

Quatrième Journées de Modélisation Moléculaire des Polymères et Matériaux Amorphes

M. Couty (Michelin), P. Malfreyt(LTSP, UBP), V. Verney (LPMM, UBP), L. Petitjean (Michelin)

Clermont-Ferrand, les 16 et 17 Juin 2005

Cette réunion fait suite à celle organisée à l'Institut Charles Sadron (Strasbourg, 2004) par Hendrik Meyer et Joachim P. Wittmer et à celle organisée à Orsay par Bernard Rousseau (2003). Rappelons que les premières journées de modélisation moléculaire des polymères furent organisées à l'INSA de Lyon en 2002 par J.-Y. Cavallé et B. Sixou. Cette année, la réunion s'est déroulée sur deux journées et a été placée dans le cadre d'un atelier de prospective de la cellule Veille Technologique et Prospective sur les Polymères (V2P) du Groupe Français des Polymères.

Cette réunion avait pour but de favoriser les rencontres, au niveau national, des chercheurs des secteurs académiques et industriels, intéressés par la simulation des systèmes macromoléculaires complexes. Elle s'est adressée à la fois aux développeurs et utilisateurs d'algorithmes de simulations de type moléculaire, mésoscopique ou sur réseau ainsi qu'aux expérimentateurs ayant des attentes particulières ou désireux de découvrir de nouvelles techniques de simulation.

16 communications orales d'une durée de 30 minutes et une conférence invité ont eu comme objectif de faire l'état des lieux des méthodologies de simulations moléculaires appliquées aux systèmes macromoléculaires complexes. Le nombre d'inscrits était de 35 personnes.

Introduction

Avant de commencer le compte rendu de ces journées, il est utile de rappeler quelques notions sur les méthodes de modélisation moléculaire. En effet, le choix de la méthode de simulation numérique fixe les échelles temporelle et spatiale (Figure 1). Les méthodes de calculs quantiques (*ab initio*, semi-empiriques, DFT) concernent des distances de l'ordre du rayon atomique et une échelle temporelle de l'ordre de la femtoseconde. Les méthodes de type dynamique moléculaire traitant les interactions au niveau moléculaire associent des échelles d'espace de l'ordre du nanomètre et des échelles de temps allant de la picoseconde à la nanoseconde. Des techniques associant le calcul quantique (système complet ou une partie d'un système) et la dynamique (méthode Car et Parinello, méthode QM/MM) ont pour but d'assurer la transition entre ces deux groupes

d'échelles. Quant aux méthodes mésoscopiques (dynamique dissipative, dynamique brownienne), elles concernent des objets dont les dimensions sont intermédiaires entre le micromètre et le nanomètre. Ces méthodes sont particulièrement bien adaptées à l'étude de polymères, de colloïdes (entre 1 nm et 1 μm) et de mésophases et impliquent des échelles de temps de l'ordre de la microseconde. A des échelles de temps (seconde) et spatiales supérieures (centimètre), nous disposons des simulations numériques des milieux continus avec des équations de constitution macroscopiques (simulation d'écoulements de polymères en solution par exemple). L'ensemble de ces techniques de simulations font intervenir différents constituants de la matière tels que l'électron, la molécule, la macromolécule et la formation de micro-structures ou phases.

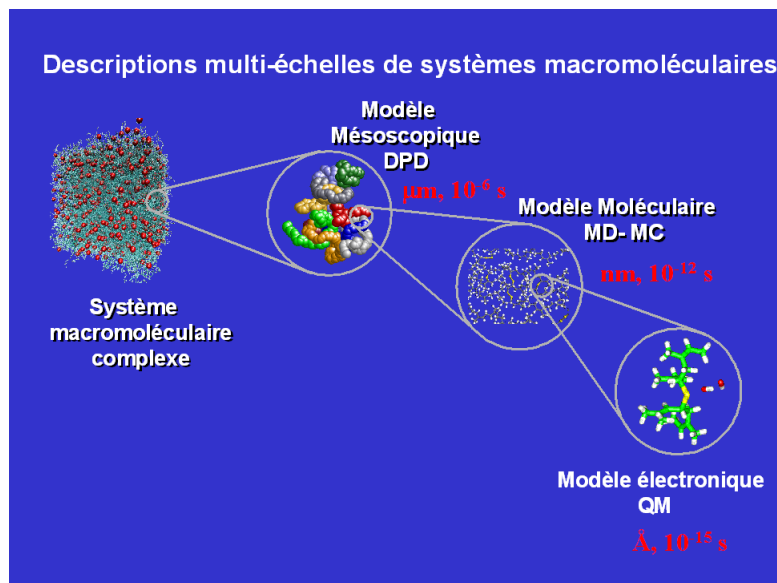


FIG. 1 – Différentes descriptions de la matière avec les échelles spatiales et temporelles associées.

