 54°C expérimentalement.

Dans un second temps, l'on note une différence entre l'influence du ratio OH:OCN en modélisation et expérimentalement. Alors que les mesures de T_g expérimentales ne semblent pas montrer d'influence sur ce paramètre, on peut voir une modification de la T_g simulée vers une tendance décroissante avec le ratio grandissant. Ceci pousse de nouveau à reconsidérer les hypothèses prises au départ vis-à-vis des réactions secondaires et c'est ce qui est fait dans la section suivante.

3.4.4 Vers la prise en compte des réactions secondaires

Comme il a été explicité précédemment, un écart non négligeable entre les tendances expérimentales et simulées est mise en avant. Cette différence est supposée être liée à la gestion des réactions secondaires entre l'expérimentale et la modélisation. En effet, dans le cadre de cette étude numérique, uniquement la réaction secondaire avec l'eau, a été dans un premier temps implémentée. Néanmoins, comme on peut le retrouver en Figure 3.2, outre la réaction primaire avec l'alcool formant le polyuréthane, il existe des réactions secondaires additionnelles. Celles-ci se présentent sous la forme de la trimérisation de l'isocyanate, de la formation de l'allopantate, de l'amine et des urées.

Afin de faire correspondre le réseau réticulé en modélisation avec celui expérimentale, la prise en compte de ces réactions secondaires doit être finement étudiée. En effet, les formulations expérimentales ne se faisant pas en conditions stoechiométriques, il est nécessaire de gérer les chaînes

pendantes en simulations moléculaires afin de correctement former le réseau. Une étude approfondie sur le devenir de l'amine est donc en cours d'acquisition.

3.5 Conclusion

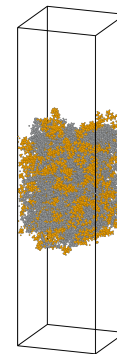
Ce travail éclaire une étude plus large de la modélisation des matériaux de haute performance tels que les thermodurcissables époxy et polyuréthane en termes de structure chimique et de propriétés thermomécaniques. De nouvelles résines ont été étudiées, y compris celles d'origine biologique, à la fois expérimentalement et par dynamique moléculaire. La mise en œuvre d'un algorithme de réticulation "réactif" permet de créer une résine hautement réticulée, jusqu'à 99%. L'utilisation du champ de force CHARMM, habituellement réservé aux biomolécules, s'est avérée adaptée à ces résines thermodurcissables. En effet, ce travail montre une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et simulés pour une variété de résines dont les squelettes varient d'aliphatiques à aromatiques. Les propriétés thermo-mécaniques tel que la densité, le module d'Young et la température de transition vitreuse ont été mesurées. Afin d'acquérir ces propriétés par simulation, une approche robuste et généralisée pour chaque propriété a été étudiée. De plus, la nouveauté de ce travail réside dans la large gamme de températures de transition vitreuse couverte par les résines étudiées. Dans l'ensemble, en raison de la cohérence avec les données expérimentales, il est possible de conclure que toutes les méthodes présentées sont transférables et efficaces. Des interrogations persistent tout de même vis à vis de la caractérisation des polyuréthanes. Notamment, la prise en charge des réactions secondaires et la manière dont est réticulé le système reste à être élucidé.

CHAPITRE 4

L'impact du champ de force sur les propriétés liquide-vapeur des constituants des résines époxy

Sommaire

4.1	Introduction	51
4.2	Méthodes expérimentales et de simulation	52
4.2.1	Calculs des interactions à longues distances	52
4.2.2	Calcul de la tension de surface liquide-vapeur γ_{LV}	53
4.2.3	Méthode de la goutte pendante	54
4.3	Résultats et discussions	55
4.3.1	Discussion méthodologique sur le calcul de la tension de surface liquide-vapeur du méthane et de l'eau	55
4.3.2	Impact du champ de force sur la tension de surface liquide-vapeur des résines	58
4.3.3	Impact du mélange prépolymère-durcisseur sur la tension de surface liquide-vapeur	60
4.3.4	Impact de la réticulation sur la tension de surface liquide-vapeur	63
4.4	Conclusion	64



4.1 Introduction

Un focus est fait dans ce chapitre sur la tension liquide-vapeur, avant de s'attarder aux autres types de tensions interfaciales, afin de montrer le biais méthodologique qu'il peut y avoir lorsque l'on n'étudie plus des propriétés de bulk. Après l'étude d'un modèle unifié du méthane puis de l'eau et son modèle TIP4P/2005, il est question d'étudier comment les champs de force généraux tels que GAFF2, OPLS, PCFF et CHARMM se comportent dans la prédiction des densités et des tensions de surface des prépolymères DGEBA, DGEPU, DGEPU et DGEVA et des durcisseurs IPDA, DETA, MDA et TEPA (voir Figure 4.1). L'investigation est étendue à diverses résines époxy ainsi qu'aux mélanges. Puisque ces champs de force diffèrent dans la façon de tronquer les interactions non liées,

l'étude a été initié par un travail méthodologique qui consiste à étudier l'impact de la troncature du potentiel sur les propriétés interfaciales (densité et tension interfaciale).

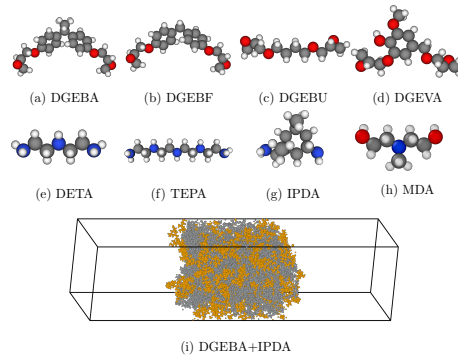


FIGURE 4.1 – Configurations typiques de polymères époxy a) DGEBA, b) DGEBEF, c) DGEBU, d) DGEVA et d'agents de durcissement e) DETA, f) TEPA, g) IPDA h) MDA et i) une interface liquide-vapeur d'un mélange DGEBA+IPDA.

4.2 Méthodes expérimentales et de simulation

4.2.1 Calculs des interactions à longues distances

Comme le second terme du potentiel LJ est à courte portée, les interactions de dispersion sont normalement tronquées au-delà d'un rayon de coupure r_c . La troncature du potentiel LJ n'a aucun impact sur les propriétés énergétiques et structurales des systèmes homogènes en raison de la compensation des effets dans un environnement isotrope. Ceci n'est plus valable pour les systèmes hétérogènes, notamment dans la région interfaciale caractérisée par un fort gradient de concentration [98, 99]. Une solution largement utilisée consiste à ajouter des corrections à longue portée aux propriétés thermodynamiques calculées pour compenser la partie à longue portée manquante du potentiel. Une alternative au calcul des corrections à longue portée est de les inclure explicitement en appliquant la méthode de sommation d'Ewald [90, 176, 93, 94, 177] au terme de dispersion suivant :

$$U_{\text{dispersion}} = - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4.1)$$

Par exemple, l'Eq.(4.2) exprime la force sur l'atome i due au terme de dispersion de l'Eq.(4.1) :

$$\begin{aligned}
\mathbf{f}_i &= \sum_{j=1}^N B_{ij} \left(6 + 6\beta^2 r_{ij}^2 + 3\beta^4 r_{ij}^4 + \beta^6 r_{ij}^6 \right) \\
&\times \exp(-\beta^2 r_{ij}^2) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^8} \\
&+ \frac{\pi^{1/2}}{12V} \operatorname{Im} \left(\sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{0}} i b_i \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) h^3 \right) \\
&\times \left[\pi^{1/2} \operatorname{erfc}(b) + \left(\frac{1}{2b^3} - \frac{1}{b} \right) \exp(-b^2) \right] S_6(\mathbf{h}) \mathbf{h}
\end{aligned} \tag{4.2}$$

où β est le paramètre d'Ewald pour les interactions de dispersion, b est défini comme étant $|\mathbf{k}|/2\beta$ où \mathbf{k} représentent les vecteurs de la boîte discrète $2\pi\mathbf{n}/L$ avec L la longueur des vecteurs de la boîte, $h = |\mathbf{h}|$ est le vecteur de treillis réciproque, $S_6(\mathbf{h})$ est un nombre complexe décrivant le facteur de structure et défini comme suit

$$S_6(\mathbf{h}) = \sum_j b_j \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \tag{4.3}$$

Lorsque la méthode PPPM est utilisée, l'expression de la force \mathbf{f}_i est plus explicitement détaillée dans d'autres travaux [93].

4.2.2 Calcul de la tension de surface liquide-vapeur γ_{LV}

La tension interfaciale γ_{LV} , initialement donnée par Kirkwood et Buff [178], est définie par

$$\gamma = \frac{1}{2} \left\langle p_N - p_T \right\rangle L_z \tag{4.4}$$

où p_N et p_T sont les composantes normale et tangentielle de la pression et L_z est la longueur de la boîte de simulation dans la direction z . Puisqu'une simulation biphasique avec des conditions limites périodiques consiste en deux interfaces, les tensions de surface calculées à partir de l'équation (4.4) sont divisées par 2 pour calculer γ pour une interface unique. Pour une interface plane, p_N est donné par p_{zz} , tandis que la composante tangentielle p_T est donnée par $\frac{1}{2}(p_{xx} + p_{yy})$.

Irving et Kirkwood [178, 179, 108, 180, 181, 182] ont montré que γ peut être calculée à partir de $p_N(z)$ et $p_T(z)$, les composantes du tenseur de pression en fonction de z :

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} (p_N(z) - p_T(z)) dz \tag{4.5}$$

La définition locale de γ , basée sur la route mécanique, utilise la force agissant à travers une surface unitaire dans le plan z pour une interface. Il n'existe pas de moyen unique de calculer les forces à travers une zone particulière, car on ne sait pas quels atomes contribuent à cette force. Cela n'a aucun

effet sur $p_N(z)$ mais des choix différents du contour peuvent affecter la définition de $p_T(z)$. Cependant, ces choix n'ont aucun effet sur l'intégrale dans Eq.(4.5). La définition de Harasima [108, 178, 183] est utilisée pour les composantes normale et tangentielle de la pression. La composante normale du tenseur de pression peut s'écrire comme suit :

$$\begin{aligned}
 p_N(z) &= \langle \rho(z) \rangle k_B T \\
 &+ \frac{1}{2 \mathcal{A} \Delta z} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(z_{ij} (\mathbf{f}_{ij})_z \right) \right. \\
 &\quad \left. \times (\delta(z - z_i) + \delta(z - z_j)) \right\rangle
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

où \mathcal{A} est la surface, Δz est l'épaisseur du slab et $\rho(z)$ est la densité locale en nombre. La boîte de simulation est divisée en N_z slab d'épaisseur δz . \mathbf{f}_{ij} est la force entre les atomes i et j définie comme :

$$\mathbf{f}_{ij} = - \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{d\mathcal{U}(r_{ij})}{dr_{ij}} \tag{4.7}$$

où \mathcal{U} représente toutes les contributions énergétiques intramoléculaires et intermoléculaires dans le champ de force d'Eq.(A.1). La composante tangentielle du tenseur de pression s'exprime alors comme suit :

$$\begin{aligned}
 p_T(z) &= \langle \rho(z) \rangle k_B T \\
 &+ \frac{1}{4 \mathcal{A} \Delta z} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(x_{ij} (\mathbf{f}_{ij})_x + y_{ij} (\mathbf{f}_{ij})_y \right) \right. \\
 &\quad \left. \times (\delta(z - z_i) + \delta(z - z_j)) \right\rangle
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Ces équations indiquent que la moitié des contributions viriales survenant entre l'atome i et l'atome j est attribuée au slab où se trouve i et l'autre moitié au slab où se trouve j . Pour CHARMM, puisque les énergies et les forces intermoléculaires sont modifiées par une fonction de commutation qui fait que les équations d'énergie et de forces diminuent doucement jusqu'à zéro au rayon de coupure, aucune correction à longue portée due aux potentiels tronqués ne doit être appliquée aux composantes de pression et à la tension superficielle.

4.2.3 Méthode de la goutte pendante

Un dispositif commun, basé sur la tensiométrie des gouttes pendantes, a été utilisé pour déterminer expérimentalement la tension superficielle liquide-vapeur[184]. L'appareil se compose d'une source lumineuse, d'une aiguille et d'une caméra. Un volume connu de liquide est poussé à travers l'aiguille afin d'obtenir une goutte pendante, puis une image numérique est capturée. Numériquement,

le bord de la goutte est calculé et la tension de surface est acquise via l'équation de Young-Laplace :

$$\gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \Delta P = \Delta P_0 - \Delta\rho g z \quad (4.9)$$

4.3 Résultats et discussions

4.3.1 Discussion méthodologique sur le calcul de la tension de surface liquide-vapeur du méthane et de l'eau

Afin de vérifier que l'équilibre thermodynamique est respecté quelle que soit la forme du modèle utilisé, la Figure 4.2 retrace les différences entre les composantes normale et tangentielle du tenseur de pression calculées en fonction de z en utilisant les équations (4.6) et (4.8), respectivement. Comme prévu pour une interface plane dans l'ensemble NVT, les pressions normale et tangentielle doivent être égales dans les phases vapeur et liquide, *ie* la différence doit être nulle. L'équation 4.2 confirme que $p_N(z) - p_T(z) = 0$ dans les phases globales. Puisque $p_T(z)$ devrait être négatif et $p_N(z)$ constant à l'interface, les pics positifs de $p_N(z) - p_T(z)$ font référence à la tension à l'interface. Les deux pics sont approximativement symétriques, ce qui indique que notre système biphasé est à l'équilibre. La tension de surface est alors mesurée en fonction de z en intégrant $p_N(z) - p_T(z)$. Comme le montre la Figure 4.2, cette propriété est constante dans les phases bulk et la contribution pour les deux interphases est la même. L'équilibre mécanique est valable quelle que soit la méthode utilisée pour le calcul du terme de dispersion.

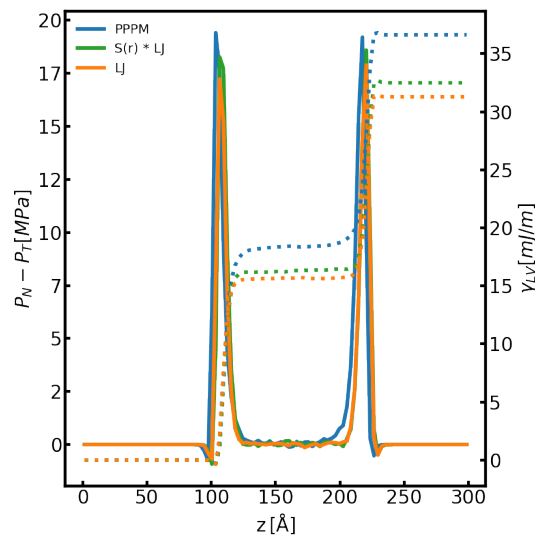


FIGURE 4.2 – Profils de $p_N(z) - p_T(z)$ (trait plein - axe de gauche) et de son intégrale définie par $\frac{1}{2}\gamma(z)$ (trait pointillé - axe de droite) pour le liquide-vapeur de méthane à $T= 100$ K pour les deux modèles de potentiel LJ tronqué sphérique (LJ) et tronqué sphérique et décalé ($S(r)*LJ$) et pour le terme de dispersion modélisé par la méthode PPPM.

La Figure 4.3 reporte les valeurs de tension superficielle du méthane calculées avec différents modèles pour le terme de dispersion à partir d'un rayon de coupure variant de 8 à 24 Å. Comme le terme de dispersion du potentiel LJ est tronqué au rayon de coupure (voir les équations (A.6)), une correction à longue portée est nécessaire pour tenir compte de la partie manquante. Cette contribution à longue portée a été calculée en utilisant l'expression suivante [185]

$$\gamma_{\text{LRC}} = \frac{\pi}{2}(\rho_l - \rho_v)^2 \int_0^1 ds \int_{r_c}^{+\infty} dr \coth\left(\frac{2rs}{d}\right) \times \frac{dU_{\text{LJ}}}{dr} r^4(3s^3 - s) \quad (4.10)$$

où ρ_l , ρ_v représentent les densités des phases liquide et vapeur, respectivement. d est une estimation de l'épaisseur de l'interface et s est un paramètre défini comme $s = (z_i - z_j)/r_{ij}$. Les valeurs de ρ_l , ρ_v et d sont obtenues en supposant que le profil de densité $\rho(z)$ puisse être ajusté à une fonction tangente hyperbolique de largeur d .

$$\rho(z) = \rho(\rho_l + \rho_g) - \rho(\rho_l - \rho_g) \tanh(2(z - z_g)/d) \quad (4.11)$$

où z_g est la position de la surface de séparation de Gibbs.

Pour un potentiel 9-6 comme défini par le champ de force PCFF, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{dU_{\text{LJ}}^{9-6}}{dr} = \frac{d}{dr_{ij}} \left(\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \varepsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 18\varepsilon_{ij} \left[\frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^7} - \frac{\sigma_{ij}^9}{r_{ij}^{10}} \right] \quad (4.12)$$

tandis que pour les autres champ de force défini par un potentiel 12-6, on a :

$$\frac{dU_{\text{LJ}}^{12-6}}{dr} = \frac{d}{dr_{ij}} \left(\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 24\varepsilon_{ij} \left[\frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^7} - 2 \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{13}} \right] \quad (4.13)$$

La Figure 4.3 rapporte également la dépendance du rayon de coupure des tensions de surface et des densités liquides du fluide LJ lorsque le terme de dispersion est calculé avec un potentiel LJ tronqué et un potentiel LJ tronqué et décalé, mais aussi avec les méthodes PPPM et Ewald. Tout d'abord, le potentiel LJ tronqué et décalé des Eqs. (A.1) et (A.3) montre sur la Figure 4.3a une forte dépendance de γ sur le rayon de coupure avec une valeur qui fait plus que doubler sur la plage de coupure de 8 à 24 Å. L'ajout d'une correction à longue portée à la tension superficielle (voir Eq.(4.10)) atténue fortement la dépendance de γ vis-à-vis du rayon de coupure. À partir de $r_c = 12$ Å, on peut considérer que la tension de surface devient indépendante du rayon de coupure. Lorsque le terme de dispersion est calculé par les méthodes d'Ewald et de PPPM, il n'y a plus de dépendance de la tension de surface vis-à-vis du rayon de coupure avec des valeurs qui ne varient pas de plus de 2 % par rapport à la valeur limite obtenue avec la plus grande coupure de 24 Å.

La Figure 4.3b montre comment les densités de liquide de l'équilibre liquide-vapeur changent dans la plage de coupure de 8 à 24 Å. Comme la densité de liquide ne peut pas être modifiée par les

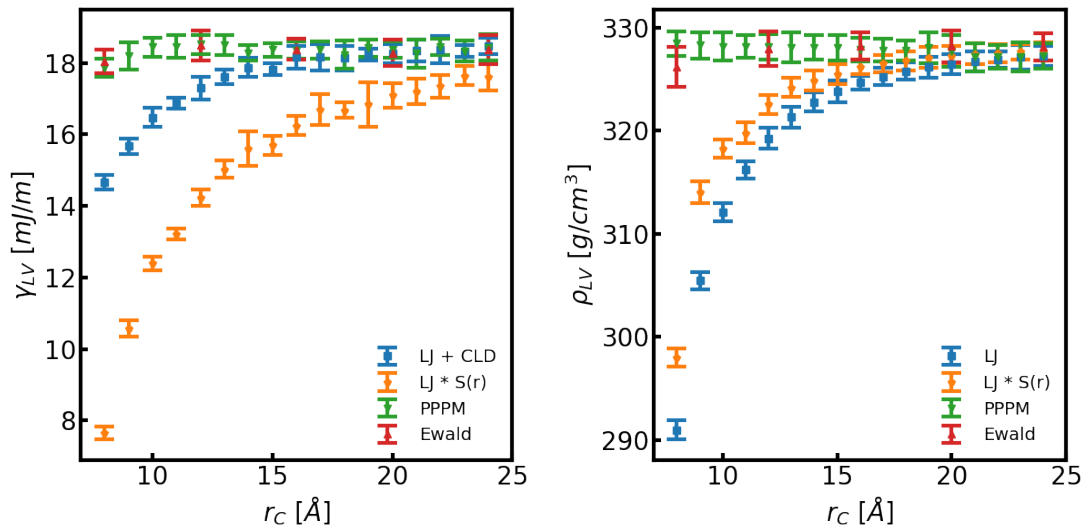


FIGURE 4.3 – a) Tensions de surface et b) densités de liquide de l'équilibre liquide-vapeur du méthane à $T=100$ K calculées à différents seuils de (r_c) avec plusieurs approches pour le terme de dispersion

contributions à longue distance, la même dépendance du rayon de coupure des densités de liquide pour les potentiels LJ tronqués est observée. Les méthodes d'Ewald et de PPPM utilisées pour traiter la partie dispersion évitent toute dépendance de la densité de liquide par rapport au rayon de coupure.

La Figure 4.4 montre si le calcul des interactions électrostatiques par la méthode PPPM dans l'interface liquide-vapeur de l'eau peut modifier la dépendance du rayon de coupure de la tension de surface. Ce n'est pas le cas et l'application de l'interaction électrostatique via la méthode PPPM ne change pas la conclusion obtenue avec les fluides LJ. La correction à longue distance à la tension superficielle de l'eau a également été calculée par l'équation suivante : (4.10).

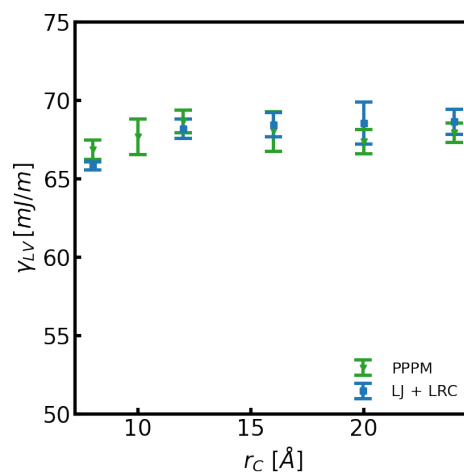


FIGURE 4.4 – Tensions superficielles de l'eau à $T=300$ K calculées avec différents seuils (r_c). Le terme de dispersion est calculé en utilisant la méthode PPPM et un potentiel LJ standard tronqué. L'eau a été modélisée à l'aide du modèle TIP4P/2005[186].

La principale conclusion tirée des Figures 4.3 et 4.4 est qu'il est possible d'éviter un impact du rayon de coupure à partir de la valeur seuil de 14 Å soit en appliquant la méthode PPPM pour le calcul du terme de dispersion, soit en utilisant un potentiel LJ tronqué et une correction à longue portée de la tension de surface. Compte tenu du temps de calcul prohibitif requis par la méthode PPPM, l'option de l'ajout d'une contribution à longue portée de l'Eq.4.10 pour corriger la tension de surface a donc été appliquée.

4.3.2 Impact du champ de force sur la tension de surface liquide-vapeur des résines

Une fois les biais méthodologiques pris en compte, l'influence du champ de force est étudiée à travers la détermination de la densité mais aussi de la tension liquide-vapeur. L'on utilise les champs de force généraux tels que GAFF2, OPLS, PCFF et CHARMM pour étudier leurs comportements dans la prédiction des propriétés des prépolymères DGEBA, DGEBU, DGEBF et DGEVA et des durcisseurs IPDA, DETA, MDA et TEPA (cf Figure 4.1).

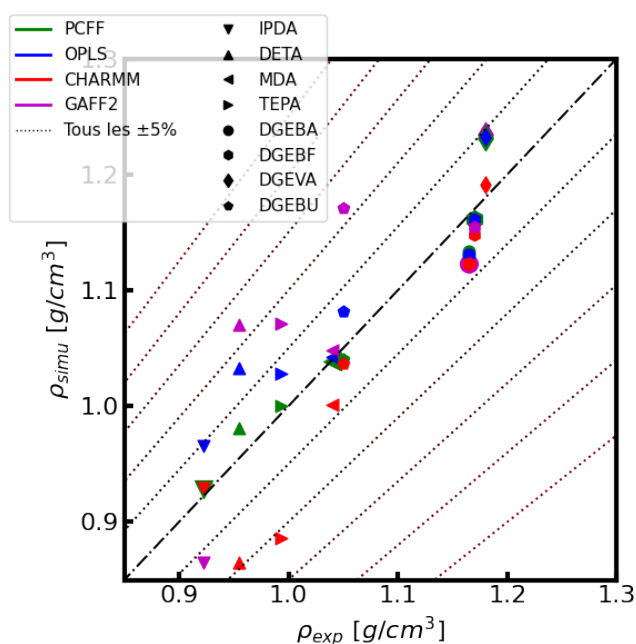


FIGURE 4.5 – Corrélation entre les densités expérimentales et calculées à T=300 K. Les densités sont calculées avec différents champs de force et pour divers prépolymères et durcisseurs comme indiqué dans la légende. Les lignes pointillées représentent les densités simulées qui s'écartent de ± 5% des expériences. Les barres d'erreur sont inférieures à la taille des symboles.

Avant d'évaluer les performances des modèles sur la tension de surface, il peut être utile de les tester sur la densité qui nécessite un calcul plus simple. De plus, pour la plupart des liquides, on observe que plus la densité est élevée, plus la tension de surface est importante. Cette observation suggère une relation entre la densité et la tension superficielle. Macleod [187] a établi que la tension de surface est proportionnelle à la puissance quatre de la différence des densités entre les phases

liquide et vapeur. Cependant, comme tout modèle théorique, il est difficile à transférer d'une famille de molécules à une autre et nécessite de nombreuses reparamétrisations.

