

Simulation des propriétés mécaniques de polymères solides par des modèles « gros grains ».

Jean-Louis Barrat

Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, Université Grenoble Alpes

Institut Laue Langevin, Theory Group

Introduction

L'utilisation des polymères en tant que matériau de structure repose sur leurs propriétés mécaniques particulières : grande limite d'élasticité, durcissement à grande déformation. Ces propriétés, qui rendent les polymères fondamentalement différents des matériaux moléculaires ou de métaux, ont pour origine la connectivité des chaînes, leurs contraintes topologiques de non croisement et la micro ou nanostructure que l'on retrouve dans de nombreux systèmes. Celle-ci peut être due à une séparation de phase à l'échelle de la chaîne reflétant l'incompatibilité de différents blocs, ou à la transition de cristallisation qui conduit à la coexistence de domaines amorphes et de cristallites.

Pour modéliser cette situation qui implique simultanément l'échelle du monomère, l'échelle de la chaîne, et celle des nanostructures internes, une approche basée sur une description détaillée de la chaîne polymère par une dynamique moléculaire « tout atomes » décrivant les détails de la structure chimique est en générale trop coûteuse numériquement, compte tenu des grandes tailles et des échelles de temps longues. Par ailleurs, une approche plus macroscopique de type élément finis nécessite des hypothèses concernant les lois constitutives, qui sont souvent difficiles à lier de manière précise à la structure locale.

Notre approche se situe à une échelle intermédiaire, « gros grains », dans laquelle on ne représente pas les détails moléculaires des différentes chaînes mais on essaie de conserver les éléments essentiels qui font la spécificité des matériaux polymères, à savoir :

- La connectivité des chaînes, avec très peu de possibilité de rompre les liaisons covalentes dans le cadre d'une sollicitation mécanique.
- La contrainte topologique, deux chaînes ne peuvent se croiser
- La ségrégation locale en microdomaines des chaînes ou blocs de chaînes appartenant à des espèces différentes, voire à des phases différentes dans le cas des semicristallins.
- Les propriétés mécaniques locales peuvent différer considérablement entre domaines appartenant à des phases différentes (par exemple caoutchoutique/vitreux ou amorphe/cristallin).

Le modèle de base qui permet de respecter ces différentes contraintes a été proposé il y a plus de 30 ans par Kremer et Grest (Kremer, et al., 1986). Il est résumé dans la figure 1 ci-dessous, et sert encore de base à une grande partie des simulations de polymères à l'échelle mésoscopique qui nous intéresse. Dans ce modèle, chaque « atome » représenté par une particule interagissant par un potentiel de Lennard Jones est en réalité la représentation d'un groupe de monomères. Pour faire le lien entre ce modèle et un polymère spécifique, on doit faire un choix des valeurs des énergies d'interaction ou des diamètres qui permette de reproduire des grandeurs telles que la température de transition vitreuse, qui dans le cadre de ce modèle est une fraction de l'énergie d'interaction.

Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath

Gary S. Grest and Kurt Kremer*

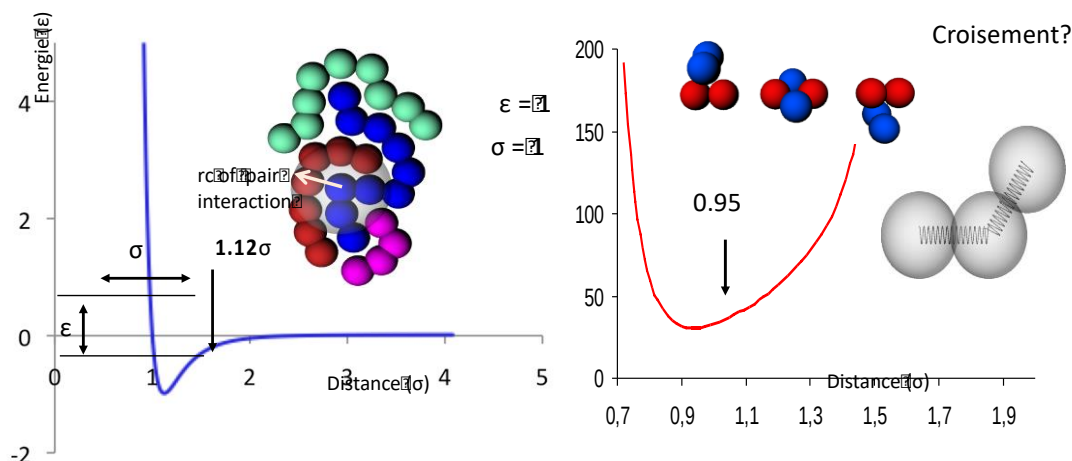
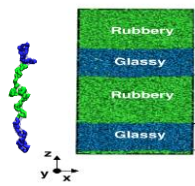
Corporate Research Science Laboratories, Exxon Research and Engineering Company,
Annandale, New Jersey 08801