En raison de leur grande taille et des échelles de temps qui leur sont associées, les matériaux à base de polymères constituent un véritable défi pour les simulations numériques de type Monte Carlo ou dynamique moléculaire. En effet, la complexité des systèmes macromoléculaires pour lesquels l'échelle de temps peut varier de la picoseconde (vibration de liaison chimique) à la microseconde voire la minute (processus de séparation de phase) et l'échelle spatiale de la valeur d'une liaison chimique (\AA) au diamètre de la pelote statistique (100 \AA) rend difficile au niveau calculatoire les simulations numériques au niveau moléculaire avec une description tout atome (Figure 2). En effet, le nombre d'interactions à calculer entre les centres de forces devient prohibitif. Des solutions existent et consistent à utiliser des modèles simplifiés. Un groupement CH_2 est décrit avec 3 atomes dans un modèle tout atome et seulement par un seul pseudo-atome dans un modèle unifié. Nous voyons apparaître le début de la description gros grains. Ce type de modèle reste largement utilisé avec les méthodes de dynamique moléculaire et Monte Carlo. Des descrip-

tions plus simplifiées consistent à modéliser un ensemble de monomères par une bille représentant alors un seul centre de force. L'atomicité est alors ignorée et le polymère est réellement décrit avec une approche gros grains. Ce type de représentation associée aux techniques de dynamique brownienne ou dissipative permet d'accéder à des propriétés et phénomènes se déroulant à des échelles spatiales et temporelles supérieures à celles échantillonnées par les simulations de type moléculaires.

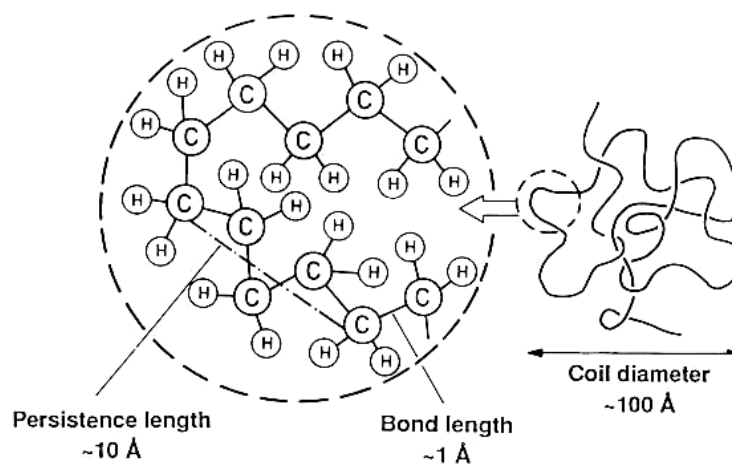


FIG. 2 – *Echelles spatiales caractéristiques d'un polymère. D'après K. Binder, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 50, 1, (1991).*

Résumé des présentations

Les systèmes (fondus de polymères, polymères aux interfaces, polymères amorphes) ont été étudiés en détail durant ces journées. Les propriétés telles que la température de transition vitreuse, la diffusion, viscosité, modules élastiques, friction, compression, solubilité de gaz, ont été largement présentées dans les exposés et le calcul de ces propriétés a été abordé à travers différentes techniques allant de la dynamique moléculaire et méthode de Monte Carlo à des techniques utilisant des description gros grains de la matière comme la dynamique dissipative ou dynamique brownienne.