La Figure 4.5 montre la corrélation entre les densités expérimentales et simulées des prépolymères (DGEBA, DGEBF, DGEBU, DGEVA) et des durcisseurs (IPDA, DETA, MDA, TEPA) pour les champs de force GAFF2, OPLS, PCFF et CGenFF. Nous pouvons raisonnablement conclure que la prédiction est bonne lorsque l'écart par rapport aux données expérimentales reste inférieur à 5%.

L'analyse de la Figure 4.5 renseigne sur la capacité des différents champs de force à reproduire les densités expérimentales à 300 K. Tout d'abord, la meilleure prédiction est obtenue avec le champ de force PCFF avec un écart absolu moyen global de 2.7%. Les modèles suivants OPLS, CGenFF, GAFF2 reproduisent les densités expérimentales avec des écarts absolus globaux de 4.5, 4.7 et 7.2%.

Pour le prépolymère DETA, seul le modèle PCFF réussit à reproduire la densité à moins de 5%. Enfin, nous observons que l'écart maximal par rapport aux expériences est alors inférieur à 10% pour toutes les résines considérées. De cette comparaison des densités avec les expériences, nous pouvons déduire que la PCFF est le modèle le plus performant pour tous les polymères et durcisseurs utilisés ici. En conséquence, nous proposons d'étudier sa transférabilité sur la tension de surface.

Avant de vérifier la transférabilité à l'ensemble des molécules, l'on étudie la tension liquide-vapeur de la DGEBA et de l'IPDA en utilisant un potentiel tronqué à 16 Å pour les différents champs de force. On remarque en Figure 4.6 que pour le cas de l'IPDA, on retrouve bien une influence de la température et les phases de bulk sont bien définies aux deux températures. Au contraire, pour le cas de la DGEBA, uniquement le champ de force PCFF permet de retranscrire correctement la dynamique à 300K. Ce problème ne se retrouve pas à 400K car l'agitation thermique permet aux atomes de se mouvoir plus facilement et de retrouver une phase liquide avec des interfaces bien définies, où il y a distinction entre les atomes faisant partis de l'interface ou bien du bulk. Cette étude conclut l'interrogation qui portait sur le choix du champ de force. De par la cohérence avec les données expérimentales concernant la densité et au vu de la reproduction de la dynamique à température ambiante, le choix du champ de force se porte sur PCFF. Les simulations suivantes prendront donc en compte ceci.

Afin de pouvoir obtenir une valeur simulée cohérente avec les attentes, il faut calculer pour chaque molécule les corrections à longues distances à appliquer au vu de l'utilisation du potentiel tronqué. En se basant sur l'Équation 4.10, le Tableau E.1 regroupe l'ensemble des données nécessaires au calcul de cette contribution. L'on voit que cette contribution diminue lorsque le cutoff appliqué augmente jusqu'à tendre vers zéro pour les grands cutoffs qui ne négligent que très peu les interactions à longues distances. Pour un cutoff de 16 Å, ces contributions sont de l'ordre de 2 à 6 mN/m selon les molécules.

Une comparaison avec l'ensemble des molécules d'intérêt est présentée en Figure 4.7. L'on retrouve les données complètes dans le Tableau E.2 pour différentes températures avec notamment les références issues de la littérature. On note dans un premier temps la conservation de l'influence de

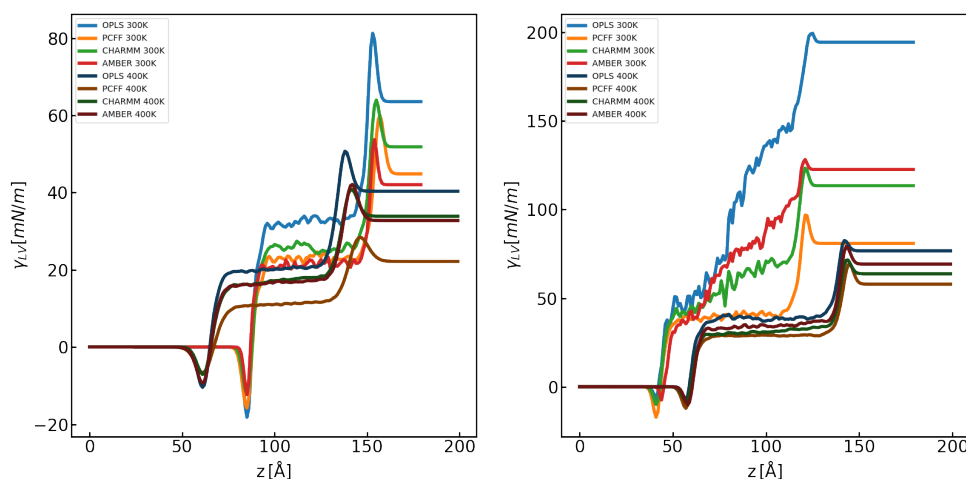


FIGURE 4.6 – Courbes montrant l'intégrale des différences de pressions normales et tangentielles pour les systèmes IPDA (à gauche) et DGEBA (à droite) en fonction du champ de force à 300K (tons clairs) et 400K (tons foncés).

la température sur la tension de surface avec un $\frac{d\gamma}{dT}$ négatif. Concernant la comparaison expérimentale, il est à l'heure actuelle compliqué de comparer quantitativement de par la disparité des valeurs à la fois faites expérimentalement mais aussi tirées de la littérature. Des efforts sont actuellement entrepris pour répondre à cette problématique. Néanmoins, les valeurs simulées semblent être dans la gamme de valeurs attendues avec dans la globalité une conservation des tendances respectives vis à vis de la chimie des molécules.

4.3.3 Impact du mélange prépolymère-durcisseur sur la tension de surface liquide-vapeur

Après la détermination des tensions de surface liquide-vapeur pour les composés purs, l'on peut utiliser le modèle numérique pour étudier un système plus complet et proche des résines étudiées. Une première étude se porte sur l'influence de la composition du mélange d'un prépolymère avec un durcisseur. Pour cela, les mélanges DGEBA+IPDA et DGEVA+DETA sont étudiés. Ils présentent des compositions massiques variantes afin d'étudier l'effet de la composition du mélange sur ces propriétés résultantes.

Dans un premier temps, l'on se concentre sur l'étude de la densité (cf Figure 4.8). L'on sait que cette propriété suit une loi de mélange classique en fonction de la composition du mélange. Pour cela, on suppose l'additivité du volume des deux composants du mélange. Ceci est vrai pour une solution idéale où $\Delta V = 0$, ou au moins $\Delta V \approx 0$ pour des molécules identiques. Dans cette optique,

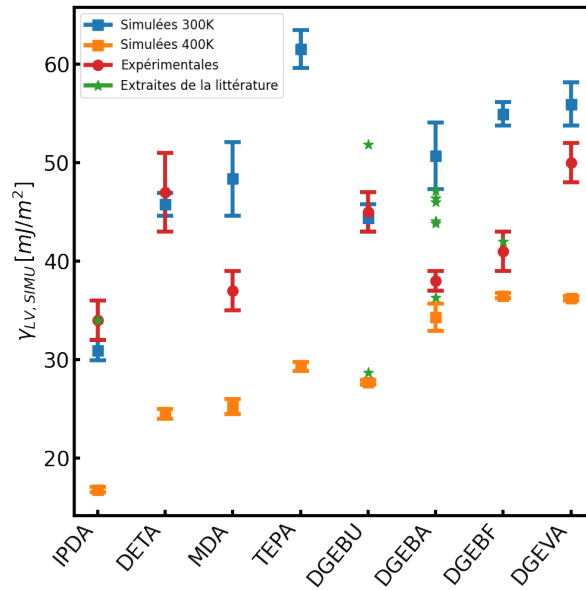


FIGURE 4.7 – Comparaison entre les données expérimentales issues de cet étude, celle trouvées dans la littérature (cf Tableau E.2) et celles simulées pour l'ensemble des prépolymères et des durcisseurs avec le champ de force PCFF utilisant un potentiel tronqué à 16 Å avec corrections à longues distances (cf Tableau E.1). Uniquement les données simulées sont proposées à 400K.

nous obtenons la démonstration suivante :

$$\begin{aligned}
 \rho_T &= \frac{m_T}{V_T} \\
 &= \frac{m_T}{V_1 + V_2} \\
 &= \frac{m_T}{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2}} \\
 &= \frac{m_T}{\frac{1}{m_T} \left(\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} \right)} \\
 &= \frac{1}{\frac{\chi_{m,1}}{\rho_1} + \frac{\chi_{m,2}}{\rho_2}}
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

où χ_m est le ratio massique de chaque composant.

Cette loi de mélange est parfaitement suivie dans le cas de nos deux systèmes. L'on note néanmoins une divergence vis à vis des densités expérimentales, ce qui impacte la comparaison quantitative de nos mélanges. Néanmoins, la conclusion principale repose sur la fiabilité des simulations vis à vis de la composition chimique des mélanges qui est reproduite.

Dans un second temps, il n'est pas possible de traduire cette loi de mélange directement pour la détermination de la tension liquide-vapeur. Il est de rigueur d'utiliser la loi proposée par Connors

[188] qui a l'expression suivante :

$$\gamma_{L,mix} = \gamma_L^1 \left(1 + \frac{bx_1}{1-ax_1} \right) x_2 (\gamma_L^1 - \gamma_L^2) \quad (4.15)$$

où x_i est la fraction molaire de chaque composé liquide, γ_L^i est la tension de surface du composé pur i , a et b sont les paramètres des coefficients de partage.

N'ayant pas les coefficients de partage de telles molécules, l'on ne peut appliquer cette loi pour obtenir une prédiction théorique. Néanmoins, l'on voit sur la Figure 4.8 que les tensions liquide-vapeur d'un mélange se trouvent bien entre les tensions liquide-vapeur des composés purs, ce qui est cohérent avec des binaires comportant de l'eau par exemple [189]. Dans le cas du mélange DGEBA+IPDA, des premiers points expérimentaux sont présentés. De nombreuses difficultés de reproductibilité des résultats ont eu lieu lors de ces mélanges. En effet, entre deux séries de mesure, selon les lots notamment, des divergences entre les résultats ont été constatées. Ces écarts peuvent provenir notamment de la cristallinité de la DGEBA. Une étude alternative sur le système DGEBA+IPDA est à prévoir, afin de s'affranchir de ce paramètre et traiter une résine aliphatique. Néanmoins, les points présentés ici sont prometteurs de par leur adéquation avec les attentes d'un mélange binaire et la relation de Connors et Wright. Une étude plus poussée en déterminant les coefficients de partage par simulation peut être enclenchée mais la détermination n'est pas triviale et nécessite un passage par le calcul de potentiel de force moyenne. Ceci permettrait de corroborer les deux séries, expérimentales et de simulation. Une validation du modèle sur un système permettrait donc de simplifier les démarches expérimentales complexes sur ces mesures de tensions liquide-vapeur de résine et utiliser uniquement l'outil numérique pour prédire les tensions des mélanges.

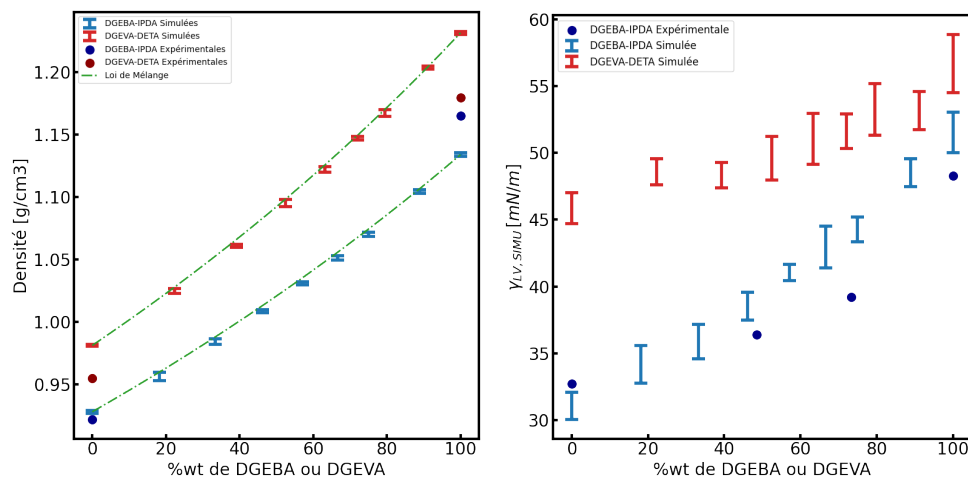


FIGURE 4.8 – Données simulées et expérimentales pour la détermination de la densité (à gauche) et de la tension liquide-vapeur (à droite) dans le cas d'un mélange DGEBA+IPDA et DGEVA+DETA dont la proportion varie à 300K avec le champ de force PCFF utilisant un potentiel tronqué à 16 Å avec corrections à longues distances.

4.3.4 Impact de la réticulation sur la tension de surface liquide-vapeur

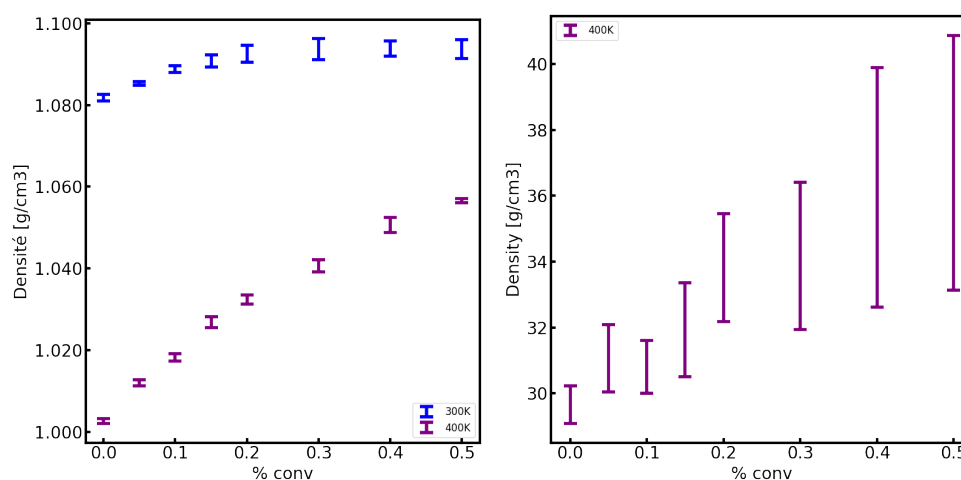


FIGURE 4.9 – Données simulées et expérimentales pour la détermination de la densité (à gauche) et de la tension liquide-vapeur (à droite) dans le cas d'un mélange DGEBA+IPDA au cours de sa réticulation à 300K et 400K avec le champ de force PCFF utilisant un potentiel tronqué à 16 Å avec corrections à longues distances.

Une deuxième étude porte sur l'influence du taux de réticulation pour un mélange stoechiométrique DGEBA+IPDA. L'on s'intéresse dans un premier temps à la détermination de la densité à 300K et 400K (cf Figure 4.9) pour des taux de réticulation allant de 0 à 50%. On observe deux tendances bien distinctes en fonction des températures simulées. D'une part à température ambiante, la densité augmente petit à petit jusqu'à atteindre un plateau vers 30%. Ceci est significatif d'une baisse de volume libre liée à la création de liaisons qui sature au bout d'un certain taux. D'autre part, à 400K, la création de liaison induit une augmentation constante de la densité. Ceci peut s'expliquer par l'agitation thermique qui favorise le réarrangement constant des molécules.

Dans un second temps, l'on transpose cette étude à la détermination de la tension de surface. L'on retrouve des difficultés à reproduire correctement les interfaces et la dynamique à 300K, comme il était le cas lors de l'étude des différents champs de force, pour des taux de réticulation élevés. Ces résultats sont visibles sur la Figure 4.10 et montrent les limites de cette caractérisation lorsque le mélange tend vers un comportement solide. Néanmoins, en chauffant le système, l'on peut contourner ceci et voir que la création de liaisons permet une augmentation de la tension interfaciale. En tendant vers un solide, et donc à des taux de réticulation plus élevés, on remarque une dispersion dans les résultats. Ceci est typique de l'apparition d'hétérogénéité dans l'échantillonnage. La tendance croissante est donc la conclusion principale à considérer, les hauts taux de conversion étant peu représentatifs.

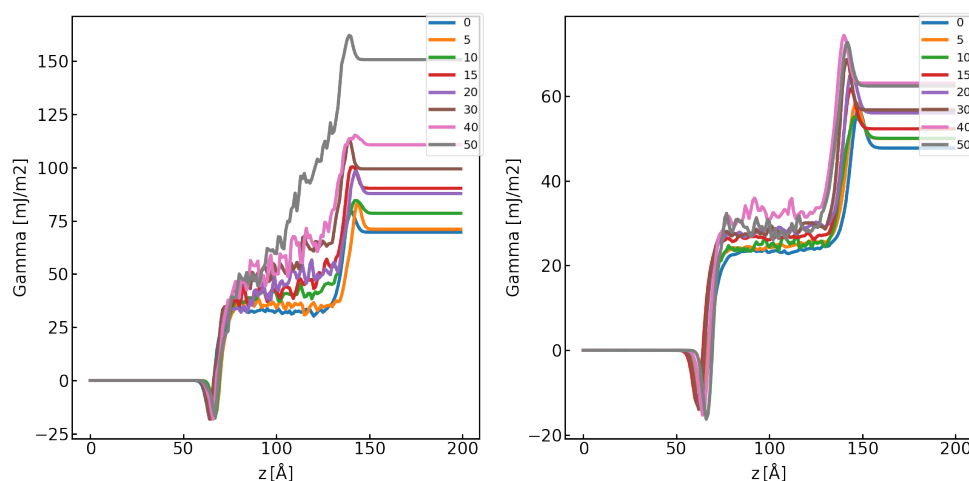


FIGURE 4.10 – Comparaison des tensions liquide-vapeur simulées pour un mélange de DGEBA+IPDA au cours de sa réticulation à 300K (à gauche) et à 400K (à droite) avec le champ de force PCFF utilisant un potentiel tronqué à 16 Å avec corrections à longues distances.

4.4 Conclusion

Des simulations moléculaires présentant une interface liquide-vapeur ont été détaillées ici.

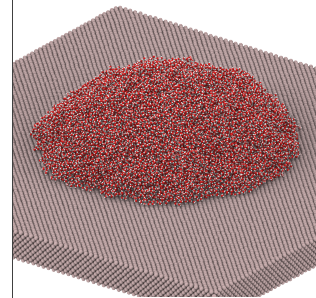
Dans un premier temps, par le biais d'une étude méthodologique, il a été établi l'importance des paramètres numériques pour la détermination de cette propriété interfaciale. Le champ de force, la définition des interactions inter-moléculaires, l'utilisation d'un cutoff ont tous leur importance dans l'établissement des méthodes d'acquisition. L'utilisation du champ de force PCFF avec un potentiel tronqué à 16 Å et corrections à longues distances est le choix le plus prometteur pour la caractérisation d'interface liquide-vapeur dans le cadre des résines polymériques.

Après l'étude de systèmes modèles que sont le méthane atome unifié et l'eau TIP4P/2005, l'étude de prépolymères et de durcisseurs amines ont été traités. Peu étudiés dans la littérature, la dynamique moléculaire a permis d'obtenir des informations structurales sur ce type de molécule. Ceci s'est traduit par une étude des composés purs dans un premier temps puis, en simulant des mélanges prépolymères/durcisseurs avec des compositions massiques variantes et enfin, en faisant réticuler un mélange stœchiométrique.

Cette première étape de caractérisation d'une interface sera amplifiée dans le chapitre suivant avec l'ajout de l'intégralité des tensions de surface, pour caractériser finement l'interface métal-polymère.

Caractérisation des propriétés interfaciales des résines hybrides

Sommaire		
5.1	Introduction	65
5.2	Méthodes expérimentales et de simulation	66
5.2.1	Description des entités modélisées : aluminium et composants époxy	66
5.2.2	Calcul du travail d'adhésion W_{SL}	67
5.2.3	Calcul de la tension de surface solide-vapeur γ_{SV}	69
5.2.4	Détermination de l'angle de contact	70
5.2.5	Détermination expérimentale de l'angle de contact	71
5.3	Résultats et discussions	71
5.3.1	Calcul du travail d'adhésion	71
5.3.2	Calcul de l'angle de contact	75
5.3.3	Tension de surface solide-vapeur	76
5.3.4	Tension de surface solide-liquide	78
5.4	Conclusion	79



5.1 Introduction

Dans le cadre de ce chapitre, l'objectif est d'étudier les tensions interfaciales qui contribuent au bilan énergétique de l'adhésion entre un solide et un fluide. L'étude est principalement réalisée sur l'adhésion des composants des résines époxy sur des surfaces métalliques. Ces systèmes sont pertinents dans le cadre du projet MARCHE, mais aussi pour divers processus industriels de façon générale en tant que primaire pour substrats métalliques notamment. Ces polymères thermodurcissables peuvent être utilisés pour les composants structurels dans les applications aérospatiales ou comme divers types de revêtements. L'adhésion entre le substrat et le polymère est un paramètre clé conditionnant les performances du matériau et sa caractérisation est donc cruciale. Une mauvaise adhésion conduit à des fissures, délamination ou à la diffusion d'eau à l'interface entraînant des phénomènes de corrosion.

Pour ce faire, dans un premier temps, le calcul du travail d'adhésion de différentes interfaces métal-fluide a été engagé en utilisant le concept de Perturbation d'Energie Libre (Free Energy Perturbation

FEP) : [190, 191, 192, 193]. Il s'agit de transposer cette approche pour évaluer la tension interfaciale solide-vapeur des surfaces métalliques. À partir du calcul de la tension superficielle liquide-vapeur des composants des résines explicité auparavant, il est proposé d'en déduire la tension interfaciale solide-liquide. Cette étude vise à montrer qu'il est possible de reproduire le travail d'adhésion de systèmes métal-fluide en jouant sur les interactions croisées.

5.2 Méthodes expérimentales et de simulation

5.2.1 Description des entités modélisées : aluminium et composants époxy

Pour des considérations expérimentales, l'on choisit de se concentrer sur une surface d'aluminium pour établir la preuve de concept vis à vis de la méthodologie employée, même si ce métal n'est pas considéré dans le projet. La modélisation avec l'argent sera réalisé à posteriori. Ainsi, l'aluminium a été créé à l'aide du logiciel *Atomsk* [194]. Une répétition de la maille élémentaire dans les trois directions de l'espace XYZ est ensuite possible. Il est ainsi envisageable de créer un bloc métallique pour des simulations atomistiques à partir de la structure de ce dernier et de ses paramètres de maille. Il a été choisi d'étudier les plans {100} de ce cristal cubique à faces centrées. Le paramètre de maille de l'aluminium est de 4.0496 Å [9]. En ce qui concerne le champ de force [23] associé à ces types d'atomes, les métaux sont uniquement liés entre eux par des liaisons non covalentes, appelées liaisons métalliques. Dans ces simulations, chaque atome métallique est considéré comme neutre. Les interactions de Lennard-Jones sont utilisées pour maintenir le système à l'équilibre. Pour la surface de l'aluminium, les paramètres développés dans la référence [23] sont transformés pour s'adapter aux équations du champ de force CHARMM comme dans le tableau 5.1.

TABLE 5.1 – Paramètres du potentiel de LJ définis dans le champ de force CHARMM [23] pour les atomes d'aluminium

Metals	Mass (g)	σ (Å)	ϵ (kJ mol ⁻¹)
Al	26.98	2.6059	16.83

Différentes molécules ont été modélisées afin d'estimer l'influence de la structure chimique sur l'interface. Dans le cadre de cette étude, les molécules suivantes ont été utilisées : DGEBA (éther diglycidique du bisphénol A) et IPDA (isophorone diamine). Le champ de force des molécules ne diffère pas et est également basé sur le champ de force général CHARMM [147, 148, 149, 150] pour des raisons de compatibilité. Les molécules d'eau ont été modélisées en utilisant la version flexible du modèle d'eau SPC [195].

5.2.2 Calcul du travail d'adhésion W_{SL}

Dans un système classique constitué de N particules identiques de masse m définies par leurs coordonnées \mathbf{r}^N et leurs moments \mathbf{p}^N , l'énergie libre de Helmholtz F est liée à la fonction de partition Q_{NVT} dans l'ensemble constant- NVT par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta} \ln Q_{NVT} \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1}{h^{3N} N!} \int \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)) \right) \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)) \right) \end{aligned} \quad (5.1)$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ est la température inverse et h la constante de Planck. L'hamiltonien total de l'Eq. (5.1) peut être écrit comme la somme des énergies cinétiques et potentielles du système. Supposons que l'énergie potentielle $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ soit indépendante des vitesses, l'intégrale double de l'Eq.(5.1) peut être séparée en deux intégrales, une sur les positions et une sur les moments. Cette dernière peut être écrite en termes de longueur d'onde thermique de de Broglie, Λ . L'expression résultante de l'énergie libre de Helmholtz est donnée par l'équation (5.2).

$$\begin{aligned} \Delta F &= F^{(1)} - F^{(0)} = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{Q_{NVT}^{(1)}}{Q_{NVT}^{(0)}} \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \left\langle \exp \left[-\beta \left(\mathcal{H}^{(1)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) - \mathcal{H}^{(0)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right) \right] \right\rangle_{(0)} \end{aligned} \quad (5.2)$$

où $\mathcal{H}^{(1)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ et $\mathcal{H}^{(0)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ sont les hamiltoniens totaux des systèmes cible et de référence, respectivement. L'expression de l'Eq.(5.2) est l'expression fondamentale de la méthodologie de la perturbation de l'énergie libre (FEP) [190, 191, 192, 193]. Le système de référence désigné par (0) est défini par l'interaction entre les phases solide et liquide caractérisée par γ_{SL} . Le système de référence (1) est alors formé par une phase solide et une phase liquide en équilibre avec leur vapeur. Les deux phases n'interagissent plus entre elles et conduisent à deux tensions interfaciales γ_{LV} et γ_{SV} . Cette transformation peut être décrite avec l'expression suivante :

$$\Delta F = \mathcal{A} W_{SL} = \mathcal{A} \sum_{i=1}^{N_w-1} W_{SL}(\lambda_i) = \mathcal{A} \left(\gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \right) \quad (5.3)$$

où \mathcal{A} est la surface du solide. Comme la transformation n'implique aucun changement en termes de masse et de température, il en résulte que le terme cinétique obtenu par la longueur d'onde thermique de de Broglie s'annule. En conséquence, l'hamiltonien est remplacé par l'énergie potentielle $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ et la dépendance de \mathcal{U} sur les positions \mathbf{r}^N est omise pour simplifier la notation.