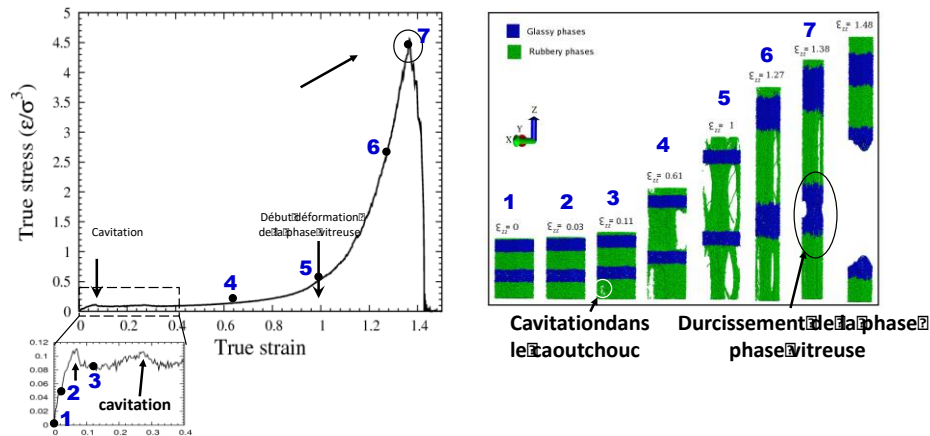
Figure 1 : l'article « historique » de Kremer et Grest en 1986, dont le titre peut sembler technique, a introduit le modèle le plus fréquemment utilisé (avec parfois des généralisations) dans le domaine de la simulation à gros grains des polymères. Ce modèle « bille ressort » (bead-spring) comprend deux ingrédients : des « billes » dont chacune représente un ensemble de monomères, et qui interagissent entre elles par le potentiel représenté sur le schéma de gauche. Ce potentiel est caractérisé par une échelle d'énergie attractive ε qui va être liée à la température de transition vitreuse, et une taille σ . Les « ressorts » connectent une bille à ses voisines sur la chaîne, et sont caractérisés par l'énergie potentielle représentée à droite, qui a un minimum pour une certaine longueur à vide. Un choix optimal des différents paramètres (longueur à vide des ressorts, taille des billes, raideur des ressorts) assure que l'événement de « croisement » entre les chaînes représenté haut à droite ne se produit statistiquement pratiquement jamais pour des températures « raisonnables ».

