

# Simulation multi-échelle de matériaux polymères

Gaëtan Maurel, Florent Goujon, Benoît Schnell et Patrice Malfreyt

**Résumé** Cet article relate des travaux de recherche développés au sein d'une collaboration entre une équipe de l'Institut de chimie de Clermont-Ferrand et une équipe de Michelin sur une activité théorique de simulation multi-échelle de matériaux polymères. Ce type de simulation doit être capable de fournir des prédictions quantitatives sur les propriétés mécaniques de matériaux polymères en fonction de la microstructure.

**Mots-clés** Potentiels gros grains, simulations mésoscopiques, matériau polymère, modélisation multi-échelle.

**Abstract** Multi-scale modelling of polymeric materials

This paper reports studies developed through a collaboration between a team of the Chemistry Institute of Clermont-Ferrand and a team of Michelin on the multi-scale modelling of polymeric materials. This approach has to provide quantitative predictions of the mechanical properties of the polymeric materials in terms of microstructure.

**Keywords** Coarse grained potentials, mesoscopic simulations, polymeric material, multi-scale modelling.

Cet article a pour but d'illustrer une collaboration au sein de la région Auvergne entre la thématique « Architectures Moléculaires aux Interfaces » (AMI) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF, UMR CNRS 6296) et le Département Matériaux élastomères de la Manufacture Française des Pneumatiques Michelin sur le développement de méthodes de simulation mésoscopique pour la prédiction des propriétés viscoélastiques et thermomécaniques de polymères.

Ce travail de développement de méthodes se situe dans une stratégie de modélisation multi-échelle [1-5], consistant à passer d'un niveau de description de la matière à un autre à travers différentes techniques de simulation. Une collaboration de longue date entre la thématique AMI et le groupe industriel Unilever Research (Grande-Bretagne) a permis d'acquérir un savoir-faire dans le domaine de la modélisation mésoscopique de systèmes macromoléculaires complexes. Fort de cette expérience, des liens avec le groupe de simulation moléculaire de Michelin se sont naturellement noués dans les années 2000, qui se sont matérialisés à travers des projets en commun, des thèses et des stages. Nous décrivons ici brièvement la stratégie multi-échelle utilisée et montrons sa performance pour la prédiction de propriétés de fondus de polymères (phase dense amorphe de polymères). Les matériaux polymères représentent en effet des systèmes appropriés à ce type d'approche multi-échelle [2-5].

## Matériaux élastomères et modélisation multi-échelle

Au cours du XX<sup>e</sup> siècle, les matériaux à base de polymère ont connu un essor remarquable, essentiellement de par leur aptitude à se substituer à des métaux ou des alliages à moindre coût, et surtout à moindre masse.

Il est maintenant bien connu que le fait d'incorporer des charges organiques ou inorganiques dans les polymères permet une amélioration importante des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques, du processus de mise en œuvre, de la tenue thermique ou tout simplement du coût. Les matériaux polymères ainsi obtenus sont des composites, voire des

nanocomposites, pour lesquels les charges peuvent être de nature chimique différente (noir de carbone, silice, oxydes, nanotubes...), mais aussi de structure différente (bâtonnet, disque, nodule, objet fractal...).

L'utilisation de nanocomposites dans des produits de haute technologie est très répandue car ils permettent d'atteindre une large gamme de propriétés. Afin d'optimiser une propriété spécifique, le fait de pouvoir « designer » le matériau, c'est-à-dire savoir prédire son comportement, plutôt que de faire d'innombrables tests essai/erreur est une perspective très alléchante. Le design de matériaux élastomères, nanocomposites de surcroît, nécessite de pouvoir les décrire le plus précisément possible à leurs différentes échelles caractéristiques, afin de comprendre comment les interactions qui s'y manifestent peuvent modifier leurs propriétés physico-chimiques. En ce qui concerne les matériaux élastomères, ces échelles caractéristiques et les temps de relaxation associés sont multiples et peuvent se décliner selon une approche « bottom-up ».