Pour améliorer la convergence du calcul et favoriser les recouvrements entre étapes consécutives,

le calcul de la différence d'énergie libre ΔF entre deux états (0) et (1) est divisé en N_w états contigus intermédiaires ou fenêtres définies par une constante de couplage λ_i . L'énergie potentielle est une fonction de λ_i décrite par l'équation suivante (5.4) :

$$\mathcal{U}(\lambda_i) = \lambda_i \mathcal{U}(\lambda_{N_w}) + (1 - \lambda_i) \mathcal{U}(\lambda_1) \quad (5.4)$$

où $0 \leq \lambda_i \leq 1$, $\lambda_1 = 0$ et $\lambda_{N_w} = 1$. L'équation (5.1) peut être réécrite dans le contexte du calcul sur les états consécutifs (i) et ($i + 1$) par

$$\begin{aligned} \Delta F &= F^{(1)} - F^{(0)} = \sum_{i=1}^{N_w-1} \Delta F(\lambda_i) \\ &= -\frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^{N_w-1} \ln \left\langle \exp \left[-\beta \left(\mathcal{U}(\lambda_{i+1}) - \mathcal{U}(\lambda_i) \right) \right] \right\rangle_{\lambda_i} \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$= +\frac{1}{\beta} \sum_{i=2}^{N_w} \ln \left\langle \exp \left[-\beta \left(\mathcal{U}(\lambda_{i-1}) - \mathcal{U}(\lambda_i) \right) \right] \right\rangle_{\lambda_i} \quad (5.6)$$

Les perturbations peuvent être effectuées dans les deux directions avec N_w fenêtres sur l'ensemble de la simulation. Pour un processus réversible, les ΔF calculés dans la direction directe (Eq.(5.5)) et dans la direction indirecte (Eq.(5.6)) doivent être égaux. La différence entre les simulations directe et indirecte donne une estimation de la limite inférieure de l'erreur dans les calculs. La transformation de l'état (i) à l'état ($i + 1$) est réalisée en changeant les interactions entre les molécules solides et liquides et en gardant identiques les interactions solide-solide et liquide-liquide. Ceci est réalisé en appliquant les règles suivantes aux interactions croisées entre les atomes des phases solide et liquide, telles que

$$\varepsilon_{SL}(\lambda_i) = (1 - \lambda_i) \sqrt{\varepsilon_{SS} \varepsilon_{LL}} \quad (5.7)$$

où S et L représentent les atomes des phases solide et liquide, respectivement.

La suppression des interactions entre les atomes solides et liquides peut conduire à des instabilités lorsque le paramètre de couplage λ_i s'approche de 0. Une solution [196] consiste à modifier le potentiel de Lennard-Jones comme suit :

$$U_{LJ}(r_{ij}, \lambda_i) = (1 - \lambda_i) \varepsilon_{ij} \left[\frac{1}{\left(\mu(\lambda_i)^2 + \left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right)^2} - \frac{1}{\mu(\lambda_i)^2 + \left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6} \right] \quad (5.8)$$

où μ a été pris à 0.5. Lorsque λ_i est égal à 0, les molécules solides et liquides interagissent grâce à la pleine force du potentiel de Lennard-Jones. Lorsque λ_i s'approche de 1, le potentiel de Lennard-Jones est modifié par une interaction à noyau mou $\mu \lambda_i^2$.

5.2.3 Calcul de la tension de surface solide-vapeur γ_{SV}

Afin d'obtenir la tension de surface solide-vapeur, une méthodologie basée sur la différence d'énergie totale moyenne est utilisée entre deux simulations NVT [23]. Deux boîtes sont utilisées : une boîte 'divisée' avec deux plaques de métal séparées par le vide, et une boîte 'unifiée' regroupant ces deux plaques. Les deux boîtes de simulation ont les mêmes dimensions et le même nombre total d'atomes. La différence d'énergie totale entre la structure séparée (E_S) et la structure unifiée (E_U) correspond à l'énergie de clivage par surface. Deux interfaces solide-vapeur ont été créées pendant le processus de clivage. Cette définition est basée sur le calcul de l'énergie et néglige donc les variations d'entropie en considérant que ces contributions sont négligeables par rapport à la contribution de l'énergie cohésive, ce qui est une approximation acceptable pour les métaux à température ambiante. La tension de surface γ_{SV} est alors définie comme suit :

$$\gamma_{SV} = \frac{E_S - E_U}{2\mathcal{A}} - T \frac{S_S - S_U}{2\mathcal{A}} \approx \frac{E_S - E_U}{2\mathcal{A}}. \quad (5.9)$$

Il est également possible d'étendre le calcul de W_{SL} à W_{SV} en adaptant l'équation (5.3) à l'interface solide-vapeur. Dans ce cas, l'Eq.(5.3) devient :

$$\begin{aligned} \Delta F &= \mathcal{A} W_{SV} = \mathcal{A} \sum_{i=1}^{N_w-1} W_{SV}(\lambda_i) \\ &= \mathcal{A} (2\gamma_{SV} - \gamma_{SS}) = 2\mathcal{A} \gamma_{SV} \end{aligned} \quad (5.10)$$

où $\gamma_{SS} = 0$ en raison de la compensation énergie/entropie dans la phase solide. Par définition, cette approche a l'avantage de considérer la contribution entropique. L'état initial ($\lambda_1 = 0$) est défini par les deux plaques de métal qui interagissent entre elles, et l'état final ($\lambda_{N_w} = 1$) par deux plaques de métal qui n'interagissent plus et sont séparées par le vide. La perturbation consiste à annihiler progressivement les interactions croisées entre les atomes des deux plaques de métal. L'annihilation des interactions entre les deux groupes d'atomes métalliques est réalisée par l'Eq.(5.11)

$$\varepsilon_{SV}(\lambda_i) = (1 - \lambda_i) \sqrt{\varepsilon_{(SS)_1} \varepsilon_{(SS)_2}} \quad (5.11)$$

où 1 et 2 se réfèrent aux deux groupes d'atomes métalliques.

Pendant le processus de transformation, il est possible également d'appliquer la méthode d'intégration thermodynamique (TI) [193] pour le calcul de l'énergie libre. Cette définition permet une convergence plus rapide et un plus petit nombre de fenêtres.

$$\begin{aligned}\Delta F &= \int_0^1 \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right) d\lambda = -\frac{1}{\beta} \int_0^1 \frac{1}{Q_{\text{NVT}}} \left(\frac{\partial Q_{\text{NVT}}}{\partial \lambda} \right) d\lambda \\ &= \int_0^1 \left\langle \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda_i} d\lambda\end{aligned}\quad (5.12)$$

avec

$$\left\langle \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda_i} = \frac{\left(\mathcal{U}(\lambda_{i+1}) - \mathcal{U}(\lambda_i) \right)}{\delta \lambda}\quad (5.13)$$

et $\lambda_{i+1} = \lambda_i + \delta \lambda$ avec $\delta \lambda = 2 \times 10^{-3}$. En pratique, la modification des interactions croisées entre les atomes solides se fait en remplaçant $\lambda + \Delta \lambda$ par $\lambda + \delta \lambda$ dans l'équation (5.7).

5.2.4 Détermination de l'angle de contact

L'angle de contact est déterminé pendant le post-traitement des trajectoires de dynamique moléculaire en ajustant une calotte sphérique à la densité atomique de l'eau. L'ajustement est effectué en utilisant la méthode du maximum de vraisemblance. Le log de vraisemblance à maximiser est défini comme suit

$$\mathcal{L} = \ln \prod_i \rho(\vec{r}_i) = \sum_i \ln \rho(\vec{r}_i)\quad (5.14)$$

où le produit et la somme portent sur tous les atomes d'eau. La fonction ρ est choisie comme suit

$$\rho = \left(\varepsilon + \frac{1}{1 + \exp((r^2 - r_g^2)/w^2)} \right) \left(\frac{A}{1 + \exp((z_S - z)/w')} \right)\quad (5.15)$$

Le crochet gauche correspond à un profil sphérique dont la section est dessinée en rouge sur la Figure 5.1, où $\varepsilon \ll 1$ est la densité relative dans la vapeur, r est la distance au centre de la goutte (x_C, y_C, z_C) , r_g est le rayon de courbure de la goutte et w est la largeur de l'interface liquide-vapeur. La parenthèse de droite correspond à une fonction échelon lisse qui tronque la sphère et dont la section est dessinée en vert sur la Figure 5.1, A est une constante de normalisation (non ajustée) et z_S et w' sont la position et la largeur de l'interface solide-fluide. L'angle de contact et le rayon de contact sont alors obtenus par :

$$\theta = 90^\circ - \arcsin \frac{z_S - z_C}{r_g}\quad (5.16)$$

$$r_d = r_g \sin \theta\quad (5.17)$$

Ces valeurs sont moyennées sur toutes les images d'une trajectoire.

inférieure à 2 % sur cette propriété. Par conséquent, le processus de perturbation complet sera obtenu avec 20 fenêtres et 20 ns.

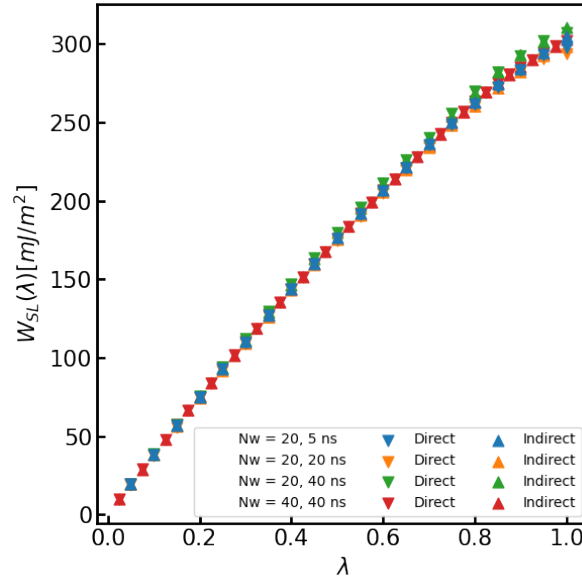


FIGURE 5.2 – Travail d'adhésion cumulé des molécules d'IPDA sur une surface d'aluminium en fonction du paramètre de couplage λ pour deux nombres de fenêtres ($N_w = 20$ et 40) et un temps de simulation total allant de 5 à 40 ns. La valeur du travail d'adhésion se lit à $\lambda = 1$.

Par la suite, le calcul du travail d'adhésion de 300 molécules d'eau sur une surface d'aluminium ($5 \times 5 \times 5$ unités) a été abordé. Les valeurs reportées sur la Figure 5.3a correspondent aux moyennes effectuées dans les deux directions. Le résultat de ce calcul est représenté sur la Figure 5.3a avec $\alpha = 1$ où α est défini dans l'Eq.(5.18). Dans ce cas, le travail d'adhésion simulé est égal à $(256 \pm 1) \text{ mJ m}^{-2}$. En utilisant l'équation (1.14), une tension interfaciale expérimentale de l'eau [88] de 72 mJ m^{-2} et un angle de contact mesuré expérimentalement de 85° , un travail d'adhésion issu de valeurs expérimentales a été obtenu et est de 78 mJ m^{-2} indiquant que les propriétés simulées et expérimentales ne sont en aucun cas comparables. La grande valeur obtenue par simulation indique que les interactions croisées sont trop fortes. Une alternative pour reproduire le travail expérimental d'adhésion est de réduire les interactions croisées entre le solide et le liquide en introduisant un paramètre α inférieur ou égal à 1, comme exprimé par l'équation suivante :

$$\varepsilon_{SL} = \alpha \sqrt{\varepsilon_{SS} \varepsilon_{LL}} \quad (5.18)$$

Les travaux d'adhésion sont également représentés sur la Figure 5.3a pour différentes valeurs de α . Comme prévu, le travail d'adhésion diminue de 256 à 4.1 mJ m^{-2} lorsque la force des interactions entre le solide et le liquide diminue. Il est alors possible de reproduire le travail expérimental d'adhésion en choisissant $\alpha = 0.469$. Cela signifie que les interactions croisées doivent être considérablement réduites d'environ 53 % pour prédire avec précision la propriété d'adhésion de l'eau sur l'aluminium.

Ceci n'est pas surprenant, étant donné que les paramètres des atomes d'aluminium [23] et des molécules d'eau [195] proviennent de champs de force différents qui n'ont jamais été optimisés ensemble sur cette propriété.

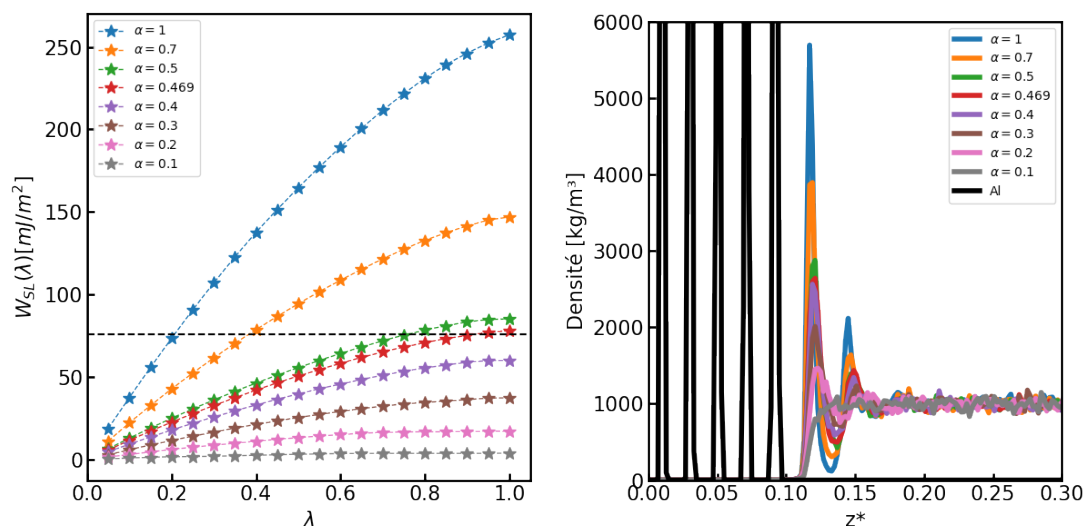


FIGURE 5.3 – a) Travail cumulé d'adhésion de l'eau sur une surface d'aluminium en fonction du paramètre de couplage pour différentes interactions croisées entre les atomes d'aluminium et les atomes des molécules d'eau à 300 K ; b) profils de densité atomique le long de la direction normale à la surface du métal en fonction de la position réduite z^* définie par $z^* = z/L_z$ où L_z est la dimension de la boîte de la cellule de simulation.

Une vue microscopique de la diminution des interactions croisées entre le métal et le liquide peut être observée sur les profils de densité des molécules d'eau le long de la direction normale à la surface du métal. Ces profils de densité sont représentés sur la Figure 5.3b pour une force d'interaction décroissante entre le métal et le liquide. Lorsque l'interaction est la plus forte ($\alpha = 1$), le profil de densité des molécules d'eau présente un pic d'adsorption bien prononcé, suivi d'un second pic d'amplitude plus faible mais toujours significatif. Ces deux pics informent d'une forte structuration des molécules d'eau près de la surface du métal par la formation de deux couches ordonnées. L'amplitude des pics s'affaiblit avec la diminution des valeurs de α . Une valeur de $\alpha = 0.469$ conduit à un bon accord entre les travaux expérimentaux et simulés d'adhésion, sans compromettre les deux couches d'eau bien ordonnées qui résultent d'une adaptation du réseau tridimensionnel de liaison hydrogène des conditions de masse à une géométrie bidimensionnelle imposée par l'interaction avec une surface [130]. Dans le cas de l'interaction métal-eau, il est alors possible de combiner une bonne reproduction du travail d'adhésion et de la structure de l'eau à proximité de la surface du métal.

L'étude est étendue à l'interaction de 40 molécules de DGEBA et 60 molécules d'IPDA avec la surface d'aluminium, de manière à simuler environ 2000 atomes de liquide. La même méthodologie est employée et les résultats respectifs sont présents en Figure 5.4a pour les molécules de DGEBA et dans la Figure 5.4b pour les molécules d'IPDA. Les travaux expérimentaux d'adhésion sont calculés

par l'Eq.(1.14) en considérant les angles de contact mesurés dans ce travail.

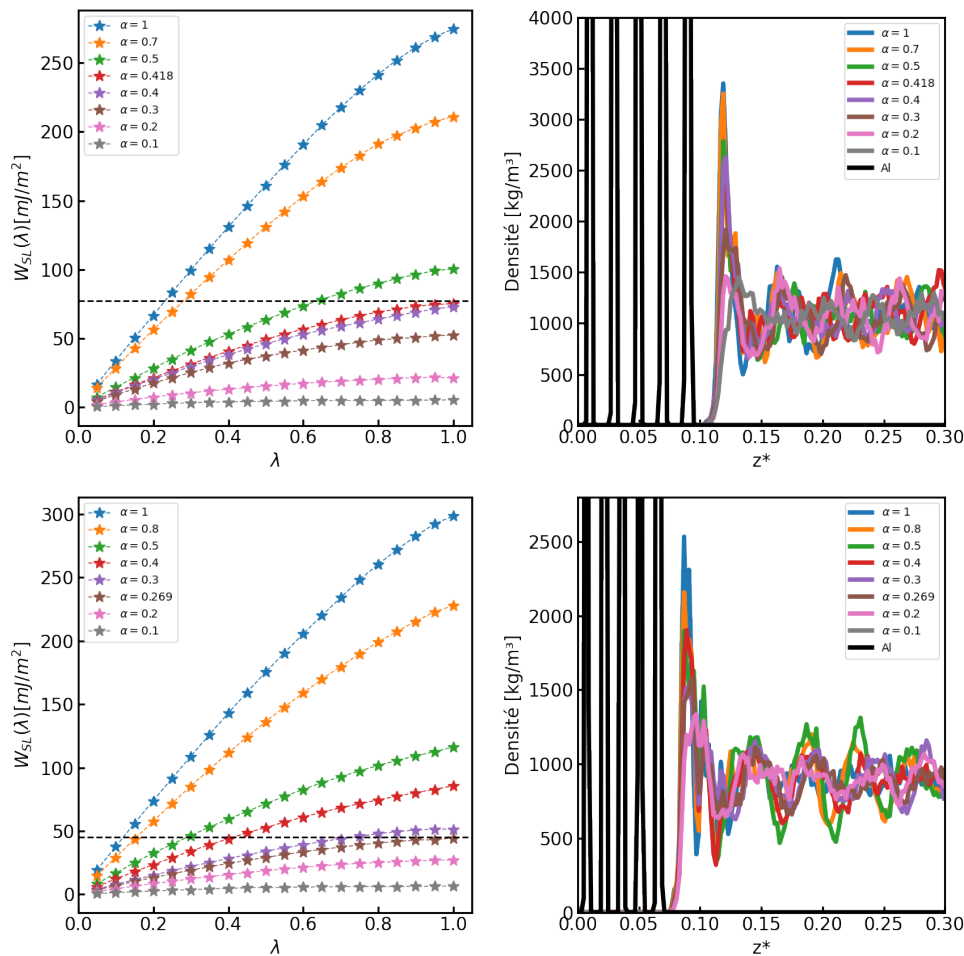


FIGURE 5.4 – Travail d'adhésion cumulé (à gauche) de DGEBA (en haut) et IPDA (en bas) sur une surface en aluminium en fonction du paramètre de couplage pour différentes interactions croisées entre les atomes d'aluminium et les atomes de la phase liquide à 300 K ; Profils de densité atomique des molécules (à droite) de DGEBA et IPDA le long de la normale à la surface métallique en fonction de la position z réduite. Les profils de densité sont représentés pour différentes valeurs de α .

Les angles de contact mesurés sont respectivement de $\theta = 46^\circ$ et $\theta = 36^\circ$ pour les molécules de DGEBA et IPDA. Les travaux d'adhésion correspondants sont reportés sur la Figure 5.4. De nouveau, les paramètres originaux des interactions croisées conduisent à une surestimation significative des travaux d'adhésion. Pour l'interaction entre le DGEBA et la surface métallique, l'interaction croisée doit être diminuée d'environ 58 % alors qu'une réduction plus drastique de 73 % est nécessaire avec l'IPDA pour s'adapter à la propriété expérimentale. Les profils de densité de la Figure 5.4c montrent les densités locales des molécules de DGEBA en interaction avec la surface de l'aluminium. Au voisinage de la surface, on observe que l'adsorption est principalement caractérisée par un seul pic avec une amplitude plus faible que celle observée avec les molécules d'eau. Il en va de même pour les molécules d'IPDA. Ceci est dû au fait que ces liquides sont beaucoup moins associés que l'eau en

raison d'interactions plus faibles et d'un réseau de liaisons hydrogènes beaucoup moins structuré. La reproduction du travail expérimental d'adhésion se traduit par une diminution de l'intensité du pic d'adsorption de 20 % alors que la disparition de ce pic nécessiterait un affaiblissement des interactions croisées de 80 % (voir Figure 5.4c avec $\alpha = 0.2$).

5.3.2 Calcul de l'angle de contact

La dépendance de la taille des gouttelettes microscopiques est décrite par l'équation de Young-Dupré modifiée [197, 198, 199, 200, 201, 202, 203] comme suit :

$$\cos \theta = \cos \theta_{\infty} - \frac{\tau}{r_d \gamma_{LV}} \quad (5.19)$$

où θ est l'angle de contact d'une nano-goutte simulée à l'échelle atomique, τ est la tension linéaire et r_d est le rayon de la surface de contact entre la nano-goutte et le matériau. θ_{∞} est l'angle de contact d'équilibre d'un angle macroscopique correspondant à une gouttelette avec r_d qui tend vers l'infini.

Les simulations ont été effectuées pendant 4 ns sur des systèmes comprenant 500, 1000, 2000, 5000, 10 000 et 25 000 molécules d'eau sur une supercellule d'aluminium de $80 \times 80 \times 10$ (environ 324 \AA dans les directions x et y). Des configurations typiques de nano-gouttelettes sont données en Figure 5.5.

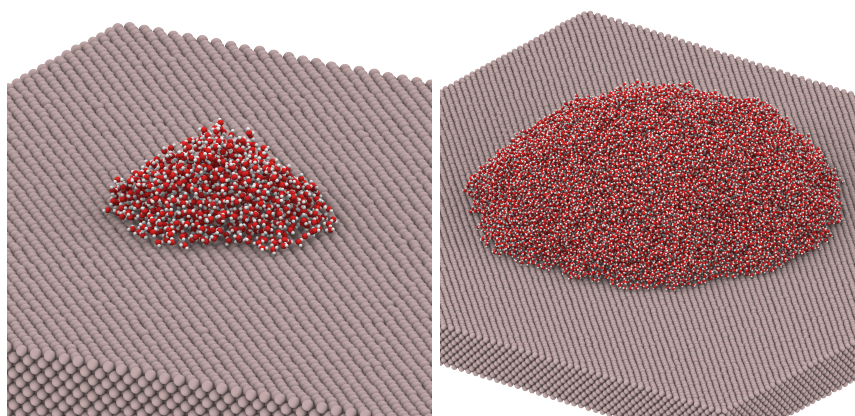


FIGURE 5.5 – Images de nano-gouttelettes d'eau formées sur une surface d'aluminium par 1000 (à gauche) et 25 000 (à droite) molécules d'eau

La Figure 5.6a montre elle les valeurs de $\cos \theta$ en fonction de $1/r_d$ pour différentes nanogouttes d'eau mouillant une surface d'aluminium, déterminé à partir de l'Equation 5.17. L'interaction croisée entre les molécules d'eau et la surface d'aluminium a été calculée avec $\alpha = 0.469$ pour correspondre aux travaux expérimentaux d'adhésion. La Figure 5.6b montre la même relation mais sous une forme différente. Tout d'abord, on constate que $\cos \theta$ diminue lorsque la taille des nanogouttes d'eau augmente. L'ajustement linéaire présenté dans la Figure 5.6a confirme l'accord de nos données avec

l'équation de Young. Deuxièmement, on observe que les gouttelettes simulées présentent des angles de contact plus petits que ceux de la goutte macroscopique en accord avec une tension linéaire négative τ . La régression linéaire donne une tension linéaire négative τ de $-9.1 \times 10^{-11} \text{ J m}^{-1}$ et une valeur de $\theta_\infty = 81^\circ$ qui correspond très bien à la valeur expérimentale de 85° . La magnitude de τ est également très bien reproduite, de l'ordre de 10^{-11} même s'il existe encore de nombreuses controverses sur le signe de la ligne de tension [204, 201, 202, 203].