Déformation d'une phase nanostructurée

Afin d'illustrer la complexité de la réponse mécanique dès lors que l'on connecte différentes phases de propriétés différentes via la connectivité des chaînes, je commencerai par une étude extraite de la thèse de Ali Makke (Makke, 2011). On s'intéresse au cas apparemment assez simple d'une phase lamellaire formée de triblocs ABA, avec chacun des blocs A d'une longueur moitié de celle du bloc B. Les énergies d'interaction sont choisies pour que, à la température d'étude, la phase B soit dans un état caoutchoutique et la phase A dans un état vitreux. Le système est soumis à une sollicitation uniaxiale dans la direction perpendiculaire aux lamelles. Dans de telles conditions, il est clair que l'essentiel de la déformation est supporté par la lamelle caoutchoutique, et on pourrait donc s'attendre à observer une réponse mécanique comparable à celle du caoutchouc. En réalité cependant, la présence des lamelles vitreuses peu déformées fait que le caoutchouc ne peut pas se déformer à volume quasi constant en se contractant dans la direction transverse, mais est contraint latéralement. Le résultat est que son état de contrainte devient biaxial, et que la déformation donne lieu à une cavitation interne qui conduit éventuellement à la rupture. Cette situation est illustrée sur la figure 2, dans laquelle la cavitation est clairement observée au sein de la phase caoutchoutique.



Déformation uniaxiale d'un triblock en phase lamellaire



1

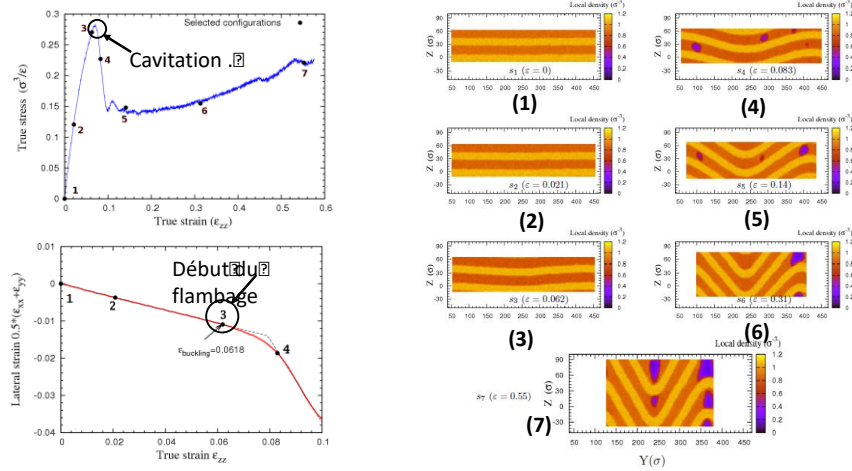
Figure 2 : Déformation uniaxiale d'une phase lamellaire. Pour ce système, la réponse est dominée par une réponse triaxiale de la phase caoutchoutique (en vert) jusqu'à une déformation de l'ordre de 1. Le caractère triaxial est imposé par la phase vitreuse (en bleu) qui agit comme un mors empêchant toute compression latérale. Le résultat est une déformation par cavitation. La configuration initiale est représentée en haut à gauche. La courbe donne la réponse contrainte déformation, et les configurations correspondant aux points indiqués sur cette courbe sont illustrées dans la figure de droite.

Cependant, l'échantillon présenté figure 2 est de taille très réduite, avec un rapport d'aspect proche de 1. Si on modifie ce rapport d'aspect en simulant des systèmes dont l'extension dans la direction parallèle aux lamelles est grande, une réponse totalement différente est observée. Les lamelles commencent à former des ondulations, puis des chevrons à grande déformation, la cavitation n'étant observée que à grande déformation à la pointe de ces chevrons (figure 3).

La raison de ce comportement peut être comprise sur la base d'un calcul d'élasticité assez simple et général pour les structures lamellaires présentant un fort contraste élastique entre différentes phases (Read, et al., 1999). Lorsque la structure lamellaire est étirée, la faible compressibilité de la phase caoutchoutique qui supporte l'étirement va impliquer que cette phase exerce une forte contrainte de compression dans la direction parallèle au lamelle, contrainte à laquelle la phase vitreuse résiste. Cependant, au-delà d'une certaine contrainte ou d'une certaine taille, une instabilité de flambage se produit. C'est cette instabilité qui donne lieu à la structure en chevrons.

Naturellement, on s'attend à ce que le flambage soit plus facile pour une lamelle plus longue, et donc devrait se produire à une longueur d'onde qui est fixée par la taille du système. Ce n'est pas ce qui se produit ni dans les expériences ni dans les simulations, où les chevrons adoptent une taille caractéristique bien définie. Nous avons pu décrire l'émergence de cette taille caractéristique comme résultant d'une compétition entre le taux de déformation et le taux de croissance des instabilités (Makke, et al., 2011).