Ainsi, une chaîne de polymère peut être décrite très localement à l'échelle subnanométrique des vibrations des liaisons covalentes (temps caractéristique associé inférieur à la picoseconde), ou à l'échelle de la chaîne entière via le rayon de giration ou le vecteur bout-à-bout de l'ordre de la dizaine de nanomètres (le temps de relaxation associé peut aller de plusieurs millisecondes à la seconde), en passant par l'échelle intermédiaire d'un ou plusieurs monomères (figure 1).

De plus, les chaînes peuvent être liées entre elles par vulcanisation et former un réseau de réticulation plus ou moins homogène, dont la structure peut être décrite pour des zones de taille supérieure à quelques micromètres. Dans le cas où la matrice élastomère est renforcée avec des charges, deux longueurs caractéristiques supplémentaires doivent être considérées, à savoir la taille d'un agrégat individuel (10 à 100 nm) et celle de la zone permettant de décrire le réseau de percolation obtenu à partir de ces agrégats (> 10 μm).

Les différentes structures qui régissent les propriétés des matériaux polymères dépendent fortement des interactions existant au niveau moléculaire. Nous comprenons donc l'enjeu de pouvoir concevoir des matériaux polymères aux

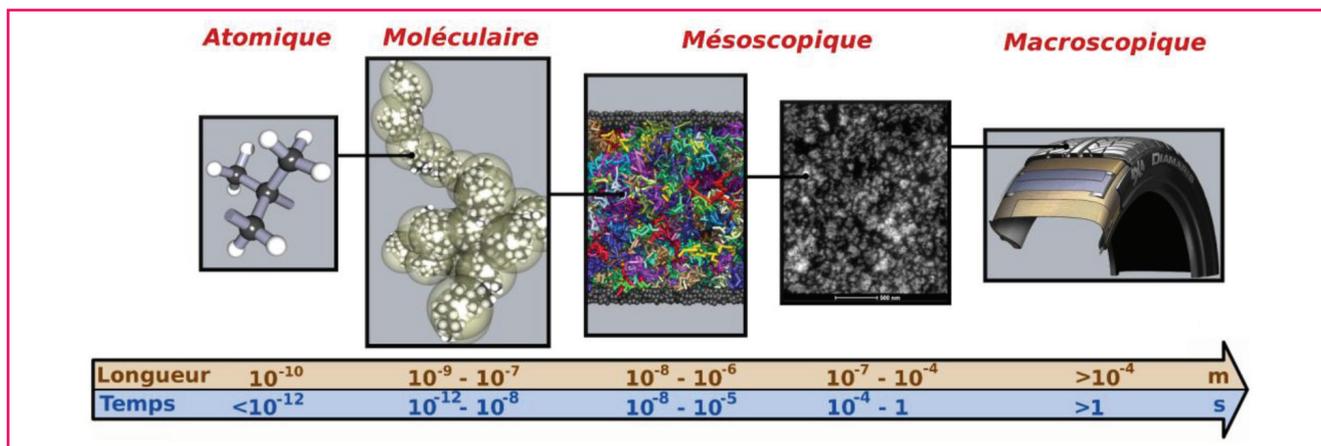


Figure 1 - Différentes descriptions de la matière pour rendre compte des échelles spatiales et temporelles nécessaires pour aboutir à la compréhension des propriétés de matériaux polymères. L'échelle atomique permet de rendre compte de la microstructure des polymères (distinction des monomères). L'échelle moléculaire est la première étape pour accéder à la macrostructure des polymères sans pour autant permettre l'obtention des propriétés dynamiques des chaînes. L'échelle mésoscopique fait le lien entre l'échelle moléculaire et l'échelle macroscopique ; elle permet de modéliser la macrostructure sur des échelles permettant la relaxation complète des chaînes. L'échelle mésoscopique supérieure correspond à celle des agrégats distribués au sein de la matrice polymère et l'échelle macroscopique au produit fini.