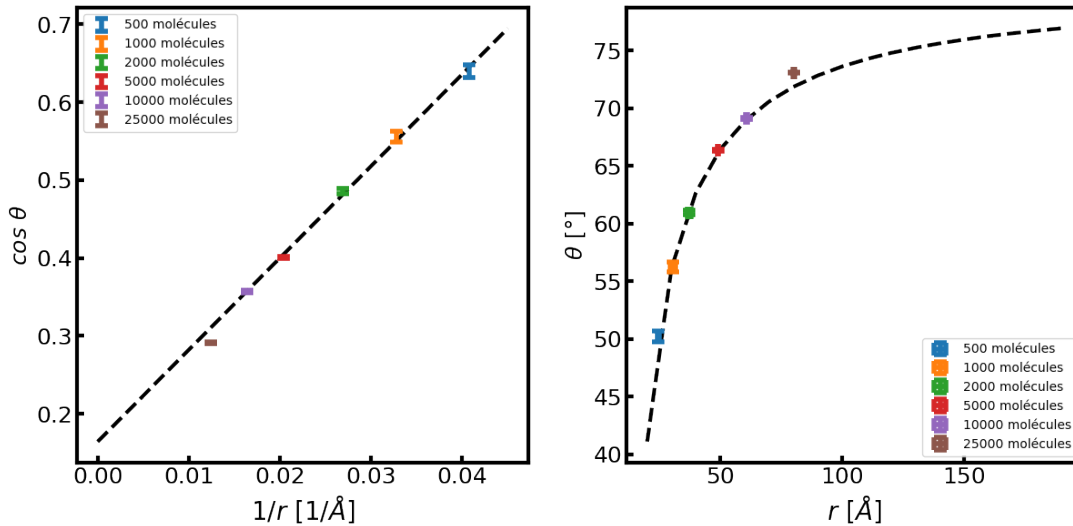


FIGURE 5.6 – Dépendance du cosinus de l'angle de contact des nano-gouttelettes d'eau mouillant une surface d'aluminium en fonction de l'inverse du rayon de contact r_d . (à gauche); dépendance de l'angle de contact en fonction de r_d (à droite). Les ajustements sont représentés par des lignes noires brisées. L'angle de contact macroscopique θ_∞ a été calculé en extrapolant $\cos \theta$ à $(1/r_d = 0)$

5.3.3 Tension de surface solide-vapeur

Dans une première étape, la tension superficielle γ_{SV} a été estimée en utilisant la différence d'énergie entre les états initial et final du processus de clivage et en négligeant la contribution entropique (Eq (5.9)). On a considéré une boîte de simulation formée par 49 000 atomes d'aluminium avec $L_x = L_y = 141.61 \text{ \AA}$ et $L_z = 120 \text{ \AA}$. L'énergie moyenne de la structure unifiée E_U est égale à $-6\,327\,179 \text{ kJ mol}^{-1}$ et celle de la structure séparée $E_S = -6\,027\,946 \text{ kJ mol}^{-1}$ conduisant à une tension de surface solide-vapeur γ_{SV} de 1239 mJ m^{-2} . La tension superficielle expérimentale correspondante [79] a été trouvée égale à 1180 mJ m^{-2} .

Dans un second temps, les concepts de perturbation et d'intégration thermodynamiques sont utilisés pour mimer progressivement le processus de clivage de $\lambda = 0$ à $\lambda = 1$. Cependant, la valeur relativement forte de γ_{SV} nécessite d'augmenter significativement le nombre de fenêtres pour respecter la réversibilité entre les étapes successives. 200 fenêtres sont alors appliquées pour calculer γ_{SV} en utilisant le formalisme FEP. Le calcul de cette propriété est également présenté en appliquant la définition de TI pour vérifier la précision des deux méthodes. Les résultats sont présentés dans la

Figure 5.7a dans la direction directe et indirecte pour la méthode FEP.

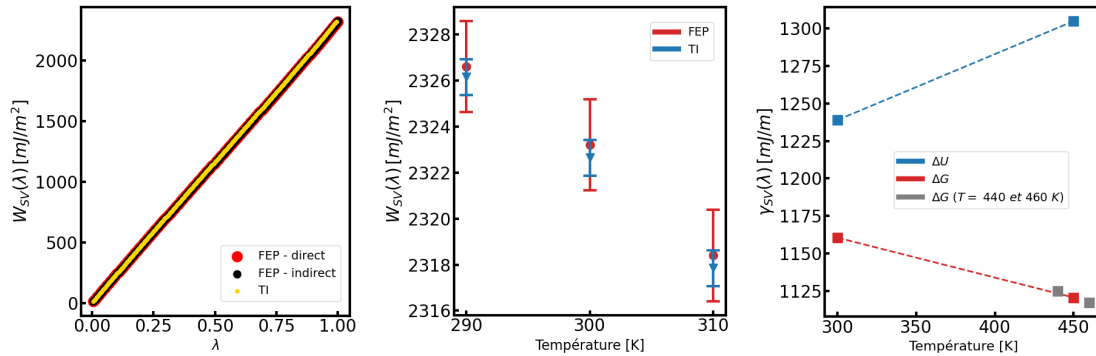


FIGURE 5.7 – a) Énergie superficielle cumulée de la surface d'aluminium métallique calculée à 300 K en utilisant les méthodes FEP et TI. Pour la méthode FEP, les valeurs sont données dans les directions directe et inverse. Pour la méthode TI, la moyenne des valeurs dans les deux directions est faite. Les calculs ont été effectués sur 200 fenêtres ; b) les valeurs d'énergie de surface calculées avec FEP et TI à 290, 300 et 310 K et c) les tensions de surface solide-vapeur à 300 et 450 K calculées par les méthodes de différence d'énergie (ΔU) et d'énergie libre de Gibbs (ΔG). Les points calculés à 440 K et 460 K ont été utilisés pour calculer l'entropie à 450 K.

Pour la méthode TI, uniquement la moyenne des deux directions est donnée. W_{SV} est égal à 2322 et 2325 mJ m^{-2} dans les directions directes et indirectes respectivement, alors que TI fournit des valeurs de 2322 et 2323 mJ m^{-2} pour les directions directes et inverses, respectivement. Un excellent accord est obtenu entre les deux directions et les deux méthodes, indiquant que le nombre de fenêtres et le temps de simulation sont adaptés au calcul de la tension de surface solide-vapeur des atomes d'aluminium. Les valeurs de γ_{SV} sont alors 1162 et 1161 mJ m^{-2} pour les méthodologies FEP et TI et sont en parfait accord avec l'expérience, qui donne 1180 mJ m^{-2} [79], avec une déviation inférieure à 2 %.

Il est d'intérêt de se consacrer à l'étude du terme entropique. En première approche, la comparaison avec la méthode utilisant la différence d'énergie montrerait un terme d'entropie $T\Delta S$ d'environ 78 mJ m^2 à $T = 300$ K. Il est possible également d'avoir une estimation de cette propriété en considérant l'entropie de fusion de l'aluminium [205]

$$T \Delta S_{\text{fusion}}^o = T \frac{\Delta H_{\text{fusion}}^o}{T_{\text{fusion}}} \quad (5.20)$$

où $T_{\text{fusion}} = 933$ K et $T = 300$ K, ce qui donne un terme de 11.6 J mol^{-1} . En considérant que seule la première couche d'atomes (400 atomes) de la surface du métal ($\mathcal{A} = 40.46 \times 40.46 \text{ \AA}^2$) est perturbée par la fusion au niveau atomique par augmentation des degrés de liberté en translation, la contribution entropique à la tension superficielle solide-vapeur serait d'environ 69 mJ m^{-2} .

En utilisant l'équation (5.21), il est possible de calculer la contribution entropique en effectuant des calculs d'énergie libre à différentes températures. On a calculé W_{SV} à 290 et 310 K et reporté les

valeurs dans la Figure 5.7b avec les techniques FEP et TI.

$$T \Delta S = -T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) \approx -T \left(\frac{\Delta W_{SV}}{\Delta T} \right) \quad (5.21)$$

Le choix de la plage de température est dicté par une réponse significative à la perturbation et par le fait que la capacité thermique du métal est constante sur cet intervalle, ici $\Delta T = 20$ K. Les valeurs des énergies libres de surface sont données dans la Figure 5.7b et diffèrent d'environ 8 mJ m^{-2} sur cette plage de température. $T \Delta S$ est égal à 59 et 62 mJ m^{-2} pour le formalisme FEP et TI. Ces valeurs calculées confirment l'ordre de grandeur des estimations précédentes. Il est montré ici que les deux méthodes FEP et TI sont capables de fournir la tension de surface solide-vapeur en ne faisant aucune approximation sur le terme entropique. La Figure 5.7c montre les valeurs des tensions de surface solide-vapeur de la surface de l'aluminium à deux températures différentes. La valeur de γ_{SV} calculée à partir de la différence d'énergie à 450 K montre une augmentation inattendue de la propriété interfaciale avec la température alors que la méthode considérant l'entropie dans le calcul montre une diminution de γ_{SV} avec l'augmentation de la température. On estime que la contribution de l'entropie $T \Delta S$ est égale à 171 mJ m^{-2} à 450 K. La variation de l'entropie dans le domaine de 300..450 K est plus importante que celle de l'énergie (voir Figure 5.7c) et explique donc l'inversion de la tendance du γ_{SV} avec la température. On peut conclure que seule la méthode basée sur le calcul de l'énergie libre peut être utilisée pour prédire cette propriété interfaciale à des températures élevées, car la négligence du terme entropique n'est plus valable comme c'est l'hypothèse dans la méthode des différences d'énergie.

5.3.4 Tension de surface solide-liquide

La tension superficielle solide-liquide γ_{SL} peut être calculée de manière indirecte en utilisant la définition du travail d'adhésion comme suit :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - W_{SL} \quad (5.22)$$

Ce calcul évite d'utiliser la définition mécanique de la tension interfaciale et de considérer la relation entre γ_{SL} et le tenseur de déformation élastique (voir Eq.(1.15)). Les valeurs des tensions interfaciales solide-liquide sont données dans le Tableau 5.2 pour les liquides eau, DGEBA et IPDA interagissant avec la surface de l'aluminium. On note que le calcul de W_{SL} et de γ_{SV} est sous contrôle grâce aux méthodes thermodynamiques de perturbation et d'intégration. Le calcul de γ_{LV} est également sous contrôle par la définition mécanique de la tension de surface, à condition que les modèles moléculaires soient bien transférables à cette propriété. Il en résulte que l'équation (5.22) représente une manière précise de calculer γ_{SL} . Puisque les valeurs de γ_{LV} et de W_{SL} sont petites comparées à γ_{SV} , la valeur de γ_{SL} est imposée par γ_{SV} et on note que les valeurs allant de 1126 à 1155 mJ m pour l'interaction

de l'eau, du DGEBA et de l'IPDA avec une surface en aluminium. Ces fortes valeurs de γ_{SL} indiquent que l'interface entre ces liquides et les atomes d'aluminium de la surface est hautement ordonnée et peu fluide.

TABLE 5.2 – Valeurs expérimentales du travail d'adhésion (W_{SL}) calculées via l'équation l'Eq. 1.14. L'angle de contact (θ) a été mesuré dans ce travail et l'angle de contact simulé de l'eau indiqué entre parenthèses est donné à titre de comparaison. La tension de surface (γ_{LV}) de l'eau résulte d'expériences [88] alors que les tensions de surface de l'IPDA et du DGEBA ont été calculées ici par simulations moléculaires. La tension de surface solide-vapeur (γ_{SV}) a été déterminée ici par des perturbations de l'énergie libre. Les tensions de surface solide-liquide (γ_{SL}) ont ensuite été déduites de Eq.(1.13).

Systèmes	W_{SL} (mJ m^{-2})	θ ($^{\circ}$)	γ_{LV} (mJ m^{-1})	γ_{SV} (mJ m^{-1})	γ_{SL} (mJ m^{-1})
Al+EAU	78.0	84.6 (81.0)	72.0	1161	1155
Al+DGEBA	76.7	44.4	41.8	1161	1126
Al+IPDA	45.1	33.2	24.5	1161	1140

5.4 Conclusion

Des simulations moléculaires de l'interaction entre des liquides et une surface métallique en aluminium sont présentées ici. Certaines propriétés clés pour comprendre et caractériser l'interface solide-liquide sont le travail d'adhésion et l'angle de contact. L'objectif principal de ce travail n'était pas de reproduire le travail expérimental d'adhésion car on est conscient que cette propriété dépend de la transférabilité des modèles moléculaires mais plutôt de montrer que le calcul de l'énergie libre de Gibbs est très performant en accord avec les calculs de l'angle de contact et des tensions interfaciales. Il est alors possible de caractériser le processus d'adhésion à travers les différentes tensions interfaciales.

La méthodologie de la thermodynamique de perturbation pour calculer le travail d'adhésion de l'eau, du DGEBA et de l'IPDA sur une surface d'aluminium a été appliqué. Comme les modèles moléculaires de ces molécules ont été développés indépendamment de ceux des atomes métalliques, les interactions croisées entre les atomes liquides et métalliques ne devaient pas reproduire le travail d'adhésion expérimental. En effet, on a montré ici que ces interactions croisées devraient être affaiblies par un facteur α allant de 0.47 à 0.27 selon le liquide étudié. L'analyse des profils de densité moléculaire le long de la direction normale à la surface confirme une stratification des molécules à l'interface des atomes métalliques. En utilisant ces interactions croisées modifiées, on a démontré qu'il est possible de calculer l'angle de contact des molécules d'eau interagissant avec la surface de l'aluminium en considérant la dépendance de la taille de la nano-gouttelette.

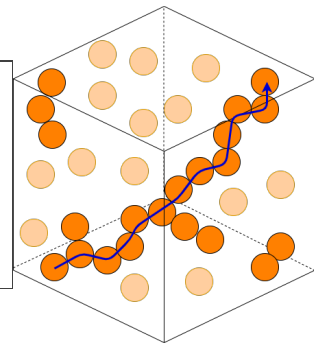
L'étude de l'interface solide-liquide a été complété par le calcul de l'énergie libre de surface de l'aluminium en utilisant les approches de la thermodynamique de perturbation et d'intégration. Les

simulations ont montré un excellent accord avec les expériences et aussi la capacité de calculer la contribution de l'entropie. Cette approche a été utilisée avec succès pour le calcul de la tension interfaciale solide-vapeur. Il a été montré qu'il était possible de déduire la tension interfaciale solide-liquide sans avoir besoin de considérer les composantes du tenseur de déformation élastique à travers une définition mécanique de la tension interfaciale.

Les méthodologies décrites ici ouvrent des perspectives prometteuses puisqu'elles vont aider à caractériser l'interface solide-liquide à travers toutes ses contributions : γ_{SL} , γ_{SV} et γ_{LV} . La connaissance du travail d'adhésion et de ses différentes contributions est fondamentale pour tester la validité des champs de force moléculaires utilisés pour la modélisation des processus d'adsorption. Une extension possible de ce travail pourrait être le calcul du seuil de percolation dans les composites polymères contenant des particules métalliques conductrices en utilisant des modèles mésoscopiques. Cette propriété interfaciale pourrait ainsi être utilisée pour développer des champs de force réalistes et précis à gros grains, nécessaires pour représenter les matériaux hybrides avec une taille de système représentative. Ceci est donc le sujet du chapitre suivant.

Vers des simulations mésoscopiques des résines composites

Sommaire		
6.1	Le seuil de percolation analytique	81
6.1.1	Détermination de la fraction volumique critique	81
6.1.2	Détermination de la conductivité	86
6.1.3	Vers une approche de dynamique moléculaire	88
6.1.4	Conclusion	91



6.1 Le seuil de percolation analytique

L'étude de la conductivité des matrices polymériques chargées est principalement tournée vers la recherche du seuil de percolation. Ce seuil correspond au passage d'un matériau isolant à un matériau conducteur. Cette barrière est définie par la fraction volumique critique V_c , qui est la plus faible concentration (%) de particules de charges conductrices pour laquelle des chaînes continues ou des ramifications sont formées permettant au courant de traverser le matériau. La résolution de ce seuil de percolation est effectuée dans un premier temps par une approche numérique analytique. Il est estimé à partir de la répartition statistique des particules au sein d'un volume représentatif. De ce fait, uniquement la conductivité intrinsèque des particules ainsi que leur géométrie influent sur la fraction volumique critique représentative du seuil de percolation. L'interaction entre la matrice polymérique et les particules n'est donc pas prise en compte, et par conséquent, la répartition spatiale des particules au sein du matériau est supposée homogène.

6.1.1 Détermination de la fraction volumique critique

6.1.1.1 Contexte et définitions

Comme mentionné précédemment, les problèmes de percolation, qui ont pour objectif de trouver la fraction volumique critique V_c , se résolvent principalement par une méthode probabiliste de Monte

Carlo. Le réseau de particules est généré aléatoirement à l'intérieur d'une boîte à volume représentatif. À partir de cette distribution, des clusters en sont déduits. Une fois les clusters déterminés, s'ils traversent de part et d'autre la boîte dans les trois directions, alors il est considéré que cette configuration percole (Figure 6.1). Pour chaque fraction massique, 100 configurations sont construites afin d'obtenir un ensemble statistiquement suffisant. C'est en faisant varier la fraction de chaque boîte que l'on peut déterminer le seuil de percolation et donc la fraction volumique critique V_c en évaluant si la configuration actuelle permet la conduction ou non.

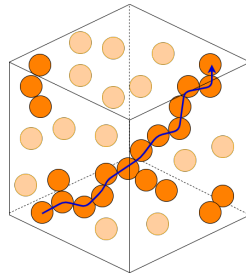


FIGURE 6.1 – Chemin de conduction permettant la percolation dans une direction de la boîte

Par ailleurs, ces simulations sont le fruit de plusieurs facteurs dits numériques comme la taille de la boîte ou le nombre de particules ou encore dits expérimentaux avec la contribution du facteur de forme ou bien du type de particules (Figure 6.2).

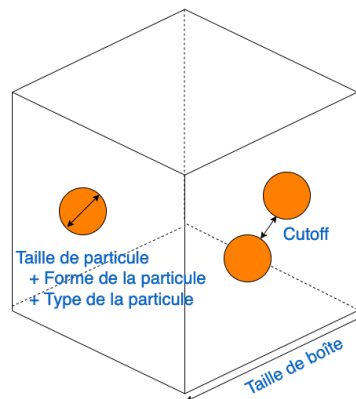


FIGURE 6.2 – Divers paramètres à prendre en compte dans l'obtention du seuil de percolation

6.1.1.2 Identification et visualisation des clusters

Les clusters représentent l'ensemble des sites connectés entre eux par une séquence ininterrompue. Afin de connecter ces sites i et j entre eux, l'on utilise une figure dite inclusive où deux sites peuvent être liés si le site j est à un rayon R du site i . Cette étape se fait itérativement sur l'ensemble des particules de la boîte. La démarche explicite peut être trouvée en Figure 6.3. Elle résume les étapes liées à l'algorithme créé afin de répondre à cette problématique. De façon générale, l'on retrouve les

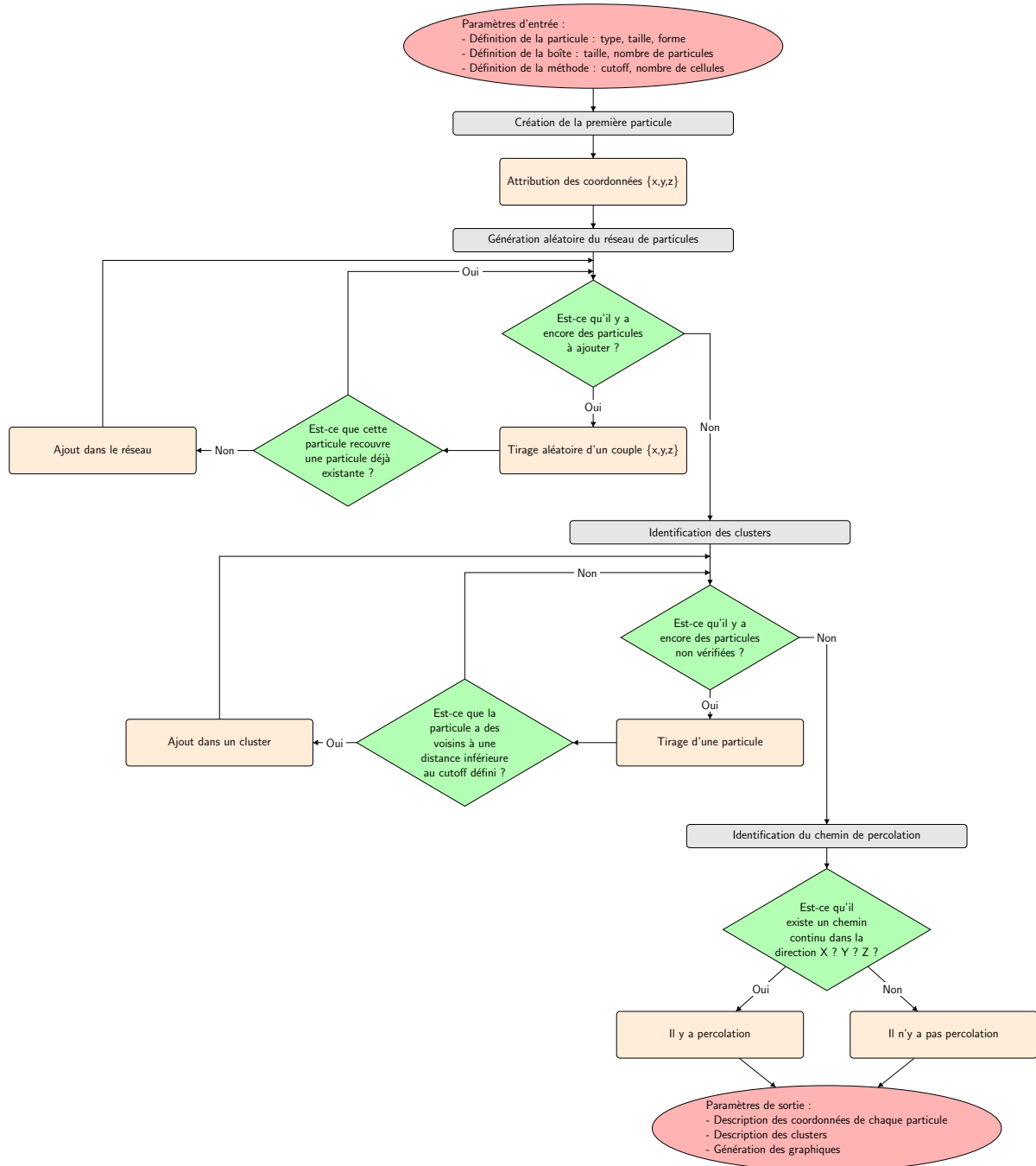


FIGURE 6.3 – Logigramme représentant la démarche à suivre pour la détermination du seuil de percolation.

actions suivantes :

- Création du réseau de particules en générant les positions de chaque tout en prenant compte le non-recouvrement ;
- Identification des clusters en s'appuyant sur la figure inclusive ;
- Identification du chemin de percolation en regardant si un cluster parcourt les 3 directions de la boîte de simulation.

Comme l'on peut le voir sur la Figure 6.4, il est possible de représenter la boîte de simulation afin d'identifier visuellement les clusters. L'utilisation du logiciel OVITO [206] permet de visualiser la percolation du système en analysant les clusters selon le cutoff donné et en parcourant les fractions massiques des boîtes générées.

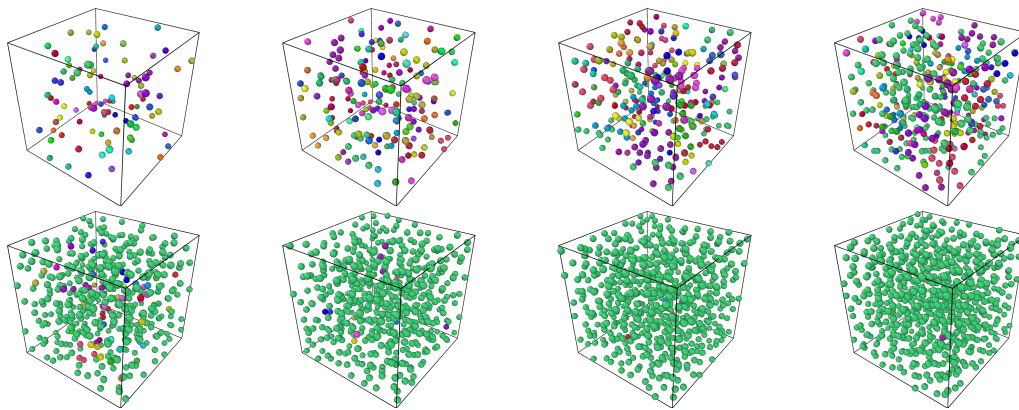


FIGURE 6.4 – Visualisations des clusters avec l'identification colorimétrique pour des fraction massiques de 0 à 35 %wt, en incrément de 5 %wt. Le plus grand cluster est représenté en vert. Le système percole à 20 %wt.