Déformation uniaxiale d'une phase lamellaire de triblocs : apparition de l'instabilité en chevrons.



1

Figure 3 : Pour un échantillon de plus grande direction latérales, l'instabilité de cavitation dans la phase caoutchoutique (point 3 sur la courbe contrainte déformation en haut à gauche) est « préemptée » par une instabilité de flambage des lamelles vitreuses (orange clair) sous l'effet de la contrainte transverse qu'exerce la phase caoutchoutique qui tend à se contracter pour préserver l'incompressibilité. Cette instabilité se développe sur une grande amplitude, permettant la contraction du système dans la direction (courbe en bas à gauche). La cavitation (tâches violettes) n'est observée que à grande déformation (image 7) (d'après (Makke, et al., 2011)).

Ce type d'endommagement microscopique pourrait jouer un rôle important dans la déformation de structures lamellaires, qu'il s'agisse de copolymères à blocs ou de polymères semi cristallins. Dans ce dernier cas cependant, les tailles atteignables avec les moyens de calcul actuels ne permettent pas de simuler de manière réaliste une sphérolithe dans son ensemble, ce qui permettrait d'évaluer la contribution du mécanisme de flambage à la dissipation. Dans la section suivante, je discute cependant quelques aspects de la déformation de semi cristallins qui peuvent être approchés avec des modèles gros grains.

Déformation d'un polymère semi cristallin

La version initiale du modèle de Kremer Grest ne présente pas de phase cristalline à basse température, mais seulement des états amorphes. Le modèle le plus simple permettant de représenter des états semi-cristallins a été développé par H. Meier et F. Müller-Plathe (Meyer, et al., 2002), sur la base d'une représentation simplifiée des chaînes de PVA. En complément de contributions similaires à celles de Kremer Grest il contient une interaction angulaire entre monomères second voisins le long de la chaîne, qui favorise certaines corrélations angulaires et conduit à la formation de cristaux à basse température (figure 4).

Comme dans les expériences, le système que l'on obtient en refroidissant un fondu est composé d'une coexistence de phase amorphes et de phases cristallisées sous forme de lamelles. Comme indiqué ci-dessus les tailles de systèmes atteignables sont trop faibles pour refléter l'entière complexité d'un polymère semi cristallin. Néanmoins, il devient possible à partir des configurations engendrées d'essayer de répondre qualitativement à certaines questions. Celle à laquelle je m'intéresserai ici est de savoir si la cristallinité est le seul

déterminant des propriétés mécaniques, comme une approche purement continue à deux phases pourrait le suggérer.

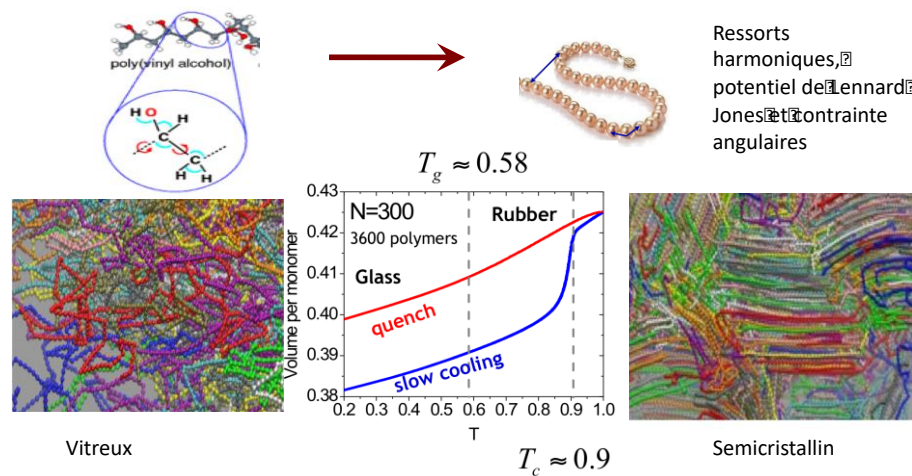


Figure 4 : Les différents types de configuration (vitreuses à gauche, semicrystalline à droite) obtenues en refroidissant à un taux plus ou moins rapide un polymère fondu décrit par le modèle « PVA gros grains » développé par H. Meyer (Meyer, et al., 2002).