Dans le cadre de l'étude des propriétés dynamiques des fondus de polymères, des simulations de dynamique moléculaire de fondus de polyéthylène utilisant un modèle atomistique sur des temps avoisinant les 20 ns ont permis d'extraire des fonctions de corrélation temporelles en accord avec celles déduites des expériences RMN et de spectroscopie de neutrons. De telles simulations montrent successivement un régime initial microscopique, un régime de Rouse et une régime

enchevêtré de type Rouse (**J.P. Ryckaert**). Des simulations mésoscopiques de type dynamique dissipative ont également montré qu'il était possible d'atteindre le régime de reptation en introduisant dans le modèle initial une répulsion segmentale afin de modéliser les conditions de non-croisement des chaînes (**B. Rousseau**). Une conférence de **J.P. Wittmer** a porté sur le caractère "idéal" des fondus de polymères. L'auteur a montré que la fonction de corrélation entre deux unités séparées par n monomères ne décroît pas de façon exponentielle avec n mais plutôt en $n^{-\frac{3}{2}}$ et propose en conséquence une révision de la définition de la longueur de persistence. Les calculs de propriétés mécaniques tels que modules élastiques et de propriétés de transport telle que la viscosité sur des fondus de polymères ont également été présentés (**M. Vladkov**) à partir de simulations de dynamique moléculaire hors équilibre et à l'équilibre.

Dans le cadre de l'étude de la cristallisation des polymères par dynamique moléculaire, **H. Meyer** a proposé un modèle mésoscopique et étudié la formation de structures durant le processus de cristallisation. **B. Monasse** a utilisé la dynamique moléculaire pour étudier la déformation plastique d'un polyéthylène semi-cristallin.

L'interaction gaz-polymère a également été proposée au cours de ces journées à travers deux exposés. Une conférence (**P. Paricaud**) a montré l'utilisation de l'équation d'état SAFT-VR pour le calcul de la solubilité des monomères dans les grains de polymères suspendus par un flux gazeux dans des différents systèmes polyéthylène + hydrocarbures. Le deuxième exposé (**F. Faure**) a montré les différents mouvements algorithmiques (translation, rotation, double bridging, reptation,...) nécessaires pour obtenir la relaxation des chaînes de polymères et la convergence du calcul de la solubilité. Des résultats ont été présentés sur les systèmes H₂S/polyéthylène et CO₂/polyéthylène.

Le phénomène de transition vitreuse pour des polymères amorphes denses a également été étudié par dynamique moléculaire (**B. Schnell**). L'auteur a présenté la réponse mécanique de ces systèmes à l'état vitreux lorsqu'ils sont soumis à de faibles déformations de type elongations uniaxiale, compression ou cisaillement. Les propriétés de transport de molécule de taille moyenne ont été présentées dans du polyéthylène dense amorphe (**J. Lezervant**). Les simulations de DM ont permis d'identifier différents mécanismes de transport (régime de Rouse, reptation) en fonction de la taille de la molécule diffusante. L'influence d'inclusions de silice dans une matrice d'un polymère amorphe idéal a été étudiée sur les propriétés mécaniques du nanocomposite ainsi formé (**V. Marcadon**) par dynamique moléculaire.

Les propriétés rhéologiques de polymères aux interfaces (brosses de polymères) ont été calculées

par dynamique dissipative et des profils de friction sont présentés en fonction de la distance de séparation entre les surfaces greffées (**F. Goujon**). Des dynamiques browniennes de micelles géantes en régime dilué et semi-dilué ont été développées (**H.Xu**) avec un modèle mésoscopique avec l'introduction de mécanismes de scission et de recombinaison. La mécanique de fibres semi-flexibles enchevêtrées est étudiée par DM: la densité et le nombre de liens par fibre à la transition sont déterminés en fonction du rapport de forme des fibres (**D. Rodney**). Une étude combinant les techniques quantique et moléculaire de type MD a été décrite dans le but d'expliquer l'hypothèse utilisée en moléculaire de la similarité des surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental et de l'état excité. Cette étude a porté sur les films de polymères (polystyrène et poly(N-vinylcarbazole) (**P.de. Sainte Claire**).

L'interaction plasma-isolant a été modélisée au travers les collisions d'une particule incidente de type Cu^+ et une paroi de polyéthylène. L'ablation du polymère est étudiée en fonction de la vitesse des ions incidents, de l'angle d'impact et du nombre de particules incidentes (**E. Duffour**).