6.1.1.3 Méthode de la taille du cluster moyen

Afin de déterminer la fraction critique, une méthode s'articule autour de la détermination de la taille du cluster moyen S [207] qui se définit comme suit :

$$S = \frac{\sum k^2 n_k}{\sum k n_k} \quad \text{avec } k \text{ la taille du cluster} \quad (6.1)$$

n_k le nombre de cluster de taille k

Lorsqu'il y a percolation, dans un milieu continu, la taille du cluster tend vers l'infini puisque toutes les particules sont connectées entre elles. Un exemple de ce post-traitement peut être réalisé en étudiant l'influence de la taille du cutoff, i.e. la distance à partir de laquelle deux particules font parties du même cluster. Sur la Figure 6.5, le cas de figure d'un système de particules sphériques de taille 1 dans une boîte de 250 est présenté. À gauche, l'on retrouve l'évolution de la taille du cluster

moyen en fonction de la fraction volumique des particules dans la boîte de simulation et à droite la dérivée de cette donnée. En passant par la dérivée, l'on peut déterminer directement la fraction critique. On retrouve un résultat attendu vis à vis de l'influence du cutoff sur la fraction massique critique, plus le cutoff est grand, plus petite est la fraction massique critique et donc le seuil de percolation est donc atteint plus rapidement.

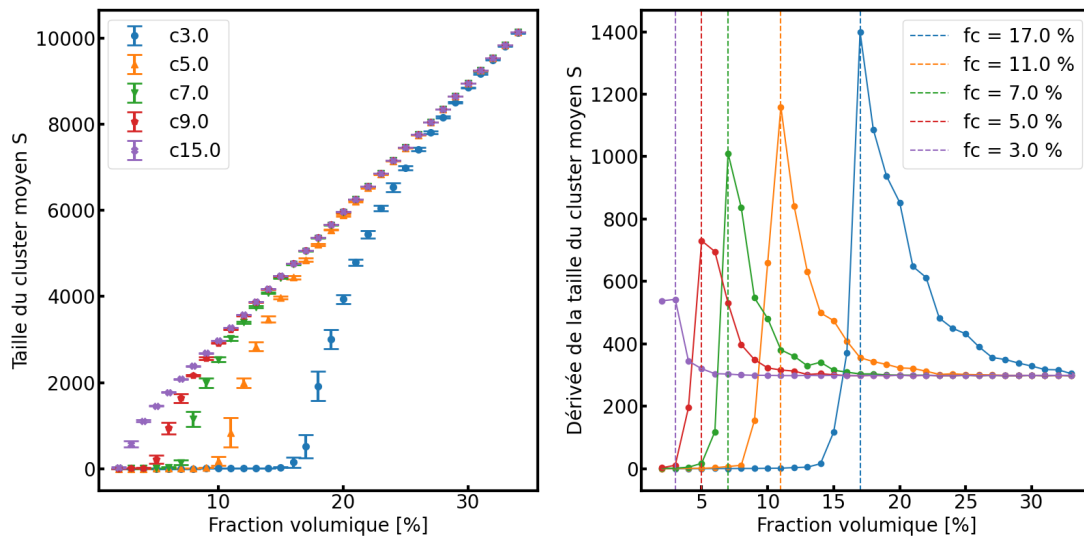


FIGURE 6.5 – Détermination de la fraction critique par la méthode de la taille du cluster moyen

6.1.1.4 Effet des divers paramètres

Des premières conclusions peuvent être proposées sur l'influence des divers paramètres numériques que sont la taille de la particule, la taille de la boîte ainsi que la taille du cutoff sur le seuil de percolation. Les paramètres standards de la Figure 6.6 sont une boîte de dimension 200, une taille de particule de 5 et un cutoff de 5 pour une particule sphérique.

Dans un premier temps, comme explicité ci-dessus, on retrouve une conclusion logique quant à l'influence du cutoff (Figure 6.6c). Plus le cutoff est grand, plus petite sera la fraction critique. Ceci se comprend de par la plus grande facilité à créer des clusters lorsque le rayon de recherche est plus étendu. Il n'y a néanmoins pas d'influence direct du cutoff sur la précision des résultats ; les écart-types étant constants.

En revanche, il y a un lien direct entre la taille des particules et celle de la boîte avec la fiabilité des résultats. Afin d'avoir un ensemble statistique adéquat, il faut un nombre de particules suffisamment grand. Le nombre de particules est directement fonction de la taille de la boîte ainsi que de celle des particules. Par exemple, en Figure 6.6b, on observe une dispersion plus importante des résultats lorsque la taille est supérieure à 15 due à un nombre de particules moins important pour une même taille de boîte donnée. Par ailleurs, la fraction critique est également augmentée dans ce cas-là car le facteur de forme joue un rôle indéniable dans la percolation, tout ceci corrélé à la taille de la boîte

et l'échelle d'observation. Un nombre restreint de particules pour une même fraction (dû à la taille des particules) ne favorise pas la détection de clusters. Dans ce même sens, la forme de la particule joue également un rôle. De par la forme plus allongée d'une ellipsoïde, cette dernière a une fraction critique plus faible que la sphère : 12%v pour la sphère contre 5%v pour les flakes.

En outre, un compromis est à faire entre le temps de calcul et le gain en précision du résultat. Une boîte contenant plus de particules sera d'autant plus fiable mais à contrario la durée de sa résolution sera très grande. Par exemple, comme on peut le voir sur la Figure 6.6a, une boîte de 200 convient parfaitement. Il n'y a aucun gain de précision significatif après cette valeur critique.

L'étude de ces divers paramètres a permis de mettre en avant l'influence non négligeable des paramètres numériques sur la détermination de la fraction critique. Outre l'identification d'un ratio taille de boîte/taille de particule approprié, le cutoff joue un rôle indéniable dans l'identification des clusters. L'élucidation de la valeur à prendre pour la suite de l'étude pourra être trouvée à partir des résultats expérimentaux où l'on connaît la fraction critique.

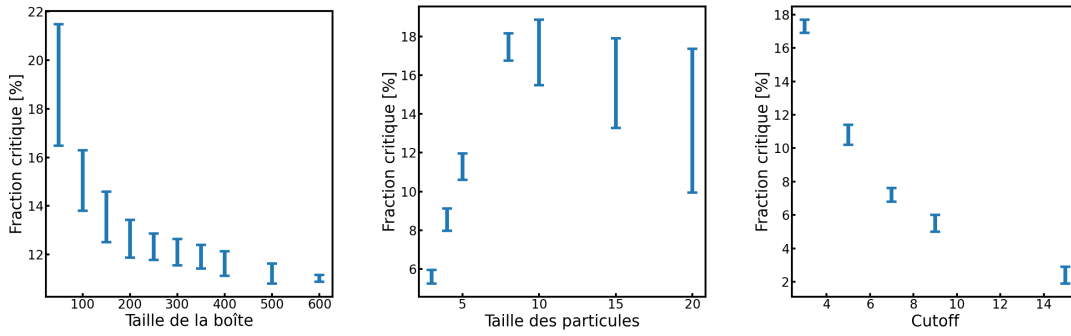


FIGURE 6.6 – Effet des divers paramètres numériques : a) taille de boîte b) taille des particules c) taille du cutoff.

6.1.2 Détermination de la conductivité

Un autre aspect du travail sur le seuil de percolation, outre le fait de trouver la fraction critique, est de déterminer la conductivité du système. Pour cela, on considère un système périodique constitué de points N correspondant aux particules sphériques dans une boîte de $l_x \times l_y \times l_z$. Chaque point à un potentiel V_i et on définit un canal de conduction $i \rightarrow j$ par sa conductance $J_{ij} = 1/R_{ij}$ tel que $J_{ij} = J_{ji}$. Si on impose un champ électrique \vec{E} d'une image périodique à une autre dans la direction α , un courant traversera les canaux et, d'après la loi d'Ohm, l'on note ce dernier de $i \rightarrow j$ tel que $I_{ij} = -I_{ji}$ comme étant :

$$I_{ij} = J_{ij} (V_i - V_j + \vec{L}_{ij} \cdot \vec{E}) \quad (6.2)$$

avec \vec{L}_{ij} un vecteur qui a comme composante dans la direction α :

- $+l_\alpha$ si $i \rightarrow j$ traverse une condition périodique vers $\alpha > 0$;

- $-l_\alpha$ si $i \rightarrow j$ traverse une condition périodique vers $\alpha < 0$;
- 0 if $i \rightarrow j$ ne traverse pas une condition périodique selon α (le cas le plus courant).

Comme aucune charge ne s'accumule, d'après la loi de Kirchhoff, la somme des courant est égale à zéro, ce qui donne :

$$\forall i, \sum_j I_{ij} = 0 = \sum_j J_{ij} (V_i - V_j + \vec{L}_{ij} \cdot \vec{\mathbb{E}}) \quad (6.3)$$

En le réécrivant sous une forme matricielle, on a :

$$M V = \vec{\mathbb{E}} \cdot \mathbf{B} \quad (6.4)$$

où M est la matrice Laplacienne $N \times N$ de la forme :

$$M_{ij} = M_{ji} = J_{ij} - \sum_k J_{ik} \delta_{ij} \quad (6.5)$$

et où B est une matrice $N \times 3$ de la forme :

$$\vec{B}_i = \sum_j J_{ij} \vec{L}_{ij} \quad (6.6)$$

Afin de simplifier les notations, l'on préférera résoudre pour le système suivant $V = \vec{\mathbb{E}} \cdot \mathbf{Z}$ tel que Z est égale à :

$$Z = M^+ B \text{ avec } M^+ \text{ le pseudoinverse de } M \quad (6.7)$$

L'objectif de la détermination du potentiel à chaque nœud étant atteint, on peut déterminer la conductivité par sa relation avec la densité de courant J qui est telle que :

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \sigma E \\ &= \left[\frac{1}{2V} \sum_{ij} J_{ij} (\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{L}_{ij}) (\vec{Z}_i - \vec{Z}_j + \vec{L}_{ij}) \right] \cdot \vec{\mathbb{E}} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Un exemple de cette méthodologie est présenté en Figure 6.7 pour une boîte de 200, une taille de particule sphérique de 5 et un cutoff de 5 également. L'on peut apercevoir la conductivité augmenter rapidement pour les faibles fractions puis tendre vers un plateau lorsque la fraction est suffisamment grande. À partir de ce phénomène là, il n'est donc plus pertinent de rajouter des particules pour espérer gagner en conductivité car le gain de conductivité sera faible, alors que l'ajout de particules est détrimentaire pour d'autres propriétés visées, telle que la flexibilité et l'adhérence.

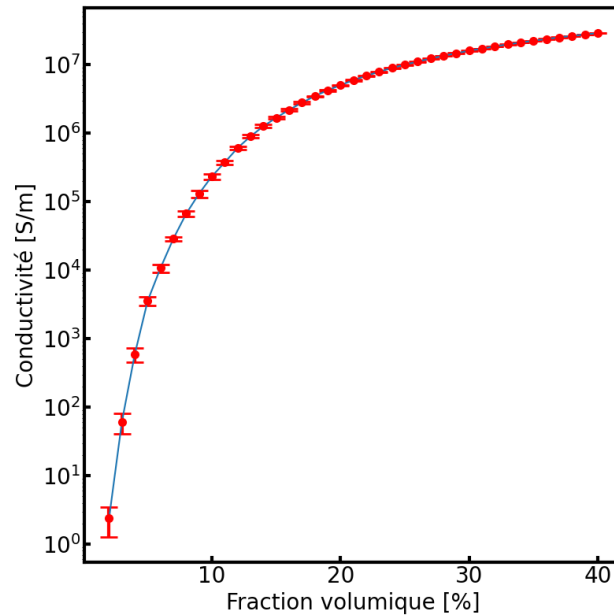


FIGURE 6.7 – Évolution de la conductivité

6.1.3 Vers une approche de dynamique moléculaire

Néanmoins, dans le cadre de notre étude, cette piste n'a pas pu aboutir pour des ellipsoïdes de taille microscopique. La grande différence d'ordre de grandeur entre la taille de l'effet tunnel Å (qui correspond au cutoff) et celui de la particule μm est trop importante. Cependant, les méthodes développées restent pertinente pour la suite du projet. À l'avenir, il sera intéressant de passer par une approche de dynamique moléculaire pour s'affranchir de ce point. De même, à l'heure actuelle, la résolution du seuil de percolation prend en compte uniquement les paramètres géométriques ainsi que la conductivité des particules et suppose donc une distribution homogène. Ceci ne permet pas de mettre en évidence l'effet de la nature de la matrice polymérique sur l'organisation des particules dont l'influence a pu être clairement observée expérimentalement.

Une approche bottom-up pourrait être utilisée pour réussir à représenter des nanoparticules dans une matrice polymérique en utilisant la méthode gros-grains. Le champ de force utilisé serait donc fonction de l'interaction entre les grains des particules conductrices et ceux correspondant au polymère. Cette méthode permet de représenter le système dans son intégralité et de voir l'influence de la matrice sur la distribution des nanoparticules.

6.1.3.1 Une approche bottom-up : la méthode d'optimisation bayésienne

L'utilisation de modèles gros grains est employée dans un but de réduire le nombre d'éléments à modéliser et ainsi pouvoir réaliser des simulations de boîtes plus grandes et/ou bien plus longues. Ici, il s'agit de modéliser un ensemble de particules de taille micrométrique, ce qui sort du possible des simulations atomistiques. Pour rappel, une simulation gros grains permet de faire correspondre un

ensemble d'atomes à un grain, qui peut être une molécule entière, ou en enchaînement de n carbones par exemple. Pour cette étude, il s'agit de prendre pour grain une flake d'argent.

Une approche bottom-up est ici utilisée pour faire correspondre une trajectoire de référence atomistique à une trajectoire gros-grains. La méthode STM (Statistical Trajectory Matching) est un bon candidat pour réaliser ce passage [208, 209, 210, 211, 212]. Cette méthode est basée sur l'optimisation bayésienne de la probabilité de reproduire une trajectoire de référence gros grains obtenue à partir de l'analyse d'une trajectoire faite en dynamique moléculaire. Elle est liée aux techniques d'appariement des forces, mais en utilisant la force totale sur chaque grain moyennée sur un pas de temps grossier au lieu des forces instantanées.

Dans le cas présent, l'objectif est de reproduire la trajectoire des centres de masse des particules en fonction de la matrice dans lesquels ils se situent. Ceci permet de simuler un réseau de particules dont la répartition sera influencée par un milieu induit, qu'est la résine polymérique.

6.1.3.2 Des premières simulation atomistique avec 20 nanoparticules sphériques

Comme vu précédemment, la taille des flakes ne permet pas une étude à une échelle atomistique, mais nécessite un passage à une échelle supérieure, qui est celle mésoscopique. Afin de pouvoir réaliser ceci, une méthode STM est mise en place pour générer les potentiels nécessaires à une simulation mésoscopique. Les potentiels générés seront donc fonction des matrices et l'on pourra comparer l'influence des dernières sur la répartition des particules et donc de la conductivité électrique finale du matériau.

Afin de parvenir à ceci, dans un premier temps, une boîte contenant 20 nanoparticules sphériques d'Aluminium de rayon 10 \AA (boîte de $123 \times 123 \times 123 \text{ \AA}^3$) a été traitée en dynamique moléculaire pour réaliser la trajectoire de référence de deux résines distinctes. Les interactions intermoléculaire entre la résine et le métal prennent en compte les ajustements exposés dans le Chapitre 5. Il est à noter que pour la suite la question de l'effet de taille est à se poser vis à vis de la transférabilité des modèles pour des systèmes à flakes micrométriques.

Après une simulation de 2 ns, les systèmes présentés ci-dessus arrivent à un état d'équilibre. On voit dans un premier temps avec les fonctions de distributions radiales et le déplacement quadratique moyen sur la Figure 6.8 que les nanoparticules se comportent différemment selon les résines. L'influence du milieu est donc indéniable vis à vis de l'organisation des particules conductrices. Néanmoins, la position des particules ne bougent que très peu dans le milieu. Ceci est un frein à l'application de la méthode STM. En effet, afin de pouvoir représenter correctement le réseau et pallier aux multiples cas de figure, il est nécessaire de pouvoir échantillonner un ensemble de configurations, traitant à la fois de partie attractive à longue distance mais aussi de la partie répulsive à courte distance. La boîte ne contenant que 20 particules, la statistique de ce passage en est déjà fortement impactée. Plusieurs méthodes d'optimisation de cette statistique doivent donc être mises en place.

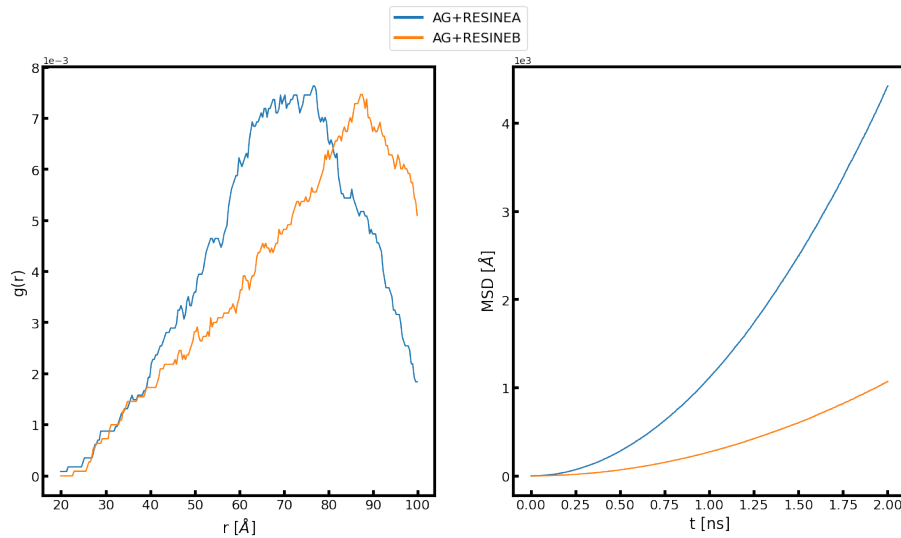


FIGURE 6.8 – Fonction de distribution radiale (à gauche) et le déplacement quadratique moyen (à droite) entre les centres de masse des particules d'argent influencée par le milieu dans lequel elles se situent

6.1.3.3 Méthodes d'optimisation de l'échantillonnage

L'objectif étant de multiplier les paires de distances possibles entre les particules, il faut pouvoir augmenter le mouvement des particules au sein de la matrice. À ces fins, trois méthodes sont envisagées : une méthode thermique, une méthode mécanique et une méthode par la force. En ce qui concerne la première, celle-ci se base sur l'agitation thermique apportée par une augmentation de la température. Puis, la méthode mécanique imite une agitation mécanique en cisillant la boîte de simulation. Enfin, une dernière méthode repose sur l'ajout d'une force aléatoire indépendante sur chaque particule. Afin de conclure sur la méthode la plus pertinente, des méthodes de post-traitements ont été entrepris afin de quantifier le mouvement des particules au sein de la matrice : le déplacement quadratique moyen (MSD) et la fonction de distribution radiale (RDF). La première mesure la déviation de la position d'une particule en fonction de sa position de départ au cours du temps tandis que l'autre permet de représenter la distribution des distances entre des paires de particules.

En ce qui concerne l'étude par les RDF (cf Figure 6.9), on peut voir peu de variations notables entre le système de référence selon l'ajout d'un cisaillement ou d'une agitation thermique. L'effet thermique permet de légèrement déplacer le pic vers les plus courtes distances (en rouge) tandis que le cisaillement élargit ce dernier (en orange). L'ajout d'une force aléatoire est la méthode la plus propice pour permettre d'explorer les courtes distances (en vert). Cette tendance se confirme lors de l'observation du MSD. Dans un premier temps, l'effet du cisaillement est moindre, son MSD est confondu avec celui de la référence. Néanmoins, l'effet thermique permet d'activer le déplacement des nanoparticules et l'ajout d'une force engendre elle une grande diffusion dans la matrice. Ce qui

permet de diriger les prochaines études vers l'ajustement de cette force sur les nanoparticules pour passer à une échelle gros-grains.

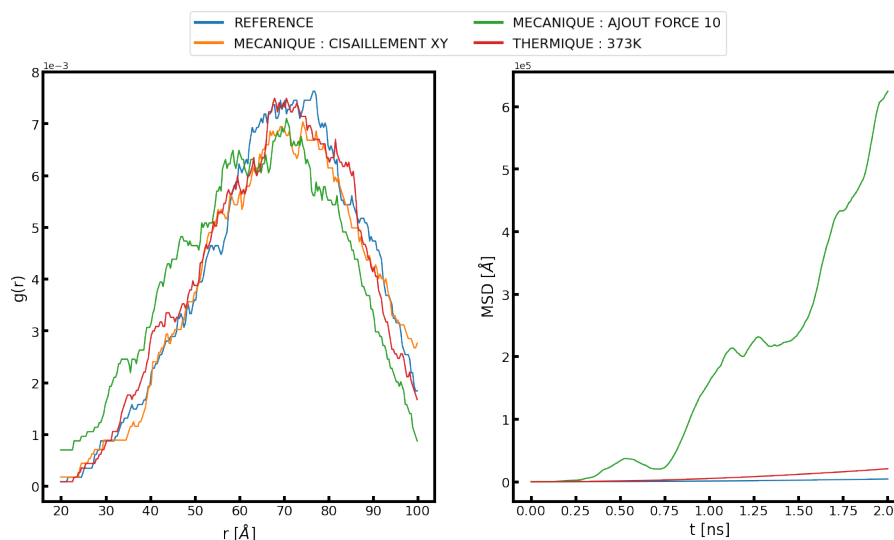


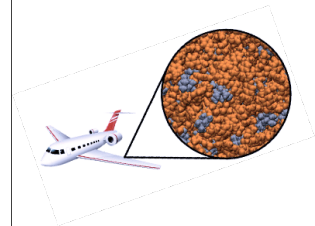
FIGURE 6.9 – Fonction de distribution radiale (à gauche) et le déplacement quadratique moyen (à droite) entre les centres de masse des particules d'argent selon les méthodes d'optimisation de l'échantillonnage

6.1.4 Conclusion

La dernière phase de ce travail a permis de présenter dans un premier temps la détermination analytique du seuil de percolation et de la conductivité, et dans un second temps les axes de travail pour l'obtenir de façon influencé par la matrice polymérique. Les outils développés analytiquement pour l'identification du seuil de percolation permettront à terme de retrouver une conductivité influencée par la matrice polymérique. En effet, le passage vers des simulations mésoscopiques a été initié. D'après des premières observations, l'utilisation de la méthode STM a été jugée pertinente pour déterminer les potentiels permettant de reproduire en simulation gros-grains une trajectoire atomistique de référence. Un manque de statistique vis à vis des configurations sondées nécessite néanmoins de forcer le mouvement des atomes afin de caractériser correctement la partie attractive et répulsive du modèle en fonction de la matrice dans laquelle les particules se trouvent. Diverses méthodes sont envisagées et sont actuellement étudiées. Par la suite, des simulations gros-grains avec un ensemble plus conséquent de particules sera à l'étude afin de pouvoir déterminer un seuil de percolation influencé par le polymère. L'idée est d'apporter des éléments de réponse quant aux différences de comportement électriques des matériaux élaborés.

Conclusion générale et perspectives

Sommaire		
7.1	Phase 1 : Représentation des résines thermodurcissables .	94
7.2	Phase 2 : Représentation de l'interface métalliques / résines thermodurcissables	95
7.3	Phase 3 : Détermination de la conductivité des résines conductrices	96
7.4	Conclusion générale	96
7.5	Aboutissements	97



Les polymères sont au coeur des développements industriels de par leurs propriétés intrinsèques qui leur permettent d'être constitutif de la plus grande partie des produits manufacturés de nos jours. Au cours de ce manuscrit, il a été mis en avant l'atout indéniable de la modélisation dans le développement de matériaux innovants et sophistiqués. Grâce à la simulation numérique des systèmes étudiés, il est possible d'une part de comparer diverses formulations en amont des tests expérimentaux afin de restreindre les manipulations aux formulations les plus prometteuses, permettant ainsi un gain de temps et de matière conséquent. D'autre part, l'outil numérique a un rôle crucial dans la compréhension des relations structure-propriétés des matériaux par la visualisation de l'organisation des différentes molécules entre elles et la mise en évidence des éventuelles conformations et ségrégations de phase. Dans le cadre de cette étude, il s'agit de repérer des conformations plus ou moins favorables à la formation de chemins de conduction électronique.

Lors de ce projet, une première étape de modélisation des monomères et oligomères constituant les résines a été effectuée et validée par la comparaison des propriétés finales avec l'expérimentation, dont la densité et les tensions de surface liquide-vapeur. Ces systèmes ont été ensuite complexifiés par la réticulation de ces composés avec les durcisseurs respectifs en étudiant des propriétés thermomécaniques (température de transition vitreuse, module de Young) ainsi qu'énergétiques (travail d'adhésion). Enfin la représentation des particules conductrices au sein des résines a été étudiée selon les méthodes les plus adaptées, prenant en compte notamment les problématiques de multi-échelles, en étudiant d'une part une interface métallique avec le polymère puis en passant par une échelle mésoscopique et enfin de façon analytique.

Ces étapes progressives ont été mises en œuvre afin d'appréhender la complexité et les problèmes de taille du système. La méthode multi-échelle a été utilisée afin d'obtenir une propriété macroscopique.

pique (conductivité) à partir de propriétés microscopiques (volume libre, tension de surface...). Un compromis a du donc être réalisé entre la fiabilité et la précision des simulations selon l'échelle utilisée. Pareillement, la détermination des paramètres du champ de force a pu se faire à une échelle quantique ou utiliser des paramètres généraux des champs de force classiques qui ont déjà été calculés.