Pour répondre à cette question, nous commençons par générer pour des échantillons constitués de chaînes de longueurs différentes (par exemple 500 et 1000 monomères) des échantillons de cristallinités variées. Comme dans les expériences, le taux de cristallinité dépend du taux de refroidissement. Pour chaque échantillon, on peut alors étudier la réponse mécanique à une déformation uniaxiale, et extraire un module d'Young et un module de durcissement (pente à grande déformation) de la courbe contrainte-déformation. La première tendance observée est alors, pour une longueur de chaînes donnée, une augmentation du module d'Young avec la cristallinité, ainsi qu'une faible diminution du module de durcissement.

Pour répondre à la question, on peut alors réaliser une « expérience numérique » qui serait difficile à réaliser expérimentalement : pour un échantillon de chaînes de longueur $N=1000$, on coupe toutes les chaînes en deux en leur milieu. La cristallinité n'est pas modifiée, cependant la réponse mécanique est fortement affectée, avec une nette diminution des modules (figure 5). Ceci montre clairement que, au-delà de la cristallinité, la présence de « connecteurs » qui relient entre eux les cristallites jouent un rôle important dans la réponse mécanique, qu'elle soit dans le régime élastique. Dans le régime élastique, on observe que les connecteurs sont mis sous tension lors du refroidissement, et contribuent donc directement au module d'Young. Dans le régime de déformation plastique et de durcissement, les connecteurs viennent s'ajouter au réseau d'enchevêtrements topologiques du fondu dont la déformation donne lieu au durcissement (Jabbari-Farouji, et al., 2017).