propriétés spécifiques à partir d'une description des interactions au niveau moléculaire et de la microstructure. La simulation moléculaire semble alors l'outil adapté pour de telles prédictions. Cependant, de telles simulations numériques sont limitées par la puissance informatique, et le temps de calcul est directement lié aux échelles spatiales et temporelles simulées. Ainsi la chimie quantique ne permet actuellement de modéliser que quelques monomères. Les méthodes de dynamique moléculaire et Monte Carlo utilisant des potentiels empiriques sont capables de modéliser des fondus de polymères sans cependant atteindre la relaxation complète des chaînes. Pour atteindre des échelles spatiales et temporelles supérieures à celles caractéristiques des méthodes moléculaires, l'alternative consiste à simplifier le modèle et à regrouper plusieurs atomes, groupes d'atomes ou monomères dans un nouvel élément appelé super-atome ou gros grain. Il faut alors utiliser des techniques de simulation et des potentiels adaptés à la description des interactions entre ces nouveaux éléments. Parmi les techniques relativement récentes, couvrant de nombreux domaines d'applications, nous avons utilisé la dynamique des particules dissipatives (DPD) (voir encadré) [6-7]. Ces modèles « gros grains » ont été largement utilisés pour modéliser des chaînes de polymères génériques enchevêtrées afin de dégager des lois d'échelles caractéristiques de chaînes dans différents environnements. Une question se pose néanmoins concernant le lien entre la microstructure ou la nature chimique du monomère et la propriété du matériau polymère. Une des

### La dynamique des particules dissipatives (DPD)

La dynamique des particules dissipatives (DPD), initialement introduite par Hoogerbrugge et Koelman [6], est une technique de simulation stochastique conçue pour la modélisation des propriétés dynamiques et rhéologiques de systèmes fluides. Cette méthode repose au même titre que la dynamique moléculaire sur l'intégration des équations de mouvement de Newton. Cependant, les forces utilisées en DPD s'appliquent à des objets mésoscopiques (grain de matière ou billes) qui peuvent représenter plusieurs atomes ou molécules. La DPD utilise trois types de force : une force conservative qui dérive d'un potentiel, une force aléatoire et une force dissipative. Ces forces diffèrent de celles utilisées dans le modèle de Langevin par le fait qu'elles sont additives par paires.

solutions est d'utiliser une approche multi-échelle ou multi-technique consistant à construire des modèles gros grains capables de reproduire les propriétés des chaînes de microstructures différentes.

### Développement de potentiels gros grains

Nous avons donc établi une démarche « bottom-up » consistant à construire des potentiels gros grains à partir de configurations issues de simulations atomistiques de dynamique moléculaire. Il suffit alors de traiter ces configurations atomistiques en regroupant par exemple cinq monomères consécutifs (degré de nivellement égal à 5) au sein d'un super-atome pour ensuite calculer des fonctions de distribution de paires<sup>(1)</sup> entre ces nouveaux éléments (figure 2). Des

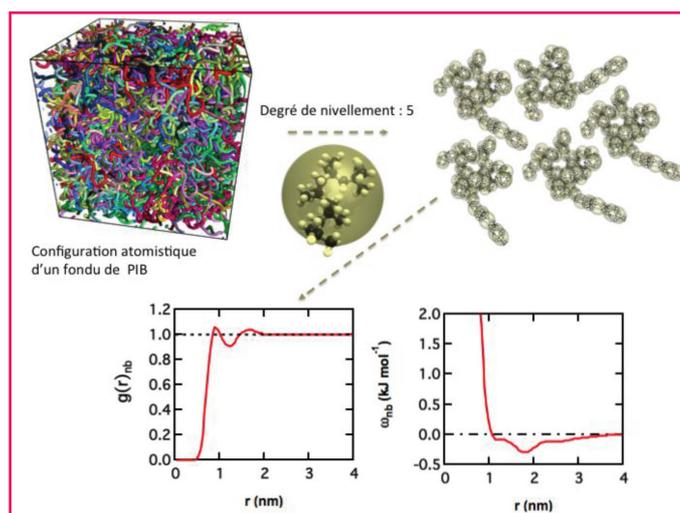


Figure 2 - Développement de potentiels d'interaction effectifs gros grains entre particules non liées selon la stratégie « bottom-up » pour un fondu de chaînes de PIB (polyisobutylène). En partant de configurations atomistiques des chaînes de polymère, on nivelle toutes les chaînes en considérant ici un degré de nivellement égal à 5 et on calcule les fonctions de distribution<sup>(1)</sup>  $g(r)$  entre ces super-atomes pour ensuite établir le potentiel d'interaction  $\omega(r)$ .