7.1 Phase 1 : Représentation des résines thermodurcissables

Au terme de la première phase du projet, de nouvelles méthodologies de travail concernant la modélisation de matériaux hautes performances ont été mises en avant. De nouvelles résines ont été étudiées, y compris certaines d'origine biosourcées, par dynamique moléculaire. Grâce à la mise en place d'un modèle adapté pour décrire des réseaux réticulés, il est dorénavant possible de construire une boîte de simulation rassemblant à la fois une résine et un durcisseur dans leur état réagi. Ceci est rendu possible par la création d'un algorithme de réticulation "réactif" ainsi que l'attribution d'un champ de force adéquat aux diverses entités, comme CHARMM. Habituellement réservé aux biomolécules, il s'est avérée adaptée à ces résines thermodurcissables. La génération de ces boîtes constitue une réponse au premier verrou technologique liée à la modélisation des revêtements polymériques conducteurs étudiés dans le projet et correspond au véritable point de départ pour le reste du projet.

À partir de ceci, il est d'intérêt de pouvoir déterminer les propriétés thermomécaniques des différents systèmes élaborés. C'est dans cette optique que diverses méthodologies innovantes et de post-traitements ont été testées et comparées entre eux afin de mettre en oeuvre une méthodologie robuste et généralisable pour chaque propriété étudiée quelque soit le système, ici de nature époxy ou polyuréthane. Ce travail montre une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et simulés pour une variété de résines dont les squelettes varient d'aliphatiques à aromatiques. La comparaison la plus convaincante concerne la température de transition vitreuse, car c'est la propriété pour laquelle on dispose du plus grand nombre de points de données, à la fois expérimentalement et par simulation moléculaire dans la littérature. De plus, la nouveauté de ce travail réside dans la large gamme de températures de transition vitreuse couverte par les résines étudiées. Dans l'ensemble, des écarts absolus moyens entre les expériences et la simulation moléculaire sont compris entre 2% et 12%, il est ainsi possible de conclure que toutes les méthodes présentées sont transférables et efficaces. Les méthodes atomistiques permettent donc de déterminer efficacement la densité, la température de transition vitreuse et le module d'Young des résines thermodurcissables.

D'un point de vue industriel, le développement de ces méthodes est le point de départ d'un objectif plus ambitieux. La définition de ces premières propriétés permet de caractériser rapidement un système et d'évaluer s'il est intéressant pour une étude expérimentale selon les spécifications visées. En plus d'être un outil de prédiction, cette étude démontre l'intérêt d'utiliser les simulations moléculaires pour extraire des analyses structurelles importantes, souvent difficiles à obtenir expérimentalement. C'est

le cas par exemple des études de simulation menées vis à vis de l'influence du taux de conversion ou encore de l'influence de l'oligomérisation de la résine sur les propriétés du matériau. Les simulations atomistiques auront donc un rôle crucial dans la compréhension structure-propriété des matériaux en visualisant le système et en acquérant des propriétés clés.

7.2 Phase 2 : Représentation de l'interface métalliques / résines thermodurcissables

La seconde phase du projet repose sur la caractérisation de l'interface métallique avec les résines thermodurcissables. Cette étude a été menée dans le but de pouvoir caractériser l'interface métal-polymère des revêtements conducteurs et apprécier de la différence entre les formulations vis à vis de la conduction du matériau.

D'une part, les simulations moléculaires ont permis de caractériser énergétiquement les résines en passant par la détermination de la tension de surface liquide-vapeur. Divers précurseurs et durcisseurs ont été mis en avant. Le biais méthodologique fut traité en comparant diverses formules pour la détermination du potentiel de Lennard-Jones, notamment à longue distance. Ce fut également l'objet de l'étude de comparer l'impact du choix du champ de force sur les résultats obtenus, ainsi que l'effet de la composition d'un mélange précurseur-durcisseur et la réticulation sur ces tensions de surface.

D'autre part, l'effort s'est concentré sur l'interaction entre des liquides et une surface métallique de type aluminium. Les propriétés phares pour caractériser cette interface sont le travail d'adhésion et l'angle de contact, ce dernier pouvant être obtenu expérimentalement. La méthodologie d'acquisition du processus d'adhésion est donc investiguée, en supposant la transférabilité des modèles moléculaires. Ce travail a été réalisé sur des interfaces H₂O-Al, DGEBA-Al et IPDA-Al et a dans un premier temps montré les limites du modèle moléculaire. En effet, les modèles moléculaires de ces molécules ont été développés indépendamment de ceux des atomes métalliques, les interactions croisées entre les atomes liquides et métalliques n'ont donc pas reproduit le travail d'adhésion expérimental, ceci a donc nécessité un ajustement de ces dernières.

En utilisant ces interactions croisées modifiées, il a été démontré qu'il est possible de calculer l'angle de contact des molécules d'eau interagissant avec la surface de l'aluminium en considérant la dépendance de la taille de la nano-gouttelette. Puis la tension de surface liquide-vapeur à différentes températures a été considérée par les calculs des pressions normales et tangentielles. Ceci a été complété par l'étude de l'interface solide-vapeur par des approches de thermodynamique de perturbation et d'intégration. En ayant ces trois propriétés, il a été démontré que la tension de surface solide-liquide, difficilement accessible, pouvait être indirectement retrouvé par l'équation de Young.

Les méthodologies décrites dans cette seconde phase ouvrent des perspectives prometteuses puisqu'elles aident à caractériser l'interface solide-liquide à travers toutes ses contributions : γ_{SL} , γ_{SV} et γ_{LV} . La connaissance du travail d'adhésion et de ses différentes contributions est fondamentale

pour tester la validité des champs de force moléculaires utilisés pour la modélisation des processus d'adsorption. Cette propriété interfaciale peut ainsi être utilisée pour développer des champs de force réalistes et précis à gros grains, nécessaires pour représenter les polymères hybrides avec une taille de système représentative.

7.3 Phase 3 : Détermination de la conductivité des résines conductrices

La finalité du projet repose sur la méthodologie à appliquer afin d'étudier le comportement électrique des systèmes époxy et polyuréthane avec des particules conductrices. Un premier essai a été consacré à l'étude analytique du seuil de percolation des systèmes en fonction de considérations géométriques et massiques des particules conductrices. Des caractéristiques comme le facteur de forme et le pourcentage massique des particules étaient donc au cœur de l'étude. Cette étude a permis de démontrer l'influence de ces aspects sur le seuil de percolation résultant. Néanmoins, il est impossible avec cette méthode de prendre en considération la matrice polymérique dans le calcul du seuil de percolation. Or, on observe des différences expérimentales non-négligeables entre une matrice époxy et une matrice polyuréthane.

Afin de palier à ceci, il était donc envisagé de faire des simulations atomistiques permettant de représenter à la fois la matrice polymérique mais aussi les particules conductrices. Toutefois, on observe un problème d'échelle entre la matrice (de l'ordre du nm) et les particules (de l'ordre du μm). Il est donc envisagé de passer à une échelle supérieure, mésoscopique, dans le but de pouvoir réaliser à terme une modélisation gros-grains entre des particules et une matrice. Ainsi, une distinction entre le comportement des époxy et des polyuréthanes par rapport à la conductivité du revêtement est espérée. Ces simulations permettront de déterminer le seuil de percolation, et donc la conductivité, des différents systèmes en s'affranchissant de la répartition homogène supposée dans les résolutions analytiques actuelles.

7.4 Conclusion générale

Pour conclure, la modélisation numérique a permis de développer une nouvelle méthodologie de travail pour l'élaboration de matériaux hautes performances. Pour la première fois, la notion de conductivité n'a pas été abordée que de manière statistique mais a pris en compte l'influence de la matrice permettant ainsi d'augmenter de façon significative la précision des résultats. Bien que ce projet était orienté principalement sur la conductivité électrique, la mise en place de ces modèles pour représenter des systèmes réticulés peut être transposée à d'autres applications et permet également d'obtenir diverses données de sortie (densité, T_g , module de Young). Par ailleurs, la réflexion liée aux problématiques multi-échelle a été encore peu développée et seule une telle

approche est susceptible d'améliorer les stratégies de modélisation des matériaux composites et hybrides constitués de particules le plus souvent micrométriques.

7.5 Aboutissements

Dans le cadre de cette thèse, les travaux entrepris ont pu être mis en valeur d'un part lors de communications orales dans des congrès nationaux et internationaux :

- Rencontres de Chimie-Physique, 20-23 Septembre 2021, Sète, "Thermo-mechanical Properties of Various Epoxy-Amines Resins : Insights from Molecular Simulations"
- Journées de l'École Doctorale de Sciences Fondamentales, 2-3 Décembre 2021, Clermont-Ferrand, "Thermo-mechanical Properties of Various Epoxy-Amines Resins : Experiments versus Molecular Simulations » (Premier Prix)
- EPF European Polymer Congress, 27 Juin - 1er Juillet 2022, Prague, "Comparison Of Thermo-mechanical Properties Of Epoxy-amines And Polyurethanes Resins : Experiments Versus Molecular Simulations"
- Materials Science and Engineering Congress, 27-29 Septembre 2022, Darmstadt, "Towards The Mesoscale Modelling Of Polymer-Metal Interfaces"

D'autre part, ce sujet a permis aussi de communiquer et vulgariser sur les thématiques de modélisation numérique à un public plus large :

- Festival des Nuées Ardentes, 18 Juin 2021, Clermont-Ferrand, vulgarisation scientifique sur des sujets du laboratoire SimatLab (traction, enchevêtrement, ...) (communication orale)
- Inauguration du Simatlab 2.0, 27 Octobre 2021, Clermont-Ferrand, « Modélisation numérique multi-échelle pour matériaux hautes performances » (poster)
- Forum Innovation Défense, 25-26 Novembre 2021, Paris, « Projet Marche » (poster)

Enfin, les travaux ont abouti à la publication d'une partie des résultats dans des revues scientifiques :

- Orselly M, Devémy J, Bouvet-Marchand A, Dequidt A, Loubat C, Malfreyt P. Molecular interactions at the metal-liquid interfaces. *J Chem Phys.* 2022 Jun 21;156(23) :234705. doi : 10.1063/5.0095872
- Orselly M, Devémy J, Bouvet-Marchand A, Dequidt A, Loubat C, Malfreyt P. Molecular Simulations of Thermomechanical Properties of Epoxy-Amine Resins. *ACS Omega.* 2022 Aug 22;7(34) :30040-30050. doi : 10.1021/acsomega.2c03071
- Orselly M, Devémy J, Bouvet-Marchand A, Dequidt A, Loubat C, Malfreyt P. Impact of the force field on the calculation of densities and surface tensions of epoxy-resins. *Journal of Chemical Theory and Computation.* (En cours de finalisation).

De façon plus générale, les travaux menés dans le cadre de ce sujet ont pu être transposés à d'autres types de chimie et de problématiques. Par l'encadrement d'un contrat de professionnalisation et d'un stage de Master 2, la modélisation de résines thermostables avec l'étude des cyanates esters et des phthalonitriles a été entreprise. Ces sujets proposent d'étudier de nouveaux mécanismes de réticulation avec la formation de cycle à 3 ou 4 liaisons, tout en étudiant de nouvelles propriétés thermo-mécaniques (constante diélectrique, viscosité, résilience, etc.).

Annexes

Comparaison des paramètres des différents champs de force

Le champ de force CHARMM

Le champ de force CHARMM (CgenFF) [148, 149, 150] est un champ de force de classe I qui a la forme fonctionnelle suivante :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{U}_{CHARMM} = & \sum_{Liaisons} k_r (r_{ij} - r_0)^2 \\
 & + \sum_{Angles} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \\
 & + \sum_{Dihedres} \sum_n k_{\varphi,n} [1 + \cos(n \varphi_{ijkl} - \delta_n)] \\
 & + \sum_{Improperes} k_\phi (\phi - \phi_0)^2 \\
 & + \sum_{Urey-Bradley} k_{ub} (r_{1,3} - r_{1,30})^2 \\
 & + \sum_{Coulomb} S(r_{ij}) \frac{q_i q_j}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \\
 & + \sum_{Lennard-Jones} S(r_{ij}) \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

L'énergie potentielle totale \mathcal{U} additionne alors les interactions de liaison (r_{ij}), d'angle de valence (θ), d'Urey-Bradley (r_{13}), d'angle dièdre (φ) et d'angle impropre (ϕ) et les interactions non liées modélisées par les potentiels de Lennard-Jones et de Coulomb. $k_r, k_\theta, k_{\varphi,n}, k_{ub}, k_\phi$ sont les constantes de raideur et les variables avec l'indice 0 représentent les valeurs à l'équilibre. Le paramètre R_{min} utilisé dans le potentiel de Lennard-Jones correspond à $2^{1/6}\sigma$ où σ est le diamètre atomique. Le champ de force CHARMM présente une composante supplémentaire sous la forme du terme d'Urey-Bradley, qui consiste en un potentiel harmonique en fonction de la distance entre les atomes non liés 1 et 3 d'un angle 1-2-3.

Les paramètres de Lennard-Jones entre paires d'atomes différents sont obtenus à partir des règles

de combinaison de Lorentz-Berthelot de la façon comme suit :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ij} &= \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \\ R_{min,ij} &= \frac{R_{min,ii} + R_{min,jj}}{2}\end{aligned}\quad (A.2)$$

Pour les interactions de Lennard-Jones et de Coulomb, une fonction de commutation de force a été appliquée entre r_{c1} et r_{c2} . La fonction $S(r_{ij})$ est définie comme suit :

$$S(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{if } r_{ij} \leq r_{c1} \\ \frac{(r_{c2}^2 - r_{ij}^2)^2 (r_{c2}^2 + 2r_{ij}^2 - 3r_{c1}^2)}{(r_{c2}^2 - r_{c1}^2)^3}, & \text{if } r_{c1} < r_{ij} \leq r_{c2} \end{cases} \quad (A.3)$$

Le champ de force GAFF2

Le champ de force général GAFF2 (Amber) est un champ de force de classe I qui a la forme fonctionnelle suivante :

$$\begin{aligned}\mathcal{U}_{GAFF2} &= \sum_{Liaisons} k_r (r_{ij} - r_0)^2 \\ &+ \sum_{Angles} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \\ &+ \sum_{Dihedres} \sum_n \frac{k_{\varphi,n}}{2} [1 + \cos(n \varphi_{ijkl} - \delta_n)] \\ &+ \sum_{Impropres} k_\phi (\phi - \phi_0)^2 \\ &+ \sum_{Coulomb} S(r_{ij}) \frac{q_i q_j}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \\ &+ \sum_{Lennard-Jones} S(r_{ij}) \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]\end{aligned}\quad (A.4)$$

L'énergie potentielle totale \mathcal{U} additionne alors les interactions de liaison (r_{ij}), d'angle de valence (θ), d'angle dièdre (φ) et d'angle impropre (ϕ) et les interactions non liées modélisées par les potentiels de Lennard-Jones et de Coulomb. k_r , k_θ , $k_{\varphi,n}$, k_ϕ sont les constantes de raideur et les variables avec l'indice 0 représentent les valeurs à équilibre. Le paramètre R_{min} utilisé dans le potentiel de Lennard-Jones correspond à $2^{1/6}\sigma$ où σ est le diamètre atomique.

Les paramètres de Lennard-Jones entre paires d'atomes différents sont obtenus à partir des règles de combinaison de Lorentz-Berthelot de la façon comme suit :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ij} &= \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \\ R_{min,ij} &= \frac{R_{min,ii} + R_{min,jj}}{2}\end{aligned}\quad (A.5)$$

Pour les interactions de Lennard-Jones et de Coulomb, les interactions sont tronquées à partir d'un rayon de coupure r_c grâce à la fonction $S(r_{ij})$ suivante :

$$S(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{si } r_{ij} \leq r_c \\ 0, & \text{si } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Le champ de force OPLS

Le champ de force général OPLS est un champ de force de classe I qui a la forme fonctionnelle suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{OPLS} = & \sum_{\text{Liaisons}} k_r (r_{ij} - r_0)^2 \\ & + \sum_{\text{Angles}} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \\ & + \sum_{\text{Dihedres}} \frac{k_{\varphi,1}}{2} [1 + \cos(\varphi_{ijkl})] + \frac{k_{\varphi,2}}{2} [1 - \cos(2\varphi_{ijkl})] \\ & \quad + \frac{k_{\varphi,3}}{2} [1 + \cos(3\varphi_{ijkl})] + \frac{k_{\varphi,4}}{2} [1 - \cos(4\varphi_{ijkl})] \\ & + \sum_{\text{Improperes}} k_\phi (\phi - \phi_0)^2 \\ & + \sum_{\text{Coulomb}} S(r_{ij}) \frac{q_i q_j}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \\ & + \sum_{\text{Lennard-Jones}} S(r_{ij}) \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

L'énergie potentielle totale \mathcal{U} additionne alors les interactions de liaison (r_{ij}), d'angle de valence (θ), d'angle dièdre (φ) et d'angle impropre (ϕ) et les interactions non liées modélisées par les potentiels de Lennard-Jones et de Coulomb. k_θ , k_r , $k_{\varphi,n}$, k_ϕ sont les constantes de raideur et les variables avec l'indice 0 représentent les valeurs à équilibre. Le paramètre R_{min} utilisé dans le potentiel de Lennard-Jones correspond à $2^{1/6}\sigma$ où σ est le diamètre atomique.

Les paramètres de Lennard-Jones entre paires d'atomes différents sont obtenus à partir des règles de combinaison de Lorentz-Berthelot géométrique de la façon comme suit :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} &= \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \\ R_{min,ij} &= \sqrt{R_{min,ii}R_{min,jj}} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Pour les interactions de Lennard-Jones et de Coulomb, les interactions sont tronquées à partir

d'un rayon de coupure r_c grâce à la fonction $S(r_{ij})$ suivante :

$$S(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{si } r_{ij} \leq r_c \\ 0, & \text{si } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

Le champ de force PCFF

Le champ de force général PCFF est un champ de force de classe II qui a la forme fonctionnelle suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{PCFF} = & \sum_{\text{Liaisons}} \sum_n^4 k_{r,n} (r_{ij} - r_0)^n \\ & + \sum_{\text{Angles}} \sum_n^4 k_{\theta,n} (\theta_{ijk} - \theta_0)^n \\ & \quad + M(r_{ij} - r_1)(r_{jk} - r_2) \\ & \quad + N_1(r_{ij} - r_1)(\theta - \theta_0) + N_2(r_{jk} - r_2)(\theta - \theta_0) \\ & + \sum_{\text{Dihedres}} \sum_n^4 k_{\varphi,n} [1 - \cos(n\varphi_{ijkl} - \varphi_{ijkl,n})] \\ & \quad + (r_{jk} - r_2)[A_1 \cos(\varphi_{ijkl}) + A_2 \cos(2\varphi_{ijkl}) + A_3 \cos(3\varphi_{ijkl})] \\ & \quad + (r_{ij} - r_1)[B_1 \cos(\varphi_{ijkl}) + B_2 \cos(2\varphi_{ijkl}) + B_3 \cos(3\varphi_{ijkl})] \\ & \quad + (r_{kl} - r_3)[C_1 \cos(\varphi_{ijkl}) + C_2 \cos(2\varphi_{ijkl}) + C_3 \cos(3\varphi_{ijkl})] \\ & \quad + (\theta_{ijk} - \theta_1)[D_1 \cos(\varphi_{ijkl}) + D_2 \cos(2\varphi_{ijkl}) + D_3 \cos(3\varphi_{ijkl})] \\ & \quad + (\theta_{jkl} - \theta_2)[E_1 \cos(\varphi_{ijkl}) + E_2 \cos(2\varphi_{ijkl}) + E_3 \cos(3\varphi_{ijkl})] \\ & \quad + M(\theta_{ijk} - \theta_1)(\theta_{jkl} - \theta_2) \cos \varphi_{ijkl} \\ & \quad + N(r_{ij} - r_1)(r_{jk} - r_3) \\ & + \sum_{\text{Impropres}} k_{\phi} \left(\frac{\phi_{ijkl} + \phi_{kjli} + \phi_{ljik}}{3} - \phi_0 \right)^2 \\ & \quad + M_1(\theta_{ijk} - \theta_1)(\theta_{kjl} - \theta_3) \\ & \quad + M_2(\theta_{ijk} - \theta_1)(\theta_{ijl} - \theta_2) \\ & \quad + M_3(\theta_{ijl} - \theta_2)(\theta_{kjl} - \theta_3) \\ & + \sum_{\text{Coulomb}} S(r_{ij}) \frac{q_i q_j}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \\ & + \sum_{\text{Lennard-Jones}} S(r_{ij}) \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{min,ij}}{\sqrt{2}r_{ij}} \right)^9 - \frac{3}{2} \left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

L'énergie potentielle totale \mathcal{U} additionne alors les interactions de liaison (r_{ij}), d'angle de valence (θ), d'angle dièdre (φ) et d'angle impropre (ϕ) et les interactions non liées modélisées par les potentiels de Lennard-Jones et de Coulomb. $k_r, k_\theta, k_{\varphi,n}, k_\phi$ sont les constantes de raideur et les variables avec l'indice 0 représentent les valeurs à équilibre. Un ensemble de constante, représenté par des lettres en capitale, est également défini. Le paramètre R_{min} utilisé dans le potentiel de Lennard-Jones correspond à $2^{1/6}\sigma$ où σ est le diamètre atomique.

Les paramètres de Lennard-Jones entre paires d'atomes différents sont obtenus à partir des règles de combinaison de Waldman-Hagler de la façon comme suit :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} &= \frac{2R_{min,ii}^3 R_{min,jj}^3 \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}}{R_{min,ii}^6 + R_{min,jj}^6} \\ R_{min,ij} &= \left(\frac{R_{min,ii}^6 + R_{min,jj}^6}{2} \right)^{1/6} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Pour les interactions de Lennard-Jones et de Coulomb, les interactions sont tronquées à partir d'un rayon de coupure r_c grâce à la fonction $S(r_{ij})$ suivante :

$$S(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{si } r_{ij} \leq r_c \\ 0, & \text{si } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

Calcul du facteur de forme à partir des fluctuations de déplacement

Pour des solides isotropes, l'énergie libre correspondant à une déformation élastique est

$$F = \int_V d^3r \frac{1}{2} (\lambda \varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj} + 2 \mu \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}) \quad (\text{B.1})$$

où $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_j u_i + \partial_i u_j)$ est le tenseur de déformation, λ et μ sont les coefficients de Lamé et \vec{u} est le champ de déplacement. Dans un ensemble discret fait de particules, \vec{u} peut être défini comme

$$\frac{N}{V} \vec{u}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} (\vec{r}^{(\alpha)} - \vec{R}^{(\alpha)}) \delta(\vec{r} - \vec{R}^{(\alpha)}) \quad (\text{B.2})$$

où $\vec{R}^{(\alpha)} = \langle \vec{r}^{(\alpha)} \rangle$ et la somme couvre l'ensemble des particules.

En utilisant les composantes de la transformée de Fourier de \vec{u} définies par

$$\vec{u}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \hat{u}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{B.3})$$

$$\hat{u}(\vec{k}) = \frac{1}{V} \int_V d^3r \vec{u}(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{B.4})$$

$\hat{u}(\vec{k})$ peut-être exprimé par

$$\hat{u}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} (\vec{r}^{(\alpha)} - \vec{R}^{(\alpha)}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}^{(\alpha)}} \quad (\text{B.5})$$

et l'énergie libre est aussi égale à

$$F = \frac{V}{2} \sum_{\vec{k}} k^2 \left((\lambda + 2\mu) \hat{u}_{\parallel}(\vec{k}) \hat{u}_{\parallel}(-\vec{k}) + \mu \hat{u}_{\perp}(\vec{k}) \cdot \hat{u}_{\perp}(-\vec{k}) \right) \quad (\text{B.6})$$

avec

$$\hat{u}_{\parallel}(\vec{k}) = \frac{1}{k} \vec{k} \cdot \hat{u}(\vec{k}) \quad (\text{B.7})$$

$$\hat{u}_{\perp}(\vec{k}) = \hat{u}(\vec{k}) - \frac{1}{k^2} (\vec{k} \cdot \hat{u}(\vec{k})) \vec{k} \quad (\text{B.8})$$

Les facteurs de forme perpendiculaire et parallèle sont définis par

$$S_{\parallel}(\vec{k}) = N k^2 \langle \hat{u}_{\parallel}(\vec{k}) \hat{u}_{\parallel}(-\vec{k}) \rangle \quad (\text{B.9})$$

$$S_{\perp}(\vec{k}) = N k^2 \langle \hat{u}_{\perp}(\vec{k}) \cdot \hat{u}_{\perp}(-\vec{k}) \rangle \quad (\text{B.10})$$

où $\langle \rangle$ dénote une moyenne d'ensemble.