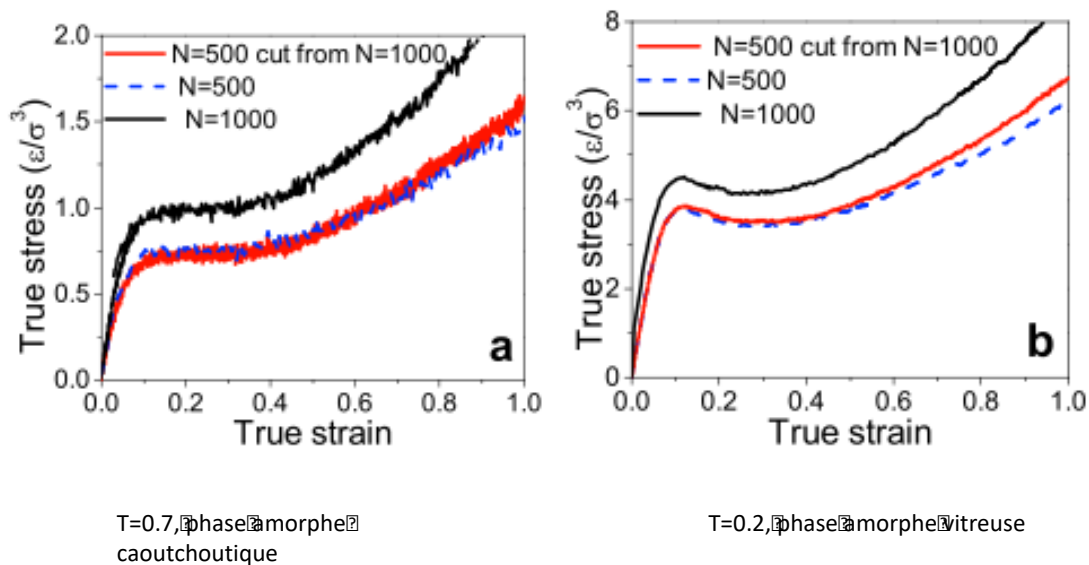


Figure 5 : les résultats de l'expérience numérique décrite dans le texte. On compare les courbes contraintes déformation de chaînes de longueur $N=1000$ monomères, et de chaînes de longueur 500. Ces dernières sont obtenues soit par refroidissement direct, soit en coupant en deux en leur milieu les chaînes de l'échantillon de longueur 1000, en conservant ainsi strictement la cristallinité. La dégradation des propriétés mécaniques que produit cette opération montre l'importance que jouent les connecteurs dans les propriétés mécaniques de l'échantillon $N=1000$.

Perspective : contraintes topologiques dans les systèmes inhomogènes

Les développements décrits ci-dessus sont essentiellement basés sur la « force brute » : des ordinateurs plus puissants, l'avènement des calculs parallèles, permettent d'envisager de manière routinière l'étude de très grands systèmes. Cependant, les temps de simulation restent très limités, et une question particulièrement délicate lorsque l'on s'intéresse aux propriétés mécaniques des matériaux polymères est celle de la mise en équilibre des configurations, et de la nature des contraintes topologiques (enchevêtrements). Dans les deux exemples précédents, les configurations de départ ont été créées de manière « artificielle » en faisant croître des chaînes par un processus analogue à la polymérisation radicalaire (cas des triblocs) ou sont des configurations hors équilibre obtenues par un refroidissement rapide. Dans ces deux cas nous ne savons pas si les enchevêtrements sont correctement reproduits. En effet, il est très difficile de simuler le système sur des temps comparables aux dynamiques d'évolution des enchevêtrements : pour empêcher le croisement des chaînes, les modèles de type Kremer Grest utilisent des potentiels (inter et intra chaîne) assez raides, qui impliquent un pas de temps petit pour résoudre les équations du mouvement. Comme les temps de relaxation de chaînes enchevêtrées sont très long, l'exploration de l'espace des phases est très lente, et sans être totalement impossible en « force brute » n'est pas praticable de manière routinière. Il est donc très difficile, par ce type d'approche, d'explorer des situations telles que la distribution des enchevêtrements dans des systèmes inhomogènes, ou le désenchevêtrement de polymères près d'une surface...

Pour permettre d'aller plus loin dans cette direction, nous avons récemment proposé une nouvelle méthodologie utilisant une description de la chaîne polymère qui permet de

conserver les contraintes topologiques tout en utilisant des potentiels d'interaction « ultra mous » permettant une simulation rapide en éliminant les échelles de temps correspondant à des vibrations rapides. Cette nouvelle approche est résumée dans la figure 5, et on peut trouver la description mathématique détaillée dans l'article correspondant (Korolkovas, et al., 2016). L'idée de base est de remplacer le « chapelet » du modèle de Kremer Grest par une « saucisse » avec un potentiel répulsif est bien plus doux que celui des « billes », mais dont le caractère continûment réparti le long du chemin que décrit la chaîne polymère garantit l'impossibilité des croisements (figure 6).

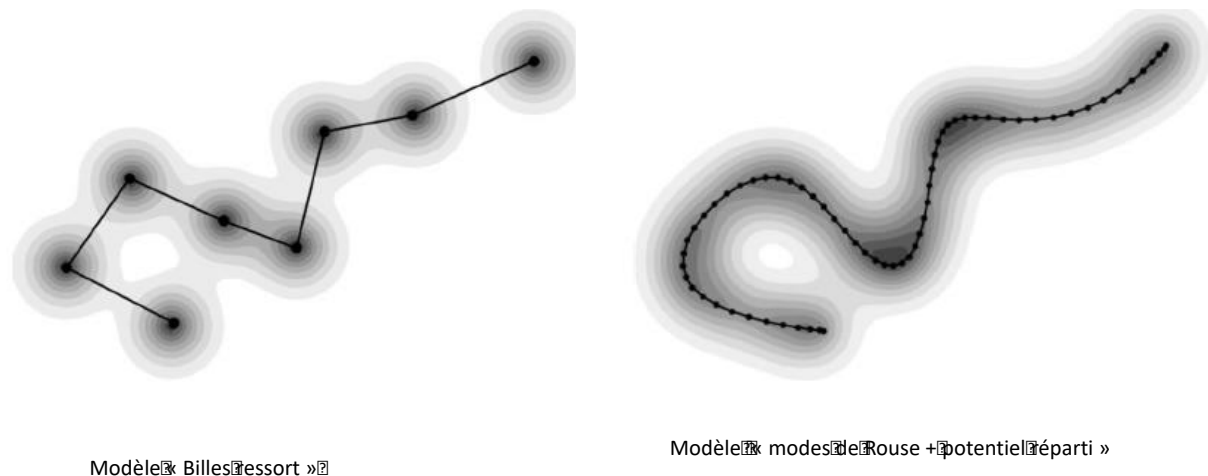


Figure 6 : une représentation schématique du changement de philosophie entre le modèle « bille ressort » et celui développé par A. Korolkovas (Korolkovas, et al., 2016). Les niveaux de gris correspondent à la répulsion stérique autour de la chaîne. A gauche, cette répulsion est très localisée autour des monomères, et doit être assez « raide » pour empêcher les croisements de chaînes. A droite, la chaîne est décrite par une courbe continue (issue des « modes de Rouse ») et décorée par un grand nombre de petits centres d'interaction exerçant chacun une répulsion faible. Cette description permet d'éviter les croisements même si le potentiel répulsif est mou, ce qui permet d'utiliser des techniques de calcul rapides par transformée de Fourier pour évaluer les forces agissant sur chacun des modes de Rouse et faire évoluer la configuration.

Avec cette méthode, nous avons pu simuler des systèmes denses très enchevêtrés (jusqu'à une vingtaine d'enchevêtrements par chaîne) et retrouver les résultats classiques de la reptation concernant la diffusion des chaînes ou la viscoélasticité (Korolkovas, et al., 2016). La méthode a également été utilisée pour étudier l'interaction entre une brosse de polymères et un fondu en écoulement, avec une comparaison quantitative avec les expériences de réflectivité neutronique (Korolkovas, et al., 2017).

Sur le long terme, cette méthode devrait permettre d'explorer les contraintes topologiques dans des phases non uniformes : polymères confinés, nanocomposites, copolymères blocs, et d'estimer leurs contributions aux propriétés mécaniques de ces systèmes.

Remerciements :

Dans le contexte du prix GFP, je souhaite remercier tout particulièrement les personnes qui m'ont initié à la physique des polymères, Jean-François Joanny, Glenn Fredrickson, Phil Pincus. Les travaux présentés dans cet article sont le résultat de collaborations avec Michel Perez et

Olivier Lame de l'INSA de Lyon, Jörg Rottler de l'université de British Columbia (Vancouver), Sara Jabbari-Farouji de l'Université de Mayence et des travaux de doctorat de Ali Makke (Lyon 2011) et Airidas Korolkovas (Grenoble 2016).

Bibliographie

- Jabbari-Farouji, S, et al. 2017.** 2017, Physical Review Letters, Vol. 118, p. 217802.
- Korolkovas, A, et al. 2017.** 2017, Macromolecules, Vol. 50, p. 1215.
- Korolkovas, A, Gutfreund, P et Barrat, J-L. 2016.** 2016, J. Chem. Phys., Vol. 145, p. 124113.
- Kremer, K. et Grest, G. 1986.** 1986, Phys. Rev A, Vol. 33, p. 3628.
- Makke, A. 2011.** *Thèse de doctorat, Université de Lyon ; <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00839525>.* 2011.
- Makke, A, et al. 2011.** 2011, PNAS, Vol. 109, p. 680.
- Meyer, H. et Müller-Plathe, F. 2002.** 2002, Macromolecules, Vol. 35, p. 1241.
- Read, DJ, et al. 1999.** 1999, J Phys D Appl Phys, Vol. 32, p. 2087.