potentiels de paires sont alors déduits de ces distributions pour être ensuite utilisés dans des méthodes de simulation mésoscopique (DPD). Ces potentiels sont réajustés pour reproduire la pression d'un fondu de polymère à l'équilibre. La *figure 2* montre également que les potentiels gros grains obtenus pour un fondu de PIB (polyisobutylène) ont une portée allant jusqu'à 40 Å contre une dizaine d'angströms pour des potentiels du type Lennard-Jones utilisés en simulation moléculaire. De tels potentiels gros grains sont des potentiels effectifs réalistes, car ils sont capables de permettre la reproduction de grandeurs expérimentales reliées à la microstructure de polymères, telles que la masse volumique et la distance bout-à-bout dans le fondu de polymère (*figure 3*).

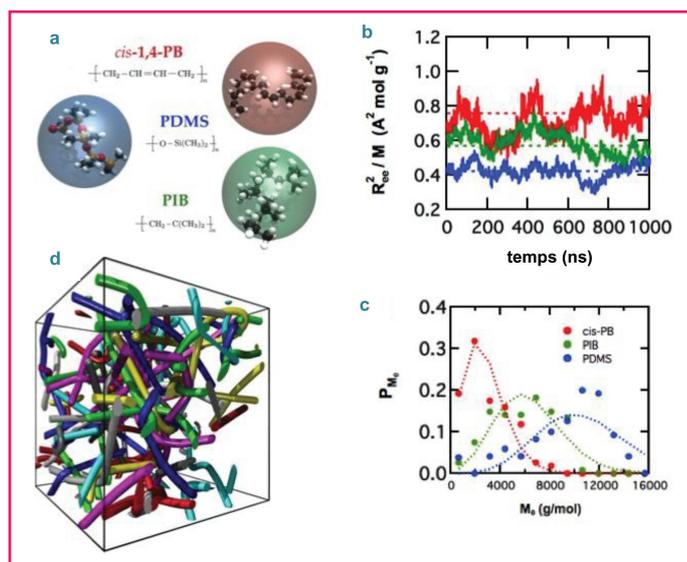


Figure 3 - a) Description des différentes billes mésoscopiques pour chaque type de polymère. b) Trajectoire de la distance bout-à-bout de fondus de polymères de différentes microstructures sur une échelle de 1 microseconde. c) Distribution de la masse d'enchevêtrement pour différents types de polymère (cis-PB : cis-1,4-polybutadiène ; PIB : polyisobutylène ; et PDMS : polydiméthylsiloxane) calculée à l'aide de l'analyse des chemins primitifs [8] sur des configurations mésoscopiques. d) Configuration des chaînes résultant de l'analyse des chemins primitifs.

## Calcul de propriétés de fondus de polymères

L'intérêt de l'utilisation de modèles gros grains est d'accéder à des échelles temporelles supérieures avec des temps de calcul raisonnables. La relaxation complète des chaînes dans le fondu de PIB avec des chaînes faiblement enchevêtrées est atteinte après 2 microsecondes, ce qui correspond à un effort calculatoire d'environ une semaine sur une architecture parallèle d'une dizaine de processeurs. Néanmoins, si nous utilisons des modèles atomistiques, le temps de simulation de 2 microsecondes nécessiterait sur le même type de machines un temps CPU prohibitif de presque trois années. Le calcul de la masse d'enchevêtrement, qui représente une propriété caractéristique pour des fondus de chaînes enchevêtrées, inaccessible à des simulations qui utilisent des descriptions atomistiques du polymère, est désormais possible à partir de simulations gros grains. Nous pouvons alors appliquer de tels modèles gros grains pour simuler des fondus de polymères enchevêtrés et étudier la distribution des enchevêtrements qui jouent un rôle important dans le comportement mécanique. La *figure 3* montre des

distributions de masse d'enchevêtrement dépendante de la microstructure. La configuration de la *figure 3* issue de l'analyse des chemins primitifs établit clairement la présence de nœuds d'enchevêtrement ou de contraintes topologiques [2, 8-10]. La connaissance de la densité et de la masse d'enchevêtrement moyenne permet d'estimer le module de cisaillement  $G$  d'un fondu de polymère enchevêtré. Par exemple, nous retrouvons par simulation mésoscopique des valeurs de  $G$  égales à 0,76, 0,32 et 0,20 MPa pour des valeurs expérimentales de 0,73, 0,30 et 0,18 MPa respectivement pour les microstructures cis-PB (cis-1,4-polybutadiène), PIB et PDMS (polydiméthylsiloxane).