En nommant par z la direction du vecteur \vec{k} , et par x, y les deux autres directions, et en utilisant que $\hat{u}(-\vec{k}) = \hat{u}^*(\vec{k})$ parce que \vec{u} est réel,

$$F = \frac{V}{2} \sum_{\vec{k}} k^2 \left((\lambda + 2\mu) |\hat{u}_z(\vec{k})|^2 + \mu |\hat{u}_x(\vec{k})|^2 + \mu |\hat{u}_y(\vec{k})|^2 \right) \quad (\text{B.11})$$

$$S_{\parallel}(\vec{k}) = N k^2 \langle |\hat{u}_z(\vec{k})|^2 \rangle = S_z \quad (\text{B.12})$$

$$S_{\perp}(\vec{k}) = N k^2 \langle |\hat{u}_x(\vec{k})|^2 + |\hat{u}_y(\vec{k})|^2 \rangle = S_x + S_y \quad (\text{B.13})$$

Les moyennes d'ensemble sont calculées comme

$$\langle |\hat{u}_i(\vec{k})|^2 \rangle = \frac{\int D[\vec{u}] |\hat{u}_i(\vec{k})|^2 e^{-\frac{F[\vec{u}]}{k_B T}}}{\int D[\vec{u}] e^{-\frac{F[\vec{u}]}{k_B T}}} \quad (\text{B.14})$$

$$\langle |\hat{u}_z(\vec{k})|^2 \rangle = \frac{k_B T}{V k^2 (\lambda + 2\mu)} \quad (\text{B.15})$$

$$\langle |\hat{u}_x(\vec{k})|^2 \rangle = \langle |\hat{u}_y(\vec{k})|^2 \rangle = \frac{k_B T}{V k^2 \mu} \quad (\text{B.16})$$

De ce fait,

$$S_z = \frac{N k_B T}{V (\lambda + 2\mu)} \quad (\text{B.17})$$

$$S_x = S_y = \frac{N k_B T}{V \mu} \quad (\text{B.18})$$

$$S_{\parallel} = \frac{\rho k_B T}{\lambda + 2\mu} \quad (\text{B.19})$$

$$S_{\perp} = \frac{2 \rho k_B T}{\mu} \quad (\text{B.20})$$

avec $\rho = N/V$.

Sachant que $\mu = G$ et $\lambda = B - \frac{2}{3}G$, on obtient

$$S_{\parallel} = \frac{\rho k_B T}{B + \frac{4}{3}G} \quad (\text{B.21})$$

$$S_{\perp} = \frac{2\rho k_B T}{G} \quad (\text{B.22})$$

Représentation des précurseurs des résines polyuréthanes et époxy

C.1 Les systèmes polyuréthanes

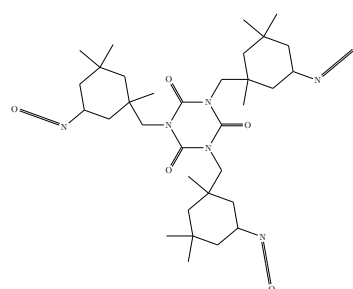
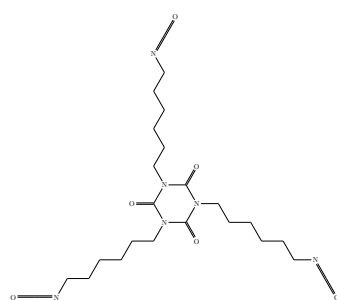
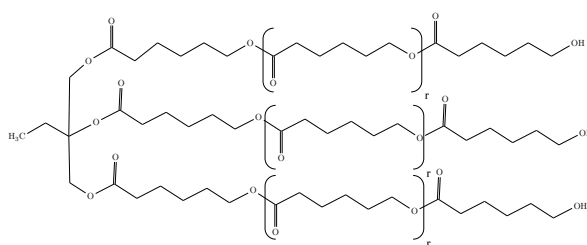
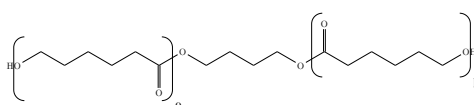
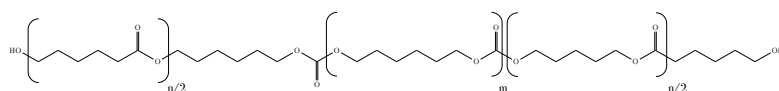


FIGURE C.1 – Représentation moléculaire des résines polyuréthanes (a-c) et des durcisseurs associés (d-e).

C.2 Les systèmes époxy

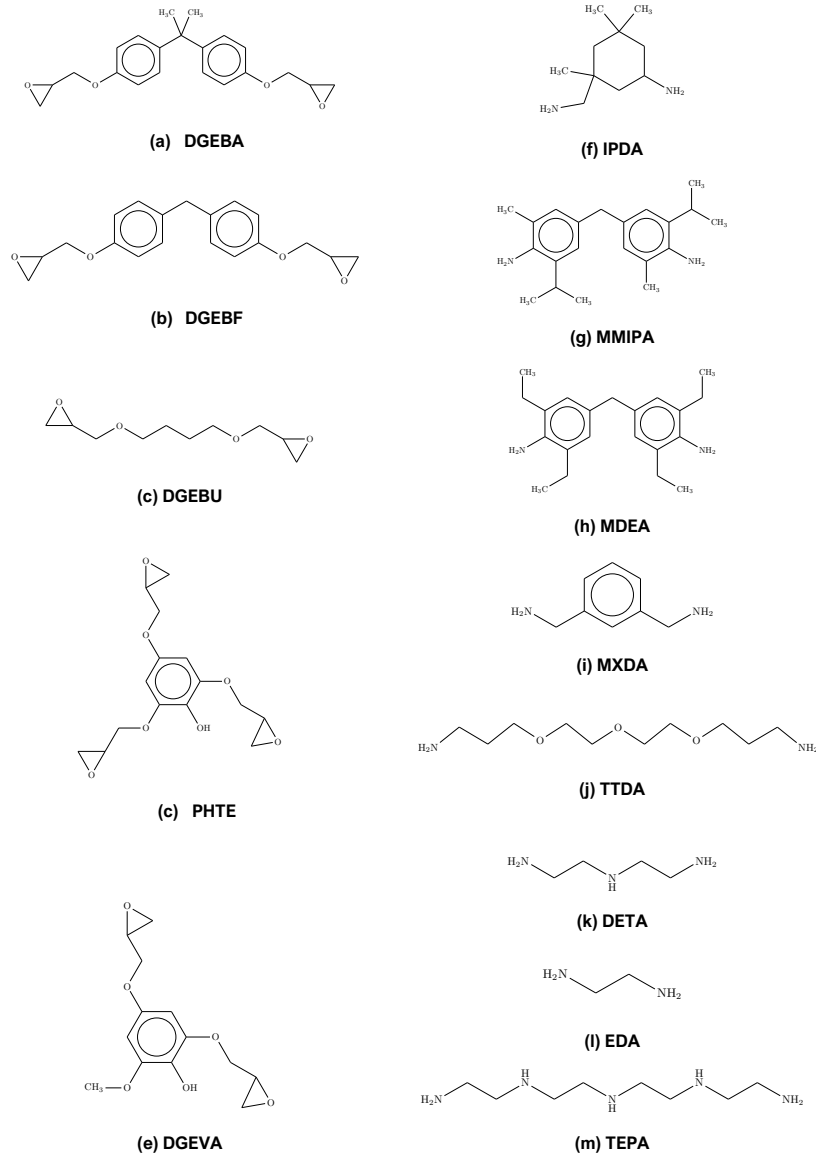


FIGURE C.2 – Représentation moléculaire des résines époxy (a-e) et des durcisseurs associés (f-m).

ANNEXE D

Récapitulatif des propriétés thermo-mécaniques expérimentales et simulées des polyuréthanes et époxy

TABLE D.1 – Ensemble de données simulées et expérimentales compilées pour les résines époxy réticulées à 95 %. Les valeurs avec * ont été réalisées expérimentalement, tandis que # indique un T_g . Les indices indiquent la précision de la ou des dernières décimales, par exemple, 1.050₃ signifie 1.050 ± 0.003.

Systèmes	Densité (g/cm ³)		T_g (°C)		E (GPa)		
	Exp	Simu	Exp	Simu	Exp	Simu	
DGEBU/IPDA	—	1.050 ₃		60 ^[213]	55 ₈	—	2.23 ₁₁
DGEBA/DETA	1.178	1.111 ₃	119 ^[175] , 132 ^[214] , 142*		123 ^[63] , 133 ₁₀	2.55 ^[175] ₁₁	2.57 ₁₄
DGEBA/EDA	—	1.125 ₃	70 ^[215] , 118 ^[38] , 115 ^[216]		62 ₃ , 117 ^[38]	—	2.79 ₁₅
DGEBA/IPDA	1.135	1.084 ₅	150*, 155 ^[175] , 159 ^[214]		149 ₂₁ , 158 ^[54]	2.65 ^[175] ₅	2.56 ₁₃
DGEBA/MMIPA	1.118	1.075 ₃			136 ₇	—	2.19 ₂₀
DGEBA/MXDA	1.185	1.124 ₃			101 ₁₀	—	3.41 ₂₄
DGEBA/TEPA	—	1.102 ₂	126 ^[175]		125 ₂₄	2.34 ^[175] ₁₃	2.43 ₂₃
DGEBA/TTDA	—	1.116 ₂	69 ^[213]		84 ₈	—	2.14 ₆
DGEBF/IPDA	—	1.102 ₄			129 ₁₀	—	1.92 ₁₆
DGEVA/DETA	—	1.179 ₂	79*		32 ₁₀	—	2.57 ₁₃
DGEVA/IPDA	—	1.154 ₆	97 ^[217] , 107*		89 ₈	—	3.99 ₂₆
DGEVA/MDEA	—	1.144 ₄	104*		98 ₁₃	—	3.23 ₁₈
DGEVA/MXDA	—	1.219 ₃	74*		75 ₉	—	3.41 ₂₄
PHTE/IPDA	—	1.108 ₅	225*.#		226 ₁₅	—	3.99 ₃₃
PHTE/MDEA	—	1.104 ₆	117*		132 ₈	—	3.71 ₂₉
PHTE/MXDA	—	1.202 ₅	176*		170 ₁₀	—	4.88 ₁₈

TABLE D.2 – Ensemble de données simulées et expérimentales compilées pour les résines polyuréthanes réticulées à 95 % avec un ratio OH:OCN de 1:1. Les indices indiquent la précision de la ou des dernières décimales, par exemple, 1.050₃ signifie 1.050 ± 0.003.

Systèmes	Densité (g/cm ³)		T_g (°C)		E (GPa)	
	Exp	Simu	Exp	Simu	Exp	Simu
CAPA2043/DN	—	1.114 ₆	—	-32 ₇	—	1.81 ₄₈
CAPA3091/DN	—	1.127 ₃	—	-31 ₆	—	3.05 ₂₃
CAPA3091/DXP	—	1.119 ₇	—	-32 ₈	—	3.53 ₃₉
CAPA3091/DZ	—	1.101 ₇	—	-19 ₉	—	3.13 ₂₃
UHC50-100/DN	1.138 ₂	1.108 ₅	-35	-45 ₅	—	1.98 ₁₅
UHC50-100/DXP	—	1.104 ₇	—	-43 ₅	—	2.06 ₁₂
UHC50-100/DZ	—	1.102 ₅	—	-28 ₆	—	2.48 ₂₀

TABLE D.3 – Ensemble de données simulées et expérimentales compilées pour les résines polyuréthanes réticulées à 95 % avec un ratio OH:OCN de 1:1.3. Les indices indiquent la précision de la ou des dernières décimales, par exemple, 1.050_3 signifie 1.050 ± 0.003 .

Systèmes	Densité (g/cm ³)		T_g (°C)		E (GPa)	
	Exp	Simu	Exp	Simu	Exp	Simu
CAPA2043/DN	—	—	—	—	—	—
CAPA3091/DN	1.138 ₁	—	—	-34 ₇	—	2.28 ₁₆
CAPA3091/DXP	—	—	—	—	—	—
CAPA3091/DZ	—	—	54	—	—	—
UHC50-100/DN	1.138 ₁	1.110 ₁	-35	-55 ₅	—	1.76 ₉
UHC50-100/DXP	1.106 ₁	—	-33	—	—	—
UHC50-100/DZ	1.129 ₁	—	-4	—	—	—

TABLE D.4 – Ensemble de données simulées et expérimentales compilées pour les résines polyuréthanes réticulées à 95 % avec un ratio OH:OCN de 1:1.7. Les indices indiquent la précision de la ou des dernières décimales, par exemple, 1.050_3 signifie 1.050 ± 0.003 .

Systèmes	Densité (g/cm ³)		T_g (°C)		E (GPa)	
	Exp	Simu	Exp	Simu	Exp	Simu
CAPA2043/DN	—	—	—	—	—	—
CAPA3091/DN	—	1.118 ₁	—	-50 ₅	—	2.25 ₁₃
CAPA3091/DXP	—	—	—	—	—	—
CAPA3091/DZ	—	—	—	—	—	—
UHC50-100/DN	—	1.105 ₁	—	-49 ₆	—	1.18 ₁₁
UHC50-100/DXP	—	—	—	—	—	—
UHC50-100/DZ	—	—	—	—	—	—

Récapitulatif des propriétés interfaciales liquide-vapeur

TABLE E.1 – Tableau regroupant les données nécessaires au calcul des corrections à longue distance d'après Eq 4.10 selon les molécules étudiées et le cutoff employé.

Systèmes	DETA	IPDA	TEPA	MDA	DGEBA	DGEBF	DGEVA	DGEBU
ρ_L [g/cm ³]	0.839	0.900	0.754	0.775	1.112	1.070	1.065	0.921
ρ_G [g/cm ³]	0.008	0.000	0.004	0.003	0.000	0.004	0.004	0.005
d [Å]	12.355	5.660	6.057	9.256	4.385	12.159	10.628	5.704
M [g/mol]	103.2	170.3	189.3	119.2	340.4	312.4	282.3	202.2
Nb pairs	400	1156	1296	441	2401	1849	1444	1024
Rc [Å]	4	20.6	35.8	28.1	18.7	60.3	30.5	29.6
	8	10.6	15.5	12.6	8.8	24.9	15.5	14.4
	12	5.9	7.7	6.4	4.7	12.0	8.6	7.9
	16	3.7	4.5	3.7	2.9	7.0	5.4	4.9
	20	2.6	3.0	2.4	1.9	4.5	3.7	3.3
	24	1.8	2.1	1.7	1.4	3.2	2.7	2.4
	50	0.5	0.6	0.4	0.3	0.7	0.7	0.6
	100	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1

TABLE E.2 – Compilations des données expérimentales et simulées pour les tensions de surface liquide-vapeur de résines époxy et des durcisseurs associés à 300K. Les valeurs apposées de * ont été faite expérimentalement dans le cadre de ce travail. Les indices indiquent la précision de la dernière décimale, par exemple, 40.5₃₀ signifie 40.5 ± 3.0.

Systèmes	$\gamma_{LV,300K}$ (mN m ⁻¹)		$\gamma_{LV,400K}$ (mN m ⁻¹)		$-\frac{d\gamma}{dT}$ (mN m ⁻¹ K ⁻¹)	
	Exp	Simu	Exp	Simu	Exp	Simu
DGEBA	38 ₁ * 47.2 [218] 47.2 [219] 46.4 [220] 46 [221] 43.9 ^a [82] 36.3 ^b [80] 44.1 ₂ [83]	50.7 ₃₀	27.4 ^a 31.8 ^a 31.3 ^{a,b}	34.3 ₁₄	0.186 [221] 0.098 [82] 0.05 [80]	0.164
DGEBF	41 ₂ *	55.0 ₁₀		36.5 ₃		0.185
DGEVA	50 ₃ *	56.0 ₂₇		36.3 ₂		0.197
DGEBU	45 ₂ * 28.7 ^a [82] 41.9 [219]	44.4 ₄	22.4 ^a	27.7 ₃	0.063 [82]	0.167
IPDA	34 ₂ * 34.0 ^a [82]	31.0 ₄	21 ^a	16.8 ₃	0.106 [82]	0.142
DETA	47 ₄ * 42.0 [219]	45.8 ₁₃		24.6 ₅		0.212
TEPA	—	61.6 ₄₂		29.3 ₄		0.323
MDA	—	48.4 ₃₈		25.3 ₈		0.231

^a Valeurs estimées d'après $-\frac{d\gamma}{dT}$

^b mélangé avec de l'éther diglycidyle de polypropylène glycol

Bibliographie

- [1] B. J. Alder, T. E. Wainwright. *The Journal of Chemical Physics*, **31**, 459 (1959). (Cité en page 1.)
- [2] I. Hamerton, C. R. Heald, B. J. Howlin. *J. Mater. Chem.*, **6**, 311 (1996). (Cité en page 2.)
- [3] D. E. Shaw, *et al.*, *Proceedings of the International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis*, SC '21 (Association for Computing Machinery, New York, NY, USA, 2021). (Cité en page 2.)
- [4] R. Mezzenga, P. Schurtenberger, A. Burbidge, M. Michel. *Nature Materials*, **4**, 729 (2005). (Cité en page 2.)
- [5] H. Washizu, *et al.*. *Faraday Discuss.*, **156**, 279 (2012). (Cité en page 2.)
- [6] S. Banerjee, *et al.*. *The Journal of Physical Chemistry B*, **121**, 8638 (2017). (Cité en page 2.)
- [7] P. T. Shemella, T. Laino, O. Fritz, A. Curioni. *The Journal of Physical Chemistry B*, **116**, 7351 (2012). (Cité en page 2.)
- [8] D. Meng, *et al.*, *Molecular Dynamics Simulations of Nano-scale Icing Phenomena* (AIAA AVIATION 2020 FORUM, 2020), chap. Ice Adhesion Measurement and Modeling. (Cité en page 2.)
- [9] D. R. Lide, *et al.*, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005 (CRC Press, Boca Raton, FL, 2005), chap. 12 : Properties of Solids. (Cité en pages 3, 8 et 66.)
- [10] G. E. Pike, C. H. Seager. *Phys. Rev. B*, **10**, 1421 (1974). (Cité en pages 4, 5 et 6.)
- [11] F. Lux. *Journal Of Materials Science*, **28**, 285 (1993). (Cité en page 6.)
- [12] R. Taherian. *Composites Science and Technology*, **123**, 17 (2016). (Cité en page 6.)
- [13] O. Folorunso, Y. Hamam, R. Sadiku, S. S. Ray, A. G. Joseph. *Polymers*, **11**, 1250 (2019). (Cité en page 6.)
- [14] S. Kirkpatrick. *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 574 (1973). (Cité en page 7.)
- [15] J. Janzen. *Journal of Applied Physics*, **46**, 966 (1975). (Cité en page 7.)
- [16] F. Bueche. *Journal of Applied Physics*, **43**, 4837 (1972). (Cité en page 7.)
- [17] M. Sumita, H. Abe, H. Kayaki, K. Miyasaka. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **25**, 171 (1986). (Cité en page 7.)
- [18] M. Sumita, S. Asai, N. Miyadera, E. Jojima, K. Miyasaka. *Colloid & Polymer Sci*, **264**, 212 (1986). (Cité en page 7.)
- [19] B. Wessling. *Synthetic Metals*, **27**, A83 (1988). (Cité en page 7.)
- [20] Y. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, E. V. Lebedev. *European Polymer Journal*, p. 11 (2002). (Cité en page 7.)
- [21] E. Mamunya, V. Davidenko, E. Lebedev. *Composite Interfaces*, **4**, 169 (1996). (Cité en page 7.)
- [22] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, G. de With. *Powder Technology*, **221**, 351 (2012). Selected papers from 2010 AIChE Annual Meeting. (Cité en page 8.)
- [23] H. Heinz, R. A. Vaia, B. L. Farmer, R. R. Naik. *J. Phys. Chem*, **112**, 17281 (2008). (Cité en pages 9, 27, 66, 69 et 73.)
- [24] H. Heinz, T.-J. Lin, R. Kishore Mishra, F. S. Emami. *Langmuir*, **29**, 1754 (2013). (Cité en page 9.)
- [25] Z. E. Hughes, L. B. Wright, T. R. Walsh. *Langmuir*, **29**, 13217 (2013). (Cité en page 9.)
- [26] Y. Zhou, W. A. Saidi, K. A. Fichthorn. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 3366 (2014). (Cité en pages 9 et 10.)
- [27] J.-P. Jalkanen, F. Zerbetto. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5595 (2006). (Cité en page 9.)

- [28] M. Blazhynska, A. Kyrychenko, O. Kalugin. *Chemical Series* (2019). (Cité en page 10.)
- [29] H. Bhattarai, K. E. Newman, J. D. Gezelter. *Phys. Rev. B*, **99**, 094106 (2019). (Cité en page 10.)
- [30] I. L. Geada, H. Ramezani-Dakhel, T. Jamil, M. Sulpizi, H. Heinz. *Nat Commun*, **9**, 716 (2018). (Cité en page 10.)
- [31] J.-P. Pascault, R. J. J. Williams, *General Concepts about Epoxy Polymers* (John Wiley & Sons, Ltd, 2010), chap. 1, pp. 1–12. (Cité en page 10.)
- [32] A. A. Gavrillov, P. V. Komarov, P. G. Khalatur. *Macromolecules*, **48**, 206 (2015). (Cité en page 10.)
- [33] C. Li, A. Strachan. *J Polym Sci B Polym Phys*, **53**, 103 (2015). (Cité en page 11.)
- [34] P. V. Komarov, C. Yu-Tsung, C. Shih-Ming, P. G. Khalatur, P. Reineker. *Macromolecules*, **40**, 8104 (2007). (Cité en page 11.)
- [35] A. A. Gavrillov, P. V. Komarov, P. G. Khalatur. *Macromolecules*, **48**, 206 (2015). (Cité en page 11.)
- [36] D. V. Guseva, *et al.*. *J Polym Sci B Polym Phys*, **56**, 362 (2018). (Cité en page 11.)
- [37] A. Prasad, T. Grover, S. Basu. *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, **2** (2010). (Cité en page 11.)
- [38] A. Gavrielides, T. Duguet, M. AufrayMoi, C. Lacaze-Dufaure. *Int J Polym Sci*, **2019** (2019). (Cité en pages 11 et 114.)
- [39] M. S. Radue, V. Varshney, J. W. Baur, A. K. Roy, G. M. Odegard. *Macromolecules*, **51**, 1830 (2018). (Cité en page 11.)
- [40] A. Bandyopadhyay, P. K. Valavala, T. C. Clancy, K. E. Wise, G. M. Odegard. *Polymer*, **52**, 2445 (2011). (Cité en page 11.)
- [41] H. B. Fan, M. M. Yuen. *Polymer*, **48**, 2174 (2007). (Cité en page 11.)
- [42] N. Nouri, S. Ziaei-Rad. *Macromolecules*, **44**, 5481 (2011). (Cité en page 11.)
- [43] C. Li, A. Strachan. *Polymer*, **51**, 6058 (2010). (Cité en page 11.)
- [44] A. Shokuhfar, B. Arab. *J Mol Model*, **19**, 3719 (2013). (Cité en page 11.)
- [45] C. Jang, T. W. Sirk, J. W. Andzelm, C. F. Abrams. *Macromol Theory Simul*, **24**, 260 (2015). (Cité en page 11.)
- [46] J. L. Tack, D. M. Ford. *J. Mol. Graph. Model.*, **26**, 1269 (2008). (Cité en page 11.)
- [47] V. Varshney, S. S. Patnaik, A. K. Roy, B. L. Farmer. *Macromolecules*, **41**, 6837 (2008). (Cité en page 11.)
- [48] S. Yu, S. Yang, M. Cho. *J. Appl. Phys.*, **110**, 124302 (2011). (Cité en page 11.)
- [49] J. Choi, S. Yu, S. Yang, M. Cho. *Polymer*, **52**, 5197 (2011). (Cité en page 11.)
- [50] S. Yu, S. Yang, M. Cho. *Polymer*, **50**, 945 (2009). (Cité en page 11.)
- [51] J. J. Schichtel, A. Chattopadhyay. *Comput. Mater. Sci.*, **174**, 109469 (2020). (Cité en pages 11 et 31.)
- [52] C. Wu, W. Xu. *Polymer*, **47**, 6004 (2006). (Cité en page 11.)
- [53] C. Wu, W. Xu. *Polymer*, **48**, 5802 (2007). (Cité en pages 11 et 41.)
- [54] Z. Wang, *et al.*. *Mol Simul*, **41**, 1515 (2015). (Cité en pages 11, 41 et 114.)
- [55] P.-H. Lin, R. Khare. *Macromolecules*, **42**, 4319 (2009). (Cité en page 11.)
- [56] F. Jeyranpour, G. Alahyarizadeh, B. Arab. *J. Mol. Graph. Model.*, **62**, 157 (2015). (Cité en page 11.)
- [57] T. Clancy, S. Frankland, J. Hinkley, T. Gates. *Polymer*, **50**, 2736 (2009). (Cité en page 11.)
- [58] B. Demir, T. R. Walsh. *Soft Matter*, **12**, 2453 (2016). (Cité en page 11.)
- [59] H. Liu, *et al.*. *Macromolecules*, **44**, 8650 (2011). (Cité en page 11.)
- [60] S.-H. Chang, H.-S. Kim. *Polymer*, **52**, 3437 (2011). (Cité en page 11.)
- [61] N. J. Soni, P.-H. Lin, R. Khare. *Polymer*, **53**, 1015 (2012). (Cité en page 11.)