M. NORO, responsable du secteur simulation à Unilever Research à Port Sunlight (Grande Bretagne) a présenté une conférence sur la simulation numérique de type mésoscopique appliquée aux problématiques d'Unilever. La simulation mésoscopique est une méthode qui a pour but de modéliser des phénomènes physiques et chimiques à des échelles spatiales et temporelles, qui sont intermédiaires entre l'échelle atomique et l'échelle macroscopique. Il a été question de la formation de mésophase (phase hexagonale, phase lamellaire) de fondus de copolymères diblocs linéaires ($A_m B_n$), système permettant également la comparaison des techniques de dynamique dissipative et dynamique brownienne. Le système mettant en jeux deux interfaces greffées de polymères en interaction sous cisaillement a été présenté; la dynamique de séparation de phases de systèmes vésiculaires, l'influence des molécules tension-actives sur les systèmes interfaciaux sont des problématiques qui ont été abordées à travers une description gros grains de la matière.

En résumé, ces journées ont mis en évidence un certain nombre de progrès dans la modélisation des polymères, progrès que l'on peut attribuer à la fois à une modélisation gros grains de la chaîne de polymère et à l'évolution de la puissance calculatoire. En effet, l'étude des phénomènes de cristallisation (objets de tailles radicalement différentes), de la dynamique des chaînes, des propriétés de transport nécessite une combinaison appropriée des méthodes atomistiques, mésoscopiques et macroscopiques. Nous avons vérifié que le régime de reptation pouvait être à la fois atteint à l'aide d'une description atomique grâce à la puissance de calcul et par une description gros grains avec des temps de calcul raisonnables. La propriété à calculer et le système à étudier fixent l'échelle temporelle et spatiale et par conséquent le modèle et la méthode de simulation à

utiliser. Cette approche multi-échelle a été largement abordée à travers ces journées et représente un élément clé pour la simulation numérique des systèmes macromoléculaires complexes.

L'ensemble des acteurs de ces journées se retrouveront l'année prochaine au mois de Septembre pour la Cinquième Journée de Modélisation Moléculaire des Polymères et Matériaux Amorphes, organisée par B. Monasse à Nice.

Programme scientifique des deux journées

- **J. P. Ryckaert**, "Dynamique moléculaire de fondus de polyéthylène: signature des enchevêtrements dans les fonctions de relaxation accessibles par RMN et par diffusion quasi élastique de neutrons".
- **J.P. Wittmer**, "Are polymer melts really "ideal"? 50 years after Flory's hypothesis computer simulations reveal deviations."
- **V. Marcadon**, " Interphase et effets de taille dans les nanocomposites particuliers. Confrontation entre dynamique moléculaire et modèle micromécanique".
- **B. Monasse**, "Modélisation par dynamique moléculaire de la déformation plastique du polyéthylène semi-cristallin."
- **B. Schnell**, "Etude par DM de la transition vitreuse et de la déformation sous Tg de polymères denses amorphes".
- **P. Paricaud**, "Modélisation de la solubilité des gaz dans le polyéthylène semi-cristallin".
- **J. Lezervant**, "Mechanisms of transport of medium-sized molecules in polyethylene: a molecular dynamics study at ambient temperature".
- **F. Faure**, "Etude de la solubilité des gaz dans une matrice polymère par la méthode de Monte Carlo".
- **M. Vladkov**, "Mesures de viscosité et coefficients élastiques dans un fondu de polymère par dynamique moléculaire".
- **H. Xu**, "Simulation en dynamique brownienne de micelles géantes linéaires".
- **Conférence invitée: M. Noro**, "Many body DPD: Mesoscale simulation in Unilever"
- **B. Rousseau**, "Dynamique dissipative de fondus de polymères".
- **F. Goujon**, "Simulation par dynamique dissipative de la compression de brosses de polymères sous cisaillement."
- **H. Meyer**, "Structure formation in supercooled polymer melts studied with slightly coarse-grained models".
- **D. Rodney**, " Modélisation discrète de la mécanique de milieux enchevêtrés"
- **P. de Sainte Claire**, "Simulation quantique et dynamique des mécanismes de fluorescence du polystyrène et du polyvinyl carbazole".
- **E. Duffour**, "Modélisation d'un cristal de polyéthylène en dynamique moléculaire: étude de la dynamique collisionnelle particule-surface, appliquée à l'interaction plasma-isolant".