## Reproduction d'une expérience de traction

Nous avons reproduit une expérience de traction uniaxiale sur un fondu de polymère réticulé de PIB. Des simulations hors équilibre ont été réalisées de façon à appliquer une contrainte ( $\sigma$ ) selon un axe particulier. On mesure ensuite la déformation ( $\epsilon$ ) relative à cette contrainte (*figure 4*). À partir de ces expériences numériques, nous pouvons déduire le module de Young ( $E$ ) caractérisant la rigidité du polymère. C'est une grandeur essentielle pour les propriétés mécaniques de polymères, qu'il est impossible de calculer directement par des simulations moléculaires à l'aide de moyens de calcul raisonnables.

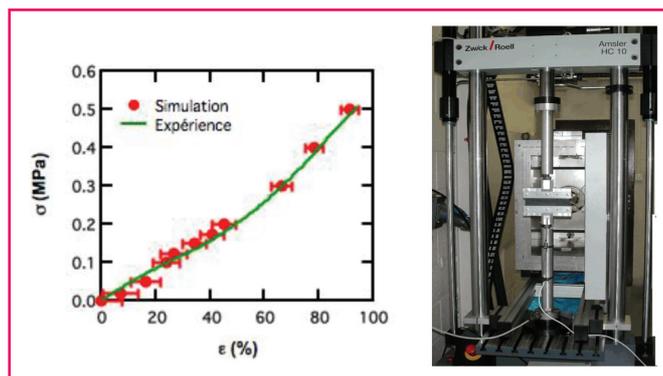


Figure 4 - Courbe de contrainte-déformation sur le polymère PIB réticulé issue de la simulation et de l'expérience ( $\sigma$  correspond à la contrainte et  $\epsilon$  l'allongement relatif ( $\Delta L/L$ )) et photo de la machine de traction permettant d'effectuer les essais mécaniques.

Dans le régime linéaire des faibles déformations (petites valeurs de  $\epsilon$ ), nous pouvons calculer le module de Young, défini par la pente de la courbe ( $E = 0,57$  MPa). À partir de la relation qui lie les modules  $G$  et  $E^{(2)}$ , nous trouvons une valeur de 0,19 MPa pour le module  $G$ , valeur qui est en très bon accord avec celle calculée à partir de la densité de ponts de réticulation et de la longueur d'enchevêtrement. Cela démontre également la transférabilité des potentiels gros grains à d'autres méthodologies de simulation et ouvre la voie à des expériences numériques capables de prédire non seulement les propriétés viscoélastiques de matériaux polymères, mais également les propriétés thermomécaniques.

## Conclusions et perspectives

Cet article illustre les capacités d'une démarche de simulation multi-échelle et/ou multi-technique pour la prévision quantitative des propriétés viscoélastiques et thermomécaniques (influence de la température sur la masse volumique,

le module de Young) de matériaux polymères. De telles simulations permettent d'envisager la maîtrise de l'impact de la microstructure sur ces propriétés. D'un point de vue méthodologique, l'utilisation de modèles gros grains permet d'obtenir des systèmes polymères bien équilibrés et des chaînes de polymères relaxées. Cependant, des questions se posent quant à la transférabilité de ces potentiels gros grains en température et pression. Alors que ces potentiels montrent une transférabilité en température sur un intervalle limité, la dépendance en pression n'est pas bien reproduite et la reproduction simultanée de ces dépendances représente donc un véritable challenge. Cette activité de développement de potentiels gros grains à travers une démarche multi-échelle est en plein essor tant au niveau du développement méthodologique que de l'application pour des systèmes à intérêt industriel. Ces deux communautés collaborent étroitement et participent à des réunions, ateliers et projets de recherche. Récemment, en mai 2014, un workshop CECAM (Centre européen du calcul atomique et moléculaire) sur cette thématique des simulations gros grains, intitulé « Dissipative particle dynamics: foundations to applications », a été organisé conjointement par les partenaires industriels (Unilever et Michelin) et académiques (ICCF, France, et Daresbury Science, Grande-Bretagne) [11]. De telles collaborations au niveau européen devraient permettre d'espérer la construction dans un futur proche d'un champ de forces gros grains pour la modélisation et le calcul de propriétés de systèmes macromoléculaires complexes.