- [62] T. W. Sirk, *et al.* *Polymer*, **58**, 199 (2015). (Cité en page 11.)
- [63] B. Arab, A. Shokuhfar, S. Ebrahimi-Nejad, *Proceedings of the International Conference Nanomaterials : Applications and Properties* (Sumy State University Publishing, 2012), pp. 01ndlcn11–1–01ndlcn11–4. (Cité en pages 11, 41 et 114.)
- [64] B. Arab, A. Shokuhfar. *J. Nano- Electron. Phys*, **5**, 01013 (2013). (Cité en page 11.)
- [65] M. Langeloth, T. Sugii, M. C. Böhm, F. Müller-Plathe. *J. Chem. Phys.*, **143**, 243158 (2015). (Cité en page 11.)
- [66] S. Masoumi, B. Arab, H. Valipour. *Polymer*, **70**, 351 (2015). (Cité en page 11.)
- [67] J. Fan, A. Anastassiou, C. W. Macosko, E. B. Tadmor. *Polymer*, **196**, 122477 (2020). (Cité en page 11.)
- [68] S. C. Chowdhury, R. M. Elder, T. W. Sirk, J. W. Gillespie. *Compos. B. Eng.*, **186**, 107814 (2020). (Cité en pages 11 et 44.)
- [69] P. N. Patil, *et al.* *Soft Matter*, **9**, 3589 (2013). (Cité en pages 11 et 44.)
- [70] V. P. do Canto, C. E. Thompson, P. A. Netz. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **89**, 82 (2019). (Cité en page 11.)
- [71] M. Rahmati, H. Modarress, R. Gooya. *Polymer*, **53**, 1939 (2012). (Cité en page 11.)
- [72] Y. Luo, *et al.* *Soft Matter*, **17**, 2191 (2021). (Cité en page 11.)
- [73] X. Chen, *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 17620 (2020). (Cité en page 11.)
- [74] R. Pan, L. L. Wang, R. Shanks, Y. Liu. *Silicon*, **11**, 2253 (2019). (Cité en page 11.)
- [75] R. Yu, *et al.* *Materials & Design*, **209**, 109994 (2021). (Cité en page 11.)
- [76] S. Zhu, N. Lempešis, P. J. in 't Veld, G. C. Rutledge. *Macromolecules*, **51**, 9306 (2018). (Cité en page 11.)
- [77] N. Lempešis, P. J. in 't Veld, G. C. Rutledge. *Macromolecules*, **50**, 7399 (2017). (Cité en page 11.)
- [78] J. Hu, *et al.* *Scientific Reports*, **6**, 1 (2016). (Cité en page 11.)
- [79] W. R. Tyson, W. A. Miller. *Surf. Sci.*, **62**, 267 (1977). (Cité en pages 12, 76 et 77.)
- [80] S. Page, J. C. Berg, J.-A. E. Månson. *J Adhes Sci Technol*, **15**, 153 (2001). (Cité en pages 12 et 118.)
- [81] J. R. Abbott, B. G. Higgins. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1985 (1988). (Cité en page 12.)
- [82] D. Chen, J. P. Pascault, D. Sage. *Die Makromolekulare Chemie*, **192**, 867 (1991). (Cité en pages 12 et 118.)
- [83] A. Synytska, *et al.* *The Journal of Adhesion*, **80**, 667 (2004). (Cité en pages 12 et 118.)
- [84] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids : Second Edition* (Oxford : Clarendon Press, 2017). (Cité en pages 13, 14 et 15.)
- [85] G. R. Somayajulu. *Int. J. Thermophys.*, **9**, 559 (1988). (Cité en page 13.)
- [86] G. J. Gittens. *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 406 (1968). (Cité en page 13.)
- [87] J. J. Jasper. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 841 (1972). (Cité en page 13.)
- [88] G. Vasquez, E. Alvarez, J. M. Navaza. *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 611 (1995). (Cité en pages 13, 72 et 79.)
- [89] A. Ghoufi, P. Malfreyt, D. J. Tildesley. *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 1387 (2016). (Cité en pages 13 et 14.)
- [90] J. Lopez-Lemus, J. Alexandre. *Mol. Phys.*, **100**, 2983 (2002). (Cité en pages 13 et 52.)
- [91] J. Janeček. *J. Chem. Phys.*, **131**, 6264 (2006). (Cité en page 13.)
- [92] J. Janeček, H. Krienke, G. Schmeer. *Condens. Matter Phys.*, **10**, 415 (2007). (Cité en page 13.)
- [93] R. E. Isele-Holder, W. Mitchell, A. E. Ismail. *J. Chem. Phys.*, **157**, 174107 (2012). (Cité en pages 13, 52 et 53.)
- [94] R. E. Isele-Holder, W. Mitchell, J. R. Hammond, A. Kohlmeyer, A. E. Ismail. *J. Chem. Theory. Comput.*, **9**, 5412 (2013). (Cité en pages 13 et 52.)

- [95] F. Goujon, A. Ghoufi, P. Malfreyt, D. J. Tildesley. *J. Chem. Theory Comput.*, **11**, 4575 (2015). (Cité en page 13.)
- [96] M. Guo, B. Lu. *J. Chem. Phys.*, **106**, 3688 (1997). (Cité en page 13.)
- [97] M. Guo, B. C. Y. Lu. *J. Chem. Phys.*, **109**, 1134 (1998). (Cité en page 13.)
- [98] A. Trokhymchuk, J. Alexandre. *J. Chem. Phys.*, **111**, 8510 (1999). (Cité en pages 13 et 52.)
- [99] F. Goujon, *et al.* *J. Chem. Phys.*, **121**, 12559 (2004). (Cité en pages 13 et 52.)
- [100] J. R. Errington. *J. Chem Phys.*, **67**, 012102 (2003). (Cité en page 13.)
- [101] P. Orea, J. Lopez-Lemus, J. Alexandre. *J. Chem. Phys.*, **123**, 114702 (2005). (Cité en page 13.)
- [102] M. Gonzalez-Melchor, P. Orea, J. Lopez-Lemus, F. Bresme, J. Alexandre. *J. Chem. Phys.*, **122**, 094503 (2005). (Cité en page 13.)
- [103] F. Biscay, A. Ghoufi, F. Goujon, V. Lachet, P. Malfreyt. *J. Chem. Phys.*, **130**, 184710 (2009). (Cité en page 13.)
- [104] T. Young. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **95**, 65 (1805). (Cité en page 14.)
- [105] A. Marmur. *Soft Matter*, **2**, 12 (2006). (Cité en page 14.)
- [106] E. Bormashenko. *Low Temperature Physics*, **42**, 622 (2016). (Cité en page 14.)
- [107] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surfaces forces* (Academic Press, New-York, 2011), third edn. (Cité en page 14.)
- [108] J. S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity* (Clarendon Press, Oxford, 1982). (Cité en pages 14, 53 et 54.)
- [109] J. K. Lee, J. A. Barker, G. M. Pound. *J. Chem. Phys.*, **60**, 1976 (1974). (Cité en page 14.)
- [110] K. S. Liu. *J. Chem. Phys.*, **60**, 4226 (1974). (Cité en page 14.)
- [111] A. Trokhymchuk, J. Alexandre. *J. Chem. Phys.*, **111**, 8510 (1999). (Cité en page 14.)
- [112] F. Goujon, P. Malfreyt, A. Boutin, A. H. Fuchs. *Mol. Simul.*, **27**, 99 (2001). (Cité en page 14.)
- [113] C. Ibergay, *et al.* *Phys. Rev. E*, **75**, 051602 (2007). (Cité en page 14.)
- [114] F. Goujon, A. Ghoufi, P. Malfreyt, D. J. Tildesley. *J. Chem. Theory Comput.*, **11**, 4575 (2015). (Cité en page 14.)
- [115] G. J. Gloor, G. Jackson, F. J. Blas, E. de Miguel. *J. Chem. Phys.*, **123**, 134703 (2005). (Cité en page 14.)
- [116] F. Biscay, A. Ghoufi, F. Goujon, V. Lachet, P. Malfreyt. *J. Chem. Phys.*, **130**, 184710 (2009). (Cité en page 14.)
- [117] R. Shuttleworth. *Proc. Phys. Soc. A*, **63**, 444 (1950). (Cité en page 15.)
- [118] P. Müller, A. Saul. *Surf. Sci. Rep.*, **54**, 157 (2004). (Cité en page 15.)
- [119] A. Kaarma. *Phys. Rev. E*, **48**, 3441 (1993). (Cité en page 15.)
- [120] F. Leroy, D. J. V. A. dos Santos, F. Müller-Plathe. *Macromol. Rapid. Commun.*, **30**, 864 (2009). (Cité en page 15.)
- [121] F. Leroy, F. Müller-Plathe. *J. Chem Phys.*, **133**, 044110 (2010). (Cité en page 15.)
- [122] F. Leroy, S. Liu, J. Zhang. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 28470 (2015). (Cité en page 15.)
- [123] F. Leroy, F. Müller-Plathe. *Langmuir*, **31**, 8335 (2015). (Cité en page 15.)
- [124] A. R. Nair, S. P. Sathian. *J. Chem Phys.*, **137**, 084702 (2012). (Cité en page 15.)
- [125] B. B. Laird, R. L. Davidchack, Y. Yang, M. Asta. *J. Chem. Phys.*, **131**, 114110 (2009). (Cité en page 15.)
- [126] H. D. d'Oliveira, X. Davoy, E. Arche, P. Malfreyt, A. Ghoufi. *J. Chem. Phys.*, **146**, 214112 (2017). (Cité en page 15.)
- [127] T. Dreher, *et al.* *J. Chem. Phys.*, **148**, 034702 (2018). (Cité en page 15.)
- [128] T. Dreher, *et al.* *J. Chem Phys.*, **150**, 014703 (2019). (Cité en page 15.)

- [129] A. Ghoufi, P. Malfreyt. *Mol. Phys.*, **119**, e1948121 (2021). (Cité en page 15.)
- [130] F. Goujon, A. Ghoufi, P. Malfreyt. *J. Chem Phys.*, **154**, 104504 (2021). (Cité en pages 15 et 73.)
- [131] C. D. van Engers, *et al.* *Nano Lett.*, **17**, 3815 (2017). (Cité en page 15.)
- [132] J. Zhong, *et al.* *J Appl Polym Sci*, **136**, 48207 (2019). (Cité en page 16.)
- [133] X. Yan, *et al.* *Carbon*, **50**, 2899 (2012). (Cité en page 16.)
- [134] C. He, *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 12175 (2015). (Cité en page 16.)
- [135] J. Smith. *Composites Science and Technology*, **63**, 1599 (2003). (Cité en page 16.)
- [136] A. Sinsawat, K. L. Anderson, R. A. Vaia, B. L. Farmer. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **41**, 3272 (2003). (Cité en page 16.)
- [137] S. Asakura, F. Oosawa. *J. Polym. Sci.*, **33**, 183 (1958). (Cité en page 16.)
- [138] V. V. Ginzburg, *Recent Developments in Theory and Modeling of Polymer-Based Nanocomposites* (Springer International Publishing, 2019), vol. 94, pp. 205–224. (Cité en page 16.)
- [139] Y. C. Jean, J. D. Van Horn, W.-S. Hung, K.-R. Lee. *Macromolecules*, **46**, 7133 (2013). (Cité en page 16.)
- [140] Q. Zeng, A. Yu, G. Lu. *Progress in Polymer Science*, **33**, 191 (2008). (Cité en page 21.)
- [141] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Oxford University Press, 2017), second edition edn. Ocl  : 1000409581. (Cité en pages 22 et 26.)
- [142] H. Sun. *J. Phys. Chem. B*, p. 27 (2002). (Cité en pages 22 et 27.)
- [143] H. Sun. *Macromolecules*, **28**, 701 (1995). (Cité en pages 22 et 27.)
- [144] W. D. Cornell, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5179 (1995). (Cité en pages 22 et 27.)
- [145] J. Wang, R. Wolf, J. Caldwell, P. Kollman, D. Case. *J. Comput. Chem.*, **25**, 1157 (2004). (Cité en pages 22 et 27.)
- [146] J. Wang, W. Wang, P. A. Kollman, D. A. Case. *J. Mol. Graph. Model.*, **25**, 247 (2006). (Cité en pages 22 et 27.)
- [147] J. A. D. MacKerell, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3586 (1998). (Cité en pages 22, 27 et 66.)
- [148] K. Vanommeslaeghe, *et al.* *J Comput Chem*, **31**, 671 (2009). (Cité en pages 22, 27, 66 et 101.)
- [149] K. Vanommeslaeghe, A. D. MacKerell. *J Chem Inf Model*, **52**, 3144 (2012). (Cité en pages 22, 27, 66 et 101.)
- [150] K. Vanommeslaeghe, E. P. Raman, A. D. MacKerell. *J Chem Inf Model*, **52**, 3155 (2012). (Cité en pages 22, 27, 66 et 101.)
- [151] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225 (1996). (Cité en page 22.)
- [152] S. Nosé. *The Journal of Chemical Physics*, **81**, 511 (1984). (Cité en page 23.)
- [153] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A*, **31**, 1695 (1985). (Cité en page 23.)
- [154] H. C. Andersen. *The Journal of Chemical Physics*, **72**, 2384 (1980). (Cité en page 23.)
- [155] A. Gooneie, S. Schuschnigg, C. Holzer. *Polymers*, **9**, 16 (2017). (Cité en page 23.)
- [156] I. Carmesin, K. Kremer. *Macromolecules*, **21**, 2819 (1988). (Cité en page 23.)
- [157] P. J. Hoogerbrugge, J. M. V. A. Koelman. *Europhys. Lett.*, **19**, 155 (1992). (Cité en page 24.)
- [158] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225 (1996). (Cité en page 27.)
- [159] W. L. Jorgensen, J. Tirado-Rives. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **102**, 6665 (2005). (Cité en page 27.)
- [160] S. Seo, W. Shinoda. *J. Chem. Theory Comput.*, **15**, 762 (2019). (Cité en page 27.)
- [161] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10024 (1992). (Cité en page 27.)

- [162] S. J. Marrink, H. J. Risselada, S. Yefimov, D. P. Tieleman, A. H. de Vries. *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 7812 (2007). (Cité en page 27.)
- [163] M. Waldman, A. Hagler. *Journal of Computational Chemistry*, **14**, 1077 (1993). (Cité en page 27.)
- [164] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, J. M. Martínez. *J Comput Chem*, **30**, 2157 (2009). (Cité en page 28.)
- [165] S. Nosé. *Mol Phys*, **52**, 255 (1984). (Cité en page 31.)
- [166] S. Plimpton. *J Comput Chem*, **117**, 1 (1995). (Cité en page 31.)
- [167] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers* (CRC Press, 2002). (Cité en page 31.)
- [168] F. Godey, M. Bensaid, A. Soldera. *Polymer*, **164**, 33 (2019). (Cité en page 32.)
- [169] G. Vignaud, *et al.* *Langmuir*, **30**, 11599 (2014). (Cité en page 32.)
- [170] T. Lan, J. M. Torkelson. *Polymer*, **55**, 1249 (2014). (Cité en page 32.)
- [171] C. F. Jekel, G. Venter, *pwlf : A Python Library for Fitting 1D Continuous Piecewise Linear Functions* (2019). (Cité en page 32.)
- [172] J. Dudowicz, J. F. Douglas, K. F. Freed. *J. Chem. Phys.*, **142**, 014905 (2015). (Cité en page 33.)
- [173] A. Ikeda, L. Berthier. *Phys. Rev. E*, **92**, 012309 (2015). (Cité en page 33.)
- [174] E. Sharmin, F. Zafar, *Polyurethane : An Introduction* (IntechOpen, Rijeka, 2012), chap. 1. (Cité en page 37.)
- [175] F. G. Garcia, B. G. Soares, V. J. R. R. Pita, R. Sánchez, J. Rieumont. *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 2047 (2007). (Cité en pages 42 et 114.)
- [176] P. J. in 't Veld, A. E. Ismail, G. S. Grest. *J. Chem. Phys.*, **127**, 144711 (2007). (Cité en page 52.)
- [177] D. Tameling, P. Springer, P. Bientinesi, A. E. Ismail. *J. Chem. Phys.*, **140**, 024105 (2014). (Cité en page 52.)
- [178] J. G. Kirkwood, F. P. Buff. *J. Chem. Phys.*, **17**, 338 (1949). (Cité en pages 53 et 54.)
- [179] J. H. Irving, J. Kirkwood. *J. Chem. Phys.*, **18**, 817 (1950). (Cité en page 53.)
- [180] J. P. R. B. Walton, D. J. Tildesley, J. S. Rowlinson, J. R. Henderson. *Mol. Phys.*, **48**, 1357 (1983). (Cité en page 53.)
- [181] J. P. R. B. Walton, D. J. Tildesley, J. S. Rowlinson, J. R. Henderson. *Mol. Phys.*, **50**, 1381 (1983). (Cité en page 53.)
- [182] K. Shi, E. E. Santiso, K. E. Gubbins. *J. Chem. Phys.*, **154**, 084502 (2021). (Cité en page 53.)
- [183] A. Harasima, *Advances in Chemical Physics* (Wiley & Sons, 1958). (Cité en page 54.)
- [184] J. D. Berry, M. J. Neeson, R. R. Dagastine, D. Y. Chan, R. F. Tabor. *Journal of Colloid and Interface Science*, **454**, 226 (2015). (Cité en page 54.)
- [185] E. M. Blokhuis, D. Bedaux, C. D. Holcomb, J. A. Zollweg. *Molec. Phys.*, **85**, 665 (1995). (Cité en page 56.)
- [186] J. L. F. Abascal, C. Vega. *J. Chem Phys.*, **123**, 234505 (2005). (Cité en page 57.)
- [187] D. B. Macleod. *Trans. Faraday Soc.*, **19**, 38 (1923). (Cité en page 58.)
- [188] K. A. Connors, J. L. Wright. *Analytical Chemistry*, **61**, 194 (1989). (Cité en page 62.)
- [189] Z. Zhang, *et al.* *Langmuir*, **35**, 12317 (2019). (Cité en page 62.)
- [190] W. Zwanzig. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1420 (1954). (Cité en pages 66 et 67.)
- [191] M. Mezei, D. L. Beveridge. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **482**, 1 (1986). (Cité en pages 66 et 67.)
- [192] A. Ghoufi, P. Malfreyt. *Mol. Phys.*, **104**, 2929 (2006). (Cité en pages 66 et 67.)
- [193] C. Chipot, A. Pohorille, *Free Energy Calculations : Theory and Applications in Chemistry and Biology*, Springer Series in Chemical Physics (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2007). (Cité en pages 66, 67 et 69.)

- [194] P. Hirel. *Comput. Phys. Commun.*, **197**, 212 (2015). (Cité en page 66.)
- [195] Y. Wu, H. L. Tepper, G. A. Voth. *J. Chem. Phys.*, **124**, 024503 (2006). (Cité en pages 66 et 73.)
- [196] T. C. Beutler, A. E. Mark, R. C. van Schaik, P. R. Gerber, W. F. van Gunsteren. *Chem. Phys. Lett.*, **222**, 529 (1994). (Cité en page 68.)
- [197] J. W. Gibbs, *The Collected Works of J. Willard Gibbs, Vol.1, Thermodynamics* (New Haven, Yale University Press, 1945). (Cité en page 75.)
- [198] J. H. Weijs, A. Marchand, B. Andreotti, D. Lohse, J. H. Snoeijer. *Phys. Fluids*, **23**, 022001 (2011). (Cité en page 75.)
- [199] L.-O. Heim, E. Bonaccorso. *Langmuir*, **29**, 14147 (2013). (Cité en page 75.)
- [200] C. Li, J. Huang, Z. Li. *Sci. Rep.*, **6**, 26788 (2016). (Cité en page 75.)
- [201] M. Kitabata, T. Taddese, S. Okazaki. *Langmuir*, **34**, 12214 (2018). (Cité en pages 75 et 76.)
- [202] J. Zhang, P. Wang, M. K. Borg, J. M. Reese, D. Wen. *Phys. Fluids*, **30**, 082003 (2018). (Cité en pages 75 et 76.)
- [203] J. Cordeiro, S. Desai. *J. Micro. Nanomanuf.*, **5**, 031008 (2017). (Cité en pages 75 et 76.)
- [204] D. Quere. *Nat. Mater.*, **3**, 79 (2004). (Cité en page 76.)
- [205] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press LLC : Boca Raton, 2003). (Cité en page 77.)
- [206] A. Stukowski. *Modelling And Simulation In Materials Science And Engineering*, **18** (2010). (Cité en page 84.)
- [207] K. Christensen, Percolation theory, Imperial College London, <http://web.mit.edu/ceder/publications/Percolation.pdf> (2002). (Cité en page 84.)
- [208] A. Dequidt, J. G. Solano Canchaya. *J. Chem. Phys.*, **143**, 084122 (2015). (Cité en page 89.)
- [209] J. G. Solano Canchaya, A. Dequidt, F. Goujon, P. Malfreyt. *The Journal of Chemical Physics*, **145**, 054107 (2016). (Cité en page 89.)
- [210] K. Kempfer, J. Devémy, A. Dequidt, M. Couty, P. Malfreyt. *Soft Matter*, **16**, 1538 (2020). (Cité en page 89.)
- [211] J. G. S. Canchaya, *et al.* *J. Chem. Phys.*, **151**, 064703 (2019). (Cité en page 89.)
- [212] K. Kempfer, J. Devémy, A. Dequidt, M. Couty, P. Malfreyt. *ACS Omega*, **4**, 5955 (2019). (Cité en page 89.)
- [213] E. Ernault, E. Richaud, B. Fayolle. *Polym. Degrad. Stab.*, **138**, 82 (2017). (Cité en page 114.)
- [214] M. Aufray, A. A. Roche. *J Adhes Sci Technol*, **20**, 1889 (2006). (Cité en page 114.)
- [215] W. Jilani, *et al.* *Polymer*, **79**, 73 (2015). (Cité en page 114.)
- [216] S. Prolongo, F. Mikes, J. Cabanelas, S. Paz-Abuin, J. Baselga. *J. Mater. Process. Technol*, **143-144**, 546 (2003). (Cité en page 114.)
- [217] M. Fache, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol. *Eur. Polym. J.*, **67**, 527 (2015). (Cité en page 114.)
- [218] L. H. Sharpe, H. Schonhorn, *Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints* (Amer Chemical Society, 1964), chap. 12, pp. 189–201. (Cité en page 118.)
- [219] T. J. Dearlove. *Journal of Applied Polymer Science*, **22**, 2509 (1978). (Cité en page 118.)
- [220] R. T. Foister. *Journal of Colloid and Interface Science*, **99**, 568 (1984). (Cité en page 118.)
- [221] J. E. Sohn, J. A. Emerson, P. A. Thompson, J. T. Koberstein. *Journal of Applied Polymer Science*, **37**, 2627 (1989). (Cité en page 118.)

Multi-scale numerical modelling for high performance materials

Abstract : With the arrival of hybrid materials for structural applications in the aeronautical industry, development times for new aircraft tend to increase. It is therefore becoming imperative to shorten development times by using new methodological processes. Numerical tools, and specifically here molecular dynamics, have a card to play to help accelerate this. The project replaces a metal mesh with conductive paint in order to reduce the mass of the aircraft while retaining its lightning protection properties.

The first phase of this project focused on the development of thermosetting resins, from their cross-linking to their thermo-mechanical characterisation by molecular dynamics. The first results concerning various resins showed a good reciprocity with the experimental data.

The second phase of this project highlighted the numerical biases involved in a solid-liquid interfacial study. The different interfacial tensions as well as the work of adhesion and the contact angle were calculated numerically for polymer-metal interfaces.

The last phase of the project focused on moving to a mesoscopic scale in order to determine the percolation threshold influenced by the polymer matrix. After an analytical study of the latter, first atomistic reference simulations were carried out.

In conclusion, numerical modelling has allowed the development of a new working methodology for the elaboration of high performance materials. The notion of conductivity was not only approached in a statistical manner but also took into account the influence of the matrix. This reflection can be transposed to other hybrid materials by generalising the modelling strategy for multi-scale studies.

Keywords : Molecular Dynamics, Multi-scale, Conductives Coatings

Modélisation numérique multi-échelle pour matériaux hautes performances

Résumé : L'industrie aéronautique voyant l'arrivée des matériaux hybrides pour des applications structurales, les temps de développement de nouveaux aéronefs tendent à augmenter. Il devient donc impératif de raccourcir les temps de développements en utilisant de nouveaux procédés méthodologiques. Les outils numériques, et spécifiquement ici la dynamique moléculaire, ont une carte à jouer pour aider à accélérer ceci. Dans le cadre du projet, un maillage métallique est remplacé par de la peinture conductrice afin de réduire la masse de l'aéronef tout en gardant ces propriétés anti-foudre. La première phase de ce projet s'est consacrée sur l'élaboration de résines thermodurcissables, de leur réticulation à leur caractérisation thermo-mécaniques par dynamique moléculaire. Les premiers résultats concernant des résines variées ont montré une bonne corrélation avec l'expérimentale.

La seconde phase de ce projet a permis de mettre en évidence les biais numériques qu'entraînent une étude interfaciale solide-liquide. Les différentes tensions interfaciales ainsi que le travail d'adhésion et l'angle de contact ont été calculé numériquement pour des interfaces polymère-métal.

La dernière phase du projet a mis en avant le passage à une échelle mésoscopique afin de pouvoir déterminer le seuil de percolation influencé par la matrice polymérique. Après une étude analytique de ce dernier, des premières simulations de référence atomistiques ont été réalisés.

Pour conclure, la modélisation numérique a permis de développer une nouvelle méthodologie de travail pour l'élaboration de matériaux hautes performances. La notion de conductivité n'a pas été abordée que de manière statistique mais a pris en compte l'influence de la matrice. Cette réflexion est transposable aux autres matériaux hybrides de par la généralisation de la stratégie de modélisation pour des études multi-échelle.

Mots clés : Dynamique Moléculaire, Multi-Échelle, Revêtements Conducteurs