### Notes et références

- [1] La fonction de distribution de paires  $g(r)$  entre deux particules  $i$  et  $j$  représente la distribution de toutes les distances  $r_{ij}$  échantillonnées au cours de la simulation. Le potentiel  $w(r)$  est alors déduit de cette fonction  $g(r)$  par la relation  $w(r) = -kT \ln g(r)$ .
- [2] Le module de cisaillement  $G$  est relié au module d'élasticité ou module de Young  $E$  et au coefficient de Poisson  $\nu$  par l'expression  $G = E/[2(1 + \nu)]$ . Pour un système incompressible, le coefficient de Poisson est égal à 0,5. Dans la région des déformations élastiques, nous avons donc  $G = E/3$ .
- [1] Rotenberg B., Physico-chimie des interfaces chargées : modélisation multi-échelle et applications pour l'énergie, *L'Act. Chim.*, **2014**, *384*, p. 21.
- [2] Maurel G., Schnell B., Goujon F., Couty M., Malfreyt P., Multiscale modeling approach toward the prediction of viscoelastic properties of polymers, *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, *8*, p. 4570.
- [3] Müller-Plathe F., Coarse-graining in polymer simulation: from the atomistic to the mesoscopic scale and back, *ChemPhysChem*, **2002**, *3*, p. 754.
- [4] Li Y., Abberton B.C., Kröger M., Liu W.K., Challenges in multiscale modeling of polymer dynamics, *Polymers*, **2013**, *7*, p. 751.
- [5] Couty M., Le pneumatique et la chimie théorique, *L'Act. Chim.*, **2014**, *382*, p. 108.
- [6] Hoogerbrugge P.J., Koelman J.M.V.A., Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics, *Europhys. Lett.*, **1992**, *19*, p. 155.
- [7] Groot R.D., Warren P.B., Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, p. 4423.
- [8] Sukumaran S.K., Grest G.S., Kremer K., Everaers R., Identifying the primitive path mesh in entangled polymer liquids, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2005**, *43*, p. 917.
- [9] Tzoumanekas C., Theodorou D.N., Topological analysis of linear polymer melts: a statistical approach, *Macromolecules*, **2006**, *39*, p. 4592.
- [10] Tzoumanekas C., Lahmar F., Rousseau B., Theodorou D.N., Onset of entanglements revisited: topological analysis, *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 7474.
- [11] CECAM workshop, "Dissipative particle dynamics: Foundations to applications", 7-9 mai **2014**, EPFL Lausanne (Suisse), [www.cecama.org/workshop-1051.html](http://www.cecama.org/workshop-1051.html)



G. Maurel



F. Goujon



B. Schnell



P. Malfreyt

**Gaëtan Maurel**, doctorant (2011-2014) à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), occupe à présent un poste de concepteur outils et méthodes chez Michelin\*.

**Florent Goujon** est maître de conférences à l'ICCF dans la thématique « Architectures Moléculaires aux Interfaces » (AMI)\*\*.

**Benoît Schnell** est expert « relation structure-propriétés et architecte matériaux élastomères » chez Michelin\*.

**Patrice Malfreyt** (*auteur correspondant*) est professeur à l'ICCF et responsable de la thématique AMI\*\*.

\* Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Centre de Technologie de Ladoux, 23 place des Carmes-Déchaux, F-63040 Clermont-Ferrand.

\*\* Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR CNRS 6296, Université Blaise Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand.

Courriel : [patrice.malfreyt@univ-bpclermont.fr](mailto:patrice.malfreyt@univ-bpclermont.fr)

**Alerts & Events**

**Videos & Blogs**

**News & Articles**

**Join - register - benefit**  
with 300.000+ users on the platform!

**Easy - fast - exciting**  
updated every day for you and your work!

Spot your favorite content:  
**ChemistryViews.org**

ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH