

Discipline : Chimie-Physique

**Etude par simulation numérique de la transition vitreuse  
et de l'état vitreux de polymères denses amorphes :  
propriétés mécaniques et phénomène de cavitation**

Benoît Schnell

Thèse soutenue publiquement le 23 juin 2006

**Membres du Jury :**

*Directeur de thèse :* **J. Baschnagel**  
Professeur ULP, ICS, Strasbourg

*Co-encadrant :* **H. Meyer**  
Chargé de recherche, ICS, Strasbourg

*Rapporteur interne :* **G. Wipff**  
Professeur ULP, MSM, Strasbourg

*Rapporteur externe :* **J.-L. Barrat**  
Professeur UCB, LPMCEN, Lyon

*Rapporteur externe :* **B. Smit**  
Professeur UVA, HIMS, Amsterdam

*Examineur :* **C. Fond**  
Professeur URS, ICS, Strasbourg





*“On ne doit pas escamoter l’incompréhensible, mais non plus s’en servir comme d’une explication.”*

Jean Rostand, *Pensées d’un biologiste*

*“La démarche scientifique n’utilise pas le verbe croire; la science se contente de proposer des modèles explicatifs provisoires de la réalité; et elle est prête à les modifier dès qu’une information nouvelle apporte une contradiction. Pourquoi les religions n’en feraient-elles pas autant ?”*

Albert Jacquard, *Petite philosophie à l’usage des non-philosophes*



# Remerciements

Je tiens à adresser ici quelques mots de remerciements aux personnes qui m'ont aidé dans l'accomplissement de ce travail, que ce soit d'un point de vue purement professionnel ou dans la vie de tous les jours.

Je voudrais ainsi remercier très sincèrement Jörg Baschnagel pour m'avoir permis de faire cette thèse sous sa direction et pour la multitude de conseils avisés qu'il m'a distillés au cours des trois années de travail. Mais, je retiens aussi les discussions agréables que nous avons pu avoir, échappant furtivement à la science pour fréquemment aboutir au domaine footballistique.

Sincères remerciements à Hendrik Meyer pour m'avoir fait profiter de ses connaissances, aussi bien sur le plan physique que technique. Je remercie en outre Jörg et Hendrik pour la grande latitude de travail dont j'ai pu disposer.

Un grand merci à Christophe Fond pour avoir apporté son avis éclairé de mécanicien qui a sans nul doute conduit à une amélioration considérable de cette thèse, qui je l'espère va pouvoir lui être bénéfique en retour.

Je tiens à remercier les autres membres de l'équipe pour les bons moments passés ensemble. Je remercie plus particulièrement mon ingénieur informaticien personnel Thomas, sans qui la mise en page éblouissante de cet ouvrage n'aurait jamais vu le jour. Je remercie aussi Philippe pour tout ce que nous avons partagé depuis la Prépa et pour m'avoir présenté ses indénombrables soeurs. Merci également à Tom et Philou pour m'avoir a-(tom)-iser de jeux de mots (phil)-osophiques poussifs pendant de longs mois.

Tous mes remerciements à Nono et Nico qui m'ont successivement accompagné au courant de mes études, et avec qui j'ai pu respectivement découvrir les charmes et joies du Sud et de la Hollande. Merci à Jean-Charles et Aline.

Un très grand merci à Vince et Sof pour leur amitié et pour tous les instants de bonheur partagés, tels que les désormais légendaires soirées "*canapé bleu*".

Je tiens aussi à saluer Mick, Z et tous les membres de feu le *Doss Gang* pour m'avoir entraîné dans des virées permettant d'oublier de façon incomparable le stress accumulé au cours d'une semaine bien chargée.

Mes plus grands remerciements vont à ma famille. Un merci langoureux à mon amie Aleksandra pour le soutien et l'amour qu'elle tente de m'apporter tous les jours.

Merci à mon frère Yves qui m'a fortement incité à effectuer cette thèse et qui, malgré l'éloignement, s'est toujours tenu au courant de son avancement. Merci à mes frères Christophe et Marc d'être toujours là quand le besoin s'en fait sentir ; merci à Marc pour m'avoir démontré, bien que n'étant pas scientifique, qu'il y a assez de dioxygène dans l'air pour pouvoir parler en courant.

Je remercie chaleureusement ma soeur Clarisse pour s'être inlassablement occupée de moi dans ma jeunesse et pour m'avoir fait aimer la science de part son obstination à ce que tout le monde autour d'elle parle un français parfait. Un grand merci à mon "beauf" Pierrot pour son oeuvre en général et pour m'avoir redonné confiance à un moment où ça n'allait pas bien fort.

Je tiens enfin à témoigner une reconnaissance particulière à mes parents pour m'avoir toujours soutenu et encouragé dans mes études et lors des autres moments importants de ma vie ; merci maman pour tout ce que tu as fait pour moi, je ne l'oublierai jamais.

Mes derniers mots vont vers mon ami Julien, qui n'est malheureusement plus parmi nous aujourd'hui, mais dont le sourire restera éternellement gravé dans ma mémoire en souvenir des instants magiques et intenses que nous avons vécus ensemble.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Méthodologie numérique</b>	<b>7</b>
1.1 Dynamique Moléculaire . . . . .	9
1.1.1 Principe . . . . .	9
1.1.2 Intégration des équations du mouvement . . . . .	10
1.1.3 Conditions expérimentales réelles . . . . .	11
1.1.3.1 Conditions périodiques et rayon de coupure . . . . .	11
1.1.3.2 Différents ensembles : <i>NVE</i> , <i>NVT</i> , <i>NPT</i> . . . . .	12
1.2 Description des simulations . . . . .	16
1.2.1 Préparation des systèmes . . . . .	16
1.2.2 Calcul des propriétés physiques . . . . .	18
1.2.3 Refroidissement . . . . .	19
1.2.4 Déformations . . . . .	20
1.3 Observables analysées . . . . .	22
1.3.1 Propriétés thermodynamiques . . . . .	22
1.3.1.1 Energie . . . . .	22
1.3.1.2 Coefficients élastiques . . . . .	23
1.3.2 Propriétés structurales . . . . .	26
1.3.2.1 Taille et rigidité des chaînes . . . . .	26
1.3.2.2 Paramètre d'ordre . . . . .	28
1.3.2.3 Facteur de structure statique . . . . .	29
1.3.3 Propriétés dynamiques . . . . .	31
1.3.3.1 Temps de relaxation . . . . .	31
1.3.3.2 Déplacements carrés moyens . . . . .	31
<b>2 Modèles coarse-grained</b>	<b>33</b>
2.1 Présentation des modèles . . . . .	34
2.2 Modèle flexible . . . . .	38
2.2.1 Structure amorphe du fondu . . . . .	38
2.2.2 Distribution angulaire . . . . .	41
2.2.3 Flexibilité des chaînes . . . . .	43
2.3 Modèle semi-flexible . . . . .	44
2.3.1 Distribution angulaire . . . . .	44

2.3.2	Rigidité des chaînes . . . . .	46
2.3.3	Système amorphe isotrope . . . . .	48
2.4	Influence de la pression et du potentiel non-lié . . . . .	51
2.4.1	Pression . . . . .	51
2.4.2	Potentiel non-lié . . . . .	53
2.5	Longueur d'enchevêtrement et propriétés dynamiques . . . . .	55
2.5.1	Longueur d'enchevêtrement $M_e$ . . . . .	55
2.5.2	Propriétés dynamiques . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Transition vitreuse</b>	<b>63</b>
3.1	Introduction . . . . .	63
3.1.1	Description du phénomène . . . . .	63
3.1.2	Température de transition vitreuse $T_g$ . . . . .	68
3.2	Détermination de $T_g$ . . . . .	69
3.2.1	Dilatométrie et calorimétrie . . . . .	69
3.2.1.1	Simulation et analyses . . . . .	69
3.2.1.2	Résultats et discussion . . . . .	69
3.2.2	Coefficients élastiques . . . . .	74
3.2.2.1	Propriétés mécaniques de l'état vitreux . . . . .	74
3.2.2.2	Calcul numérique . . . . .	75
3.2.2.3	Evolution $E(T)$ . . . . .	79
3.2.3	Propriétés structurales . . . . .	87
3.2.3.1	Méthodes expérimentales . . . . .	87
3.2.3.2	Facteur de structure statique . . . . .	89
3.3	Effet de chaîne sur la valeur de $T_g$ . . . . .	92
3.3.1	Longueur de la chaîne . . . . .	93
3.3.1.1	Lois phénoménologiques . . . . .	93
3.3.1.2	Développement théorique et simulation . . . . .	98
3.3.2	Rigidité de la chaîne . . . . .	105
3.4	Influence de la pression sur la valeur de $T_g$ . . . . .	108
<b>4</b>	<b>Mapping</b>	<b>115</b>
4.1	Des valeurs numériques aux valeurs expérimentales . . . . .	115
4.1.1	Motivation . . . . .	115
4.1.2	Principe de conversion . . . . .	117
4.1.3	Attribution des modèles . . . . .	122
4.2	Applications . . . . .	124
4.2.1	Reproduction quantitative de grandeurs physiques . . . . .	124
4.2.2	Limites . . . . .	127

<b>5 Déformations sous <math>T_g</math></b>	<b>131</b>
5.1 Déformations de faible amplitude . . . . .	134
5.1.1 Domaine élastique linéaire . . . . .	134
5.1.2 Détermination des propriétés mécaniques . . . . .	138
5.1.2.1 Module de Young $E$ . . . . .	138
5.1.2.2 Module de compression $K$ . . . . .	141
5.2 Déformations de grande amplitude . . . . .	143
5.2.1 Courbes de charge . . . . .	143
5.2.1.1 Aspect expérimental . . . . .	143
5.2.1.2 Simulation . . . . .	147
5.2.2 Craquelures ou bandes de cisaillement ? . . . . .	149
5.2.3 Phénomène de cavitation . . . . .	155
5.2.3.1 Identification de l'apparition de la première cavité . . . . .	155
5.2.3.2 Critère de cavitation . . . . .	158
5.2.3.3 Mécanisme de cavitation . . . . .	165
5.2.4 Propagation des craquelures . . . . .	174
5.2.4.1 Aspects mécanistique et structural . . . . .	174
5.2.4.2 Courbe de charge et taux d'extension maximal . . . . .	176
<b>Conclusion</b>	<b>183</b>
Principaux résultats . . . . .	183
Méthodologie numérique . . . . .	183
Modèles CG . . . . .	183
Transition vitreuse . . . . .	184
Mapping . . . . .	186
Déformations sous $T_g$ . . . . .	186
Perspectives . . . . .	188
<b>Liste des tableaux</b>	<b>191</b>
<b>Table des figures</b>	<b>193</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>199</b>



# Introduction

Les polymères sont des macromolécules en forme de chaînes, résultant de la répétition covalente d'unités élémentaires, appelées monomères. En raison de la diversité des structures pouvant être obtenues à partir de la multitude de monomères existants, ainsi que de leurs rapidité et simplicité de mise en oeuvre [12], les polymères possèdent un avantage certain par rapport aux autres matériaux. En effet, comme la singularité d'une structure se retrouve largement dans les propriétés physiques (mécaniques, électriques, thermiques, ...) du matériau polymérique correspondant, il est possible de choisir pour une application donnée celui qui va le mieux répondre aux attentes. Ainsi, il ne se passe pas à notre époque un seul instant sur Terre sans qu'un objet composé de polymères ne soit employé. Ils peuvent éventuellement être utilisés en solution (stabilisation des mousses dans l'industrie alimentaire et cosmétique [57]), mais leur état de prédilection reste l'état solide. Celui-ci peut être soit relativement souple pour les matières caoutchoutiques ou élastomères (utilisées par exemple pour les pneumatiques), soit plus rigide pour les matières thermodurcissables et thermoplastiques, pour lesquelles différents exemples d'application sont donnés dans le tableau i.1 ci-dessous.

Applications	Polymères
Emballages (40%) (alimentaire, transport, ...)	Polyéthylène (PE) Polystyrène (PS)
Bâtiment (20%)	Polyvinyle de chlorure (PVC)
Automobile	Polypropylène (PP)
Electroménager	Polypropylène (PP)
Textiles et électricité	–
Autres (jouets, agriculture, aéronautique, ...)	–

**Tab. i.1:** Applications des polymères thermoplastiques répertoriées de haut en bas dans le sens décroissant de la part de marché. Les polymères majoritairement utilisés (i.e. quand ils se distinguent particulièrement) correspondant aux diverses applications sont également donnés. Il peut également être noté que les matériaux thermodurcissables, de part de marché nettement inférieure à celui des matériaux thermoplastiques (10%/90% respectivement), servent souvent de matrice dans des matériaux composites [23, 81].

Contrairement aux *thermodurcissables*, qui sont mis en forme sous l'effet de la chaleur ou de la lumière entraînant une réticulation des chaînes par réaction chimique [23], les *thermoplastiques* sont mis en forme par chauffage et refroidissement conduisant à des chaînes uniquement liées entre elles par des interactions intermoléculaires (liaisons hy-

drogènes et interactions dipolaires majoritairement). Néanmoins, deux types de comportement peuvent être distingués lors du refroidissement de l'état liquide visqueux condensé, appelé *fondu*, dans lequel les polymères thermoplastiques se trouvent à haute température ; les chaînes sont en effet assujetties soit à s'ordonner partiellement pour aboutir à un système semi-cristallin, soit à rester sans ordre à longue distance, conservant ainsi la structure amorphe du fondu liquide. Le passage de l'état liquide à l'état solide, nommé **transition vitreuse**, pour de tels polymères amorphes, ainsi que l'étude de l'état vitreux hors-équilibre (ou verre) en résultant, constituent l'axe sur lequel est centré cet ouvrage.

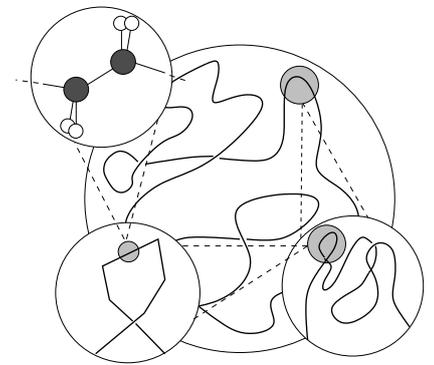
S'il est su depuis des millénaires qu'en refroidissant un liquide visqueux suffisamment vite il est possible d'éviter sa cristallisation et d'obtenir plutôt à partir d'une certaine température, appelée température de transition vitreuse  $T_g$ , un état figé non ordonné [37], et si l'art de "travailler le verre" est maîtrisé depuis un moment [134, 175], il n'existe toutefois pas de description moléculaire complète de la transition vitreuse. En effet, l'origine intermoléculaire du phénomène est bien acceptée [2, 40], mais il manque toujours une théorie universelle permettant d'établir le lien entre ces interactions intermoléculaires et le ralentissement très prononcé de la dynamique des particules constitutives d'un système amorphe lorsque la température devient très proche de  $T_g$  au cours d'un refroidissement (transition vitreuse "vue du liquide"). Un constat identique peut être établi au sujet de l'absence d'une interprétation détaillée concernant le passage lors d'un réchauffement des propriétés mécaniques caractéristiques de l'état vitreux rigide, s'opposant linéairement aux faibles déformations qui lui sont appliquées, à celles du fondu visqueux liquide, pouvant s'écouler sous l'influence d'une force de cisaillement (transition vitreuse "vue du solide").

Dans le cadre de certaines applications répertoriées dans le tableau i.1 (automobile, aéronautique), les polymères amorphes vitreux employés sont soumis à des sollicitations mécaniques dépassant largement le cadre de la linéarité mentionnée ci-dessus. Ainsi, pour fabriquer des pièces industrielles donnant satisfaction aux utilisateurs, il est important de pouvoir prévoir leur comportement en service. Pour cela, la première approche a été d'effectuer des tests sur les matériaux dans des conditions les plus proches possibles de celles censées être subies en pratique [68]. Avec l'arrivée de l'ère numérique, cette approche coûteuse et conduisant de plus à des résultats quasiment intransférables d'une application à l'autre a pu être sensiblement réduite. En effet, à partir d'une loi de comportement intrinsèque connue, il est souvent possible maintenant d'établir numériquement le comportement macroscopique d'un matériau dans des conditions complexes données (forces, moments, géométrie, ...).

Une telle méthode numérique trouve cependant ses limites quant à l'explication de l'origine microscopique des mécanismes d'endommagement ou de rupture des matériaux, qui sont des phénomènes pouvant arriver dans le cas de sollicitations trop extrêmes mais aussi en présence de défauts. De ce fait, la **genèse "spontanée" d'une cavité** dans une structure, qui par croissance peut finalement conduire à sa ruine, n'est toujours pas comprise. Néanmoins, comme un rôle important des forces intermoléculaires est supposé [49, 82], il peut être conçu que des simulations numériques plus précises, permettant en particulier de rendre compte des interactions intermoléculaires dans un système soumis à une déformation mécanique, puissent être l'outil adéquat pour décrire le **phénomène de cavitation**.

Les interactions intermoléculaires régissant a priori les phénomènes de transition vitreuse et de cavitation pour les polymères amorphes (et plus généralement la majeure partie des phénomènes qui leur sont connus) peuvent être étudiées différemment selon la description choisie pour une chaîne de polymère (figure i.1). En effet, une considération atomique des chaînes ( $\sim \text{Å}$ ) va pouvoir faire ressortir les singularités de chaque polymère (différence entre les valeurs de  $T_g$  par exemple), alors que l'étude de chaînes faiblement résolues à plus grande échelle va être suffisante pour permettre la caractérisation du comportement physique universel des polymères (dépendance de  $T_g$  avec le degré de polymérisation ou la masse molaire, par exemple).

Lors de simulations numériques tenant explicitement compte des chaînes de polymère, cette dernière approche est très fréquemment utilisée. Ainsi, de nombreux travaux de simulations numériques mettant en jeu des modèles de chaînes faiblement résolues, dits modèles "coarse-grained" (CG), se sont intéressés à la dynamique des particules dans un fondu de polymères lorsque la température s'approche de  $T_g$  par valeurs supérieures, afin d'apporter des éléments nouveaux sur la transition vitreuse "vue du liquide" [2, 3, 16, 19, 20]. Par contre, une étude détaillée par simulation numérique de la transition vitreuse "vue du solide" n'a pas encore été réellement tentée à notre connaissance. La sollicitation mécanique de grande amplitude de systèmes polymériques a, elle, déjà fait l'objet de quelques travaux [13, 126, 127], mais les simulations y sont plus axées sur la description de la rupture des matériaux entraînée par la croissance des cavités qu'à celle de l'origine même de la cavitation.



**Fig. i.1:** Différentes échelles de description d'une chaîne de polymère : de l'échelle de description atomique ( $\sim \text{Å}$ ) à une description à grande échelle correspondant à la chaîne elle-même ( $\sim 10\text{--}100 \text{ nm}$ ) en passant par deux échelles différentes de chaînes faiblement résolues ( $\sim 5\text{--}50 \text{ nm}$ ).

## Objectifs et organisation de ce travail

L'objectif principal visé par cette thèse consiste en la tentative d'apport par le biais de simulations numériques de modèles CG d'éléments nouveaux permettant d'améliorer la compréhension des processus in-

termoléculaires ayant a priori lieu dans un polymère amorphe vitreux, isotrope à l'état non déformé, lors de la transition vitreuse "vue du solide" ainsi que lors du phénomène de cavitation et de la croissance des cavités créées. Parallèlement à cela, un autre aspect de ce travail est de vérifier à quel point les modèles de chaîne faiblement résolue permettent effectivement de rendre compte de résultats expérimentalement connus. De bons accords avec l'expérience, ne seraient-ils que qualitatifs, apportent en effet toujours un certain crédit aux simulations, et renforceraient ainsi d'autant plus d'éventuelles propositions provenant de celles-ci à propos de phénomènes ne pouvant pas, ou alors très difficilement, être étudiés autrement.

Le premier chapitre de cet ouvrage décrit la méthodologie numérique appliquée pour effectuer les simulations des fondus amorphes. Les bases de la méthode de Dynamique Moléculaire utilisée sont données et une justification de l'emploi des modèles CG dans le cas où seul un comportement universel est recherché, établie. Les différents types de simulations mises en oeuvre et les définitions des grandeurs physiques qui nous ont intéressées tout au long du travail sont également introduites.

Le deuxième chapitre s'attache à la description détaillée des deux modèles CG *flexible* et *semi-flexible* utilisés pour représenter les chaînes constitutives des fondus, et qui diffèrent, comme leurs noms l'indiquent, de part la flexibilité de leurs squelettes de chaîne. Cette analyse précise des propriétés statiques et dynamiques des chaînes dans les systèmes créés à partir de ces modèles s'avère en effet nécessaire, afin de pouvoir interpréter au mieux les comportements observés lors de l'étude des phénomènes de transition vitreuse ou de cavitation.

Le chapitre 3 est entièrement consacré à la transition vitreuse. La méthode permettant de calculer les propriétés mécaniques d'un système à partir de ses configurations non déformées est présentée. Une interprétation de l'évolution des propriétés mécaniques pouvant ainsi être établie dans une approche "vue du solide" de la transition vitreuse est proposée. Afin d'établir si les simulations de modèles CG sont habilitées à rendre compte qualitativement de l'expérience, nous avons comparé la valeur de  $T_g$  déterminée via l'évolution des propriétés mécaniques avec les valeurs obtenues à partir d'autres méthodes proches de celles utilisées en pratique. De plus, les influences de la chaîne (longueur, rigidité) et de la pression sur  $T_g$ , qui sont bien connues phénoménologiquement mais pour lesquelles aucune théorie n'arrive à expliquer tous les aspects [101, 102, 123], sont également abordées.

Le chapitre 4 propose de dépasser la simple reproduction qualitative des résultats expérimentaux et de tenter d'aboutir, malgré la faible résolution des modèles de chaîne, à une certaine vision quantitative des résultats des simulations. Pour s'enquérir de la validité d'une telle approche, un "mapping" établissant la conversion des valeurs numériques en valeurs réelles est suggéré et des tests de vérification effectués.

Le dernier chapitre concerne la sollicitation mécanique de fondus vitreux constitués de chaînes CG. Deux échelles d'amplitude de déformation sont étudiées. Les simulations de déformations de faible amplitude permettent de déterminer les grandeurs représentatives d'une réponse mécanique linéaire à partir de leurs définitions mêmes, et les valeurs ainsi obtenues sont confrontées à celles calculées dans le chapitre 3. Pour les déformations de grande amplitude, seules des simulations de tractions ont été effectuées. Nous avons vérifié leur aptitude à reproduire les réponses expérimentales représentées par des courbes de traction très caractéristiques. Dans le cas des tractions propices au phénomène de cavitation, la méthode conduisant à l'identification précise du taux de déformation correspondant à l'apparition de la première cavité dans nos fondus CG est détaillée. Les conditions de cavitation qui en découlent sont également traitées et un mécanisme de cavitation proposé. La croissance des cavités, qui se transforment ainsi en craquelures se propageant dans le système [82], est également abordée.

Cette thèse sera finalement conclue par un résumé des principaux résultats obtenus, ainsi que par la présentation de quelques perspectives pouvant lui donner suite.



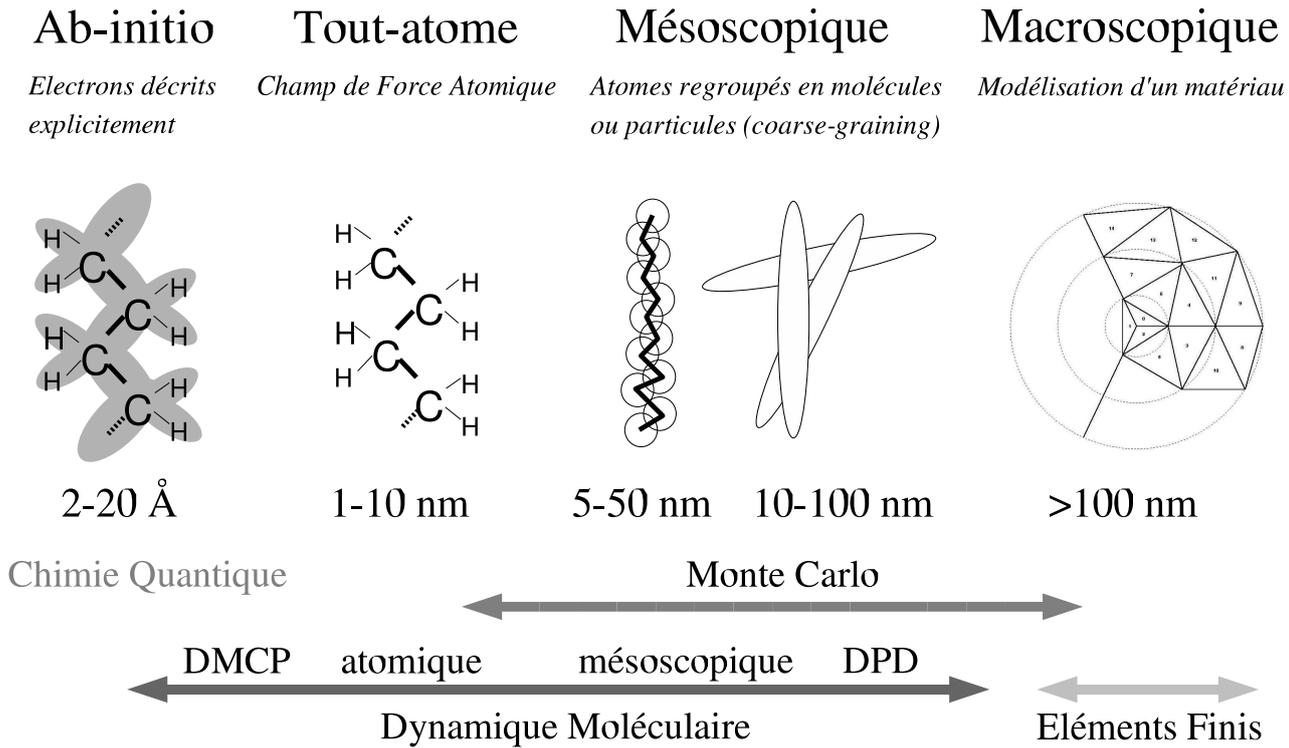
# 1 Méthodologie numérique

Les simulations numériques, qui bénéficient sans cesse des progrès des moyens informatiques, permettent aujourd’hui, avantageusement d’un point de vue temps et argent, de vérifier des théories, d’étudier des comportements et même de prédire des phénomènes dans différents domaines scientifiques allant de la biologie (membranes, protéines [98, 160]) à la physique-chimie des matériaux (cristaux liquides [6], polymères [116]) en passant par la chimie (extraction liquide-liquide, réactivité chimique et formation de complexes supramoléculaires [78, 174]). Elles n’ont néanmoins pas pour vocation de remplacer les expériences réelles, mais au contraire de les compléter ou de mieux les préparer en déterminant, par exemple, si cela vaut la peine ou non d’effectuer en pratique l’étude détaillée d’un phénomène ou d’un produit donné.

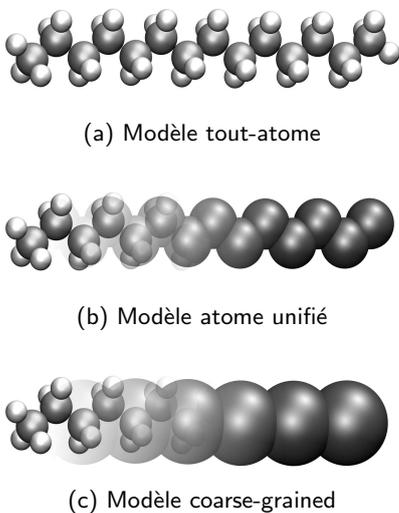
Afin d’optimiser le gain de temps tout en obtenant les renseignements détaillés recherchés pour le phénomène à étudier, il est judicieux de choisir pour les simulations le modèle dont la longueur de précision associée correspond au mieux avec la longueur caractéristique de ce phénomène. Les différentes possibilités sont données dans la figure 1.1. Pour l’étude de phénomènes connus comme découlant principalement d’interactions intermoléculaires, comme c’est le cas pour les polymères lors de la transition vitreuse ou de la formation de cavités, il est superflu de prendre en compte explicitement les électrons par des calculs *ab-initio* [122, 152], même si des liaisons covalentes peuvent éventuellement se rompre lors du phénomène de cavitation. De toute façon, il n’est évidemment pas envisageable d’utiliser ces calculs *ab-initio* pour de telles études, car ceux-ci sont prévus pour déterminer précisément la structure chimique de molécules ou de complexes, voire pour obtenir des informations à partir de la dynamique, établie par DMCP (Dynamique Moléculaire de type Car-Parrinello) [27], de petits systèmes adaptés sur un phénomène pour lequel la densité électronique ou des charges jouent le rôle principal, mais certainement pas pour étudier la dynamique de systèmes contenant de nombreuses particules, puisque cela prendrait un temps de calcul infiniment long. A l’autre bout de l’échelle, la méthode des *Eléments Finis* [176, 177], outil numérique des mécaniciens, doit

## Sommaire

1.1	Dynamique Moléculaire . . . . .	9
1.1.1	Principe . . . . .	9
1.1.2	Intégration des équations du mouvement . . . . .	10
1.1.3	Conditions expérimentales réelles . . . . .	11
1.2	Description des simulations . . . . .	16
1.2.1	Préparation des systèmes . . . . .	16
1.2.2	Calcul des propriétés physiques . . . . .	18
1.2.3	Refroidissement . . . . .	19
1.2.4	Déformations . . . . .	20
1.3	Observables analysées . . . . .	22
1.3.1	Propriétés thermodynamiques . . . . .	22
1.3.2	Propriétés structurales . . . . .	26
1.3.3	Propriétés dynamiques . . . . .	31



**Fig. 1.1:** Représentation schématique des différentes méthodes numériques utilisables pour modéliser et simuler des systèmes physico-chimiques à différentes échelles. Abréviations : Dynamique Moléculaire de type Car-Parrinello (DMCP), Dynamique de Particules Dissipatives (DPD) [99].



**Fig. 1.2:** Représentation schématique du passage du modèle tout-atome au modèle coarse-grained via le modèle atome unifié. Pour ce dernier, les atomes d'hydrogène sont regroupés avec l'atome de carbone qui les portent pour former un seul centre d'interaction. Dans le cas des modèles coarse-grained, les sites d'interaction sont souvent les barycentres des particules, qui peuvent regrouper plusieurs monomères. La taille et la forme d'une particule sont caractérisées par le potentiel de volume exclu.

également être écartée ici. En effet, comme déjà signalé dans l'introduction, cette méthode considère le système à simuler comme un milieu continu et permet donc de comprendre le comportement des propriétés macroscopiques d'un matériau, mais pas d'obtenir de renseignements sur les interactions microscopiques ou mésoscopiques.

Pour étudier de telles interactions dans un fondu de polymères, on doit adopter un modèle permettant de rendre compte du comportement des chaînes constituant ce fondu. A ce stade, différents modèles restent possibles (figure 1.2), et le choix se fera selon que l'on est plutôt intéressé par l'aspect local d'un phénomène, caractérisé par les détails chimiques des chaînes, ou au contraire par le comportement universel des chaînes aux grandes échelles.

Dans le premier cas, il est nécessaire de prendre en considération tous les atomes lors des simulations (modèle tout-atome), ou éventuellement, si le polymère ne possède pas d'interactions spécifiques telles que des liaisons hydrogènes ou des contributions coulombiennes, considérer les groupes CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> comme un seul centre d'interaction (modèle atome unifié). Les atomes, ou atomes unifiés, sont soumis lors des simulations à un champ de force chimiquement réaliste, qu'on obtient soit par la chimie quantique, soit par des données expérimentales obtenues, par exemple, par spectroscopie [114].

Dans le second cas, il est possible de réduire considérablement les degrés de liberté du système, et donc le temps de calcul pour obtenir des simulations bien plus efficaces, en regroupant un certain nombre de monomères du polymère dans une même particule ; on parle de “coarse-graining” et de l’obtention de modèles “coarse-grained” (CG) [108]. Il est a priori permis de donner n’importe quelle forme aux particules pour modéliser des chaînes polymériques, à condition que deux particules successives d’une chaîne soient connectées entre elles (connectivité des chaînes) et que deux particules différentes ne puissent pas se recouvrir (volume exclu qui ne traduit rien d’autre que le principe d’exclusion électronique de Pauli).

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l’aspect universel des phénomènes de transition vitreuse et de cavitation pour des polymères denses amorphes linéaires et non pas au comportement particulier d’un polymère donné. Ainsi, pour représenter les chaînes, nous avons utilisé des modèles CG où un certain nombre de monomères vont être substitués par une seule particule. Les modèles CG ainsi obtenus correspondent au modèle de type “billes-ressorts” dans la figure 1.1 ( $\sim 5\text{--}50$  nm), et seront décrits de façon détaillée dans le chapitre 2.

Pour effectuer la simulation de modèles CG, il est possible d’utiliser la méthode Monte Carlo (MC), qui consiste à explorer l’espace des configurations d’un système thermodynamique dans un ensemble statistique donné [7, 17, 51, 52, 156]. Une autre possibilité est d’utiliser des simulations de Dynamique Moléculaire classique (DM), basée sur la résolution des équations de mécanique classique de Newton pour toutes les  $N$  particules du système. Si les deux méthodes permettent l’obtention des propriétés statiques et dynamiques du système simulé, il semble néanmoins plus naturel d’étudier l’évolution d’un système par des simulations DM, qui sont de plus mieux adaptés pour reproduire localement la dynamique.

## 1.1 Dynamique Moléculaire

### 1.1.1 Principe

Les simulations DM [5, 7, 52] reposent sur la résolution, pour tout atome  $i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) du système, des équations du mouvement

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i, \quad (1.1)$$

où  $m_i$ ,  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{f}_i$  sont respectivement la masse, la position d’une particule  $i$  et la force qui s’exerce sur elle. La force  $\mathbf{f}_i$  dérive du potentiel  $U$  selon

$$\mathbf{f}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (1.2)$$

Le potentiel  $U$  décrit les interactions auxquelles sont soumises les  $N$  particules constituant le système. Il existe en fait deux types d’interac-

tions bien distincts : les interactions liées et les interactions non-liées. Les interactions liées représentent pour les polymères l'ensemble des interactions assurant la connectivité des chaînes et restreignant ainsi leurs conformations. Elles sont caractérisées par des potentiels de liaison  $U_{\text{lia}}(l)$ , angulaire  $U_{\text{ang}}(\theta)$  et éventuellement de torsion  $U_{\text{tors}}(\phi)$ , où  $l$ ,  $\theta$  et  $\phi$  sont respectivement la longueur de liaison, l'angle de liaison et l'angle dièdre [116]. Les interactions non-liées caractérisent l'attraction ou la répulsion des particules non liées entre elles, mais pouvant néanmoins appartenir à une même chaîne. Elles sont représentées par un potentiel non-lié  $U_{\text{nl}}(r)$ , qui ne dépend que de la distance  $r$  entre les particules. Tous ces différents potentiels, dont l'addition conduit donc au potentiel total  $U$ , sont en fait déterminés explicitement lors du choix du modèle, et donc de l'objectif visé par les simulations, comme expliqué précédemment.

L'intégration numérique de l'équation (1.1) permet d'obtenir les positions  $\mathbf{r}_i$  et les vitesses  $\mathbf{v}_i$  de chaque atome  $i$  à tout instant  $t$ , et d'en déduire les propriétés physiques recherchées du système. En effet, d'après le principe d'ergodicité [29], la valeur d'une grandeur moyennée au cours du temps coïncide avec la moyenne effectuée dans un ensemble statistique, qui correspond, par définition, à l'observable expérimentale. L'ensemble dont l'espace des phases est parcouru par les simulations DM est a priori l'ensemble microcanonique  $NVE$ , car les valeurs de  $N$  et du volume  $V$  ne changent pas lors de l'intégration des équations du mouvement, et que celles-ci conservent également l'énergie  $E$ , puisque les forces mises en jeu dérivent toutes d'un potentiel. Toutefois, nous verrons dans le paragraphe 1.1.3, après avoir montré comment intégrer numériquement l'équation (1.1), qu'il est possible d'effectuer des simulations DM dans les ensembles  $NVT$  et  $NPT$ . L'ensemble  $NPT$  est le plus proche des conditions d'une expérience réelle qui se fait souvent à température  $T$  et pression  $P$  constantes (bien que des expériences isochores puissent également être effectuées).

### 1.1.2 Intégration des équations du mouvement

Divers algorithmes sont susceptibles de résoudre numériquement les équations du mouvement. Tous sont basés sur le même principe, qui est d'effectuer une intégration pas par pas en exprimant la position d'une particule  $i$  à un instant  $t + \delta t$  via un développement de Taylor

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \mathbf{v}_i(t) + \dots, \quad (1.3)$$

où  $\delta t$  est un intervalle de temps très court appelé pas d'intégration. L'algorithme retenu devra néanmoins remplir deux conditions nécessaires :

- permettre le calcul précis de propriétés dynamiques  $A$ , impliquant forcément l'obtention non moins précise des  $\mathbf{r}_i$  et des  $\mathbf{v}_i$  pendant un temps supérieur ou égal aux temps de relaxation ou de corrélation  $\tau_A$  ( $\tau_A$  sera défini dans le paragraphe 1.3.3),

- rester, dans le cas d’une simulation dans l’ensemble  $NVE$  par exemple, sur l’iso-hypersurface d’énergie pendant des temps de simulation largement supérieurs à  $\tau_A$  afin d’échantillonner correctement l’ensemble.

Pour échantillonner rapidement l’espace des phases de l’ensemble statistique “de travail” en respectant ces deux conditions, on peut montrer qu’il est préférable de limiter les développements de Taylor aux petits ordres [5]. Ainsi, la résolution de l’équation (1.1) très souvent retenue est donnée par la formulation de Verlet sous l’une de ses différentes formes [72, 163, 164], qui se limite à un développement au second ordre.

Dans le code utilisé ici, **md\_spherical**, développé par H. Meyer spécifiquement pour la simulation de chaînes de polymères, l’algorithme implémenté est de type “velocity-Verlet”, dont la boucle d’intégration s’écrit<sup>1</sup>

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) \delta t^2, \quad (1.4)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} \delta t (\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \delta t)). \quad (1.5)$$

Un des avantages (d’autres étant mentionnés dans [7, 78]) de cette forme de l’algorithme de Verlet par rapport aux autres est qu’elle permet d’obtenir les positions  $\mathbf{r}_i$  et les vitesses  $\mathbf{v}_i$  à un même instant donné. Le pas d’intégration  $\delta t$  utilisé doit permettre l’échantillonnage le plus rapide possible de l’espace des phases tout en respectant les deux conditions mentionnées ci-dessus, et doit donc en particulier être inférieur au plus petit des temps de relaxation du système, qui est associé ici à la vibration des particules CG autour de leurs positions d’équilibre<sup>2</sup>.

### 1.1.3 Conditions expérimentales réelles

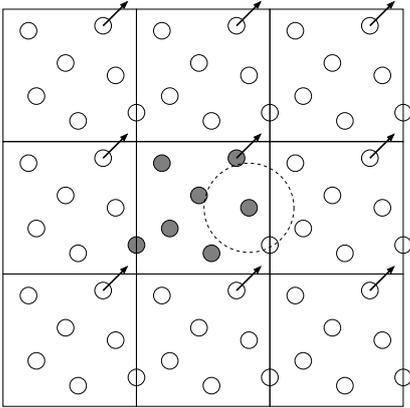
#### 1.1.3.1 Conditions périodiques et rayon de coupure

Il n’est pas envisageable de reproduire par intégration numérique la dynamique d’un système macroscopique contenant environ  $10^{23}$  particules. Ainsi, les systèmes sont simulés dans des boîtes de simulation fictives contenant typiquement de l’ordre de  $10^3$  à  $10^5$  particules, mais pouvant atteindre actuellement jusqu’à  $10^9$  particules à l’aide d’un code de simulation bien parallélisé [153]. On conçoit qu’un bon nombre de ces particules se retrouvent en fait à la surface des boîtes et n’ont par

<sup>1</sup>L’équation (1.5) s’obtient en remplaçant  $\mathbf{r}_i(t + \delta t)$  par son expression obtenue via l’équation (1.4) dans

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t + \delta t) - \delta t \mathbf{v}_i(t + \delta t) + \frac{1}{2m_i} \mathbf{f}_i(t + \delta t) \delta t^2.$$

<sup>2</sup>Nous avons pris  $\delta t = 0,01\tau_{LJ}$ , où  $\tau_{LJ}$  est l’unité de temps en unités Lennard-Jones, qui seront définis lors de la description des modèles dans le chapitre 2.



**Fig. 1.3:** Application des conditions périodiques dans une simulation DM : représentation schématique 2D pour un système de particules simples. Dans le cas de forces à courte portée, on ne prend en compte pour une particule donnée que des interactions avec des particules se trouvant dans une sphère de rayon égal à  $r_c$  centrée autour de cette particule, en adoptant le principe de "l'image minimale".

conséquent pas le même comportement dynamique que les particules internes. Pour limiter ces effets de bord, on applique des conditions périodiques au système simulé [5].

La figure 1.3 en illustre le principe pour des particules simples plutôt que sur des chaînes polymériques par souci de clarté. Celui-ci consiste à entourer la boîte de simulation avec des répliques strictement identiques afin de mimer un système macroscopique "infini". De ce fait, si lors d'une dynamique une particule est amenée à quitter la boîte d'un côté, une particule image va la remplacer et rentrer dans la boîte par le côté opposé. Pour le calcul des interactions, on adopte le principe de "l'image minimale" [7], qui consiste à ce qu'une particule donnée  $i$  n'interagit qu'avec la plus proche des particules réelle  $j$  ou image  $j'$ . Ce principe "d'image minimale" n'est en fait valable que pour des forces à courte portée et n'est donc pas applicable pour des forces électrostatiques à longue portée, qui doivent être calculées différemment (méthode du Champ de Réaction [93, 157], Méthode d'Ewald [43, 159]). Il est toutefois particulièrement bien adapté dans le cadre de la simulation de polymères denses non chargés, où les interactions à longue distance sont écrantées et les chaînes de polymère considérées comme idéales [17].

De plus, afin de minimiser la durée des simulations, on limite au maximum l'évaluation coûteuse des forces à courte portée en ne tenant compte, pour une particule  $i$ , que des interactions avec des particules  $j$  situées à l'intérieur d'une sphère centrée autour de  $i$ , dont le rayon, appelé rayon de coupure  $r_c$ , doit être pris inférieur à la moitié du plus petit des côtés de la boîte de simulation afin de rester en accord avec le principe de "l'image minimale" (figure 1.3). Le temps de calcul de ces forces lors d'une boucle d'intégration de l'algorithme est en effet non seulement de l'ordre de  $N^2$  correspondant au nombre de paires de particules constituant le système à étudier, et pouvant néanmoins se ramener à l'ordre de  $N$  à l'aide de différentes techniques, mais est aussi proportionnel à  $r_c^3$  [7]. Ainsi, il sera toujours avantageux de réduire au maximum la valeur de  $r_c$  lors des simulations, en veillant bien entendu à ce que le comportement du système ne soit que très faiblement modifié.

### 1.1.3.2 Différents ensembles : $NVE$ , $NVT$ , $NPT$

Nous avons mentionné précédemment que l'algorithme originel de DM engendre un échantillonnage de l'ensemble  $NVE$  qui est un bon ensemble théorique, mais qui ne reproduit pas les conditions de l'expérience se faisant souvent à  $T$  et  $P$  constantes. Dans notre cas, l'ensemble  $NPT$  constitue en effet le meilleur choix d'ensemble d'étude, car la transition vitreuse des fondus de polymères s'étudie généralement de façon expérimentale sous  $P$  constante avec  $T$  variant très lentement linéairement avec le temps, et la réponse mécanique de ces mêmes fondus à des déformations à  $T$  constante. Nous verrons plus loin que nous avons néanmoins également effectué quelques simulations dans l'en-

semble  $NVT$ , en particulier pour l'équilibration des systèmes. Le passage de l'ensemble  $NVE$  aux ensembles  $NVT$  et  $NPT$  est assuré par des modifications spécifiques de l'équation de Newton (1.1) en introduisant successivement un thermostat et un barostat.

**Température constante.** La température instantanée  $T$  d'un système est reliée à l'énergie cinétique  $E_c$ , et donc aux vitesses instantanées des particules d'après le théorème d'équipartition [29]

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T . \quad (1.6)$$

Afin de garder la température moyenne constante (qui sera également notée  $T$  par abus d'écriture lors de la présentation des résultats) et égale à une température  $T_0$  donnée au cours d'une simulation, les températures instantanées fluctuant autour de  $T_0$  comme prévu par l'ensemble  $NVT$ , nous avons utilisé le thermostat de Langevin. En fait, cela revient à réécrire les équations du mouvement de Newton en formulation de Langevin [90]

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i - m_i \gamma_i \mathbf{v}_i + \mathbf{W}_i . \quad (1.7)$$

On parle alors de “dynamique stochastique” [61, 133], car  $\mathbf{W}_i$  est une force de fluctuation stochastique ; c'est-à-dire une force qui agit de façon aléatoire sur les particules  $i$  (donc avec une valeur moyenne nulle pour tout  $i$ ) en leur transférant une partie de l'énergie dissipée par le terme de friction  $-m_i \gamma_i \mathbf{v}_i$  pour garder la température égale à  $T_0$ . Ce transfert d'énergie s'effectue selon le théorème de dissipation-fluctuation [29]

$$\langle \mathbf{W}_i(t) \mathbf{W}_j(t') \rangle = 2m_i \gamma_i k_B T_0 \delta_{ij} \delta(t - t') , \quad (1.8)$$

où le coefficient de friction  $\gamma$  vérifie  $\gamma = \gamma_i = \gamma_j$  dans un polymère dense amorphe, car on admet qu'il décrit le milieu continu dans lequel “baignent” les particules.

Le terme de dissipation permet d'éliminer l'excès d'énergie des zones trop “chaudes”, c'est-à-dire là où les particules se déplacent trop vite. Cette approche permet une relaxation locale très efficace dans le cas d'une variation de température importante, et offre ainsi une très grande stabilité à l'algorithme, puisque les possibles instabilités ne pourront pas se propager dans le système. C'est pourquoi il est intéressant d'utiliser ce thermostat pour des simulations où le pas d'intégration peut être pris relativement grand afin de gagner du temps de calcul, comme c'est le cas pour des simulations de modèles CG (voir introduction du chapitre 2), et pouvant éventuellement donner lieu à des variations de température conséquentes. Il est néanmoins important de préciser que mettre en place un couplage très fort entre le thermostat et les particules via le coefficient de friction  $\gamma$ , qui est un paramètre ajustable de l'algorithme, n'est pas forcément une bonne chose (notons que nous avons choisi  $\gamma = 0,5$ ). Cela permettrait en effet une relaxation locale

plus efficace si nécessaire, mais ralentirait également la dynamique globale du système et demanderait donc des simulations plus longues [61]. De plus, les autres inconvénients de ce thermostat, comme par exemple la non-conservation du moment total, sont aussi susceptibles d’être amplifiés (pour des renseignements supplémentaires sur ces inconvénients et leurs solutions possibles se référer à [138, 156]). Un autre point à souligner est que si l’une des grandeurs physiques recherchées à travers les simulations est la chaleur échangée, le thermostat de Langevin est à proscrire car il conduit à une perte d’information totale sur cette quantité du fait que les forces stochastiques, entièrement décorréelées, en détruisent son transport.

L’équation (1.7) peut s’appliquer a priori indépendamment selon les trois directions cartésiennes  $\alpha = \{x, y, z\}$ . Ainsi, lors d’une déformation unidirectionnelle d’une boîte de simulation, il est possible de “couper” (c’est-à-dire d’imposer un coefficient de friction nul pour toutes les particules) le thermostat dans la direction de déformation, afin d’obtenir une réponse mécanique à la sollicitation non amortie par des frottements entraînant une dissipation d’énergie. Nous verrons lors du chapitre 5 concernant les simulations de déformations que l’efficacité du thermostat ne se ressent pas trop de ce passage d’un thermostat  $3D$  à  $2D$ . De plus, des comparaisons entre le thermostat de Langevin et celui de Nosé-Hoover [5, 52, 110, 156] ont déjà été effectuées lors de déformations de polymères ; aucune différence notable n’a été relevée [127].

**Pression constante.** Les équations du mouvement écrites sous forme Langevin conservent le volume de l’échantillon simulé, la pression  $P$  pouvant toujours évoluer librement. Dans un système moléculaire,  $P$  est définie comme étant la somme de la pression idéale d’un gaz parfait et du viriel  $\Phi$ , qui caractérise les interactions entre particules, tel que

$$P = \frac{2}{3V} E_c + \Phi \quad \text{avec} \quad \Phi = -\frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}, \quad (1.9)$$

où  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ , et  $\mathbf{f}_{ij}$  est la force exercée par la particule  $j$  sur  $i$ . Afin de garder la pression moyenne constante au cours d’une simulation, la méthode de Berendsen [22], dont une variante en tant que thermostat existe également, a été implémentée dans **md\_spherical**. Dans cette méthode, le barostat n’est rien d’autre qu’un piston extérieur imaginaire, couplé au système simulé par une constante de temps  $\tau_P$  selon la relation au premier ordre

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_P}, \quad (1.10)$$

où  $P_0$  est la pression moyenne ciblée. Ce couplage va entraîner des modifications du volume de l’échantillon, qui seront traduits par un

système d'équations s'ajoutant aux équations du mouvement et qui est défini par

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i + \eta \mathbf{r}_i, \quad (1.11)$$

$$\dot{V} = 3\eta V. \quad (1.12)$$

On peut déterminer le lien entre  $\eta$  et la constante de couplage  $\tau_P$  en se rappelant dans un premier temps la définition de la compressibilité isotherme

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (1.13)$$

En utilisant cette définition et l'équation (1.12), on peut réécrire l'équation (1.10) et en déduire la relation cherchée :

$$\frac{dP}{dt} \simeq \frac{\Delta P}{\delta t} = -\frac{1}{\beta_T V} \frac{dV}{dt} \quad (1.14)$$

$$\frac{P_0 - P}{\tau_P} = -\frac{1}{\beta_T V} 3\eta V \quad (1.15)$$

$$\Rightarrow \eta = -\frac{\beta_T}{3\tau_P} (P_0 - P). \quad (1.16)$$

L'équation différentielle (1.11) pour  $\mathbf{r}_i$  se résout en appliquant un facteur d'échelle  $\chi$  aux positions des particules  $i$  dans les trois directions cartésiennes, tel que

$$\chi = 1 - \frac{\beta_T \delta t}{3\tau_P} (P_0 - P) \quad (1.17)$$

ou encore, de façon équivalente au premier ordre en  $\delta t$ ,

$$\chi = \left( 1 - \frac{\beta_T \delta t}{\tau_P} (P_0 - P) \right)^{1/3}. \quad (1.18)$$

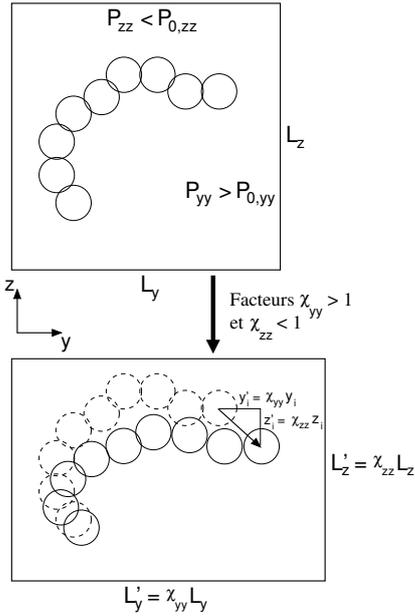
Le développement présenté jusqu'ici n'est valable que pour des systèmes isotropes. Or, lors des simulations de déformation d'échantillons de polymères, nous avons été amenés à traiter des systèmes anisotropes. Dans ces cas-là, il faut considérer la pression sous forme de tenseur

$$\underline{\underline{\mathbf{P}}} = \frac{1}{V} \left( \sum_i m_i \mathbf{v}_i {}^t \mathbf{v}_i + \sum_{i,j} \mathbf{r}_{ij} {}^t \mathbf{f}_{ij} \right), \quad (1.19)$$

où  ${}^t \mathbf{r}$  est le vecteur transposé de  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r} {}^t \mathbf{r}$  leur produit tensoriel. Un développement similaire au précédent conduit maintenant à un tenseur d'échelle

$$\underline{\underline{\boldsymbol{\chi}}} = \underline{\underline{\mathbf{I}}} - \frac{\beta_T \delta t}{3\tau_P} (\underline{\underline{\mathbf{P}}}_0 - \underline{\underline{\mathbf{P}}}). \quad (1.20)$$

Ainsi, après chaque pas de DM, le tenseur d'échelle va modifier de façon indépendante les coordonnées des particules et la longueur  $L_\alpha$  des côtés de la boîte de simulation selon les valeurs des composantes



**Fig. 1.4:** Représentation schématique 2D du principe de fonctionnement du barostat de Berendsen pour des systèmes anisotropes. Dans le cas où la composante de  $\underline{P}$  est inférieure à celle de  $\underline{P}_0$  dans une des trois directions cartésiennes après un pas de DM (selon l'axe  $z$  ici), les coordonnées des particules et la dimension du côté de la boîte seront multipliés par une composante de  $\underline{\chi}$  de valeur inférieure à 1, et par une composante de  $\underline{\chi}$  de valeur supérieure à 1 dans le cas contraire (selon l'axe  $y$  ici).

du tenseur de  $P$  et de  $P_0$  le long des trois directions cartésiennes, comme montré dans la figure 1.4 ci-contre. Cela peut s'écrire littéralement selon

$$\mathbf{r}_i \mapsto \mathbf{r}'_i = \underline{\underline{\chi}} \mathbf{r}_i \quad (1.21)$$

pour les particules, et

$$V \mapsto V' = (\det \underline{\underline{\chi}}) V \quad (1.22)$$

pour le volume, qui tient compte implicitement de la variation de la taille des boîtes.

Il est reconnu que les configurations créées par le biais du barostat de Berendsen fluctuent de façon satisfaisante autour de la pression, ou du tenseur de pression cible (précisons que par analogie avec la température, la pression moyenne sera également notée  $P$  par abus d'écriture lors de la présentation des résultats). Le paramètre ajustable de l'algorithme permettant de contrôler la force du couplage est le rapport  $\beta_T$  sur  $\tau_P$ . Le choix de ce paramètre ne semble pas avoir une influence vraiment notable sur les résultats des simulations, mais on peut supposer qu'avec un couplage trop fort seules des configurations avec des pressions instantanées toutes très proches de  $P_0$  seront obtenues, et que par conséquent l'ensemble ne sera peut-être pas correctement échantillonné. Nous avons ainsi choisi pour des simulations de systèmes non déformés un paramètre de couplage valant  $1 \times 10^{-5}$ , mais nous verrons dans le chapitre 5 que dans le cadre de l'étude des fondus sollicités mécaniquement une valeur dix fois supérieure à également pu être utilisée.

## 1.2 Description des simulations

Après avoir établi les bases du fonctionnement des simulations DM dans la partie 1.1.1 précédente, nous allons maintenant présenter les différents types de simulations effectuées dans le cadre de ce travail.

### 1.2.1 Préparation des systèmes

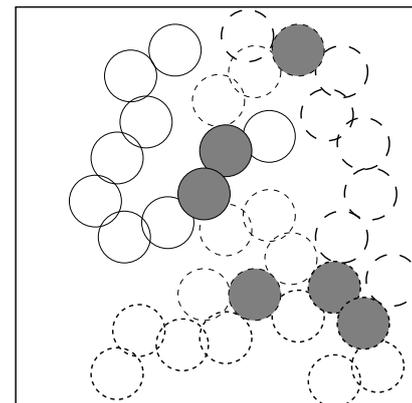
L'algorithme de DM détaillé précédemment ne peut se mettre en route que si on lui fournit une configuration initiale. Nous avons choisi de créer ces configurations à haute température, afin d'obtenir initialement un fondu de polymères liquide, qui, comme déjà mentionné dans l'introduction, peut être équilibré, à la différence d'un fondu vitreux. Il y a divers procédés possibles pour obtenir cette configuration initiale. On peut, par exemple, partir d'une configuration ordonnée, qui va ensuite être déstructurée par DM afin d'obtenir un état liquide réaliste à haute température. Toutefois, cette manière de faire peut nécessiter des temps de simulation importants pour aboutir à un état équilibré dans le cas de longues chaînes.

Ainsi, on préfère créer un fondu initial déjà désordonné, proche d'un état liquide à l'équilibre, et qui pourra donc être atteint rapidement.

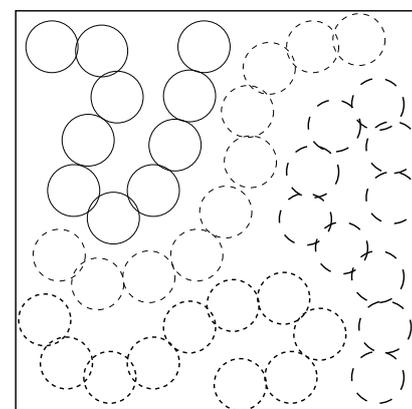
Pour cela, on commence par introduire dans la boîte de simulation, dont la taille est déterminée par la densité de particules voulue, les chaînes CG suivant une “marche au hasard”, avec des longueurs et angles de liaison déterminés par une distribution de Boltzmann selon la température et les potentiels liés les caractérisant. Les particules sont également autorisées à se recouvrir lors de cette étape. Arrivé à ce stade, on allume graduellement, à l’aide d’un préfacteur multiplicatif variant entre 0 et 1, un potentiel intermoléculaire purement répulsif, qui représente le volume exclu et va permettre la séparation des particules éventuellement superposées (figure 1.5). Cette séparation des particules va être accompagnée d’une optimisation de la densité [11], consistant à faire diminuer les fluctuations locales de densité, et finalement, on va aboutir à la configuration initiale recherchée, homogène et de densité égale à celle ciblée.

La vitesse de montée du potentiel répulsif joue un rôle prépondérant dans la structure des chaînes obtenue. En effet, une vitesse trop importante peut conduire à une rigidité locale des chaînes trop importante (caractérisée dans [11] par des distances internes entre particules, qui seront définies dans la partie 1.3.2, trop grandes). Il sera ensuite toujours possible de relaxer cette dernière, mais au prix d’une simulation d’équilibration où une chaîne devra parcourir une distance correspondant à sa propre taille. Le temps de relaxation correspondant est le temps caractérisant le début du régime de diffusion libre [17], dont la valeur est très grande pour de longues chaînes de polymère. Des précisions sur ces dernières notions seront apportées plus loin dans les parties 1.3.3 et 2.5.2.

Dans le cas où la relaxation des recouvrements des particules a été effectuée suffisamment lentement, la structure des chaînes de la configuration initiale est similaire à celle de l’état d’équilibre du fondu liquide. Celui-ci est effectivement obtenu en attribuant tout d’abord aux particules des vitesses prises au hasard d’une distribution de Boltzmann afin de reproduire des fluctuations de température autour d’une valeur moyenne comme le veut l’ensemble  $NVT$ , et puis en permettant au système créé de relaxer par des simulations DM. Afin de ne pas passer trop brutalement des conditions de création de la configuration initiale à celles des simulations dans l’ensemble  $NPT$ , qui nous ont permis d’étudier la transition vitreuse et la réponse mécanique des polymères, et qui sont présentées plus loin dans cette partie, nous avons commencé l’équilibration du système à étudier par quelques pas de DM dans l’ensemble  $NVT$  avec un potentiel intermoléculaire purement répulsif, néanmoins très vite remplacé par le potentiel intermoléculaire répulsif-attractif pris par la suite. Nous avons achevé l’équilibration du système par des pas de DM dans l’ensemble  $NPT$  sous une pression constante proche de la pression moyenne obtenue lors des simulations  $NVT$  précédentes, mais conduisant néanmoins à de légères modifica-



(a) Avant enclenchement du potentiel répulsif



(b) Après application du potentiel répulsif

**Fig. 1.5:** Représentation schématique 2D de l’étape fondamentale lors de la création d’une configuration initiale. Le potentiel répulsif progressif, accompagné d’une optimisation de la densité, permet le passage d’une configuration (a), où certaines particules de différentes chaînes (identifiées par des contours de particules différents) se recouvrent (particules grisées) et où les fluctuations locales de densité sont importantes (présence de zones de faible et forte densités), à une configuration (b), où les recouvrements sont relaxés et le système homogène.

tions dans la densité du système, qui dépendent de la longueur des chaînes comme nous allons le montrer dans la partie 2.1.

Dans une première approche, un système peut être considéré comme étant à l'équilibre si les propriétés statiques (énergie totale, volume, ...) fluctuent autour de leurs valeurs moyennes. Toutefois, dans certains cas, cette approche peut s'avérer insuffisante. Ainsi, un système vitreux, donc figé, voit son énergie totale ou son volume fluctuer autour d'une valeur moyenne tout en étant hors-équilibre. On considère alors plutôt un système comme étant équilibré lorsque la configuration finale obtenue est totalement indépendante de la configuration initiale. Dans le cas où cette dernière représente en fait déjà un état d'équilibre du système, on aboutit tout simplement à un nouvel état d'équilibre statistiquement indépendant. On admet que l'indépendance statistique de deux configurations est effective lorsque l'orientation du vecteur bout-à-bout, vecteur reliant les deux bouts d'une chaîne (voir paragraphe 1.3.2), est décorrélé. Le temps de corrélation correspond en première approximation au temps du début du régime de diffusion libre [21, 115], qui, comme signalé plus haut, est d'autant plus long que le poids moléculaire des chaînes est important. Cela reflète les difficultés quant à l'obtention de systèmes équilibrés pour de telles chaînes, et met en avant l'importance de la méthode permettant de créer des configurations initiales quasi équilibrées.

### 1.2.2 Calcul des propriétés physiques

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 1.1.2, l'algorithme retenu pour effectuer les simulations est par nécessité stable pendant un temps supérieur aux temps d'équilibration d'un fondu liquide de polymères. Il nous a donc été possible de simuler ces fondus au-delà de ces temps d'équilibration, afin de pouvoir calculer leurs propriétés physiques avec de bonnes statistiques. Pour cela, il n'est pas nécessaire (ni même conseillé si on prend en compte le problème du stockage de données) de considérer les positions et les vitesses des particules à tout instant de l'évolution temporelle du système (couramment nommée "trajectoire") reproduite par les simulations DM, mais plutôt de les stocker dans un fichier à des intervalles de temps réguliers, choisis selon la durée totale de la simulation et de la statistique voulue. Les propriétés physiques sont alors calculées à partir des fichiers sauvegardés.

Ces simulations, qu'on nomme souvent "production", permettent donc la détermination de propriétés physiques à  $T$  et  $P$  constantes. Cependant, dans le cadre de notre étude, que ce soit pour la caractérisation des modèles CG, la transition vitreuse ou la réponse mécanique des polymères, il nous a fallu obtenir ces propriétés à des températures et pressions différentes de celles où le système a été créé. Ainsi, des si-

simulations permettant une modification de température ou de pression d'un système ont également dû être effectuées.

### 1.2.3 Refroidissement

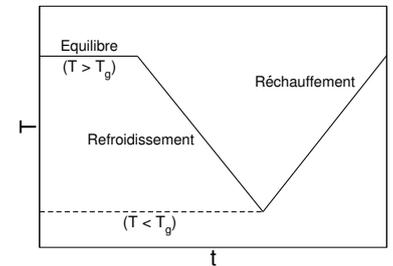
En utilisant le thermostat implémenté pour effectuer des simulations à  $T$  constante, il est également possible de simuler des systèmes pour lesquels la température est susceptible de varier. Pour cela, il suffit d'appliquer la formule mathématique représentant la variation cherchée à la température cible  $T_0$ . Comme un des aspects de notre travail est la détermination de la température de transition vitreuse  $T_g$ , nous avons reproduit la variation linéaire continue de la dilatométrie et de la Calorimétrie Différentielle par Balayage (DSC, pour *Differential Scanning Calorimetry*) [144], qui sont les méthodes expérimentales permettant de déterminer  $T_g$  en suivant l'évolution de grandeurs caractéristiques (volume, enthalpie,...) en fonction de la température. Ainsi, pour observer la transition d'un fondu initialement équilibré à haute température vers un fondu figé à basse température, nous avons effectué des simulations de refroidissement, où  $T$  varie selon

$$T(t) = T_i - \Gamma t, \quad (1.23)$$

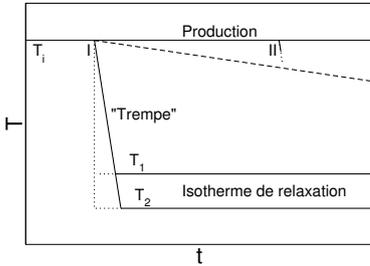
$T_i$  étant la température initiale et  $\Gamma$  le taux de refroidissement, c'est-à-dire la diminution de température  $\Delta T$  pendant un pas d'intégration  $\delta t$ . En fait, selon la valeur de  $\Gamma$ , nous pouvons distinguer deux types de refroidissement.

Dans le cas où  $\Gamma$  est suffisamment petit, une simulation hors-équilibre de refroidissement (un système ne pouvant pas s'équilibrer en un temps  $\delta t$  dans les nouvelles conditions atteintes à chaque pas de DM, même si les variations de température sont très faibles), effectuée selon le protocole de la figure 1.6, peut permettre de déterminer la  $T_g$  avec une bonne statistique (voir partie 3.2.1). Il est également possible d'effectuer des opérations inverses de réchauffement à partir des configurations vitreuses obtenues après refroidissement en changeant simplement le signe de l'équation (1.23). Notons toutefois que même si les taux de variation de température ont pu être pris très petit, ils restent largement supérieurs aux valeurs expérimentales en raison de la limite en durée de calcul des méthodes numériques, qui existe encore lorsqu'on modifie le système en fonction du temps. Ainsi, un problème similaire se pose lors des simulations de déformation, présentées un peu plus loin, concernant les vitesses auxquelles les systèmes sont déformés. Des détails plus quantitatifs sur ce problème seront donnés dans le chapitre 4.

Les simulations de refroidissement avec des grandes valeurs de  $\Gamma$  ne permettent pas d'obtenir  $T_g$  avec satisfaction. Elles permettent par contre de simuler des trempes de fondus équilibrés à haute température vers des températures plus basses. En effet, il est toujours préférable



**Fig. 1.6:** Protocole de refroidissement et de réchauffement continus d'un système permettant la détermination de  $T_g$  avec une bonne statistique ( $\Gamma$  suffisamment petit).



**Fig. 1.7:** Protocole de simulation d'une trempe à partir d'un système à l'équilibre à une température initiale  $T_i$  vers des températures plus basses  $T_1$  et  $T_2$ . La trempe est reproduite par un refroidissement rapide caractérisé par un grand  $\Gamma$  (ligne continue) plutôt que par un changement de température brutal comme effectué expérimentalement (ligne pointillée). Le refroidissement avec  $\Gamma$  petit permettant la détermination de  $T_g$  est représenté pour comparaison (ligne tiretée). Des isothermes de relaxation peuvent être menées aux températures  $T_1$  et  $T_2$  pour obtenir des propriétés physiques, dont la statistique pourra être améliorée dans le cas de  $T$  d'étude inférieures à  $T_g$  en répétant le protocole à partir de plusieurs conditions initiales (I, II, ...) décorréliées.

d'effectuer cette trempe de façon continue plutôt que de changer brutalement la température cible du thermostat (figure 1.7), car ce changement pourrait donner lieu à des comportements imprévisibles. De plus, comme le thermostat utilisé réagit de façon homogène quasi instantanément (temps de réponse de l'ordre de  $1/\gamma$ ), ce changement de température rapide et continu cadre en fait mieux avec les conditions expérimentales, où le système étudié est bien soumis à un changement de température brutal mais où la température du thermostat n'est prise de façon homogène qu'après un certain temps correspondant au transfert et à la conduction de la chaleur. Une fois la nouvelle température obtenue, il est possible d'y effectuer une isotherme de relaxation, qui est l'association d'une stabilisation du système et d'une production pouvant conduire à la détermination de propriétés physiques, comme détaillé précédemment. Cette stabilisation consiste en une équilibration si  $T$  atteinte est toujours supérieure à  $T_g$ . Dans le cas contraire, l'équilibration n'est pas possible puisque le système est à l'état vitreux et on considère alors qu'une stabilisation est obtenue lorsque les propriétés statiques fluctuent autour d'une valeur moyenne. L'instant correspondant à l'obtention de cette stabilisation est le moment où le système devient réellement figé. Cet instant est bien estimé par le temps marquant le début du plateau caractéristique de la structure figée pour les déplacements carrés moyens des particules (voir partie 1.3.3 pour la définition de cette grandeur et partie 2.5.2 pour des précisions sur la caractérisation de la structure figée).

De plus, afin d'obtenir des propriétés physiques statistiquement acceptables, il est nécessaire, dans le cas où  $T < T_g$ , de répéter plusieurs fois le protocole de la figure 1.7 à partir de différentes configurations initiales d'un fondu à l'équilibre, obtenues par une simulation de production de façon à être les plus décorréliées possibles, c'est-à-dire au bout de tous les intervalles de temps successifs de durée proche du temps de corrélation du vecteur bout-à-bout.

#### 1.2.4 Déformations

Conformément aux pratiques expérimentales [83], deux procédés distincts sont envisageables pour appliquer une déformation à un système polymérique afin d'étudier sa réponse mécanique. On peut soit soumettre un échantillon à une contrainte constante (où, plus couramment en pratique, à une force constante) via le barostat anisotrope, puisque le tenseur de contrainte est par définition égal à l'opposé du tenseur de pression, soit lui imposer directement une déformation, le plus souvent à vitesse constante. C'est cette dernière option qui a été retenue dans le cadre de nos simulations.

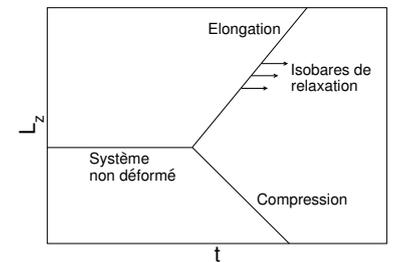
En fait, nous avons simulé différents types de déformations, qui seront précisément décrites et analysées dans le chapitre 5 correspondant, mais qui ont toutes en commun une déformation à vitesse constante de

l'échantillon selon l'axe cartésien  $z$ . Cela se traduit par une transformation linéaire en fonction du temps de la taille de boîte  $L_z$  (figure 1.8)

$$L_z(t) = L_{z,i} + ut, \quad (1.24)$$

où  $L_{z,i}$  est la taille de boîte initiale et  $u$  la vitesse de déformation, pouvant être soit positive (élongation ou traction), soit négative (compression). Comme déjà mentionné dans la partie 1.2.3, les vitesses de déformation utilisées lors des simulations, bien que prises très petites, restent largement supérieures aux valeurs expérimentales. Nous verrons dans le chapitre 5 que l'équation précédente va peu servir en tant que telle pour l'étude de la réponse mécanique d'un matériau, mais que ce sont plutôt des grandeurs qui en découlent qui vont être utilisées.

Les simulations de déformation, comme les simulations de refroidissement, conduisent à des états successifs hors-équilibre, puisqu'on ne permet pas leur relaxation. Cela est d'autant plus vrai dans ce travail, puisque nous avons exclusivement étudié des déformations de systèmes à l'état vitreux. De même qu'après une trempe une configuration finale caractérisée par une certaine température est obtenue, un nouvel état est atteint après une déformation, caractérisé par un certain tenseur de pression  $\underline{\mathbf{P}}$  ou de contrainte  $\underline{\boldsymbol{\sigma}}$  (dépendant toutefois de la réponse "imprévisible" du matériau, alors que la température finale atteinte après la trempe est connue à l'avance en tant que température cible du thermostat). Ainsi, des relaxations isobares, mais anisotropes, similaires aux relaxations isothermes détaillées précédemment, peuvent être effectuées à partir des différentes configurations obtenues après déformation (figure 1.8). De plus, nous avons vérifié l'hypothèse de la réversibilité du processus de déformation aux très faibles amplitudes (domaine de l'élasticité linéaire [83, 92]) en imposant au système déformé une relaxation isobare régie par le tenseur  $\underline{\mathbf{P}}$  des conditions avant la déformation. Cela implique a priori une discontinuité pour  $\underline{\mathbf{P}}$ , alors que dans la partie précédente nous avons insisté sur le fait qu'il était non seulement préférable, mais aussi plus correct de simuler une trempe par un refroidissement rapide plutôt que de changer abruptement la température cible du thermostat. Toutefois, il est beaucoup moins probable que la discontinuité donne lieu ici à de quelconques artefacts, car nous verrons tout au long de cet ouvrage que les systèmes étudiés sont quasi incompressibles, et que par conséquent le saut de pression relativement faible mis en jeu pour de petites déformations ne va pas perturber outre mesure leurs comportements.



**Fig. 1.8:** Protocole commun des différentes déformations applicables à un système. Les singularités de chaque déformation seront détaillées dans le chapitre 5.

## 1.3 Observables analysées

Nous allons présenter dans cette partie les différentes propriétés physiques ayant été utilisées dans ce travail pour l'analyse quantitative des fondus de polymères. Nous allons surtout insister ici sur la définition des grandeurs fondamentales, dans le sens où elles reviendront fréquemment tout au long de l'ouvrage. Toutefois des informations supplémentaires sur ces grandeurs, par exemple la mise en avant d'une particularité lors de leur exploitation numérique, et des définitions d'autres grandeurs plus spécifiques seront également données ultérieurement, afin d'affiner certaines analyses et donc d'éclairer la discussion.

Les observables étudiées peuvent être réparties en trois groupes distincts : les propriétés thermodynamiques, les propriétés structurales propres aux chaînes de polymère et les propriétés dynamiques. Bien que les définitions des propriétés thermodynamiques et dynamiques sont universelles, elles ont été calculées dans ce travail pour des systèmes de particules formant des chaînes de polymère. Il a donc été nécessaire d'exprimer leurs valeurs en fonction des positions et des vitesses de ces particules, comme c'est le cas pour les grandeurs spécifiques aux polymères. Afin d'éviter par la suite toute confusion dans les expressions des propriétés analysées, précisons que la longueur de chaîne sera quantifiée par  $M$  et que,  $N$  restant le nombre total de particules,  $N_c = N/M$  représentera le nombre de chaînes dans le système. De plus, afin de respecter les conventions généralement adoptées lors de la représentation des grandeurs physiques où les indices correspondent aux directions cartésiennes, nous allons abandonner les notations pratiques utilisées pour la description de l'algorithme dans la partie 1.1.1. Les positions et les vitesses des particules s'exprimeront ainsi à partir de maintenant respectivement

$$r_\alpha^a \text{ et } v_\alpha^a, \quad (1.25)$$

où l'indice  $\alpha$  dénote toujours une direction cartésienne  $\{x, y, z\}$  et les exposants  $a, b, \dots$  désignent des particules choisies parmi les  $N$  particules constitutives du système étudié. Des exposants supplémentaires  $i, j, \dots$  pourront également être employés pour spécifier l'appartenance d'une certaine particule  $a$  à l'une des  $N_c$  chaînes de ce même système. A partir de ces notations, il est aussi intéressant de définir le vecteur de liaison  $\mathbf{l}^a$  reliant deux particules successives le long d'une chaîne,

$$\mathbf{l}^a = \mathbf{r}^{a+1} - \mathbf{r}^a. \quad (1.26)$$

### 1.3.1 Propriétés thermodynamiques

#### 1.3.1.1 Energie

Avant de commencer toute étude approfondie d'un système physique, il est primordial de déterminer sa stabilité en analysant son énergie.

Cela est particulièrement aisé dans le cadre des simulations DM, où l'énergie peut être calculée parallèlement aux simulations puisqu'elle est directement reliée aux forces mises en jeu dans un système, qui sont exprimées en fonction des positions des particules à chaque pas d'intégration, d'après le principe même des simulations DM décrit précédemment.

Par définition, l'énergie totale d'un système est la somme d'une énergie cinétique et d'une énergie potentielle. L'énergie cinétique, qui a déjà été donnée par l'équation (1.6), s'écrit avec les nouvelles notations introduites

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N m^a (\mathbf{v}^a)^2 . \quad (1.27)$$

On rappelle qu'en appliquant le théorème d'équipartition, on aboutit à la température,  $T = 2E_c/3Nk_B$ . L'énergie potentielle est fréquemment décomposée en contributions *intra* et *intermoléculaires*, respectivement notées  $E_{\text{intra}}$  et  $E_{\text{inter}}$ .  $E_{\text{inter}}$  résulte des interactions non-liées entre particules de chaînes différentes et s'exprime selon

$$E_{\text{inter}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_c} \sum_{a,b=1}^M U_{\text{nl}}(|\mathbf{r}^{a,i} - \mathbf{r}^{b,j}|) , \quad (1.28)$$

où  $a$  et  $b$  sont des particules appartenant respectivement aux chaînes  $i$  et  $j$  différentes, choisies parmi les  $N_c$  chaînes du système. Ces interactions non-liées existent également au sein même d'une chaîne, afin d'éviter en particulier le recouvrement de deux monomères, et apportent donc une contribution à  $E_{\text{intra}}$ . Les autres contributions à  $E_{\text{intra}}$  sont  $E_{\text{intra}}^{\text{lia}}$ ,  $E_{\text{intra}}^{\text{ang}}$  et  $E_{\text{intra}}^{\text{tors}}$ , qui résultent des potentiels correspondants décrits succinctement dans la partie 1.1.1. On peut donner pour exemple l'expression servant à calculer  $E_{\text{intra}}^{\text{lia}}$  à partir des trajectoires simulées,

$$E_{\text{intra}}^{\text{lia}} = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{\langle a,b \rangle} U_{\text{lia}}(|\mathbf{r}^{a,i} - \mathbf{r}^{b,j}|) , \quad (1.29)$$

où  $\langle a, b \rangle$  signifie qu'on somme sur toutes les paires de particules liées dans une chaîne.

Une autre décomposition de l'énergie potentielle peut être intéressante et peut conduire à des renseignements précieux sur certains phénomènes. Cette décomposition consiste à considérer séparément les interactions liées et non-liées, qu'elles soient *intra* ou *interchaînes*. On note respectivement  $E_{\text{lié}}$  et  $E_{\text{nl}}$  les contributions énergétiques correspondantes.

### 1.3.1.2 Coefficients élastiques

Contrairement aux liquides qui sont amenés à s'écouler sous l'influence de forces de cisaillement, les matériaux solides, comme les polymères vitreux, s'opposent à toute petite déformation qui leur est appliquée via une réponse élastique sous forme de contrainte. Celle-ci est

proportionnelle à la déformation appliquée, et les constantes de proportionnalité sont appelées coefficients élastiques. Ceux-ci représentent ainsi les propriétés mécaniques des matériaux, et plus particulièrement celles des polymères, faisant par conséquent partie de leurs grandeurs caractéristiques, au même titre que la température de transition vitreuse, par exemple.

Pour quantifier l'effet d'une déformation sur l'énergie libre d'un solide, il n'est pas possible de se limiter au tenseur de déformation linéaire  $\underline{\underline{\epsilon}}$ , qui transforme les anciennes positions des particules  $\mathbf{r}^a$  en de nouvelles  $\mathbf{r}'^a$  selon la relation

$$\mathbf{r}'^a = (\underline{\underline{\mathbf{I}}} + \underline{\underline{\epsilon}})\mathbf{r}^a, \quad (1.30)$$

où  $\underline{\underline{\mathbf{I}}}$  est la matrice identité. En effet, cette variation d'énergie libre est due à une réponse collective des particules constituant le solide et donc à la modification des distances interparticulaires. La relation entre les nouvelles et anciennes distances permet la définition du tenseur de déformation *lagrangien*  $\underline{\underline{\eta}}$  selon le développement suivant

$$(r'^{ab})^2 = (\mathbf{r}'^{ab})^2 = {}^t\mathbf{r}^{ab}(\underline{\underline{\mathbf{I}}} + {}^t\underline{\underline{\epsilon}})(\underline{\underline{\mathbf{I}}} + \underline{\underline{\epsilon}})\mathbf{r}^{ab} \quad (1.31)$$

$$= {}^t\mathbf{r}^{ab}(\underline{\underline{\mathbf{I}}} + {}^t\underline{\underline{\epsilon}} + \underline{\underline{\epsilon}} + {}^t\underline{\underline{\epsilon}}\underline{\underline{\epsilon}})\mathbf{r}^{ab} \quad (1.32)$$

$$\equiv {}^t\mathbf{r}^{ab}(\underline{\underline{\mathbf{I}}} + 2\underline{\underline{\eta}})\mathbf{r}^{ab}. \quad (1.33)$$

Finalement, la dépendance en  $\underline{\underline{\eta}}$  de l'énergie libre permet de définir le tenseur des contraintes  $\sigma_{\alpha\beta}$  et des coefficients élastiques  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$  par

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial F}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \right)_{\eta=0} \quad (1.34)$$

$$\text{et } C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{\alpha\beta} \partial \eta_{\gamma\delta}} \right)_{\eta=0}, \quad (1.35)$$

où la notation  $\eta = 0$  caractérise le système non déformé. Toutefois, dans le cadre de petites déformations, on se limite fréquemment au premier ordre dans l'équation (1.32), et dans ce cas les tenseurs de déformation  $\underline{\underline{\epsilon}}$  et  $\underline{\underline{\eta}}$  se confondent. On aboutit alors à la loi de Hooke utilisée en mécanique [84]

$$\sigma_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta}. \quad (1.36)$$

Outre la détermination par l'application directe de l'équation précédente lors de simulations de déformation, il est également possible de déterminer les coefficients élastiques de polymères amorphes vitreux par le biais d'une méthode purement numérique. Celle-ci est basée sur les fluctuations des déformations [119, 161] ou des contraintes pour un système non déformé. Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser le formalisme de fluctuation des contraintes pour lequel le tenseur  $\underline{\underline{\sigma}}$  s'écrit [44, 97]

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{a<b} \left( U'(r^{ab}) \right) \frac{r_{\alpha}^{ab} r_{\beta}^{ab}}{r^{ab}} \right\rangle - \frac{Nk_B T \delta_{\alpha\beta}}{V}, \quad (1.37)$$

où on somme sur toutes les paires de particules distinctes en interaction et où  $U'$  est la dérivée par rapport à la distance interparticulaire du potentiel total  $U$  du système, dont l'expression a été rapportée si nécessaire sous la forme d'un potentiel de paires (par exemple pour les potentiels angulaire ou de torsion, où plus de deux particules interagissent pour un angle donné). Le tenseur des coefficients élastiques  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$  s'exprime dans ce formalisme selon une somme de trois termes,

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{B}} + C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{S}} + C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{C}}, \quad (1.38)$$

où

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{B}} = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{a<b} \left( U''(r^{ab}) - \frac{U'(r^{ab})}{r^{ab}} \right) \frac{r_{\alpha}^{ab} r_{\beta}^{ab} r_{\gamma}^{ab} r_{\delta}^{ab}}{(r^{ab})^2} \right\rangle, \quad (1.39)$$

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{S}} = \frac{V}{k_{\text{B}}T} [\langle \sigma_{\alpha\beta} \rangle \langle \sigma_{\gamma\delta} \rangle - \langle \sigma_{\alpha\beta} \sigma_{\gamma\delta} \rangle], \quad (1.40)$$

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{C}} = \frac{2Nk_{\text{B}}T\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}}{V}. \quad (1.41)$$

Dans les expressions précédentes,  $\langle \dots \rangle$  dénote une moyenne sur l'ensemble statistique  $NPT$  échantillonné. Notons qu'a priori l'échantillonnage devrait s'effectuer dans l'ensemble  $NVT$ , qui est l'ensemble naturel pour la fonction thermodynamique  $F$  à partir de laquelle les tenseurs  $\sigma_{\alpha\beta}$  et  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$  sont définis. Toutefois, comme les coefficients élastiques n'ont un sens physique que pour des solides, donc pour des polymères vitreux ayant des structures figées, on peut émettre l'hypothèse, qu'on vérifiera et justifiera a posteriori dans la partie 3.2.2, que le calcul des coefficients élastiques conduit à des résultats similaires dans les deux ensembles.

Le terme  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{B}}$ , appelé terme de Born [24], ne dépend que des distances entre particules et des forces présentes dans le système à un instant donné; il représente donc les coefficients élastiques instantanés pour une configuration à laquelle est appliquée une déformation uniforme infiniment petite, et ne tient pas compte, en particulier, des relaxations internes non-affines conduisant à une diminution de l'énergie libre après la déformation [77, 97, 118]. A température finie, ces relaxations internes sont régies par des fluctuations thermiques autour de  $T_0$  et sont caractérisées par le terme de fluctuation  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{S}}$ . Il est toutefois erroné d'affirmer que ce terme est d'origine purement entropique, car même à température nulle il y a une relaxation interne des particules afin de minimiser l'énergie de la configuration et de se ramener à un système ayant une force nette quasi-nulle, caractéristique d'une structure figée avant déformation [97, 172]. Le terme  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{C}}$  correspond à la contribution de l'énergie cinétique.

Le tenseur au quatrième ordre des coefficients élastiques  $\underline{\underline{\mathbf{C}}}$  comporte a priori 81 éléments. Ainsi, les résultats du calcul de ces coefficients

**Tab. 1.1:** Notation de Voigt permettant d'alléger la représentation du tenseur de déformation  $\underline{\underline{\epsilon}}$ , de contrainte  $\underline{\underline{\sigma}}$  et par conséquent celui des coefficients élastiques  $\underline{\underline{\mathbf{C}}}$ .

$\underline{\underline{\epsilon}}$	$\epsilon_1 = \epsilon_{xx} \quad \epsilon_2 = \epsilon_{yy} \quad \epsilon_3 = \epsilon_{zz}$ $\epsilon_4 = 2\epsilon_{yz} \quad \epsilon_5 = 2\epsilon_{xz} \quad \epsilon_6 = 2\epsilon_{xy}$
$\underline{\underline{\sigma}}$	$\sigma_1 = \sigma_{xx} \quad \sigma_2 = \sigma_{yy} \quad \sigma_3 = \sigma_{zz}$ $\sigma_4 = \sigma_{yz} \quad \sigma_5 = \sigma_{xz} \quad \sigma_6 = \sigma_{xy}$

seront donnés à l'aide d'une méthode usuelle consistant à réduire le nombre d'indices [29, 84, 111]. On tient compte pour cela des conditions de symétrie des déformations et des contraintes ( $\epsilon_{\alpha\beta} \equiv \epsilon_{\beta\alpha}$  et  $\sigma_{\alpha\beta} \equiv \sigma_{\beta\alpha}$ ), qui entraînent, selon la loi de Hooke, une invariance des coefficients élastiques pour une permutation des indices  $\alpha$  et  $\beta$ , de même que pour les indices  $\gamma$  et  $\delta$ . Il est donc possible d'utiliser la notation de Voigt [111, 155] résumée dans le tableau 1.1 ci-contre, où les indices sont réduits de la façon suivante, 1 =  $xx$ , 2 =  $yy$ , 3 =  $zz$ , 4 =  $yz$ , 5 =  $xz$ , et 6 =  $xy$ . On note un facteur multiplicatif 2 pour les déformations tangentielles  $\epsilon_l$ , avec  $l = 4, 5, 6$ , qui s'explique aussi par une invariance des coefficients élastiques, mais cette fois-ci pour une permutation des couples d'indices  $\alpha\beta$  et  $\gamma\delta$ .

En utilisant la symétrie de Voigt, le tenseur  $\underline{\underline{\mathbf{C}}}$  peut s'exprimer sous forme d'une matrice symétrique  $6 \times 6$ . Pour des matériaux isotropes, tels que des polymères amorphes vitreux, on s'attend à une matrice de la forme suivante

$$\underline{\underline{\mathbf{C}}} = \begin{bmatrix} 2\mu + \lambda & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & 2\mu + \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & 2\mu + \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}, \quad (1.42)$$

où  $\lambda$  et  $\mu$  sont les coefficients de Lamé. Des combinaisons de ces coefficients conduisent aux propriétés physiques caractéristiques des matériaux tels que le module de Young  $E$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de compression  $K$ , qui est l'inverse du coefficient de compressibilité  $\beta_T$  défini par l'équation (1.13), et le coefficient de Poisson  $\nu$  selon les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E &= \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu}, & G &= \mu, \\ K &= \frac{1}{\beta_T} = \lambda + \frac{2}{3}\mu, & \nu &= \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \end{aligned} \quad (1.43)$$

A partir de ces expressions, on peut déterminer les relations très utilisées donnant  $G$  et  $K$  en fonction de  $E$ , qui sont

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad \text{et} \quad K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}. \quad (1.44)$$

## 1.3.2 Propriétés structurales

### 1.3.2.1 Taille et rigidité des chaînes

Que ce soit pour des chaînes dont les détails chimiques sont explicitement pris en compte ou pour des modèles CG comme ceux étudiés dans ce travail, la taille d'une chaîne de longueur  $M$  peut être caractérisée

par le vecteur bout-à-bout  $\mathbf{R}_e$  représenté dans la figure 1.10 et défini par

$$\mathbf{R}_e = \sum_{a=1}^{M-1} \mathbf{b}^a . \quad (1.45)$$

Comme la valeur moyenne de cette grandeur est nulle sur un échantillon de chaînes isotrope, on choisit pour représenter la taille d'une chaîne la valeur moyenne non nulle la plus simple, c'est-à-dire la valeur moyenne de la distance bout-à-bout au carré,

$$R_e^2 = \langle \mathbf{R}_e^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{a=1}^{M-1} \mathbf{b}^a \right)^2 \right\rangle = \sum_{a,b=1}^{M-1} \langle \mathbf{b}^a \cdot \mathbf{b}^b \rangle , \quad (1.46)$$

où  $\langle \dots \rangle$  représente une moyenne sur toutes les chaînes  $N_c$  du système. Pour des chaînes idéales, comme c'est le cas pour des chaînes CG modélisant un fondu dense de polymères en raison de l'écrantage des interactions à longue distance [17],  $R_e^2$  peut être exprimé selon [129]

$$R_e^2 = \langle \mathbf{R}_e^2 \rangle = (M-1)C_M l_0^2 , \quad (1.47)$$

où le coefficient  $C_M$ , qui dépend de  $M$ , est appelé coefficient caractéristique de Flory, et  $l_0$  la longueur d'équilibre d'une liaison. Ces coefficients, qui sont toujours supérieurs à 1, représentent la corrélation locale de l'orientation des vecteurs de liaison dûe aux restrictions des angles de liaison possibles, qui découlent des interactions de courte portée et de la gêne stérique. Ainsi, on peut voir dans la figure 1.9 que  $C_M$  augmente de façon monotone avec  $M$ , mais sature à une valeur finie  $C_\infty$  pour des grandes valeurs de  $M$ , puisque pour des particules séparées par plusieurs liaisons les interactions restrictives précédentes sont écrantées. On peut alors approximer  $R_e^2$  par

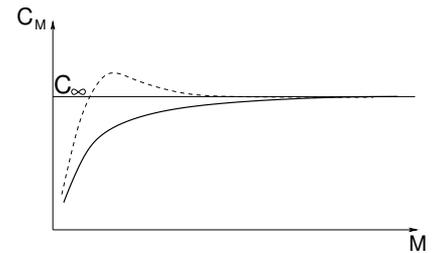
$$R_e^2 \approx MC_\infty l_0^2 . \quad (1.48)$$

En raison de la nature fractale des polymères, l'équation (1.47) est également valable pour caractériser la distance interne  $R^2(|a-b|)$  entre deux particules  $a$  et  $b$ . Une rigidité locale trop importante, comme celle que nous voulons éviter lors de la préparation des systèmes (voir partie 1.2.1), se traduit alors par un ensemble de valeurs de  $C_M$  supérieures à  $C_\infty$  (figure 1.9).

Une possibilité pour quantifier la rigidité locale d'une chaîne est donnée par la longueur de persistance  $l_p$ , qui mesure la "persistance" des corrélations d'orientation des vecteurs de liaison le long du squelette de la chaîne et qui est défini par

$$l_p = \frac{1}{l_0} \sum_{k=0}^{\infty} \langle \mathbf{b}^a \cdot \mathbf{b}^{a+k} \rangle_a \quad (1.49)$$

pour une chaîne infinie [129], la moyenne étant effectuée sur tous les sites  $a$  de la chaîne. Comme mentionné ci-dessus, les coefficients de



**Fig. 1.9:** Le coefficient caractéristique de Flory  $C_M$  augmente de façon monotone avec  $M$  vers une valeur finie  $C_\infty$  (ligne continue). Une rigidité locale de chaîne trop importante se traduit par des coefficients  $C_M$  supérieurs à  $C_\infty$  selon l'équation (1.47) (ligne tiretée), où il faut voir  $M$ , dans ce cas-là, comme la distance  $|a-b|$  entre deux particules  $a$  et  $b$  et non pas comme la longueur de chaîne totale.

Flory dépendent de la rigidité locale et il existe donc une relation entre  $l_p$  et  $C_\infty$ , qui est

$$C_\infty = 2 \frac{l_p}{l_0} - 1 . \quad (1.50)$$

Une autre manière de caractériser la rigidité d'une chaîne est d'utiliser la longueur de Kuhn  $l_K$ . Il est en effet toujours possible de considérer une chaîne de polymère comme l'association de  $M_s$  segments statistiques d'orientation totalement décorrélée (figure 1.10) et de longueur supérieure à la longueur de persistance, appelée longueur de Kuhn, qui est d'autant plus grande que la rigidité est grande. De plus, on peut montrer l'existence de l'égalité suivante pour des chaînes idéales [39],

$$R_e^2 = M l_0 l_K = M_s l_K^2 . \quad (1.51)$$

On déduit des équations (1.48), (1.50) et (1.51) la relation entre  $l_p$  et  $l_K$ ,

$$l_K = 2l_p - l_0 . \quad (1.52)$$

Dans le cadre de ce travail, nous avons exclusivement étudié des chaînes linéaires, dont la taille est bien déterminée par la distance bout-à-bout. Il est également possible d'utiliser une autre grandeur, le rayon de giration  $R_g$ , qui prendra cependant tout son intérêt dans le cas de la non-linéarité des chaînes où deux uniques bouts de chaîne ne pourront plus être identifiés, comme, par exemple, pour des polymères branchés ou en anneaux. Le rayon de giration  $R_g$ , dont une représentation est donnée dans la figure 1.10, est défini par

$$R_g^2 = \frac{1}{M} \sum_{a=1}^M \langle (\mathbf{r}^a - \mathbf{R}_{cm})^2 \rangle = \frac{1}{2M^2} \sum_{a,b=1}^M \langle (\mathbf{r}^a - \mathbf{r}^b)^2 \rangle , \quad (1.53)$$

où la moyenne est effectuée sur toutes les chaînes et  $\mathbf{R}_{cm}$ , la position du centre de masse d'une chaîne, qui s'exprime

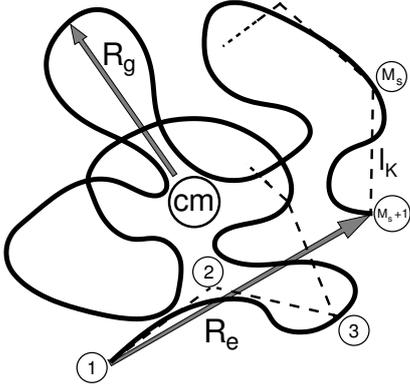
$$\mathbf{R}_{cm} = \frac{1}{M} \sum_{a=1}^M \mathbf{r}^a . \quad (1.54)$$

Pour une chaîne idéale linéaire, la propriété suivante est vérifiée [129],

$$R_g^2 = \frac{1}{6} R_e^2 . \quad (1.55)$$

### 1.3.2.2 Paramètre d'ordre

La mesure de l'anisotropie d'un système peut être obtenue à l'aide d'un polynôme de Legendre d'ordre 2, dont la variable est le produit scalaire de deux vecteurs de liaison. En effectuant une somme sur toutes les paires de vecteurs formées à partir des  $N_c(M-1)$  vecteurs de liaison du fondu étudié, on obtient la valeur du paramètre d'ordre  $P_2$  de ce



**Fig. 1.10:** Caractérisation de la taille d'une chaîne de polymère par  $R_e$  et  $R_g$ . Cette caractérisation est représentée pour une chaîne de faible résolution, étudiée dans cet ouvrage, mais est valable quelle que soit la description choisie pour modéliser la chaîne, i.e. avec prise en compte ou non des détails chimiques. Toute chaîne idéale peut être considérée comme l'association de  $M_s$  segments statistiques de longueur  $l_K$  et d'orientation totalement décorrélée (tirets). Plus  $l_K$  est grand, plus la rigidité locale des chaînes est importante.

fondue, qui s'exprime après approximation sur le facteur de normalisation pour des grandes valeurs de  $N$  selon

$$P_2 \approx \frac{1}{(N_c M l_0)^2} \left\langle \sum_{i,j=1}^{N_c} \sum_{a,b=1}^{M-1} \left( \frac{3}{2} (\mathbf{b}^{a,i} \cdot \mathbf{b}^{b,j})^2 - \frac{1}{2} \right) \right\rangle, \quad (1.56)$$

où  $\langle \dots \rangle$  dénote une moyenne thermique. La valeur de  $P_2$  varie de  $-0,5$  si tous les vecteurs sont orthogonaux les uns par rapport aux autres à  $1$  pour un ordre parallèle parfait ; elle est nulle pour un système sans orientation préférentielle, c'est-à-dire pour un système parfaitement isotrope.

Toutefois, dans le cas où les phénomènes ou les systèmes étudiés possèdent une symétrie axiale, comme pour des cristaux liquides ou pour des déformations unidirectionnelles, le paramètre d'ordre préférentiellement utilisé, appelé alors  $S$ , se réfère plutôt à l'axe de symétrie et s'exprime pour des grandes valeurs de  $N$  selon

$$S \approx \frac{1}{N_c M} \left\langle \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{M-1} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \alpha^{a,i} - \frac{1}{2} \right) \right\rangle, \quad (1.57)$$

où  $\cos \alpha^{a,i}$  est l'angle entre le vecteur de liaison  $\mathbf{b}^{a,i}$  et le vecteur directeur de l'axe de symétrie. La valeur de  $S$  est toujours susceptible de varier entre  $-0,5$  et  $1$ , mais cette fois-ci selon l'ordre par rapport à l'axe.

### 1.3.2.3 Facteur de structure statique

Afin de décrire la structure microscopique de matières condensées, liquide ou solide, il est possible d'utiliser la fonction de distribution radiale  $g(r)$ . Celle-ci, également appelée fonction de distribution de paires, mesure la probabilité de trouver une particule à une distance  $r$  d'une autre [69], ce qui s'exprime pour un système isotrope et homogène en moyennant sur l'ensemble statistique selon

$$g(r) = \frac{V}{N(N-1)} \left\langle \sum_{a=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^a + \mathbf{r}^b) \right\rangle \quad (1.58)$$

$$\stackrel{N \gg 1}{\approx} \frac{1}{\rho N} \left\langle \sum_{a=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^a + \mathbf{r}^b) \right\rangle, \quad (1.59)$$

où  $\rho = N/V$  est la densité particulaire du système.

En fait, on préfère souvent utiliser la fonction correspondant à  $g(r)$  dans l'espace réciproque, le facteur de structure statique  $S(\mathbf{q})$ , qui est directement relié aux méthodes expérimentales permettant la description microscopique d'un échantillon de matière condensée, les expériences de diffraction de neutrons ( $\mathbf{q}$  représentant le vecteur de diffraction) [71, 145]. Le phénomène de diffraction est dû aux fluctuations

de densité dans un échantillon et l'amplitude du faisceau diffracté ne représente rien d'autre que les fluctuations de la densité particulaire exprimées dans l'espace réciproque par

$$\rho(\mathbf{q}) = \sum_{a=1}^N \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}^a) . \quad (1.60)$$

Le facteur de structure est proportionnel à l'intensité diffractée et correspond donc à la fonction de corrélation de la densité des particules, qui s'écrit dans l'ensemble échantillonné

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{q})^* \rho(\mathbf{q}) \rangle . \quad (1.61)$$

Insérant l'équation (1.60) dans cette dernière expression, on aboutit à

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}^a - \mathbf{r}^b)] \right\rangle . \quad (1.62)$$

Pour un système isotrope et homogène  $S(\mathbf{q})$  peut être réduit en  $S(q)$ , et en utilisant les propriétés de la fonction “ $\delta$ ” de Dirac, on obtient l'expression

$$S(q) = 1 + \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] \left\langle \sum_{a=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^a + \mathbf{r}^b) \right\rangle , \quad (1.63)$$

à partir de laquelle en multipliant par  $\rho$  le deuxième terme du membre de droite aux numérateur et dénominateur, on met en évidence la relation entre  $S(q)$  et  $g(r)$

$$S(q) = 1 + \rho \int d\mathbf{r} \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] g(r) . \quad (1.64)$$

Toutefois, nous n'allons pas effectuer de transformation de Fourier de  $g(r)$  pour calculer  $S(q)$ , mais plutôt exprimer l'équation (1.62) sous une forme plus adaptée au calcul numérique

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \left( \sum_{a=1}^N \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}^a) \right)^2 + \left( \sum_{a=1}^N \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}^a) \right)^2 \right\rangle . \quad (1.65)$$

Nous avons calculé les facteurs de structure statique à partir de cette expression pour des valeurs de  $q$  allant de la plus petite permise,  $q_{\min} = 2\pi/L_\alpha$  correspondant à la taille de la boîte, à 20. Pour de très faibles valeurs de  $q$ , on trouve peu de vecteurs réciproques qui soient permis (densité d'états  $\sim q^2$  [29]), ce qui conduit à des résultats avec une statistique assez insatisfaisante. Ainsi, lorsqu'on est intéressé par la zone des valeurs de  $q$  proche de 0 pour un système donné, il est nécessaire de calculer  $S(q)$  sur un grand nombre de configurations indépendantes de ce système. Notons de plus qu'un remplacement dans l'équation (1.65) de la somme sur  $N$  par une somme sur  $M$  permet d'aboutir au facteur de structure moyen<sup>3</sup> des chaînes, appelé facteur de forme  $w(q)$  [2].

<sup>3</sup>puisque qu'une moyenne est effectuée sur l'ensemble statistique échantillonné

### 1.3.3 Propriétés dynamiques

#### 1.3.3.1 Temps de relaxation

Soit une propriété dynamique  $A$  définie à partir de grandeurs vectorielles  $\mathbf{X}$  selon

$$A(t) = \left\langle \frac{\mathbf{X}(t) \cdot \mathbf{X}(0)}{\mathbf{X}(0)^2} \right\rangle . \quad (1.66)$$

On appelle  $\tau_A$  le temps de relaxation ou de corrélation de  $A$  qui correspond au temps nécessaire pour décorrélérer l'orientation des vecteurs  $\mathbf{X}$ , ce qu'on estime être effectué lorsque la fonction décroissante  $A(t)$  atteint la valeur  $1/e$ . On a alors

$$A(\tau_A) = \frac{1}{e} . \quad (1.67)$$

Nous pouvons rappeler à ce point, cela ayant déjà été mentionné dans la partie 1.2.1, que la décorrélation de  $\mathbf{R}_e$ , dont la fonction de corrélation définie selon l'équation (1.66) est appelée  $OCF_{e_e}$ , caractérise l'état d'équilibre d'un système.

#### 1.3.3.2 Déplacements carrés moyens

La dynamique des particules d'un système condensé peut être caractérisée par la distance au carré parcourue dans le système par ces particules pendant un temps donné  $t$ . Cette quantité, moyennée sur tous les particules du fondu de polymères étudié, permet d'identifier les différents régimes dynamiques existants pour ce fondu [21, 115]. Il est également possible de dire à partir de cette grandeur si un système est figé ou équilibré, comme cela a été annoncé dans la partie 1.2.1. Le coefficient de diffusion  $D$  des chaînes polymériques peut aussi être déterminée pour des durées de simulation très longues. Les déplacements carrés moyens (MSD, de l'anglais *Mean-Square Displacements*) distincts analysés s'obtiennent à un instant  $t$  en moyennant sur toutes les chaînes du système selon les expressions suivantes

$$g_0(t) = \left\langle \frac{1}{M} \sum_{a=1}^M (\mathbf{r}^a(t) - \mathbf{r}^a(0))^2 \right\rangle , \quad (1.68)$$

$$g_1(t) = \left\langle (\mathbf{r}^{M/2}(t) - \mathbf{r}^{M/2}(0))^2 \right\rangle , \quad (1.69)$$

$$g_3(t) = \left\langle (\mathbf{R}_{\text{cm}}(t) - \mathbf{R}_{\text{cm}}(0))^2 \right\rangle , \quad (1.70)$$

$$g_4(t) = \left\langle (\mathbf{r}^{\text{end}}(t) - \mathbf{r}^{\text{end}}(0))^2 \right\rangle , \quad (1.71)$$

où  $g_0$  est le déplacement carré moyen d'une particule  $a$  quelconque,  $g_1$ ,  $g_3$  et  $g_4$  respectivement ceux de la particule centrale, du centre de masse et des bouts libres d'une chaîne.



## 2 Modèles coarse-grained

Les polymères sont des espèces chimiques balayant toutes les échelles de longueurs utilisables pour décrire les états de la matière. En effet, on peut passer d’une considération atomique de la liaison carbone-carbone d’une chaîne de polymère ( $\sim \text{Å}$ ) à la considération macroscopique d’un échantillon de polymère ( $\gtrsim 1 \mu\text{m}$ ), en passant par une échelle mésoscopique intermédiaire pouvant correspondre soit à une partie de la chaîne ( $\sim 5\text{--}50 \text{ nm}$ ), soit à la chaîne toute entière ( $R_g \sim 10\text{--}100 \text{ nm}$ ). Lorsqu’on est intéressé par la compréhension d’un comportement dynamique universel des polymères, l’échelle mésoscopique est l’échelle adéquate (figure 1.1), car, contrairement à l’approche macroscopique qui n’est pas suffisamment précise, elle permet de rendre compte des interactions intermoléculaires régissant ce comportement universel, et qui plus est, en s’affranchissant de la contribution de la structure chimique à la dynamique locale des chaînes, qui nécessiterait une approche atomique plus coûteuse au niveau des calculs. Pour les simulations numériques effectuées dans ce travail, l’approche mésoscopique choisie conduit à modéliser une chaîne polymérique réelle par une chaîne de faible résolution, obtenue en substituant un certain nombre  $n$  de monomères par une particule ; on crée ainsi des modèles dits “coarse-grained” (CG), parfois traduit par “gros grain”. Ce sont des systèmes composés de ce type de chaînes qui ont été simulés dans le cadre de ce travail pour permettre l’étude de la transition vitreuse et de la réponse mécanique des polymères.

La réduction du nombre de sites d’interaction lors du “coarse-graining” explique en partie l’efficacité des simulations de modèles CG, car cela se traduit par une diminution du temps de calcul des forces présentes dans le système et donc par une boucle d’intégration achevée plus rapidement. D’autre part, le plus petit temps de relaxation du système, correspondant à la vibration des particules autour de leurs positions d’équilibre et constituant la limite haute du pas d’intégration, augmente également lors du “coarse-graining” en raison d’une inertie plus importante des sites d’interaction, dûe au regroupement de plusieurs atomes

### Sommaire

2.1	Présentation des modèles . . . . .	34
2.2	Modèle flexible . . . . .	38
2.2.1	Structure amorphe du fondu . . . . .	38
2.2.2	Distribution angulaire . . . . .	41
2.2.3	Flexibilité des chaînes . . . . .	43
2.3	Modèle semi-flexible . . . . .	44
2.3.1	Distribution angulaire . . . . .	44
2.3.2	Rigidité des chaînes . . . . .	46
2.3.3	Système amorphe isotrope . . . . .	48
2.4	Influence de la pression et du potentiel non-lié . . . . .	51
2.4.1	Pression . . . . .	51
2.4.2	Potentiel non-lié . . . . .	53
2.5	Longueur d’enchèvement et propriétés dynamiques . . . . .	55
2.5.1	Longueur d’enchèvement $M_e$ . . . . .	55
2.5.2	Propriétés dynamiques . . . . .	58

en une seule particule. Ainsi, pour un temps de calcul identique, les modèles CG permettent des simulations plus longues comparativement aux modèles tout-atome. Cela peut permettre non seulement l'analyse de phénomènes intermoléculaires avec une meilleure statistique, mais aussi l'observation de phénomènes impossibles à atteindre avec des modèles tout-atome, tels que la cristallisation de longues chaînes d'un polymère semi-cristallin [104, 105, 165].

Lors de ce travail, nous n'avons néanmoins pas été intéressés par la modélisation de polymères semi-cristallins mais par celle de polymères amorphes. En effet, même si les détails chimiques sont perdus pour les modèles CG, il est tout de même possible de modifier la nature physique des chaînes en jouant sur les potentiels définissant les modèles. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter les modèles étudiés avant de les caractériser individuellement de façon plus précise. L'influence de la modification de quelques paramètres sur les modèles CG ainsi qu'une description de leurs comportements dynamiques dans des fondus seront également abordés.

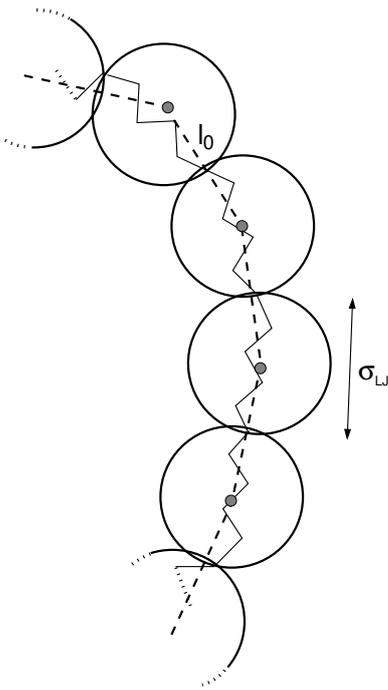
## 2.1 Présentation des modèles

Dans ce travail, nous avons utilisé deux modèles CG génériques pour représenter les chaînes linéaires de polymères denses amorphes [17], l'un pour la description des chaînes flexibles et l'autre pour celle des chaînes semi-flexibles. Dans les deux cas, les chaînes sont constituées chacune de  $M$  particules sphériques monodisperses de diamètre  $1 \sigma_{LJ}$ , englobant un certain nombre  $n$  de monomères (figure 2.1). Le paramètre  $\sigma_{LJ}$  correspond à l'unité de longueur en unités Lennard-Jones, introduites un peu plus loin dans cette partie.

Le modèle **flexible** de chaîne est défini par deux potentiels : un potentiel de liaison assurant la connectivité entre deux particules successives d'une chaîne et un potentiel non-lié caractérisant les interactions de volume exclu, mais aussi l'attraction à "longue" distance. L'interaction liée est caractérisée par un potentiel de liaison harmonique

$$U_{\text{lia}}(l) = \frac{1}{2} k_{\text{lia}} (l - l_0)^2, \quad (2.1)$$

où  $k_{\text{lia}} = 1111 k_B / \sigma_{LJ}^2$  et  $l_0 = 0,967 \sigma_{LJ}$ . En fait, les longueurs des liaisons fluctuent assez faiblement autour de la longueur d'équilibre  $l_0$  en raison de la forte valeur de  $k_{\text{lia}}$ , caractérisée dans la figure 2.2(a) par une parabole relativement étroite. De plus, comme  $l_0$  est pris très légèrement inférieure au diamètre des particules, les chaînes CG simulées sont décrites par une succession de particules sphériques accolées les unes contre les autres, se recouvrant même très faiblement, comme montré dans la figure 2.1.



**Fig. 2.1:** De la chaîne polymérique réelle (représentée ici sous forme topologique) aux modèles CG étudiés. L'exemple montre (arbitrairement)  $n = 3$  monomères substitués par une particule. Le nouveau squelette de chaîne obtenu est représenté par la ligne tirillée et les cercles grisés correspondent aux centres des particules. Comme  $l_0 \lesssim \sigma_{LJ}$ , les particules successives de la chaîne sont accolées et se recouvrent légèrement en leurs points de contact.

L'interaction non-liée s'applique à des particules appartenant à des chaînes distinctes, ou à la même chaîne si elles sont séparées par au moins un monomère<sup>1</sup>. Elle est représentée par un potentiel  $U_{nl}(r)$  en 12-6 (partie répulsive-partie attractive) de type Lennard-Jones noté  $U_{LJ}^I$ ,

$$U_{nl}(r) = U_{LJ}^I(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right] + C & \text{si } r < r_c^I, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (2.2)$$

Ce potentiel est tronqué et translaté via une constante  $C = 0,0268$ , afin de s'annuler de façon continue au rayon de coupure  $r_c^I = 2,0490 r_{\min}$ ,  $r_{\min} = 2^{1/6} \sigma_{LJ}$  étant le minimum du potentiel (figure 2.2(b)). On peut affirmer à partir de la figure 2.2(b) qu'il est très peu probable de trouver deux particules non liées distantes de moins d' $1 \sigma_{LJ}$  en raison d'une contribution énergétique très défavorable; le volume exclu correspond ainsi au volume d'une particule, mais de façon beaucoup moins stricte que dans le cas d'un potentiel de sphères dures [7].

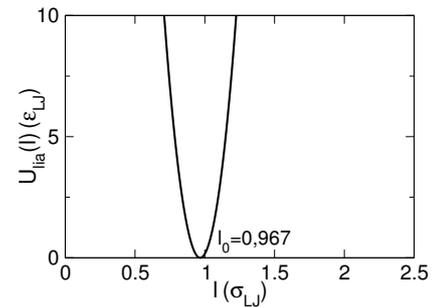
On peut remarquer que toutes les distances caractéristiques du modèle CG que nous venons de présenter sont proportionnelles à  $\sigma_{LJ}$ . Comme de surcroît, l'objectif visé par des simulations de modèles CG est a priori uniquement l'étude d'un comportement général des polymères, il est courant et raisonnable d'exprimer les résultats de telles simulations en unités Lennard-Jones (uLJ), afin de se ramener à l'échelle des particules. Cette approche sera adoptée dans la suite de cet ouvrage (sauf mention contraire) : la température sera donc exprimée en  $\epsilon_{LJ}/k_B$ ,  $\epsilon_{LJ}$  étant l'unité d'énergie en uLJ d'après l'équation (2.2), les distances seront exprimées en  $\sigma_{LJ}$  et le temps<sup>2</sup> en  $\tau = (m\sigma_{LJ}^2/\epsilon_{LJ})^{1/2}$ . La masse  $m$  d'une particule sphérique et la constante de Boltzmann  $k_B$  seront également prises égales à l'unité.

Nous montrerons toutefois dans le chapitre 4 qu'il est possible d'obtenir, en plus du comportement qualitatif, une approche quantitative correcte de certaines grandeurs physiques ou de certains phénomènes à partir de simulations de modèles CG, à condition que la correspondance entre les unités LJ et les unités du Système International (SI) soit effectuée de manière adéquate et que les grandeurs physiques ou phénomènes en question ne soient pas spécifiques à un polymère bien précis.

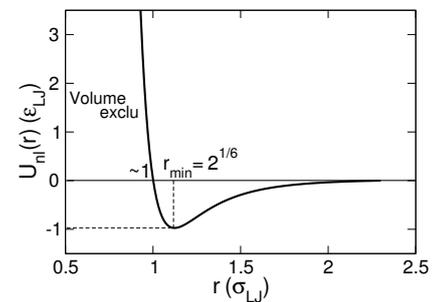
Nous établirons dans la partie 2.2 suivante, que le modèle flexible conduit effectivement à l'obtention d'un fondu de polymères composé

<sup>1</sup>Les particules liées ne sont donc pas concernées par cette interaction et, par conséquent, il n'y a pas de contradiction à ce qu'elles puissent se recouvrir, comme c'est le cas pour le recouvrement des nuages électroniques lors de la création d'une liaison chimique.

<sup>2</sup>comme déjà mentionné dans la partie 1.1.2



(a) Potentiel de liaison



(b) Potentiel non-lié

**Fig. 2.2:** Potentiels d'interaction du modèle flexible.

de chaînes d’une très grande flexibilité. Afin de diminuer cette flexibilité et obtenir un modèle que l’on appellera **semi-flexible**, on ajoute aux deux potentiels liés et non-liés, définis respectivement par les équations (2.1) et (2.2), un potentiel angulaire

$$U_{\text{ang}}(\theta) = B(1 + \cos \theta), \quad (2.3)$$

où  $B = 2$  et  $\theta$  est l’angle entre deux liaisons successives. La figure 2.3 montre que ce potentiel angulaire défavorise les petits angles et augmente ainsi la rigidité de la chaîne. Cette augmentation sera quantifiée lors de la description détaillée du modèle dans la partie 2.3. Néanmoins, précisons d’ores et déjà que le choix de  $B$  n’a pas été effectué au hasard. En effet, il a été montré que la rigidité des chaînes d’un polymère semi-flexible pouvait induire un ordre orientationnel conduisant à une transition vers une phase nématique [116]. Il sera démontré, également dans la partie 2.3, que  $B$  a été choisi suffisamment petit pour éviter cette transition, permettant ainsi l’obtention recherchée d’un fondu purement isotrope.

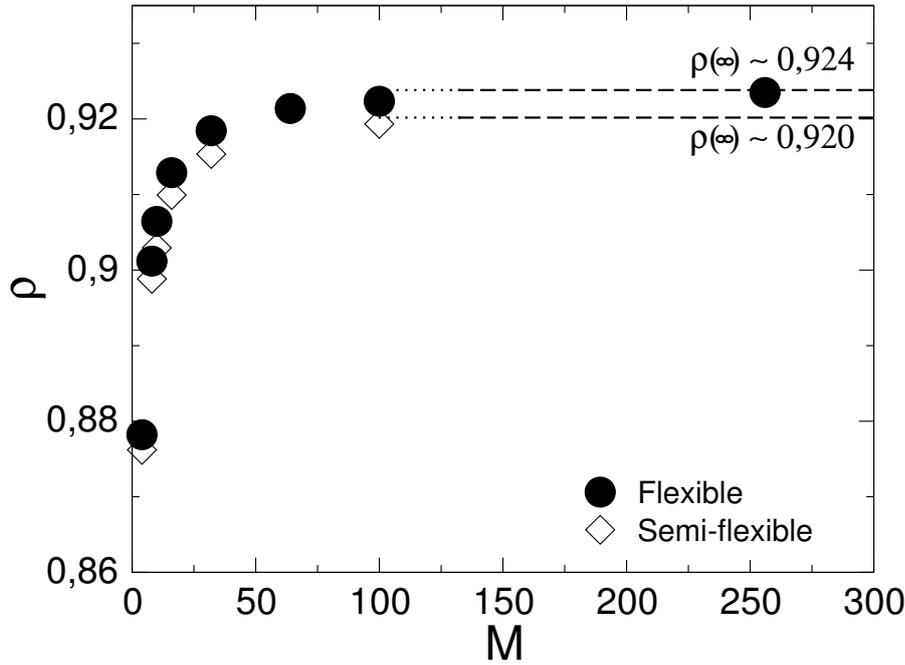
**Systèmes simulés.** Nous nous sommes intéressés dans ce travail à des phénomènes concernant des polymères denses amorphes représentés par les modèles CG décrits ci-dessus. Afin de pouvoir interpréter ces phénomènes, il est nécessaire de connaître avec précision les principales caractéristiques des chaînes dans les fondus denses obtenus à partir des deux modèles étudiés. Pour cela, nous avons simulé différents systèmes répertoriés dans le tableau 2.1 ci-dessous.

Système			Modèle flexible		Modèle semi-flexible	
$M$	$N_c$	$N$	$L_\alpha$	$\rho$	$L_\alpha$	$\rho$
4	768	3072	15,18	0,878	15,19	0,876
8	384	3072	15,06	0,901	15,07	0,898
10	288	2880	14,70	0,906	14,72	0,903
16	192	3072	14,98	0,913	15,00	0,910
32	192	6144	18,85	0,918	18,87	0,915
64	192	12288	24,10	0,921	–	–
100	144	14400	25,00	0,922	25,02	0,919
256	64	16384	26,08	0,924	–	–

**Fig. 2.3:** Potentiel angulaire, qui additionné aux potentiels d’interaction du modèle flexible, conduit au modèle semi-flexible de chaînes.

**Tab. 2.1:** Présentation des systèmes simulés pour caractériser les modèles CG. Ces systèmes représentent aussi une bonne partie des systèmes simulés dans l’ensemble du travail. Rappel des notations :  $M$ , longueur de chaîne ;  $N_c$ , nombre de chaînes dans un fondu ;  $L_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ), dimension des côtés de la boîte de simulation (isotrope) ;  $\rho$ , densité particulaire.  $L_\alpha$  et  $\rho$  sont données pour des systèmes équilibrés à  $T = 1,0$  et  $P = 1,0$ .

Les systèmes ont été créés comme expliqué dans le paragraphe 1.2.1 à une haute température  $T = 1,0$ , largement au-dessus de  $T_g$  (on verra dans le chapitre 3 que les  $T_g$  de tous les systèmes simulés sont comprises entre 0,387 et 0,566), afin d’obtenir dans un premier temps des fondus liquides de forte densité particulaire  $\rho = 0,9$ . Cette densité correspond approximativement à une pression  $P = 1,0$  pour tous les systèmes. Ainsi, l’équilibration des échantillons (et l’étude qui s’ensuit également) a été achevée dans l’ensemble  $NPT$  sous  $P = 1,0$ . Cela conduit à une légère modification de la densité des fondus, qui augmente avec la



**Fig. 2.4:** Evolution de la densité en fonction de la longueur de chaîne pour des fondus CG liquides équilibrés à  $T = 1,0$  et  $P = 1,0$ .

longueur des chaînes  $M$  tout en restant proche de 0,9 (figure 2.4). On peut noter que pour toute longueur de chaîne donnée, tout comme pour l’extrapolation à une longueur infinie, la densité d’un fondu composé de chaînes flexibles est supérieure à celle d’un fondu composé de chaînes semi-flexibles. Cela constitue déjà une preuve qualitative de la plus grande flexibilité effective des chaînes provenant du modèle flexible, puisqu’une densité plus élevée traduit un entassement avec repliement<sup>3</sup> des chaînes plus prononcé sous l’effet de la pression.

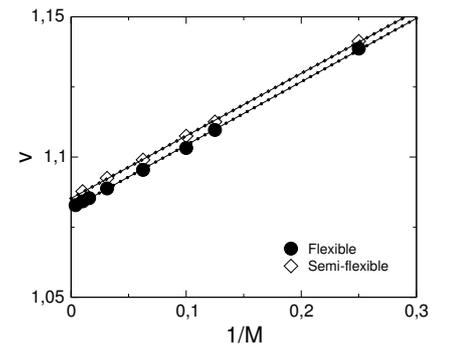
Une explication de l’évolution  $\rho(M)$  peut être donnée en considérant la dépendance en  $M$  du volume particulaire  $v = V/N$  ( $= \rho^{-1}$ ), qui n’est rien d’autre dans le cas d’une modélisation CG que le volume spécifique d’une chaîne de degré de polymérisation  $M$  (volume molaire d’une chaîne divisé par sa masse molaire). L’expression du volume spécifique est donc donnée par [15, 50]

$$v(M) = v(\infty) + \frac{V_e}{M}, \quad (2.4)$$

où  $v(\infty)$  est le volume par particule pour des chaînes “infinies” et  $V_e$  représente l’excès de volume des bouts de chaînes, qui prennent plus de place dans le fondu car elles sont soumises à des interactions différentes par rapport à celles existant pour les particules internes, ce qui leur apporte d’ailleurs une mobilité plus importante à l’état liquide [47], discutée plus en détail dans la partie 3.3. La figure 2.5 montre que la dépendance  $v(M)$  est bien suivie pour les fondus liquides simulés. En appliquant la fonction inverse à l’équation (2.4), on aboutit à la relation

$$\rho(M) = \left( \frac{1}{\rho(\infty)} + \frac{V_e}{M} \right)^{-1}. \quad (2.5)$$

<sup>3</sup>Un regroupement latéral des chaînes étant a priori proscrit car cela conduirait à des systèmes anisotropes.



**Fig. 2.5:** Evolution du volume particulaire  $v$  en fonction de  $1/M$  pour des fondus CG liquides équilibrés à  $T = 1,0$  et  $P = 1,0$ . L’équation (2.4) est bien suivie et on obtient par régression linéaire, respectivement pour les modèles flexible et semi-flexible,  $v(\infty) = 1.082$  et  $1.087$ ,  $V_e = 0.226$  et  $0.223$ .

Cette relation reflète bien l'évolution de la densité observée dans la figure 2.4, et qu'en particulier pour des chaînes très longues, la densité d'un système tend vers la densité extrapolée du système composé de chaînes de longueur infinie,  $\rho(\infty)$ , valant respectivement 0,924 et 0,920 pour les modèles flexible et semi-flexible.

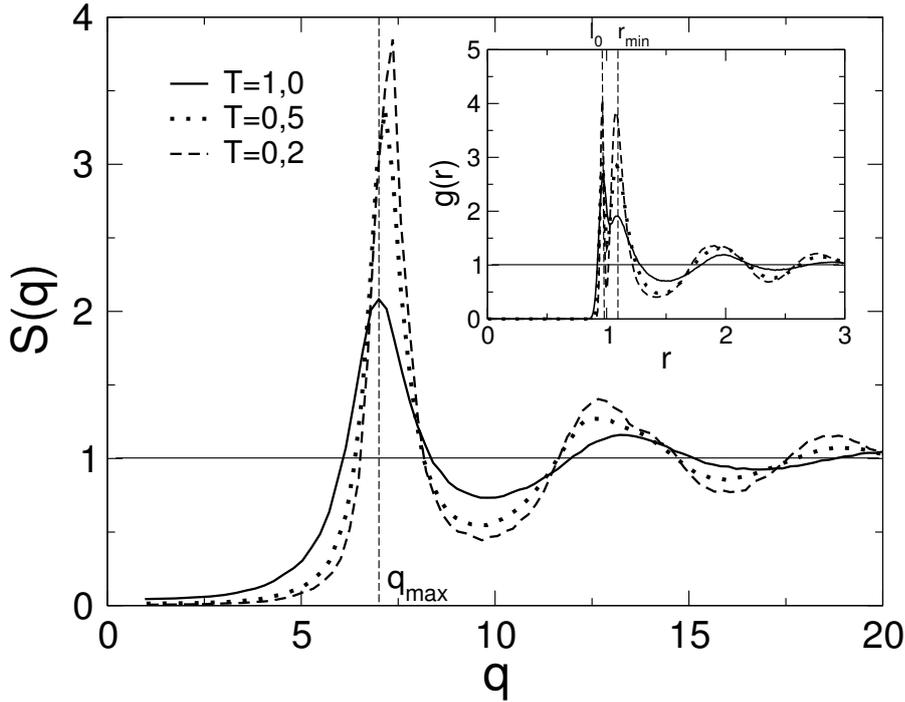
La caractérisation des deux modèles CG n'a pas été faite uniquement à la température initiale  $T = 1,0$  ; les systèmes servant de configurations de départ aux isothermes de relaxation permettant le calcul de grandeurs physiques caractéristiques à diverses températures plus faibles, comme décrit dans la figure 1.7, ont été obtenus par des trempes des systèmes initiaux à un taux de refroidissement rapide  $\Gamma = 1 \times 10^{-4}$ . Ce taux a d'ailleurs été utilisé chaque fois qu'il a fallu effectuer la trempe d'un système.

De plus, nous pouvons préciser que les systèmes répertoriés dans le tableau 2.1 précédent, dont les simulations ont permis d'obtenir une description précise du comportement des chaînes CG, établie dans les paragraphes suivants, constituent également la majorité des systèmes ayant contribué à l'étude de la transition vitreuse et des propriétés mécaniques des polymères. Toutefois, des simulations d'autres échantillons se sont avérés nécessaires pour vérifier ou éclaircir certains points ; ces systèmes seront présentés dans la suite de cet ouvrage aux endroits correspondants.

## 2.2 Modèle flexible

### 2.2.1 Structure amorphe du fondu

Il est possible de vérifier en calculant les facteurs de structure statique  $S(q)$  que les fondus obtenus à partir du modèle flexible de chaîne sont amorphes, que ce soit à l'état liquide ou vitreux. La figure 2.6 confirme la nature amorphe de ces fondus à toute température, car les caractéristiques d'une telle structure, que sont la présence d'un halo amorphe (ici à  $q_{\max} \approx 7$ ) correspondant à la couche des plus proches voisins et une oscillation d'amplitude décroissante autour de 1 pour les grandes valeurs de  $q$  [2, 20, 21, 71], sont bien retrouvées dans les  $S(q)$  obtenus. Bien que le fondu reste amorphe à basse température, en particulier sous la  $T_g$  ( $T = 0,2$ ), on observe que les pics deviennent plus fins et plus prononcés ; une diminution de  $T$  est en effet corrélée à une augmentation de la densité, qui améliore la définition des couches des premiers voisins et conduit par conséquent à une augmentation de l'ordre du système ainsi qu'à une minimisation de son énergie. Nous pouvons de plus constater que l'évolution des pics lorsque  $T$  décroît s'accompagne également d'un léger déplacement du premier d'entre eux vers les grands  $q$ , ce qui est probablement dû à la contraction thermique de l'échantillon simulé.



**Fig. 2.6:** Facteurs de structure statique  $S(q)$  de fondus amorphes composés de chaînes flexibles de longueur  $M = 16$  à différentes températures ( $P = 1,0$ ) :  $T = 1,0$  (état liquide),  $T = 0,5$  (zone de vitrification) et  $T = 0,2$  (état vitreux). Le graphe inséré représente la fonction de distribution radiale  $g(r)$ , quantité correspondant à  $S(q)$  dans l'espace réel.

A l'aide du facteur de forme des chaînes  $w(q)$ , nous pouvons préciser que cette accentuation de l'ordre trouve principalement son origine dans les interactions intermoléculaires. En effet, la figure 2.7 montre que la structure intramoléculaire des chaînes dépend très peu de la température.

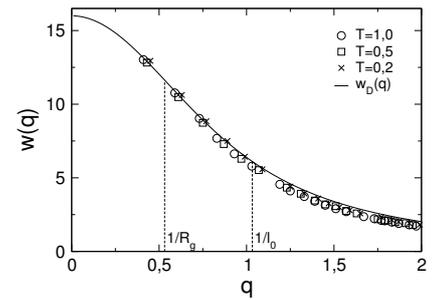
De plus, il peut être vérifié dans la figure 2.7(a) que pour les petites valeurs de  $q$  le facteur de forme est bien décrit à partir de l'approximation de Debye, telle que

$$w_D(q) = M f_D(q^2 R_g^2), \quad (2.6)$$

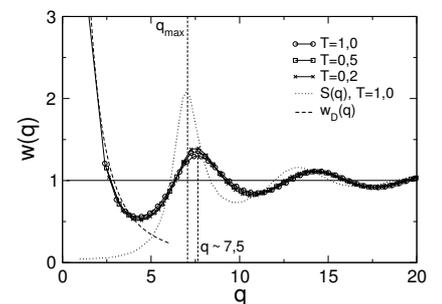
où  $f_D(x)$  est la fonction de Debye [39], défini par

$$f_D(x) = \frac{2}{x^2}(e^{-x} + x - 1). \quad (2.7)$$

Des déviations entre les résultats numériques et l'approximation de Debye sont observées pour  $q > 1/R_g^4$ , et plus précisément à partir du moment où  $q$  s'approche de  $1/l_0$ . Cela s'explique par le fait que l'approximation de Debye suppose une distribution gaussienne des distances entre particules d'une même chaîne, ce qui est valable à longue distance (donc aux petites valeurs de  $q$ ) où les interactions intrachânes sont écrantées par les particules environnantes pour des chaînes idéales, mais certainement pas pour des petites distances (grandes valeurs de  $q$ ) où l'écrantage n'est plus total. Nous pouvons aussi voir dans la figure 2.7(b) que le maximum de  $w(q)$  correspondant à la couche des



(a) Structure intrachaine et approximation de Debye (calcul avec  $R_g \simeq 1,92$  quasi indépendant de  $T$ , voir suite)



(b) Facteurs de forme et de structure

**Fig. 2.7:** Facteurs de forme  $w(q)$  de fondus de chaînes flexibles de longueur  $M = 16$  à  $P = 1,0$  vus dans la zone des petites valeurs de  $q$  (a) et sur une gamme de valeurs de  $q$  plus large (b). Dans les deux cas (a) et (b), une très faible dépendance de  $w(q)$  avec la température peut être notée.

<sup>4</sup>Nous comparons les valeurs de  $q$  à  $1/R_g$  plutôt qu'à  $2\pi/R_g$ , qui peut sembler plus adéquat pour des vecteurs d'onde, car le produit  $qR_g$  apparaît comme la variable naturelle de la fonction de Debye dans l'équation (2.6) caractérisant l'approximation du facteur de forme  $w(q)$ .

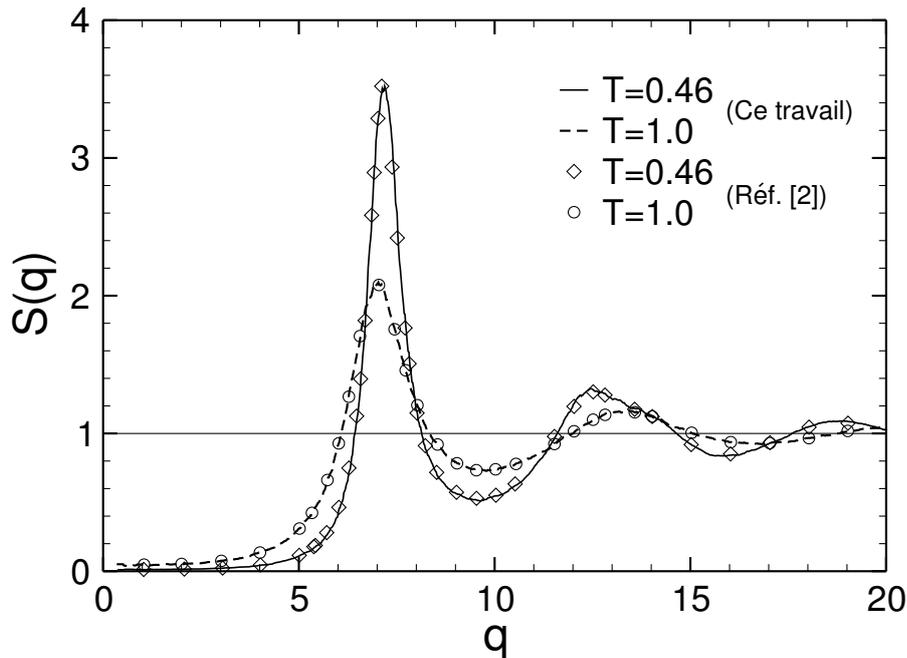
premiers voisins liés est caractérisé par une valeur de  $q \approx 7,5$ , supérieure à la valeur de  $q_{\max}$  du facteur de structure  $S(q)$ . Ce décalage vers des plus grandes valeurs de  $q$  est simplement dû à l'infériorité de la distance entre deux particules liés devant celle entre plus proches voisins non liés.

La fonction de distribution radiale  $g(r)$ , quantité correspondant à  $S(q)$  dans l'espace réel selon l'équation (1.64), est représentée dans le graphe inséré de la figure 2.6. On observe l'apparence de la fonction de corrélation de paires d'un liquide simple de Lennard-Jones sans structure particulière [69], avec un pic pour  $r = r_{\min}$  correspondant à la distance entre deux particules permettant de minimiser l'énergie non-liée, et des oscillations décroissantes autour de 1 quand  $r$  devient grand. Toutefois, on observe également un pic très fin pour  $r = l_0$  reflétant la différence de comportement entre polymère amorphe et un liquide simple, puisqu'il correspond à la longueur des liaisons, inexistantes dans le cas d'un liquide. Le fait que ce pic soit plus fin que celui correspondant aux positions minimisant l'énergie non-liée (positions LJ), est directement relié aux faibles fluctuations des longueurs de liaison autour de  $l_0$ , mentionnées dans la partie 2.1. Les pics deviennent également plus prononcés quand l'ordre augmente avec la diminution de température. Un léger déplacement vers les petits  $r$  des maxima et minima secondaires sous l'effet de la contraction thermique est aussi observable.

Nous avons modélisé les liaisons entre des particules par un ressort de constante de raideur  $k_{\text{lia}}$  et de longueur à vide égale à la longueur des liaisons voulues,  $l_0 = 0,967$ . Cette modélisation est celle qui est usuellement employée pour représenter une liaison chimique. Cependant, il existe un autre moyen, couramment utilisé par d'autres auteurs, pour introduire des liaisons entre des particules afin d'obtenir des chaînes de polymère, qui vont alors pouvoir constituer des fondus denses amorphes. Il s'agit pour cela d'ajouter au potentiel Lennard-Jones de l'équation (2.2), appliqué dans ce cas à toutes les particules, un potentiel dit FENE, de son acronyme anglais *Finitely Extensible Non-linear Elastic*, défini selon [91]

$$U_{\text{FENE}}(r) = -\frac{k}{2} R_0^2 \ln \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_0} \right)^2 \right]. \quad (2.8)$$

Le choix standard  $R_0 = 1,5$  et  $k = 30$  conduit à un potentiel de liaison effectif étroit centré en  $r_{\text{lia}} \approx 0,961$ , la longueur d'équilibre des liaisons pour ce modèle. Nous comparons dans la figure 2.8 la structure statique de nos fondus de chaînes flexibles et celle des fondus obtenus par le biais des potentiels FENE standard plus LJ, calculée par Aichele et coll. dans [2] (tous les autres paramètres des systèmes comparés étant identiques par ailleurs, mis à part l'utilisation d'un thermostat de Nosé-Hoover pour le contrôle de la température). Nous pouvons observer dans cette figure que les deux structures statiques reproduisent



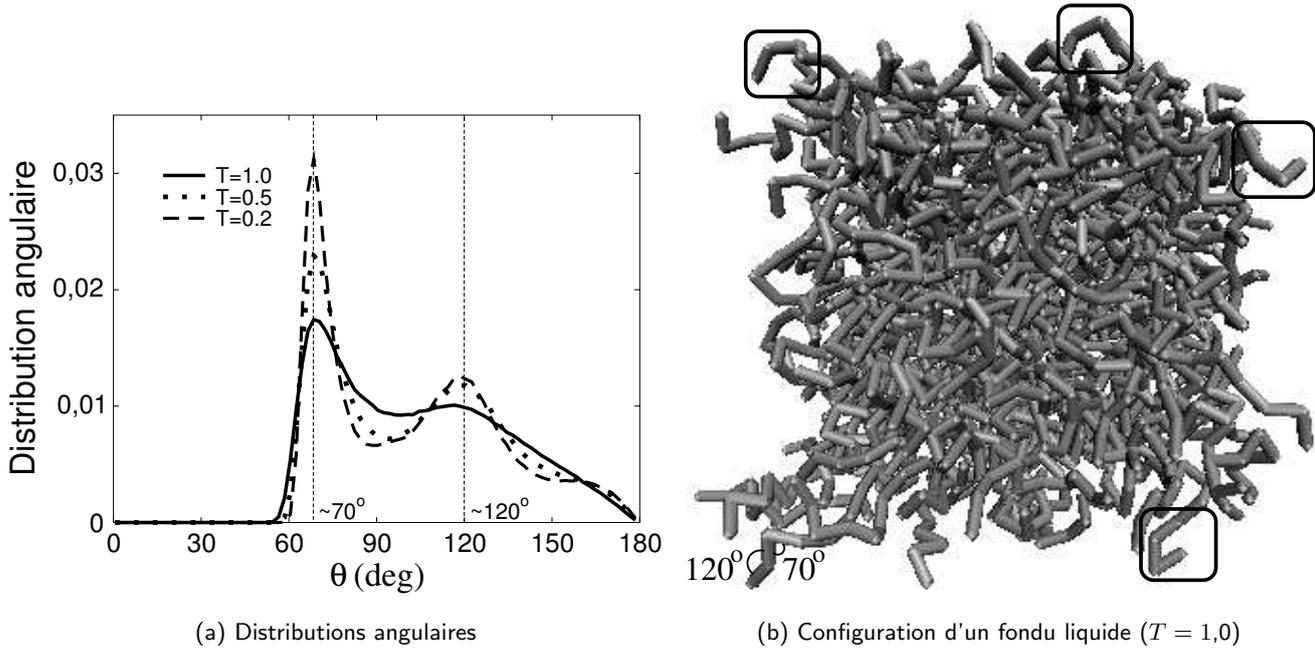
**Fig. 2.8:** Comparaison à  $T = 0,46$  (zone de vitrification) et  $T = 1,0$  (état liquide) des facteurs de structure statique de nos fondus de chaînes flexibles et de ceux obtenus dans la référence [2] pour des modèles similaires mais a priori différents. Les fondus sont constitués de chaînes CG de longueur  $M = 10$  sous une pression  $P = 1,0$ .

identiquement les traits caractéristiques d'un matériau amorphe à deux différentes températures, proche de la  $T_g$  ( $T = 0,46$ ) et profondément dans la phase liquide ( $T = 1,0$ ).

Des facteurs de structure statique similaires étaient attendus pour les deux modèles comparés, car les potentiels non-liés sont exactement les mêmes et les potentiels liés très proches, représentés par des puits étroits centrés sur des valeurs  $l_0$  et  $r_{\text{lia}}$  voisines. Toutefois, la superposition parfaite obtenue laisse à penser que la structure amorphe d'un fondu dense de chaînes flexibles est entièrement régie par le potentiel non-lié  $U_{\text{nl}}$ .

### 2.2.2 Distribution angulaire

Une autre preuve de l'importance du potentiel non-lié dans la structure des fondus obtenus pour le modèle flexible est apporté par la distribution angulaire dans les chaînes (figure 2.9(a)). Celle-ci met en avant, à toute température, l'existence d'une certaine structure intrachaine. On peut en effet distinguer la forte probabilité de deux angles de liaison, autour de  $70^\circ$  et  $120^\circ$ , qui, comme nous allons le détailler, correspondent au fait que les particules se placent dans des positions LJ, afin de minimiser l'énergie non-liée. Nous pouvons voir dans la configuration d'un échantillon donnée dans la figure 2.9(b) que les chaînes peuvent adopter différentes conformations à partir de cette distribution de particules, mais qu'elles restent sans ordre les unes par rapport aux autres (ce qui sera également montré a posteriori dans la figure 2.20 plus loin), caractérisant ainsi la structure d'un fondu dense isotrope. Toutefois, on observe que presque toutes ces conformations sont constituées d'alternances entre les angles autour de  $70^\circ$  et les angles autour



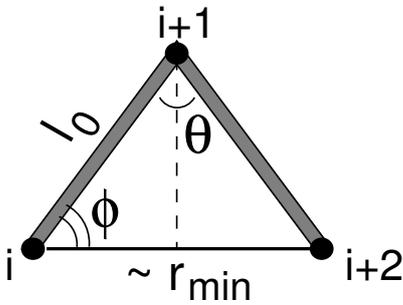
**Fig. 2.9:** Distributions angulaires des chaînes flexibles dans un fondu à différentes températures et configuration instantanée d'un fondu liquide à l'équilibre ( $T = 1,0$ ). Les rectangles arrondis repèrent les conformations locales fréquemment rencontrées comportant une alternance entre deux angles de  $70^\circ$  et  $120^\circ$ , obtenue par repliement de chaîne (voir figure 2.11). Les exemples sont donnés pour des systèmes de chaînes de longueur  $M = 16$  à  $P = 1,0$ .

de  $120^\circ$ .

De simples considérations trigonométriques permettent de vérifier que l'angle de liaison le plus probable  $\theta \approx 70^\circ$  provient d'une conformation locale triangulaire représentée dans la figure 2.10, où dans une chaîne, le second plus proche voisin  $i+2$  se place à une distance environ égale à  $r_{\min}$  d'une particule  $i$ . On peut également remarquer que l'angle  $\phi = (i+2, i, i+1)$  vaut approximativement  $55^\circ$ . Cette dernière valeur est, d'après les distributions angulaires précédentes, la plus petite valeur pouvant être prise par  $\theta$  en raison des interactions de volume exclu. Plusieurs conformations locales sont possibles pour expliquer le pic aux alentours de  $120^\circ$ . Celle qui est donnée dans la figure 2.11 revient fréquemment dans les fondus simulés, comme nous pouvons le voir dans la figure 2.9(b). Elle consiste en un losange déformé obtenu à partir de la conformation triangulaire précédente par un repliement de la chaîne, tel que la particule  $i+3$  se place aussi à une distance proche de  $r_{\min}$  de la particule  $i$ . Le calcul trigonométrique retrouvant  $\theta \approx 120^\circ$  est effectué sous la figure représentant la conformation.

Les distributions angulaires montrent que les pics autour de  $\theta \approx 70^\circ$  et  $120^\circ$  sont relativement larges, et donc que les conformations locales expliquant ces pics ne sont que des conformations limites. On peut par conséquent affirmer que les positions réelles des particules fluctuent en réalité autour des positions des particules trouvées pour ces conformations limites.

A haute température, où l'énergie cinétique des particules est élevée,



**Fig. 2.10:** Conformation locale triangulaire d'une chaîne avec un angle de liaison  $\theta \approx 70^\circ$ , afin de minimiser l'énergie d'interaction non-liée entre  $i$  et  $i+2$ . Par trigonométrie, on peut exprimer  $\theta$ ,

$$\theta \approx 2 \arcsin \left( \frac{r_{\min}/2}{l_0} \right) \approx 70^\circ .$$

On obtient également

$$\phi \approx \arccos \left( \frac{r_{\min}/2}{l_0} \right) \approx 55^\circ .$$

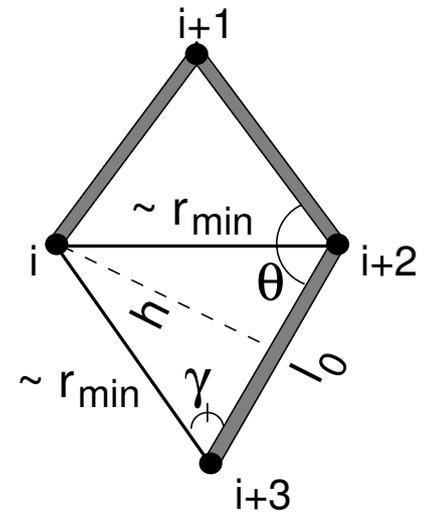
le fait que les minima soient peu marqués dans la distribution angulaire souligne qu'il est même possible que les particules s'écartent quelque peu des positions LJ. Toutefois, lorsque la température diminue, les minima et maxima deviennent de plus en plus prononcés. Cela signifie que même si dans la partie 2.2.1 nous avons établi que l'augmentation de l'ordre dans le système lorsque la température se fait plus basse est avant tout d'origine intermoléculaire, l'accentuation de l'ordre intramoléculaire n'en est pas pour autant négligeable, et que pour les deux types d'interactions non-liées, intra ou interchaînes, les particules adoptent aussi souvent que possible une position LJ, afin de minimiser l'énergie du système. Cette accentuation de l'ordre intramoléculaire est faiblement discernable à partir du facteur de forme, trouvé quasi indépendant de  $T$  dans la figure 2.7(b) et traduisant ainsi le fait que, si les pics de la distribution angulaire deviennent effectivement plus fins, ils restent surtout situés à la même valeur ; on peut néanmoins, en y prêtant bien attention, distinguer de légères différences dans la zone de  $q$  comprise entre le premier minimum et le maximum, i.e. entre 5 et 7, attribuable aux positions LJ intrachaînes.

### 2.2.3 Flexibilité des chaînes

L'étude de la distribution angulaire a permis de révéler la nature hautement flexible des chaînes du modèle CG de même nom, en montrant en particulier qu'elles se replient très facilement afin que les particules puissent se mettre dans des positions favorables énergétiquement. Il est possible de tenter de relier la flexibilité des chaînes mesurée directement via  $R_g^2$  à la distribution angulaire, en supposant que le modèle flexible puisse être décrit par le modèle des chaînes en rotation libre (CRL). Pour ce dernier modèle, dans le cas où les longueurs et angles de liaison sont distribués selon une certaine probabilité, la distribution des angles peut effectivement être reliée au coefficient caractéristique de Flory  $C_M$  selon [48, 62]

$$C_M = \frac{1 + \langle \cos \bar{\theta} \rangle}{1 - \langle \cos \bar{\theta} \rangle} - \frac{2}{M} \langle \cos \bar{\theta} \rangle \frac{1 - \langle \cos \bar{\theta} \rangle^M}{(1 - \langle \cos \bar{\theta} \rangle)^2}, \quad (2.9)$$

où  $\bar{\theta}$  est le supplémentaire de l'angle de liaison  $\theta$ . On compare dans la figure 2.12 à  $T = 1,0$ , largement au-dessus de  $T_g$ , les évolutions de  $C_M$  obtenus d'une part en supposant le modèle CRL vérifié et d'autre part à partir de  $R_g^2$  selon l'équation (1.47). On observe que les valeurs de  $C_\infty$  sont différentes dans les deux cas, valant environ 1,50 pour le modèle CRL et 1,72 pour la mesure directe par  $R_g^2$ . On peut en conclure que le modèle CRL n'est pas adéquat pour représenter la distribution des chaînes flexibles dans les systèmes étudiés. Cela peut être interprété par le fait que les particules ne peuvent pas choisir librement leurs positions dans les fondus, qui, comme montré précédemment, dépendent fortement des interactions non-liées.

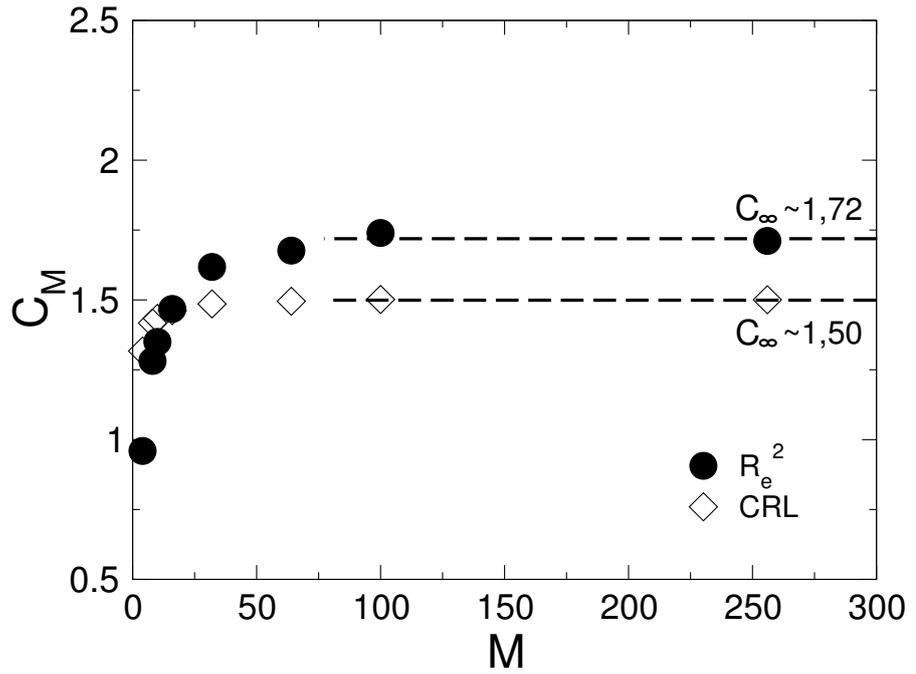


**Fig. 2.11:** Conformation locale d'une chaîne en losange déformé obtenu par repliement de la chaîne à partir de la conformation triangulaire représentée dans la figure 2.10. L'angle de liaison ainsi décrit vaut  $\theta \approx 120^\circ$ . On peut exprimer  $\theta$  par trigonométrie,

$$\theta \approx 2 \arcsin \left( \frac{h}{r_{\min}} \right) \approx 120^\circ, \\ \text{où } h = r_{\min} \sqrt{1 - \frac{1}{4} (l_0/r_{\min})^2}.$$

On obtient également

$$\gamma \approx \arccos \left( \frac{l_0/2}{r_{\min}/2} \right) \approx 65^\circ.$$



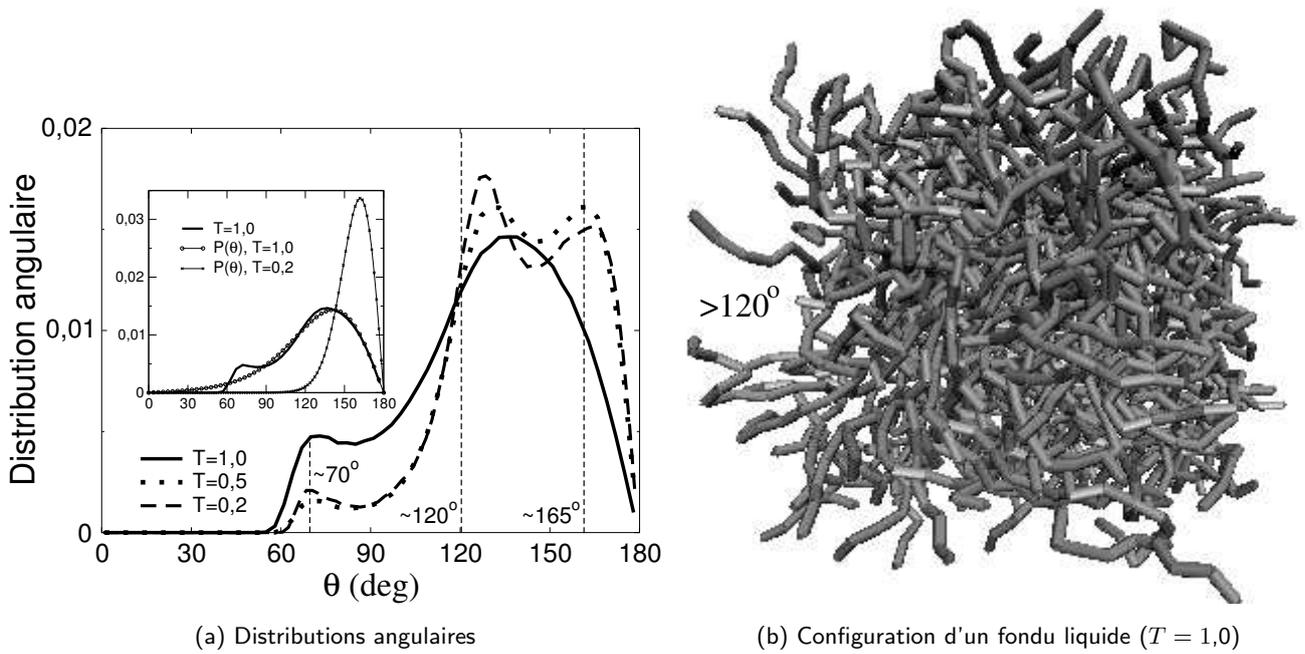
**Fig. 2.12:** Evolution du coefficient caractéristique de Flory  $C_M$  en fonction de  $M$  à  $T = 1,0$  et  $P = 1,0$  pour des fondus de chaînes flexibles.  $C_M$  est obtenu soit directement à partir de  $R_e^2$  via l'équation (1.47), soit à partir de l'hypothèse CRL via l'équation (2.9).

La longueur de persistance  $l_p$  des chaînes flexibles retenue est donc donnée par  $C_\infty = 1,72$  via l'équation (1.50) et vaut  $l_p = 1,32$ , exactement comme dans les références [2, 91], où l'on rappelle que le modèle utilisé dérive des potentiels FENE standard plus LJ. De plus, il peut être noté que  $l_p$  ne varie pas en fonction de la température, car comme cela pourra être remarqué dans la figure 2.15,  $R_e^2$  reste constant dans l'intervalle des températures étudié (si l'on néglige le faible effet dû à la contraction thermique de l'échantillon simulé). Cela signifie que les chaînes ne deviennent pas plus rigides lors d'une diminution de la température et représente un autre trait caractéristique du modèle flexible. Ce comportement est également traduit par les distributions angulaires de la partie précédente, qui montrent que les angles de liaison les plus probables restent les mêmes quelle que soit la température du fondu. Précisons enfin que le bon accord trouvé entre notre modèle flexible et celui des références [2, 91] pour la quantification de la flexibilité des chaînes n'est pas surprenante, car ce n'est qu'une conséquence directe des structures statiques identiques obtenues à partir de ces deux modèles (figure 2.6).

## 2.3 Modèle semi-flexible

### 2.3.1 Distribution angulaire

La distribution angulaire obtenue pour des fondus de chaînes semi-flexibles est donnée dans la figure 2.13(a). On peut y voir que les deux pics caractéristiques des chaînes flexibles sont translatés vers des grandes valeurs angulaires majoritairement supérieures à  $120^\circ$ , en rai-



**Fig. 2.13:** Distributions angulaires des chaînes semi-flexibles dans un fondu à différentes températures et configuration instantanée d'un fondu liquide à l'équilibre ( $T = 1,0$ ). Les angles de liaison des chaînes semi-flexibles sont majoritairement supérieurs à  $120^\circ$ . Les exemples sont donnés pour des systèmes de chaînes de longueur  $M = 16$  à  $P = 1,0$ .

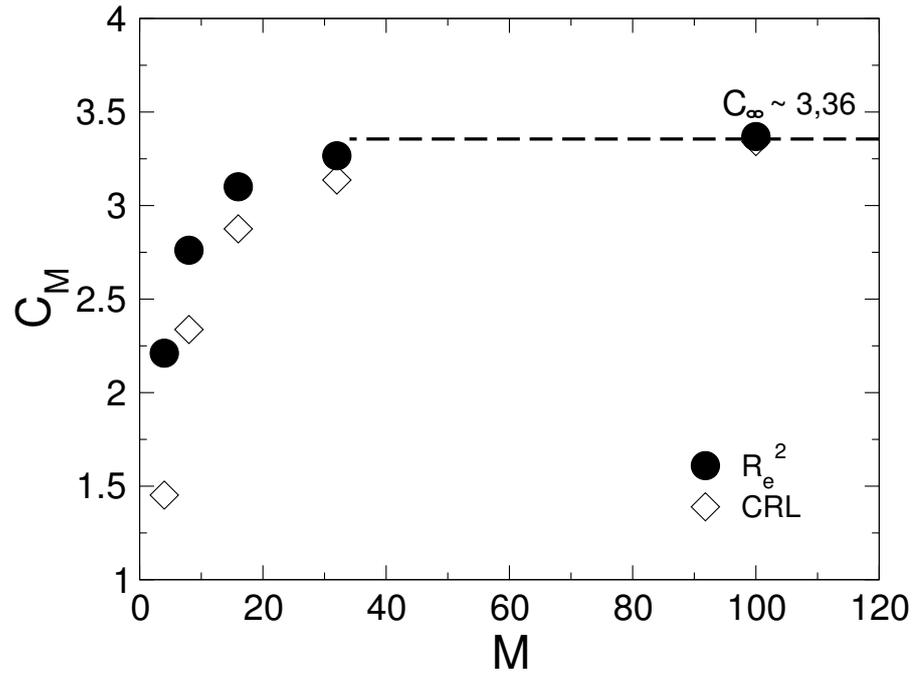
son d'une contribution énergétique due au potentiel angulaire du modèle semi-flexible défavorisant les petites valeurs d'angles de liaison dans le squelette d'une chaîne. Cette augmentation des valeurs des angles de liaison se constate aussi dans la configuration instantanée d'un fondu de chaînes semi-flexibles représentée dans la figure 2.13(b), où l'on peut voir que les chaînes sont sensiblement plus rigides et moins repliées que dans le cas d'un fondu de chaînes flexibles (voir configuration donnée dans la figure 2.9(b)). A haute température ( $T = 1,0$ ), la distribution angulaire dans les chaînes simulées est en très bon accord avec la probabilité de distribution  $P(\theta)$ , représentant la distribution angulaire attendue dans le cas hypothétique où  $U_{\text{ang}}$  serait l'unique potentiel du système et s'exprimant

$$P(\theta) = \frac{\pi\beta}{180} \frac{\exp(2\beta)}{\sinh(2\beta)} \sin \theta \exp[-\beta U_{\text{ang}}] , \quad (2.10)$$

où  $\beta = 1/T$  (voir graphe inséré de la figure 2.13(a)).  $P(\theta)$  est normalisée de façon à ce que l'intégrale de 0 à 180 donne 1.

Il peut donc être suggéré que dans le cas des hautes températures, où l'énergie cinétique est suffisamment importante pour permettre des réarrangements si nécessaire, les chaînes semi-flexibles se disposent dans le fondu de sorte à minimiser la contribution défavorable du potentiel angulaire, qui l'emporte sur le potentiel non-lié<sup>5</sup>. Le rôle joué par les

<sup>5</sup>En comparant les graphes représentant ces potentiels, on s'aperçoit que ce n'est que pour des angles supérieurs à  $120^\circ$  que la contribution défavorable du potentiel angulaire devient inférieure à la contribution la plus favorable du potentiel non-lié, qui vaut 1 en valeur absolue.

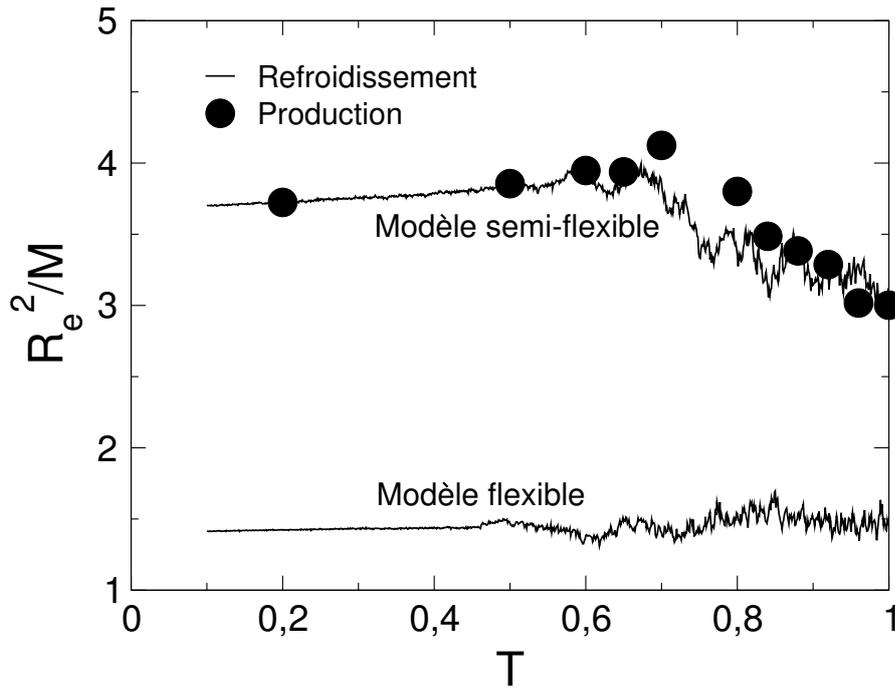


**Fig. 2.14:** Evolution du coefficient caractéristique de Flory  $C_M$  en fonction de  $M$  à  $T = 1,0$  et  $P = 1,0$  pour des fondus de chaînes semi-flexibles.

interactions non-liées est donc négligeable à  $T = 1,0$ , même s'il est possible d'apercevoir dans la distribution angulaire un petit pic à  $70^\circ$ , caractéristique de ces interactions. Toutefois, lorsque la température diminue, le pic très large des angles de liaison supérieurs à  $120^\circ$  décoalesce en deux pics autour de  $130^\circ$  et  $165^\circ$  plutôt que de suivre le comportement de  $P(\theta)$ , dont le maximum se déplace continuellement vers des angles supérieurs. Cela indique que les interactions non-liées, également caractérisées par un second pic maximal à  $120^\circ$ , ne sont plus négligeables ; le pic à  $130^\circ$  résulte donc d'un compromis entre les contributions énergétiquement antagonistes des potentiels angulaire et non-lié. Néanmoins, le fait que le pic à  $165^\circ$ , correspondant à la valeur de l'angle principal attendu à très basse température (voir graphe inséré de la figure 2.13(a)), soit plus prononcé à  $T = 0,5$  qu'à  $T = 0,2$ , laisse à penser que les chaînes se réarrangent autant que la mobilité des particules le permet. Ainsi, pour des systèmes très froids profondément ancrés dans l'état vitreux ( $T = 0,2$ ), obtenus après une trempe et où les chaînes semi-flexibles se sont donc naturellement repliées sous l'effet d'une contraction thermique rapide, ce réarrangement se fait très peu car les systèmes se figent très rapidement, et par conséquent les angles de liaison obtenus les plus probables seront ceux autour de  $130^\circ$ .

### 2.3.2 Rigidité des chaînes

Les grandes valeurs des angles de liaison caractérisent la rigidité des chaînes semi-flexibles, qui peut être quantifiée par  $l_p$ . Comme pour le modèle flexible, nous avons comparé à  $T = 1,0$  l'évolution des coefficients  $C_M$  obtenus soit par le biais de l'hypothèse CRL, soit par la détermination directe via  $R_e^2$ . On peut voir dans la figure 2.14 que cette



**Fig. 2.15:** Evolution de  $R_e^2$  en fonction de  $T$  pour les modèles flexible et semi-flexible. L'exemple est donné pour des chaînes de longueur  $M = 32$  à  $P = 1,0$ . L'évolution est obtenue soit lors d'un refroidissement (valeurs non équilibrées), soit par des productions aux différentes  $T$  (seules les valeurs pour  $T > 0,7$  sont réellement équilibrées ici, l'équilibration des systèmes pour  $T \gtrsim T_g$  coûteuse en temps de calcul n'étant pas nécessaire puisque seule une évolution qualitative est souhaitée).

fois-ci une valeur identique de  $C_\infty$  est atteinte. On peut en conclure qu'il est possible de décrire nos chaînes semi-flexibles par le modèle CRL, du moins à haute température. Cela se justifie par le fait que la distribution des particules est régie par le potentiel angulaire plutôt que par le potentiel non-lié, comme c'est le cas pour les chaînes flexibles. Ainsi, on s'attend à ce que le modèle CRL devienne de moins en moins valable au fur et à mesure que la température décroît, puisque cette décroissance s'accompagne d'une augmentation de l'importance des interactions non-liées, comme montré précédemment.

La valeur de  $C_\infty$  atteinte, 3,36, conduit à  $l_p = 2,11$ . Cela confirme quantitativement la grande rigidité des chaînes semi-flexibles comparée à celle des chaînes flexibles. Une autre différence fondamentale entre les deux modèles est la dépendance en température de cette rigidité pour le modèle semi-flexible. Cela est représenté par l'évolution de  $R_e^2$  en fonction de  $T$  dans la figure 2.15.  $R_e^2$ , et par conséquent  $l_p$ , croît tout d'abord lorsque la température diminue. A partir d'une certaine température, toujours au-dessus de  $T_g$ ,  $R_e^2$  se met à décroître légèrement. Cette décroissance est corrélée à l'importance prise par le pic à  $130^\circ$  dans la distribution angulaire, qui caractérise la présence d'angles de liaison plus petits que prévu par  $P(\theta)$ . Nous avons vu lors de l'étude de la distribution angulaire que cet effet est d'autant plus marqué que  $T$  est basse, car les systèmes hors-équilibre à l'état vitreux s'y figent très rapidement, ne permettant pas aux particules qui les composent de réarranger leurs positions.

### 2.3.3 Système amorphe isotrope

La similarité entre les facteurs de structure statique des deux modèles CG étudiés, comparés dans la figure 2.16 met en évidence la nature amorphe des fondus obtenus à partir du modèle semi-flexible, que ce soit à l'état vitreux ou l'état liquide. Toutefois, vu la différence de comportement entre les deux modèles établie dans les parties précédentes, pouvant également être traduite par des facteurs de forme différant de celui du modèle flexible et dépendant de  $T$  pour le modèle semi-flexible (figure 2.17), cela ne constitue en rien une preuve formelle de l'absence de zones anisotropes dans les systèmes composés de chaînes semi-flexibles. On peut noter par exemple que dans la thèse de Vettorel étudiant le phénomène de cristallisation de polymères à l'aide de modèles CG [165], les pics fins caractéristiques du réseau cristallin qu'on devrait voir sur le facteur de structure sont "noyés" dans les pics larges de la zone amorphe, quand celle-ci est majoritaire dans le fondu. Ainsi, il est possible que les singularités du modèle semi-flexible puissent également être cachées dans les facteurs de structure décrivant ce modèle. Il a été en outre montré par des simulations MC que la modification du préfacteur du potentiel angulaire contrôlant la rigidité des chaînes semi-flexibles peut conduire à des structures ordonnées [76, 116, 150], et plus précisément à la transition vers des phases nématiques dans le cas de polymères denses [38, 169]. Par conséquent, il est très important de vérifier que le choix  $B = 2$  dans l'équation (2.3) définissant le potentiel angulaire permet l'obtention de systèmes purement isotropes, comme souhaité.

La théorie traitant de la transition d'un état isotrope vers un état nématique pour des fondus de polymères semi-flexibles a été développée par Grosberg, Khokhlov et Semenov [63, 86, 87]. Ils ont prédit que cette transition dépend du caractère anisotrope d'une chaîne et ont établi qu'elle s'effectue à haute température lorsque

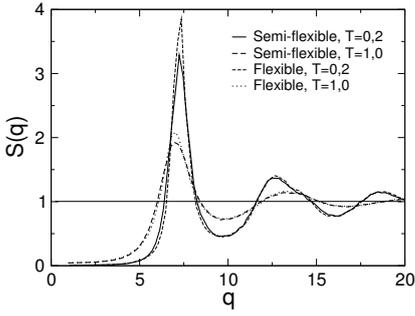
$$\Phi_{I-N} = 3,25 \frac{d}{l_K}, \quad (2.11)$$

où  $\Phi$  est la fraction de polymère dans le fondu,  $d$  et  $l_K$  respectivement la largeur et la longueur des segments statistiques en lesquels peuvent être découpées des chaînes idéales, comme mentionné dans la partie 1.3.2 et illustré dans la figure 2.18 ci-contre. Ces segments sont presque toujours anisotropes et donc de forme cylindrique. Si le nombre de segments statistiques décrivant une chaîne idéale est  $M_s$ , on rappelle que l'équation (1.51) suivante est vérifiée,

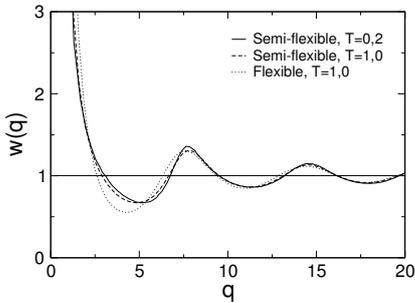
$$R_e^2 = M l_0 l_K = M_s l_K^2.$$

Ainsi, nous pouvons exprimer le volume d'une chaîne polymérique  $V_{ch}$  dans un fondu selon

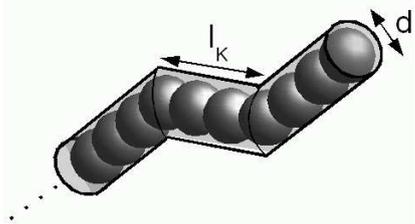
$$V_{ch} = M_s V_{cyl}, \quad (2.12)$$



**Fig. 2.16:** Comparaison des facteurs de structure pour les deux modèles CG étudiés à l'état vitreux ( $T = 0,2$ ) et à l'état liquide ( $T = 1,0$ ). Exemple montré pour des longueurs de chaîne  $M = 16$  à  $P = 1,0$ .



**Fig. 2.17:** Comparaison des facteurs de forme pour les deux modèles CG étudiés à l'état vitreux ( $T = 0,2$ ) et à l'état liquide ( $T = 1,0$ ). Le facteur de forme est quasi indépendant de  $T$  pour le modèle flexible et n'a donc été représenté que pour  $T = 1,0$ . Exemple montré pour des systèmes de longueur de chaîne  $M = 16$  à  $P = 1,0$ .



**Fig. 2.18:** Description des cylindres permettant le découpage des chaînes semi-flexibles en  $M_s$  segments statistiques anisotropes : le diamètre, ou encore la largeur d'une chaîne,  $d = 1$  et la longueur  $l_K$  vaut 3,25 à  $T = 1,0$  et  $P = 1,0$ .

où le volume d'un cylindre  $V_{\text{cyl}} = \pi d^2 l_K / 4$ . En substituant dans cette équation la valeur de  $M_s$  extraite de l'équation (1.51) et en se rappelant qu'il y a  $N_c$  chaînes dans un système, on aboutit à

$$\Phi = \frac{\pi \rho l_0 d^2}{4}. \quad (2.13)$$

Finalement la condition assurant qu'un fondu est purement isotrope est donnée par

$$\frac{\pi \rho l_0 d l_K}{4} < 3,25. \quad (2.14)$$

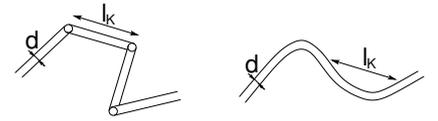
En prenant le diamètre d'un cylindre égale au diamètre d'une sphère CG,  $d = 1$ , obtenant  $l_K = 3,25$  de la relation  $l_K = 2l_p - l_0$  (équation (1.52)) et majorant largement  $\rho$  par 1 (voir tableau 2.1), on constate clairement que cette inégalité est vérifiée à  $T = 1,0$ .

Néanmoins, il est important de noter que les auteurs de la théorie sur la transition isotrope–nématique pour des fondus de polymères semi-flexibles ont établi le rôle primordial joué par le modèle utilisé pour la représentation des chaînes [88]. Il est en effet possible d'utiliser soit un modèle de type CRL où tous les segments statistiques anisotropes de longueur  $l_K$  sont totalement indépendants, soit des chaînes persistentes de même rigidité où les différentes parties de la chaîne de longueur  $l_K$  sont corrélées par de faibles fluctuations angulaires (figure 2.19). Bien que nous ayons montré que le modèle CRL est parfaitement adapté, à haute température tout du moins, pour la description de notre modèle CG semi-flexible, il est possible, voire probable [73], que d'un point de vue local le modèle des chaînes persistentes soit plus correct. Toutefois, dans le cadre de ce modèle, la transition isotrope–nématique est prévue à haute température lorsque

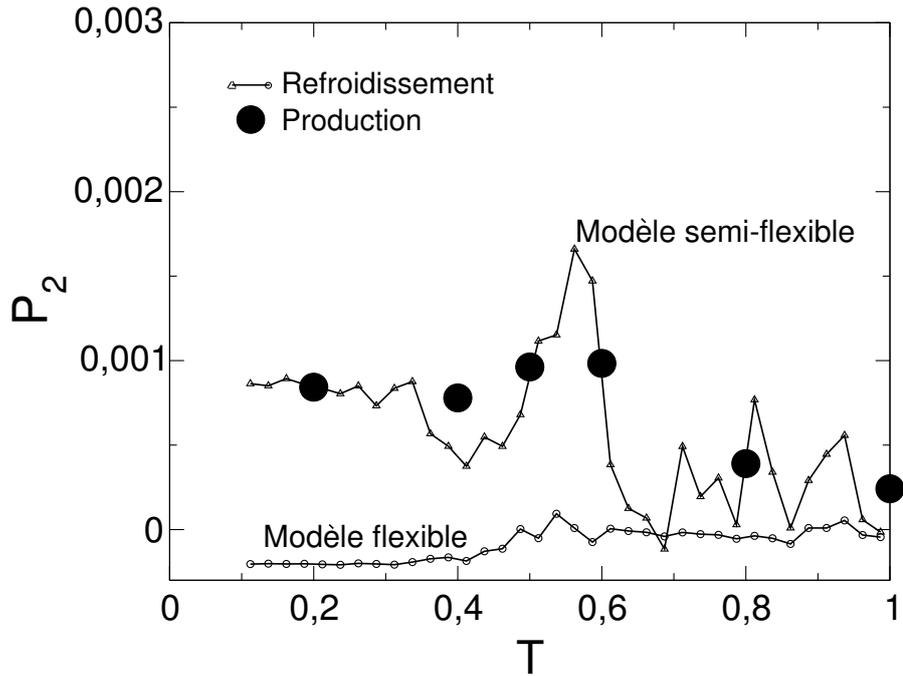
$$\Phi_{I-N} = 10,48 \frac{d}{l_K}. \quad (2.15)$$

Ainsi, on conçoit, en faisant que l'approximation que  $V_{\text{ch}}$  est peu modifié lors du passage du modèle CRL au modèle persistant, que les systèmes CG sont beaucoup plus éloignés du seuil de transition vers l'état nématique en cas de représentation des chaînes CG par des chaînes persistentes. Finalement, un moyen de définir lequel des deux modèles caractérisés dans la figure 2.19 est le plus adapté pour les chaînes CG semi-flexibles serait de modifier la densité du système pour voir quelle est effectivement la bonne limite de transition. Précisons que d'après Semenov et Khokhlov un comportement intermédiaire n'est pas à exclure [88].

De plus, le seuil de la transition isotrope–nématique varie en fonction de la température [63, 86, 87], mais plutôt que de réitérer systématiquement le test de transition à chaque température étudiée nous avons préféré suivre l'évolution du paramètre d'ordre  $P_2$  (figure 2.20). On peut voir dans cette figure que  $P_2$  est légèrement plus grand pour le modèle semi-flexible que pour le modèle flexible, où la valeur quasiment

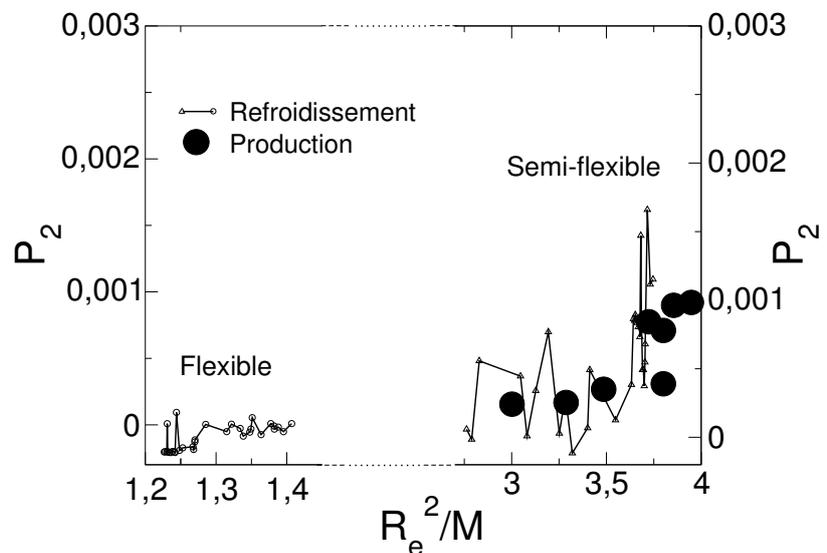


**Fig. 2.19:** Modèles de description possibles pour des chaînes semi-flexibles : le modèle de type CRL avec des segments statistiques anisotropes (gauche) et le modèle de chaînes persistentes (droite).



**Fig. 2.20:** Evolution de  $P_2$  en fonction de  $T$  pour les modèles flexible et semi-flexible. L'exemple est donné pour des chaînes de longueur  $M = 16$  à  $P = 1,0$ . L'évolution est obtenue soit lors d'un refroidissement, soit par des productions aux différentes  $T$ , pour lesquelles seules les valeurs pour  $T > 0,7$  sont totalement équilibrées.

nulle calculée est synonyme d'un système proche d'un état purement isotrope. Cette supériorité ainsi que la légère augmentation de  $P_2$  par rapport à la valeur caractérisant le système isotrope à  $T = 1,0$  pour le modèle semi-flexible et la constance de  $P_2$  pour le modèle flexible sont à mettre en parallèle avec le comportement de  $R_e^2$  lorsque  $T$  diminue. En effet, la figure 2.21 montre qu'une augmentation de  $R_e^2$  conduit à une augmentation de  $P_2$ . Toutefois, ces variations sont de faibles amplitudes et  $P_2$  reste également toujours très proche de 0 pour le modèle semi-flexible. Il n'y a pas par conséquent de signe de corrélation d'orientation des vecteurs dans le système et on peut donc considérer en toute légitimité que les fondus denses amorphes de chaînes semi-flexibles sont isotropes dans toute la gamme de température étudiée.



**Fig. 2.21:**  $P_2$  en fonction de  $R_e^2/M$  pour les deux modèles CG étudiés. L'exemple est montré pour des chaînes de longueur  $M = 16$  à  $P = 1,0$ .

## 2.4 Influence de la pression et du potentiel non-lié

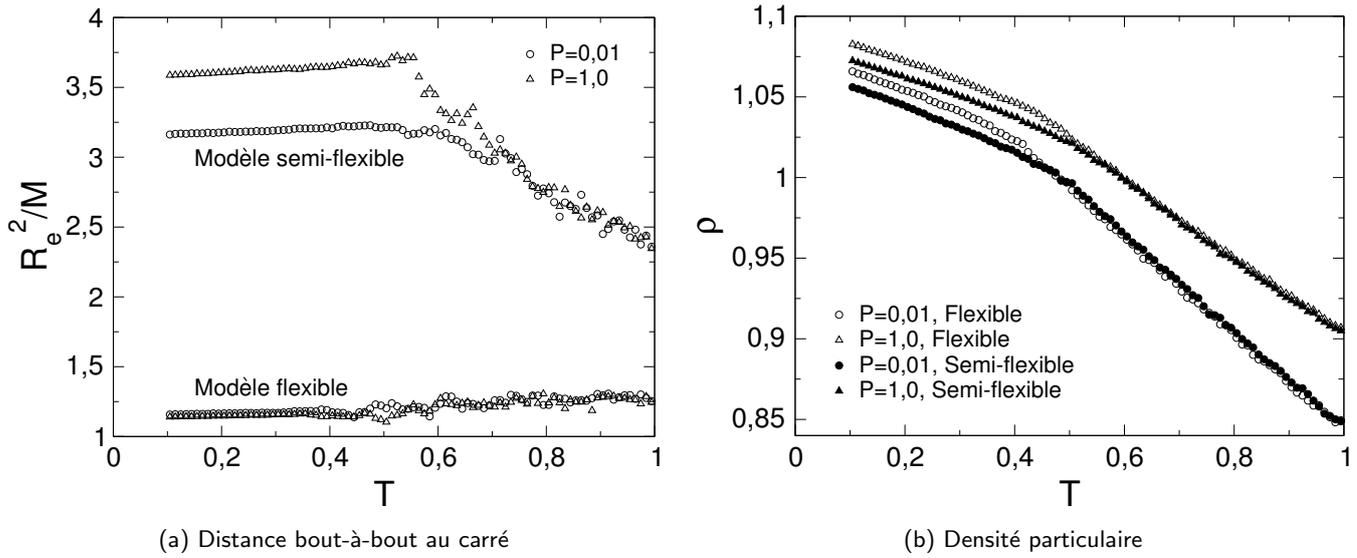
### 2.4.1 Pression

Nous avons étudié dans le cadre de cet ouvrage des fondus de polymères de forte densité, dont la valeur a été prise approximativement égale 0,9 à  $T = 1,0$ . A cette valeur, dont le choix a été quelque peu influencé par l'existence dans la littérature de différents résultats établis à cette densité, correspond une pression  $P = 1,0$  sous laquelle la majorité des simulations effectuées dans l'ensemble  $NPT$  ont été menées. Il est néanmoins important de savoir quels sont les changements de comportement auxquels on peut s'attendre pour les modèles CG dans le cas d'une pression de travail différente, car d'une part nous allons étudier l'influence de la pression sur la  $T_g$  dans la partie 3.4, et que d'autre part nous verrons dans le chapitre 4 que  $P = 1,0$  uLJ est assez largement supérieure à la pression atmosphérique, proche de 0 en uLJ, à laquelle il est toujours bon de se ramener pour faire des comparaisons avec les résultats expérimentaux.

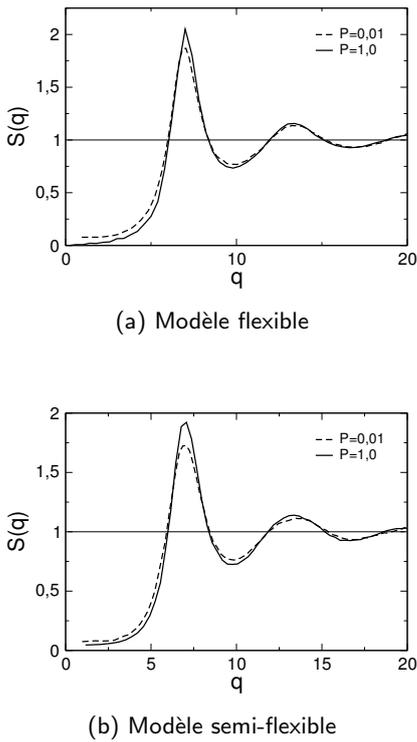
Nous allons vérifier ici à quel point certaines propriétés statiques ayant permis la caractérisation des modèles CG dans les parties 2.2 et 2.3 précédentes dépendent de la pression. Pour cela, nous les avons étudiées sous une pression  $P = 0,01$  et comparés aux résultats obtenus à  $P = 1,0$ . Précisons que tous les systèmes étudiés sous la pression réduite proche de 0 ont été préparés à  $P = 1,0$  et  $T = 1,0$ , et ont été amenés ensuite à la nouvelle pression par modification de la valeur cible du barostat.

Les résultats concernant les évolutions du carré de la distance bout-à-bout  $R_e^2$  et de la densité particulaire  $\rho$  obtenus au cours de refroidissement pour les deux modèles CG sont représentés dans la figure 2.22. Comme nous l'avons déjà mentionné, les propriétés statiques ne peuvent pas être réellement équilibrées au cours d'un refroidissement, mais elles prennent spontanément, surtout à haute température, des valeurs relativement proches en général de celles qu'elles auraient à l'équilibre ; on peut pour s'en convaincre se référer aux figures 2.15 et 2.21 qui précèdent, où l'on peut effectivement constater que des différences entre les valeurs atteintes lors du refroidissement et celles déterminées par production apparaissent seulement lorsqu'on se rapproche de la zone de température proche de  $T_g$ . Pour la zone de haute température, nous pouvons observer ainsi dans la figure 2.22 que  $P$  a une influence quasi nulle sur  $R_e^2$ , que ce soit pour les chaînes flexibles ou semi-flexibles. On constate plus précisément que cette influence très faible se prolonge jusqu'aux très basses  $T$  pour le modèle flexible, alors qu'une différence notable mettant en évidence une augmentation de  $R_e^2$  avec  $P$  apparaît pour le modèle semi-flexible.

La densité, elle, diminue lorsque la pression se fait moins importante. La diminution reste néanmoins toujours très faible quelque soit



**Fig. 2.22:** Influence de la pression sur les évolutions de  $R_e^2$  et  $\rho$  en fonction de  $T$  pour les deux modèles étudiés. Les évolutions sont obtenues par refroidissement de systèmes de chaînes de longueur  $M = 10$ .

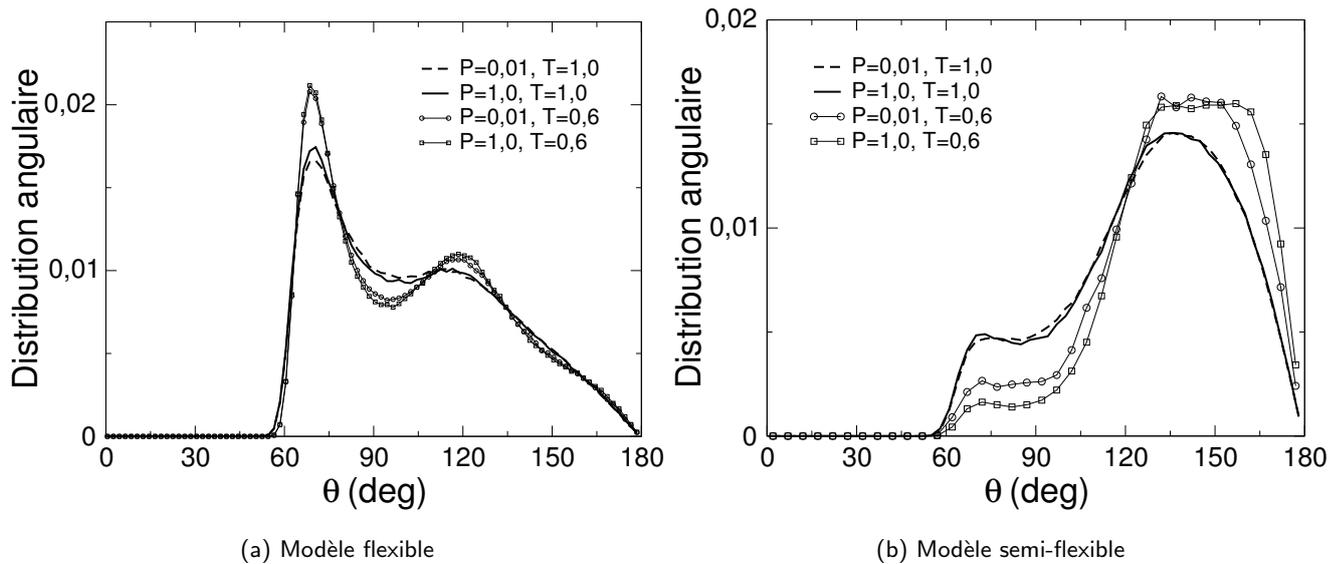


**Fig. 2.23:** Influence de la pression sur les facteurs de structure des deux modèles CG à  $T = 1,0$ . Exemple donné pour des systèmes de chaînes de longueur  $M = 10$ .

la température, la variation étant la plus forte pour  $T = 1,0$  où  $\rho$  passe d'environ 0,92 à 0,85, car nos systèmes CG denses sont très peu compressibles; nous montrerons en particulier dans la partie 3.2.2 que le coefficient de Poisson  $\nu$  pour les états vitreux vaut approximativement 0,4, valeur très proche d'une incompressibilité totale représentée par  $\nu = 0,5$ .

Toutefois, le fait que la densité augmente, même si ce n'est que légèrement, est signe d'une meilleure définition à toute  $T$  des couches des premiers voisins dans les systèmes denses sous l'effet de la pression. On peut voir ainsi dans la figure 2.23 que le maximum des facteurs de structure à haute température ( $T = 1,0$ ) est plus prononcé à  $P = 1,0$  qu'à  $P \approx 0$ , représentant par conséquent des fondus plus ordonnés où les particules sont déjà moins éloignées des positions permettant de minimiser l'énergie du système, et cela malgré leur importante mobilité.

Les distributions angulaires mettent en évidence que cette accentuation de l'ordre a une part d'origine intramoléculaire non négligeable pour le modèle flexible à  $T = 1,0$ , contrairement au modèle semi-flexible pour lequel les distributions sont similaires aux deux pressions (figure 2.24). Cependant, il est remarquable que pour ce dernier le déplacement caractéristique vers des grandes valeurs angulaires est favorisé sous l'effet d'une forte pression à partir de la température où les interactions non-liées ne deviennent plus négligeables, expliquant par là également la supériorité de  $R_e^2$  à basse  $T$  à  $P = 1,0$  par rapport à  $P = 0,01$ . Quant à l'interprétation de la quasi indépendance de  $R_e^2$  avec  $P$  pour les chaînes flexibles, elle est similaire à celle donnée dans la partie 2.2.2 concernant la faible dépendance en  $T$  de la structure intramoléculaire, à savoir que bien que les pics de la distribution an-



**Fig. 2.24:** Influence de la pression sur les distributions angulaires pour les deux modèles CG. Les distributions sont calculées à partir de productions pour des systèmes de chaînes de longueur  $M = 10$ .

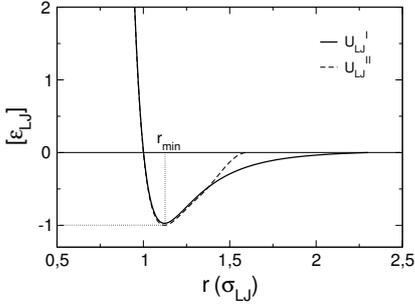
gulaire deviennent effectivement quelque peu plus prononcés sous une forte pression, l'aspect le plus important est qu'ils restent centrés autour des mêmes valeurs, ce qui traduit par conséquent une très faible modification de la taille des chaînes.

## 2.4.2 Potentiel non-lié

Nous avons cherché à savoir s'il était possible de diminuer le rayon de coupure  $r_c$  pour le calcul des forces entre particules non liées sans que cela n'affecte de trop les grandeurs caractérisant nos modèles CG ( $l_K, R_e^2, \dots$ ) ou leurs propriétés statiques en général (distributions angulaires, facteurs de structure et de forme, ou d'autres non étudiées jusqu'à présent). En effet, cette diminution pourrait être particulièrement avantageuse dans l'optique d'économiser du temps de calcul lorsqu'il est nécessaire de simuler des grands systèmes (on rappelle ici que le temps de calcul des forces de courte portée lors d'un pas de DM est proportionnel à  $r_c^3$ , partie 1.1.3), comme c'est le cas par exemple pour l'étude du phénomène de cavitation et de la croissance des cavités formées, pour lesquels nous verrons dans le chapitre 5 que les chaînes doivent être suffisamment longues et bien entendu en nombre statistiquement représentatif pour que l'on puisse parler de fondus de polymères.

Pour cette étude, nous avons substitué le potentiel non-lié  $U_{LJ}^I$  où  $r_c^I = 2,3$  uLJ par le potentiel  $U_{LJ}^{II}$  suivant avec  $r_c^{II} = 1,6$  uLJ,

$$U_{LJ}^{II}(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right] & \text{si } r \leq r_{\text{jonc}} \\ 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right] \chi \left( \frac{r-r_{\text{min}}}{r_c^{II}-r_{\text{min}}} \right) & \text{si } r_{\text{jonc}} < r < r_c^{II} \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (2.16)$$



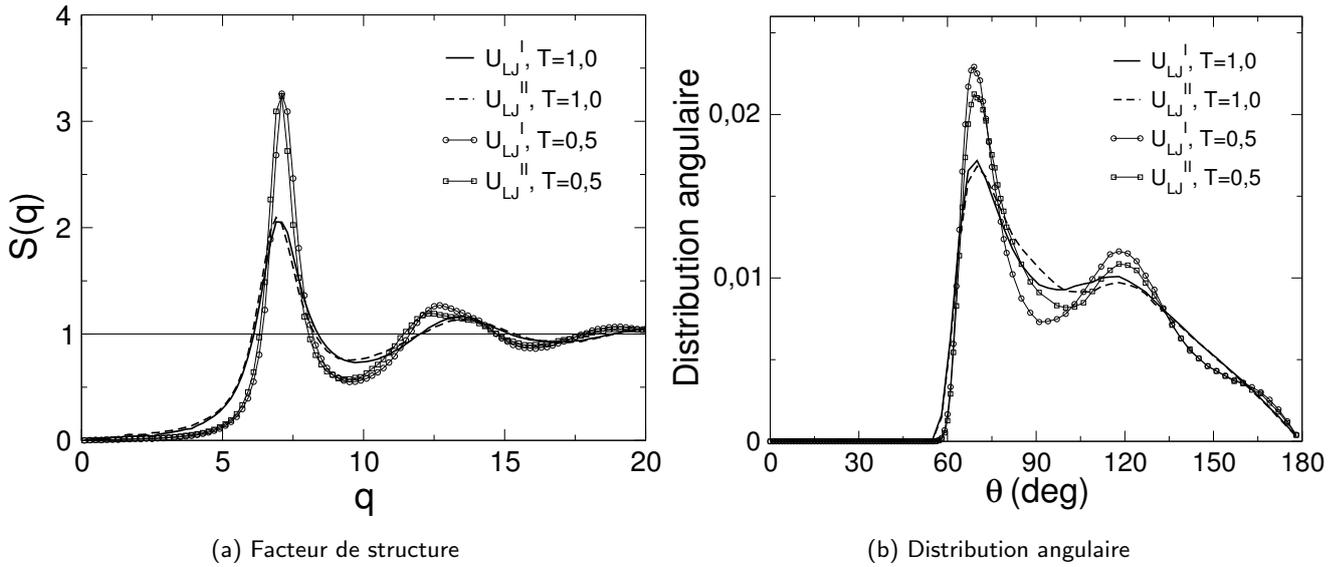
**Fig. 2.25:** Allure comparée des deux potentiels non-liés  $U_{LJ}^I$  et  $U_{LJ}^{II}$ .

où  $\chi(x) = 3x^4 - 4x^3 + 1$  est la fonction d'interpolation construite telle que  $\chi(0) = 1$ ,  $\chi(1) = 0$ ,  $\chi'(0) = \chi'(1) = 0$ , afin que le potentiel  $U_{LJ}^{II}$  s'annule en  $r_c^{II}$  et rejoigne le potentiel  $U_{LJ}^I$  (à la constante  $C$  près) en  $r_{\text{jonc}} = 1,3$ . L'allure des deux potentiels non-liés est comparée dans la figure 2.25. En dehors du fait que les interactions non-liées attractives sont de portée moins longue pour  $U_{LJ}^{II}$ , les pentes des courbes mettent en évidence un caractère attractif légèrement plus prononcé pour ce potentiel lorsque les distances  $r$  sont comprises entre  $r_{\text{jonc}}$  et  $r_c^{II}$ .

Nous avons comparé à  $P = 1,0$  les propriétés statiques du nouveau modèle flexible obtenu lorsqu'on associe le potentiel non-lié  $U_{LJ}^{II}$  au potentiel de liaison toujours défini par l'équation (2.1) à celles du modèle flexible caractérisé en détail dans la partie 2.2. Cette confrontation a été effectuée pour des systèmes de chaînes relativement longues ( $M = 100$ ), afin de se placer dans le cadre d'une substitution éventuelle de potentiel pour l'étude de grands systèmes.

La figure 2.26 met en évidence que la structure globale des fondus de chaînes flexibles reste sensiblement la même à toute température quel que soit le potentiel non-lié. Toutefois, les distributions angulaires montrent, à l'image de la discussion menée précédemment au sujet de l'influence de  $P$ , que l'ordre intramoléculaire, et il en va probablement de même pour l'ordre intermoléculaire, est moins bien défini dans le cas du potentiel non-lié  $U_{LJ}^{II}$ . En effet, malgré un intervalle de distances  $[r_{\text{jonc}} ; r_c^{II}]$  où ce potentiel est plus attractif que  $U_{LJ}^I$ , il l'est quand même sensiblement moins en globalité de part l'infériorité de sa valeur de  $r_c$ . Par conséquent, les particules ont moins tendance à se placer dans les positions permettant de minimiser l'énergie non-liée et le système est effectivement moins ordonné.

Il peut être conclu de ces observations que pour toute étude de phénomène régie par les interactions non-liées les résultats qualitatifs seront similaires, mais qu'un écart quantitatif sera probablement obtenu. Vu les différences affichées dans la figure 2.26, on s'attend néanmoins à un écart relativement faible.



**Fig. 2.26:** Influence du potentiel non-lié sur les propriétés statiques de fondus CG de chaînes flexibles. Les facteurs de structure et les distributions angulaires sont calculés à partir de productions pour des systèmes de chaînes de longueur  $M = 100$  à  $T = 0,5$  et  $T = 1,0$  ( $P = 1,0$ ).

## 2.5 Longueur d'enchevêtrement et propriétés dynamiques

### 2.5.1 Longueur d'enchevêtrement $M_e$

Dans un fondu liquide de polymères, la densité particulaire résultant de  $M$  particules à l'intérieur du volume d'une chaîne ( $\sim R_g^3$ ) est très faible, de l'ordre de  $M/R_g^3 \sim M^{-1/2}$  pour les chaînes idéales. Or, comme pour un tel fondu la densité particulaire  $\rho$  du système est un nombre bien fini environ égal à 1, il peut en être déduit que chaque chaîne possède  $M^{1/2}$  contacts avec d'autres chaînes [48]. Ce nombre de contacts devenant très conséquent dans la limite des grandes  $M$ , il caractérise une forte interpénétration des chaînes dans l'espace défini par d'autres chaînes. Les chaînes ne pouvant pas s'entrecouper en raison des interactions de volume exclu, cette forte interpénétration se traduit par des enchevêtrements. La longueur de chaîne caractéristique à partir de laquelle ces derniers peuvent être observés est appelé longueur d'enchevêtrement, noté  $M_e$ .

La longueur  $M_e$  est une propriété caractéristique très importante pour les fondus polymériques, car ceux-ci se comportent différemment selon qu'ils sont composés de chaînes enchevêtrées ou non enchevêtrées, que ce soit d'un point de vue statique ou d'un point de vue dynamique. L'aspect statique est représenté en particulier par un module de cisaillement  $G$  non nul constant au-dessus de  $T_g$  sur une plage de température d'autant plus grande que la longueur  $M$  est grande (voir figure 3.9 dans la partie 3.2.2), à la différence de la valeur nulle observée pour des liquides visqueux "simples", comme par exemple des échantillons de polymères où  $M < M_e$ . On parle dans ce cas d'état caoutchoutique, et

la valeur caractéristique de  $G$  est représentée par  $G_M^0$  [42, 46, 129, 151]. Les différences affichées par les propriétés dynamiques seront quant à elles décrites dans la partie suivante.

Pour expliquer le comportement particulier des fondus de chaînes enchevêtrées, de Gennes [36] et Edwards [39] ont suggéré un modèle phénoménologique très performant, dans lequel chaque chaîne est confinée dans un tube sous l'effet de contraintes topologiques, i.e. les enchevêtrements, dues aux chaînes voisines (figure 2.27). Le tube est en fait caractérisé par un axe, appelé “chemin primitif” (figure 2.28), le long duquel la chaîne va principalement pouvoir se mouvoir ou “ramper”; c'est pour cela qu'on parle souvent de tube de “reptation” [103, 129]. Des fluctuations perpendiculaires au chemin primitif sont néanmoins permises dans le tube, dans la limite de son diamètre  $d_T$ . Ce diamètre peut être vu comme la distance bout-à-bout d'un brin de chaîne constitué de  $M_e$  particules, compris entre deux points d'enchevêtrements. Ainsi, comme la chaîne garde son idéalité à l'intérieur du tube, on a d'après l'équation (1.51)

$$d_T = (l_0 l_K M_e)^{1/2} . \quad (2.17)$$

Il peut être déduit de  $d_T$  la longueur de contour du chemin primitif  $L_{PP}$  (de l'anglais *Primitive Path Length*), qui est simplement le produit de la longueur d'un brin enchevêtré par le nombre  $(M/M_e)$  de brins contenus dans une chaîne, soit

$$L_{PP} = d_T \frac{M}{M_e} . \quad (2.18)$$

Maintenant que la description du tube de reptation est achevée, on conçoit qu'une chaîne idéale de longueur  $M > M_e$  peut être considérée de deux façons différentes : soit comme une marche au hasard des brins enchevêtrés ( $M/M_e$  brins de longueur  $d_T$ ), soit comme une marche au hasard des  $M$  particules de taille  $l_0$ . La distance  $R_e^2$  vérifie par conséquent l'égalité suivante

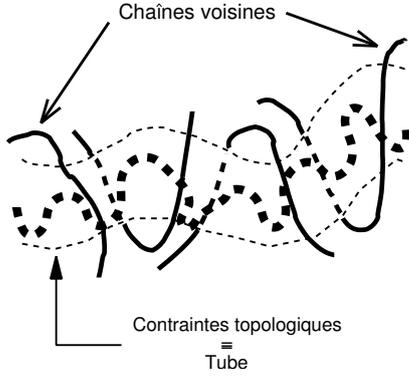
$$R_e^2 = \frac{M}{M_e} d_T^2 = M l_0 l_K , \quad (2.19)$$

qui peut se réécrire

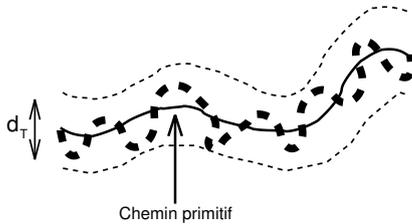
$$R_e^2 = L_{PP} d_T = L_C l_K , \quad (2.20)$$

où  $L_C = M l_0$  est la longueur de contour de la chaîne de polymère étudiée.

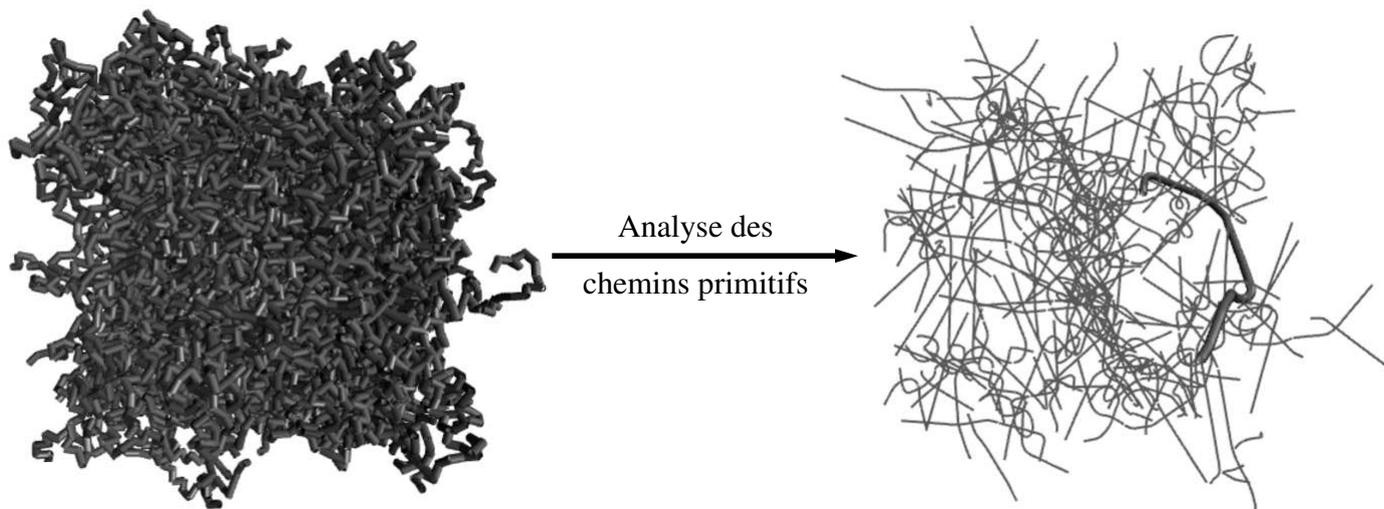
Ces deux dernières relations prennent une importance toute particulière dans le cadre des simulations numériques, car elle vont permettre la détermination de la longueur  $M_e$  caractéristique des modèles. En effet, il est possible à l'aide d'un algorithme spécifique de réduire les chaînes constituant un système à l'état liquide équilibré en leurs chemins primitifs [42, 151]. Cette réduction s'effectue de telle sorte que les contraintes



**Fig. 2.27:** Représentation schématique de l'effet des enchevêtrements dans un fondu polymérique. Toute chaîne de ce fondu est confinée dans un tube sous l'effet des contraintes topologiques dues aux chaînes voisines.



**Fig. 2.28:** Caractérisation du tube de reptation par un axe directeur, le chemin primitif, et par un diamètre  $d_T$  représentant les fluctuations perpendiculaires à cet axe permises pour la chaîne de polymère contenue dans le tube.



**Fig. 2.29:** Configuration initiale (gauche) et configuration finale (droite) obtenue après application de l'algorithme d'analyse des chemins primitifs. Exemple montré pour des fondus de chaînes flexibles enchevêtrées de longueur  $M = 256$  (configuration liquide équilibrée initiale à  $T = 1,0$  et  $P = 1,0$ ). L'analyse conduit pour le modèle flexible à  $M_e \approx 70$ , ce qui semble être observable pour la configuration finale, où la chaîne marquée met en évidence la présence de 3 à 4 brins enchevêtrés.

topologiques et les distances bout-à-bout (les bouts de chaîne étant en fait fixés dans l'espace lors de l'application de l'algorithme) sont conservées. On obtient ainsi à partir d'un fondu polymérique dense de chaînes de longueur supérieure à  $M_e$ , un réseau de chemins primitifs enchevêtrés (figure 2.29). La longueur  $M_e$  est relativement facile à calculer une fois ce réseau correctement obtenu ; la valeur  $R_g^2$  des chaînes étant a priori connue puisqu'elle reste identique à celle du fondu liquide pour lequel elle a pu être déterminée (elle peut aussi s'obtenir à partir du réseau de chemins primitifs le cas échéant), il suffit d'extraire du réseau la valeur de  $L_{PP}$  pour établir celle de  $d_T$  d'après l'équation (2.20), et puis finalement remonter à  $M_e$  d'après l'équation (2.19).

De cette façon, nous avons pu trouver des valeurs de  $M_e$  valant environ 70 pour le modèle CG flexible de  $l_p = 1,32$  détaillé dans la partie 2.2 et 22 pour le modèle CG semi-flexible de  $l_p = 2,11$  détaillé dans la partie 2.3. L'infériorité de la valeur des chaînes semi-flexibles est directement corrélé à leur rigidité. Celle-ci empêchant en effet un repliement des chaînes aussi important que dans le cas du modèle flexible, ces chaînes ont une tendance plus forte à pénétrer dans l'espace décrit par les autres chaînes et former des enchevêtrements à partir d'une longueur  $M$  plus faible.

Nous pouvons noter que les valeurs de  $M_e$  caractérisant nos modèles CG sont en très bon accord avec celles déterminées dans les références [42, 151] pour des modèles FENE standard plus LJ de  $l_p$  correspondantes. Précisons de plus que dans la figure 2.29 représen-

tant les chemins primitifs dans le cas des chaînes flexibles de longueur  $M = 256$ , la chaîne mise en valeur reflète assez bien  $M_e \approx 70$  par la présence apparente de trois à quatre brins enchevêtrés. Néanmoins, cette observation ne saurait être plus qu’une vérification de la cohérence de l’algorithme implémenté, car la visualisation de configurations à l’aide d’un logiciel peut parfois s’avérer trompeuse.

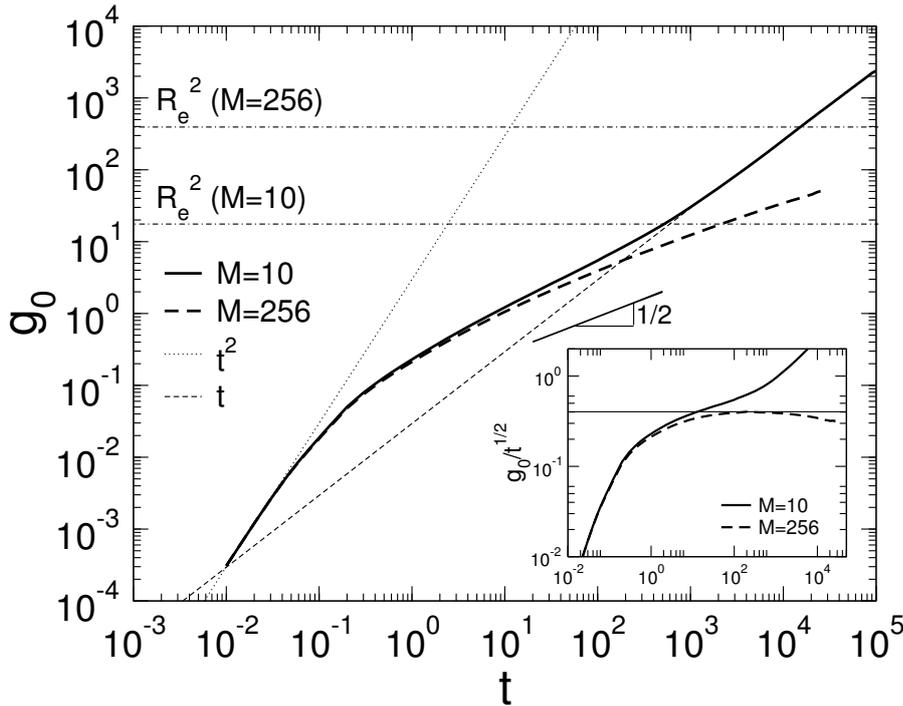
## 2.5.2 Propriétés dynamiques

Comme annoncé ci-dessus, la dynamique des chaînes de polymère dans un fondu diffère selon que  $M < M_e$  ou  $M > M_e$ . Dans le cas des chaînes non enchevêtrées, le comportement dynamique est bien décrit par le modèle de Rouse, où une chaîne est vue comme une succession de particules browniennes connectées entre elles par un ressort harmonique, et soumises à une force stochastique d’amortissement régie par un coefficient de friction local [17, 36, 39]. Cette théorie permet de reproduire les deux stades caractéristiques des temps relativement importants du comportement dynamique des chaînes de longueur inférieure à  $M_e$ , qui est représenté pour des chaînes CG flexibles avec  $M = 10$  dans la figure 2.30 par le biais de l’évolution en fonction du temps du déplacement carré moyen des particules  $g_0$ .

Pour des temps très courts, où les particules peuvent encore être considérées comme “isolées”, il peut être distingué un régime, dit ballistique, non prévu par la théorie de Rouse et pour lequel le déplacement est simplement proportionnel au temps, i.e.  $g_0 \sim t^2$ . Un ralentissement est observé à des temps intermédiaires, limités supérieurement par  $t_D$  (aussi nommé “temps de Rouse”) où la chaîne entre en régime de diffusion libre tel que

$$g_0(t) = g_3(t) = 6Dt , \quad (2.21)$$

$g_3$  étant le MSD du centre de masse qui est toujours en diffusion libre dans le cadre de la théorie de Rouse, et  $D$  le coefficient de diffusion de la chaîne, proportionnel à  $1/M$  [129]. Le ralentissement est attribué au fait que de part la connectivité des chaînes, un monomère donné doit entraîner avec lui lors de son déplacement les autres monomères de la chaîne à laquelle il appartient [90, 129]. Le modèle de Rouse prévoit une dépendance  $g_0 \sim t^{1/2}$  pour le régime intermédiaire, mais nous pouvons voir dans la figure 2.30 que la puissance est quelque peu supérieure à  $1/2$  pour le modèle CG étudié. Cette observation est courante lors des simulations de chaînes de longueur relativement petites (comme c’est le cas pour  $M = 10$ ), car l’intervalle de temps représentatif du régime intermédiaire est très réduit, et ce dernier ressent donc l’influence des régimes aux temps court et long qui l’entourent, caractérisés par des lois en temps de puissances plus grandes [21].



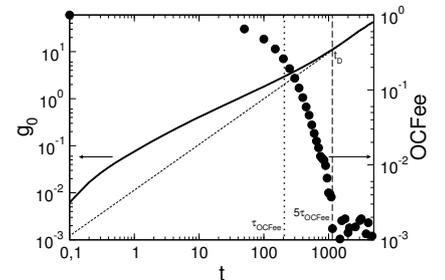
**Fig. 2.30:** Déplacement carré moyen  $g_0$  pour des systèmes CG composés de chaînes flexibles enchevêtrées ( $M = 256$ ) et non enchevêtrées ( $M = 10$ ) à  $T = 1,0$  et  $P = 1,0$ . Rappel : la longueur  $M_e$  de ce modèle vaut environ 70. Le graphe inséré met en évidence l'existence d'un régime dynamique où  $g_0 \sim t^\gamma$  avec  $\gamma < 1/2$  pour des chaînes enchevêtrées. Le modèle de reptation prévoit  $\gamma = 1/4$ , mais pour établir cela des chaînes telles que  $M \gg M_e$  sont nécessaires.

En ce qui concerne l'entrée dans le régime diffusif, elle s'effectue lorsque la chaîne a parcouru une distance de l'ordre de sa propre taille (figure 2.30), et donc on a d'après l'équation (2.21),

$$t_D \sim \frac{R_e^2}{D}. \quad (2.22)$$

Compte tenu du fait que les chaînes sont idéales dans un fondu polymérique ( $R_e^2 \propto M$ ), on obtient donc une dépendance  $t_D(M)$  en  $M^2$  pour des chaînes non enchevêtrées. De plus, il peut être noté d'après la figure 2.31 que  $t_D$  est en bon accord avec le temps où le vecteur  $\mathbf{R}_e$  est totalement décorréolé, c'est-à-dire pour  $t = 5\tau_{OCF_{ee}}$ . Ainsi, l'entrée d'un système dans son régime de diffusion libre représente aussi la certitude que son état d'équilibre a été atteint.

Pour des chaînes enchevêtrées, nous pouvons voir dans la figure 2.30 pour l'exemple de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 256$ , que pour des temps suffisamment courts le mouvement des particules ne se distinguent pas de celui reproduit par la théorie de Rouse. Cela est lié au fait qu'avant d'avoir parcouru une distance de l'ordre de  $d_T$  les particules ne ressentent pas la présence des contraintes topologiques et se comportent comme des chaînes non enchevêtrées<sup>6</sup>. Une fois cette distance parcourue, le modèle de reptation suggère que les particules se



**Fig. 2.31:** Correspondance entre le temps d'entrée  $t_D$  en régime de diffusion libre pour les MSD et le temps de décorrélation totale,  $5\tau_{OCF_{ee}}$ , du vecteur bout-à-bout. Il peut être rappelé que par convention (partie 1.3.3), un état est estimé à l'équilibre au bout du temps  $\tau_{OCF_{ee}}$ , où la fonction de corrélation de  $\mathbf{R}_e$  est égale à  $1/e$ . Exemple montré pour des chaînes CG flexibles de longueur  $M = 10$  à  $T = 1,0$  et  $P = 1,0$ .

<sup>6</sup>Nous pouvons en fait voir dans la figure 2.30, que ce soit dans le graphe principal ou dans celui inséré, que le régime intermédiaire où  $g_0 \sim t^{1/2}$  est bien mieux vérifié pour des chaînes telles que  $M > M_e$ . Cela s'explique par le fait que le ralentissement correspondant à ce régime est plus marqué pour les chaînes enchevêtrées, car il met en jeu une sous-chaîne de longueur  $M_e \approx 70$  plus grande qu'une chaîne non enchevêtrée de longueur  $M = 10$ .

déplacent toujours comme dans le cas du modèle de Rouse, mais de façon unidimensionnelle et curviligne comme le veut le tube de confinement. Cela entraîne un ralentissement supplémentaire se traduisant par le passage d'un comportement dynamique caractérisé par  $g_0 \sim t^{1/2}$  à  $g_0 \sim t^{1/4}$  [90, 129]. Cette tendance est effectivement visible dans la figure 2.30, où l'on peut voir dans le graphe inséré que la valeur de  $g_0/t^{1/2}$  diminue effectivement par rapport au plateau représentatif du régime précédent. Néanmoins, afin de bien pouvoir mettre en évidence la puissance de  $1/4$ , il semble nécessaire d'utiliser des chaînes dont la longueur soit nettement plus grande devant  $M_e$  que celle de 256 employée ici, pour laquelle le rapport  $M/M_e$  est seulement compris entre 3 et 4.

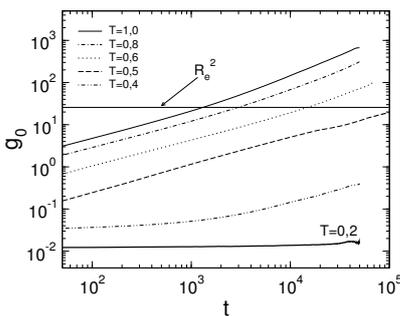
Après le passage par un autre régime intermédiaire, qui commence lorsque  $g_0 \sim l_k^2 \sqrt{MM_e}$  et où  $g_0$  varie en  $t^{1/2}$  comme le prévoit la théorie de reptation, un système de chaînes enchevêtrées peut finalement être considéré à l'équilibre (état non représenté dans la figure 2.30 pour les chaînes flexibles de longueur  $M = 256$ ) lorsque les chaînes auront parcouru toute la longueur de contour curviligne du tube, c'est à dire au bout d'un temps

$$t_D \sim \frac{L_{PP}}{D} \sim M^3. \quad (2.23)$$

En raison de l'importance de ce temps d'équilibration d'un fondu de chaînes enchevêtrées, on conçoit mieux l'intérêt de préparer des systèmes CG de chaînes longues à partir de configurations pré-équilibrées selon la méthode décrite dans la partie 1.2.1. Notons également qu'expérimentalement  $t_D$  est plutôt de l'ordre de  $M^{3,4}$ ; des explications possibles interprétant l'écart avec le modèle de reptation sont données dans [103, 129].

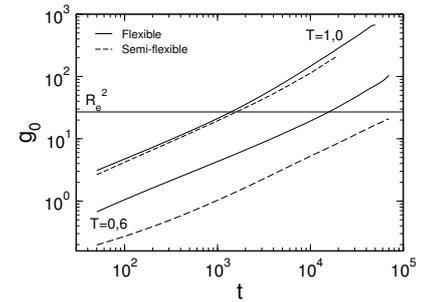
**Influence de la température.** La figure 2.32 met en évidence l'influence de la température sur la mobilité des particules contenues dans les fondus polymériques, et plus précisément de la diminution de celle-ci au fur et à mesure que  $T$  décroît. Nous pouvons en effet remarquer que plus la température est basse, plus le temps d'entrée dans le régime diffusif, déterminé par  $g_0 \sim R_e^2$ , est long, et que de plus, il ne semble pas pouvoir être atteint pour toutes les températures. Nous verrons ainsi dans le chapitre suivant que c'est cette diminution de mobilité qui est à l'origine de l'augmentation de la viscosité donnant lieu au phénomène de transition vitreuse pour des polymères amorphes. Il sera alors mieux compris que le système CG à  $T = 0,2$  est un système ne pouvant pas s'équilibrer parce qu'il est figé; le plateau quasi constant pouvant être observé à cette température est par conséquent caractéristique d'une structure figée hors-équilibre.

**Influence de la rigidité des chaînes.** Nous montrons dans la figure 2.33 que pour une longueur de chaîne donnée telle que  $M < M_e$ , le modèle flexible conduit à des particules d'un fondu liquide beaucoup



**Fig. 2.32:** Effet d'une diminution de température sur l'évolution  $g_0(t)$ . Exemple montré pour des chaînes CG flexibles de longueur  $M = 16$  à  $T = 1,0$  et  $P = 1,0$ .

plus mobiles que pour le modèle semi-flexible. Il paraît relativement intuitif de penser qu'une certaine rigidité de la chaîne va ralentir la dynamique globale du système; toutefois, il est intéressant de constater que ce ralentissement se traduit uniquement par un décalage, dans une représentation en échelle logarithmique, entre les évolutions de  $g_0$  correspondant aux deux modèles. En d'autres termes, les différentes lois de puissance caractérisant les régimes dynamiques prévus par la théorie de Rouse ne changent que par leurs préfacteurs lorsqu'on passe d'un modèle CG à l'autre. Plus particulièrement, la théorie établit que le temps d'entrée en diffusion libre est non seulement proportionnel à  $M^2$ , mais aussi à  $l_K^3$  [129]. Cela permet de justifier le fait que ce régime est atteint plus tardivement dans le cas des chaînes semi-flexibles à  $T = 1,0$ , puisque la valeur de  $l_K$  de ce modèle, 3,25, est assez sensiblement supérieure à celle de 1,66 correspondant au modèle flexible, qui n'avait pas été explicitement utilisée jusqu'ici mais qui s'obtient facilement par la relation  $l_K = 2l_p - l_0$  ( $l_p = 1,32$  et  $l_0 = 0,967$ ). Le fait que le décalage augmente lorsque la température diminue peut aussi s'expliquer de cette manière, puisqu'il a été mentionné précédemment que  $l_p$ , et donc  $l_K$ , croît lorsque  $T$  diminue pour des chaînes semi-flexibles contenues dans un fondu liquide, alors qu'elle reste constante pour des chaînes flexibles (figure 2.15 et texte dans la partie 2.3.2).



**Fig. 2.33:** Effet de la rigidité des chaînes sur l'évolution  $g_0(t)$ . Exemple montré pour des chaînes CG de longueur  $M = 16$  à deux températures,  $T = 1,0$  et  $T = 0,6$  ( $P = 1,0$ ).



# 3 Transition vitreuse

## 3.1 Introduction

### 3.1.1 Description du phénomène

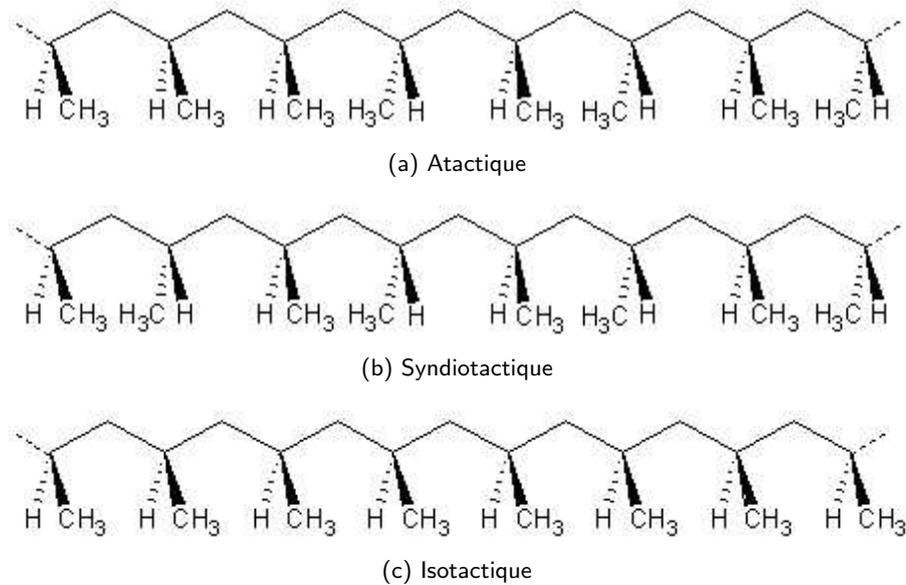
Un refroidissement suffisamment rapide d'un liquide visqueux, de nature polymérique ou non, permet d'éviter sa transformation en sa phase cristalline stable et d'obtenir un liquide surfondu. Dans le cas spécifique des polymères, ce liquide surfondu est aussi obtenu pour des polymères atactiques trop peu stéréoréguliers (voir figure 3.1 pour un exemple) ou des polymères ayant des substituants ou chaînes latérales trop volumineux pour espérer pouvoir obtenir un réseau cristallin ordonné<sup>1</sup>.

Continuer à refroidir le liquide amorphe en surfusion va conduire au passage de cet état liquide pouvant s'écouler sous cisaillement à un état vitreux rigide ne s'écoulant pas : c'est le phénomène de transition vitreuse. Ce phénomène est d'ordre cinétique et se caractérise par une augmentation du temps caractéristique des fluctuations thermiques des particules des zones amorphes du système, reflétée par l'augmentation de sa viscosité  $\eta$ . Pour tous les polymères amorphes, l'état vitreux est relativement similaire, décrit par une structure figée hors-équilibre, où les temps de relaxation sont très grands et la viscosité très importante. Ainsi, lors de la transition vitreuse, la viscosité croît de façon continue d'une valeur  $\simeq 10 - 100$  Pa.s, caractéristique d'un fondu polymérique liquide, à une valeur supérieure à  $10^{13}$  Pa.s pour l'état vitreux (communément appelé *verre* pour des systèmes totalement amorphes), en passant par différents zones importantes pour les "travailleurs du verre" telles que le formage ou le ramollissement [134, 175] (figure 3.2) ; on considère en pratique que la vitrification s'effectue lorsque  $\eta \approx 10^{12}$  Pa.s [40] et la température correspondante s'appelle **température de transition vitreuse**  $T_g$ .

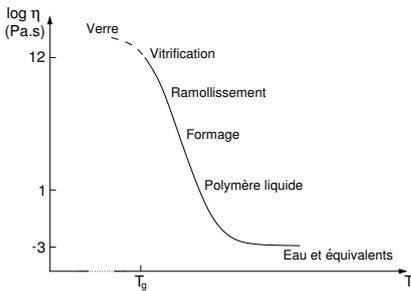
<sup>1</sup>De plus, même pour des polymères qui cristallisent, une partie du système reste toujours amorphe et donc sans ordre à longue distance. C'est pour cela que ces polymères sont dits semi-cristallins.

## Sommaire

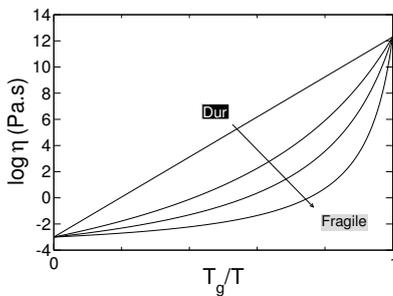
3.1	Introduction . . . . .	63
3.1.1	Description du phénomène . . . . .	63
3.1.2	Température de transition vitreuse $T_g$ . . . . .	68
3.2	Détermination de $T_g$ . . . . .	69
3.2.1	Dilatométrie et calorimétrie . . . . .	69
3.2.2	Coefficients élastiques . . . . .	74
3.2.3	Propriétés structurales . . . . .	87
3.3	Effet de chaîne sur la valeur de $T_g$ . . . . .	92
3.3.1	Longueur de la chaîne . . . . .	93
3.3.2	Rigidité de la chaîne . . . . .	105
3.4	Influence de la pression sur la valeur de $T_g$ . . . . .	108



**Fig. 3.1:** Formules chimiques et stéréorégularité du polypropylène (PP). Le PP atactique ne cristallise pas en raison de la disposition aléatoire des groupes méthyle le long du squelette carbonée. En raison de leurs stéréorégularités, les PP syndiotactique (alternance des groupes méthyle) et isotactique (tous les groupes méthyle du même côté de la chaîne) cristallisent dans des zones de température respectives de 135–150 °C et de 160–180 °C sous pression atmosphérique.



**Fig. 3.2:** Dépendance  $\eta(T)$  lors de la transition vitreuse. Pour tout liquide purement amorphe, polymérique ou non, l'augmentation de la viscosité  $\eta$  conduisant au verre est continue.



**Fig. 3.3:** Représentation d'Arrhénius ramenée à l'échelle de  $T_g$  de l'évolution de la viscosité d'un liquide selon sa classification d'Angell. Les liquides durs ont un comportement arrhénius, alors que plus le liquide est fragile, plus il s'écarte de ce comportement et tend à vérifier l'équation (3.1), où l'énergie d'activation effective dépend de la température. Plus précisément, elle croît lorsque  $T$  diminue, caractérisant une augmentation de la viscosité plus prononcée près de  $T_g$  pour ces liquides.

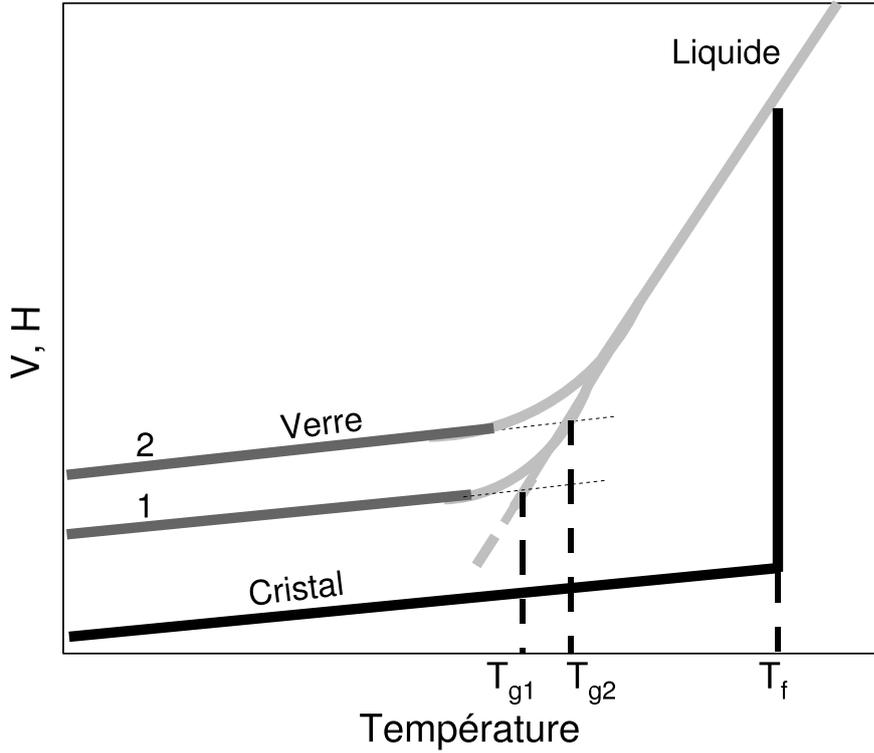
Si la description phénoménologique de la transition vitreuse peut paraître relativement simple, elle n'en est pas moins très complexe d'un point de vue microscopique et une théorie complète expliquant comment les forces intermoléculaires donnent lieu à ce phénomène n'existe pas encore. Un des points restant inexpliqués est l'origine d'une augmentation de la viscosité beaucoup plus marquée près de la  $T_g$  pour des liquides “fragiles”<sup>2</sup> dans la classification d'Angell [9], tels que des fondus de polymères. Cette augmentation est traduite par la relation empirique, valable sur un intervalle de 2 à 4 ordres de grandeur en viscosité, de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [167]

$$\eta(T) = A \exp \left[ \frac{B}{T - T_o} \right], \quad (3.1)$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes indépendantes de  $T$ . La température de Vogel  $T_o$  est inférieure à  $T_g$  de quelques dizaines de kelvins et ne possède pas de signification physique réelle pour l'instant. Pour les liquides “durs”, tels que ceux conduisant à des verres minéraux (silice, par exemple), la dépendance  $\eta(T)$  est bien représentée par une loi de type Arrhénius lorsqu'on se rapproche de  $T_g$  (figure 3.3), alors que leur comportement est similaire à celui des liquides “fragiles” à très haute température.

Un autre point remarquable, et intrigant toujours à l'heure actuelle, est l'apparente connection entre thermodynamique et dynamique. En

<sup>2</sup>Les termes “fragile” et “dur” n'ont ici rien à voir avec les concepts de fragilité et de ductilité pouvant être rencontrés lors de la description des propriétés mécaniques.



**Fig. 3.4:** Evolution du volume ou de l'enthalpie lors d'une transition vitreuse. Le changement de pente caractérisant respectivement la discontinuité de  $\alpha$  ou de  $C_P$  définit  $T_g$ . Un taux de refroidissement plus rapide conduit à une  $T_g$  plus grande :  $T_{g2} > T_{g1}$ .  $T_f$  est la température de fusion caractéristique du phénomène de cristallisation<sup>a</sup>. On peut noter pour ce phénomène la discontinuité de  $V$  ou  $H$  représentant une transition thermodynamique du premier ordre.

<sup>a</sup>En fait, il serait plus rigoureux de considérer la température de cristallisation  $T_{cr}$  lors du refroidissement d'un polymère liquide en raison d'une hystérésis [146].

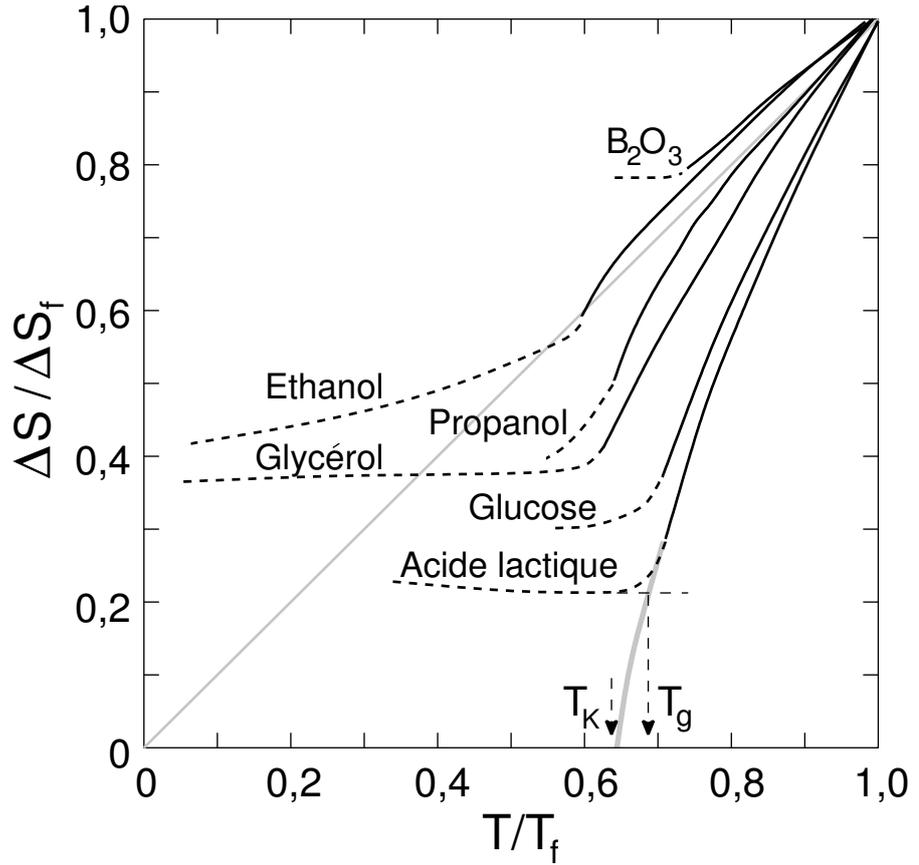
effet, la figure 3.4 montre que la transition vitreuse comporte quelques traits caractéristiques d'une transition thermodynamique du second ordre; les quantités dérivées au premier ordre de l'enthalpie libre  $G$  telles que  $V$  et  $H$  varient continuellement lors de la diminution de  $T$ , mettant en évidence un changement de pente à  $T_g$ , qui correspond à la discontinuité des propriétés du second ordre telles que la capacité calorifique  $C_P$ ,

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (3.2)$$

et le coefficient de dilatation isobare  $\alpha$ ,

$$\alpha = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P \quad (3.3)$$

Toutefois, différentes contradictions observées expérimentalement, et plus particulièrement le fait que  $T_g$  augmente avec la vitesse de refroidissement, attestent que la transition vitreuse ne peut pas être considérée comme une transition thermodynamique [101, 102]. Une explication formelle est donnée par la définition même d'une transition thermodynamique, consistant au passage d'une phase à une phase plus stable à la température de transition correspondante, ce qui n'est pas le cas ici puisque pour une température inférieure à  $T_g$  l'hypothétique liquide surfondu serait plus stable que l'état vitreux hors-équilibre obtenu [120] (une preuve est donnée dans la figure 3.4 par l'extrapolation, correspondant à une vitesse de refroidissement infiniment lente, de l'enthalpie du liquide surfondu, mais pour être totalement rigoureux une comparaison



**Fig. 3.5:** Evolution en fonction de  $T$  de la différence d'entropie entre des liquides surfondus et leurs cristaux stables correspondants pour des espèces de faible masse molaire. L'évolution est normalisée en ramenant  $\Delta S$  à  $\Delta S_f$  et  $T$  à  $T_f$ . Pour éviter une crise entropique, la transition vitreuse intervient avant l'annulation de  $\Delta S$ , qui est d'autant plus imminente que le liquide surfondu est faible (c'est-à-dire pour des produits organiques,  $B_2O_3$  étant un liquide minéral dur). Adapté des travaux originels de Kauzmann [85].

entropique entre l'état vitreux et le liquide en surfusion devrait également être effectuée pour  $T < T_g$ ). En fait, l'idée qui est assez largement acceptée est de considérer la transition vitreuse comme un phénomène intervenant pour éviter une "catastrophe" thermodynamique. Cette idée trouve ses origines dans la résolution du paradoxe de Kauzmann [85]. Etant donné un liquide en surfusion, la différence d'entropie  $\Delta S$  avec le cristal correspondant à une température inférieure à la température de fusion  $T_f$  s'écrit

$$\Delta S = S_l - S_c = \Delta S_f - \int_T^{T_f} \Delta C_P d \ln T, \quad (3.4)$$

où  $\Delta S_f$  est l'entropie de fusion. Comme la différence de capacité calorifique entre les deux états,  $\Delta C_P$ , est toujours positive, il en découle qu'en refroidissant suffisamment lentement le système, on aboutirait à une température finie  $T_K$  (température de Kauzmann) où  $\Delta S$  s'annule (figure 3.5). Cela est contraire au troisième principe de la thermodynamique, puisque le fait que l'entropie du cristal approche 0 quand  $T$  tend vers 0 impliquerait une entropie du liquide négative pour cette zone de température. Ainsi, la transition vitreuse qui se passe à  $T_g$  légèrement supérieure à  $T_K$  permet effectivement d'éviter cette crise entropique. Il est intéressant de noter sur la figure 3.5 que, sans intervention de la transition vitreuse, cette crise semble d'autant plus imminente que le liquide amorphe est fragile, et que de plus  $T_K$  est en bon accord avec la température  $T_o$  de l'équation phénoménologique (3.1) tradui-

sant l'augmentation de  $\eta$  près de  $T_g$  pour ce même type de liquide [10]. Notons également qu'il serait possible de considérer la transition vitreuse comme une véritable transition thermodynamique à  $T_K$ , qu'on obtiendrait en refroidissant un système infiniment lentement (et donc très difficilement réalisable au laboratoire [37]), où l'entropie intensive de l'état vitreux égalerait finalement celle de l'état le plus stable, l'état cristallin ; on parle alors de verre idéal ayant un nombre fini de configurations [113].

Il existe principalement deux théories qui tentent d'explicitier le lien entre la cinétique et la thermodynamique existant manifestement dans la transition vitreuse. La première est celle basée sur la connection suggestive fournie par la formule d'Adam et Gibbs [1]

$$\tau_R = A \exp\left(\frac{B}{T s_{ce}}\right), \quad (3.5)$$

où  $\tau_R$  est le temps de relaxation lié à la viscosité, et  $A, B$  sont des constantes. L'entropie configurationnelle,  $s_{ce}$ , est relié au nombre de minima du paysage énergétique multidimensionnelle du système [143]. Ainsi, en suivant le raisonnement d'Adam et Gibbs, l'augmentation de la viscosité près de  $T_g$  doit son origine à la diminution du nombre de configurations favorables énergétiquement pouvant être échantillonnées lors du refroidissement.

La seconde théorie est celle du volume libre originellement établie par Cohen et Turnbull [30, 158]. Cette théorie suppose qu'un liquide amorphe contient des "trous" dont la distribution et la taille moyenne évoluent avec la température. A une certaine température, ces volumes libres moyens  $v_{fm}$  (l'indice  $f$  se réfère à *free*) ne sont plus suffisants pour assurer les mouvements moléculaires caractéristiques d'un liquide et le système devient vitreux. Le temps de relaxation caractérisant l'augmentation de la viscosité près de  $T_g$  est

$$\tau_R = A \exp\left(\frac{v_o}{v_{fm}}\right), \quad (3.6)$$

où  $A$  est une constante et  $v_o$  le volume autour d'une particule à très basse température (i.e. le volume qu'elle aurait sans agitation thermique).

Les deux théories permettent de reproduire avec satisfaction l'équation empirique VFT près de  $T_g$ . De plus, elles ont comme point commun d'invoquer des mouvements coopératifs devenant de plus en plus difficile lorsque  $T$  diminue pour expliquer l'augmentation de  $\eta$ . Toutefois, une de leurs faiblesses est de n'apporter aucun renseignement sur la taille des régions impliquées dans ces réarrangements coopératifs, et que de plus, ces régions ne peuvent pas être distinguées les unes des autres. Elles n'expliquent pas plus l'allure des fonctions de corrélation temporelle des propriétés dynamiques lors du refroidissement d'un fondu.

Pour éclairer ce dernier point, des théories traitant de la relaxation dynamique locale des liquides, telle que la MCT (de l’anglais *Mode Coupling Theory*) [59, 60], sont testées. La MCT arrive ainsi à rendre compte de la relaxation non-exponentielle de la dynamique des fondus visqueux observée expérimentalement près de  $T_g$ , mais surestime toutefois cette dernière [2, 3]. Cette température légèrement supérieure à  $T_g$ , caractéristique de la MCT, est notée  $T_c$ .

### 3.1.2 Température de transition vitreuse $T_g$

Dans le cadre de ce travail, nous n’avons pas tenté d’apporter d’éléments de réponse aux questions restant ouvertes sur le phénomène de transition vitreuse “vue du liquide”, mais nous nous sommes plutôt focalisés sur la température de transition vitreuse et sur l’état vitreux. Une des raisons à cela est qu’il nous fallait connaître précisément l’intervalle de température où les systèmes simulés sont vitreux en prévision de l’étude sur la déformation de ces états, exposée dans le chapitre 5.

L’aspect fondamental que la transition vitreuse est un phénomène hors-équilibre se ressent aussi lors de la détermination de  $T_g$ . Celle-ci peut être déterminée expérimentalement à partir des méthodes similaires de dilatométrie ou calorimétrie (DSC), des propriétés mécaniques de l’état vitreux où à partir des propriétés structurales via des études de diffraction ou via des études électromagnétiques (RMN, pertes diélectriques). On peut voir dans le tableau 3.1 que les  $T_g$  obtenues sont toutes en bon accord quelle que soit la méthode employée, bien qu’une augmentation est perceptible lorsque la vitesse de refroidissement ou la fréquence de sondage du système devient plus grande, comme attendu d’après la figure 3.4. Ainsi, un de nos autres objectifs est de vérifier s’il est possible d’obtenir des valeurs consistantes de  $T_g$  pour nos modèles CG à partir de méthodes faisant intervenir les mêmes propriétés physiques que dans les méthodes expérimentales.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la détermination de  $T_g$  à partir des propriétés mécaniques de l’état vitreux. En effet, la chute importante vers 0 des valeurs du module de Young  $E$  et du module de cisaillement  $G$  caractéristiques de l’état vitreux rigide permettant l’obtention de  $T_g$ , est l’une des manifestations les plus spectaculaires du phénomène de transition vitreuse. L’explication moléculaire du phénomène “vu du solide” est peu avancée à notre connaissance, et nous allons donc tenter de contribuer à son développement par le biais de notre étude.

La validité des valeurs de  $T_g$  obtenues a également été testée par la reproduction de comportements phénoménologiques connus,  $T_g(M)$  et  $T_g(P)$ .

**Tab. 3.1:** Effet de l’échelle de temps sur la valeur de  $T_g$  déterminée expérimentalement pour du polystyrène (PS) de masse molaire élevée. Données extraites de la référence [81].

Méthode	Conditions temporelles	$T_g$ (K)
DSC	2 K/min	369
DSC	10 K/min	373
Spectroscopie mécanique	100 Hz	377

## 3.2 Détermination de $T_g$

### 3.2.1 Dilatométrie et calorimétrie

#### 3.2.1.1 Simulation et analyses

Comme annoncé dans la partie 1.2.3, nous avons reproduit par simulation le principe même des méthodes expérimentales de dilatométrie et de calorimétrie, en refroidissant lentement de façon linéaire sous pression constante les systèmes dont on veut déterminer les températures de transition vitreuse. Nous avons utilisé deux valeurs de taux de refroidissement,  $\Gamma_1 = 5 \times 10^{-6}$  et  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$ . Des simulations de réchauffement ont également été effectuées à partir des systèmes vitreux obtenus par refroidissement.

Conformément à ce qui se fait en dilatométrie expérimentale, nous avons suivi l'évolution du volume, où plus précisément celle du volume spécifique  $v$  (on rappelle que dans le cas de modèles CG celui-ci s'identifie au volume particulaire), en fonction de  $T$ . Toutefois, en ce qui concerne la calorimétrie, nous n'avons pas choisi de calculer la grandeur suivie expérimentalement, i.e. la variation de quantité de chaleur échangée  $Q$ , revenant à étudier l'évolution de  $C_P$  par définition, puisque  $Q = H$  à pression constante. En effet, nous avons préféré nous placer au même niveau de dérivation que  $v$  par rapport à l'enthalpie libre et donc d'analyser une grandeur énergétique particulaire du premier ordre. S'inscrivant logiquement dans la continuité des parties 2.2 et 2.3, où l'importance des interactions non-liées a été établie lors de la description des modèles CG et où il a pu être montré par l'étude des facteurs de forme  $w(q)$  et de structure  $S(q)$  que ce sont plutôt les contacts intermoléculaires qui figent le système lorsque  $T$  diminue (de façon presque exclusive d'ailleurs pour le modèle flexible), nous avons choisi de nous intéresser à l'évolution de l'énergie particulaire non-liée

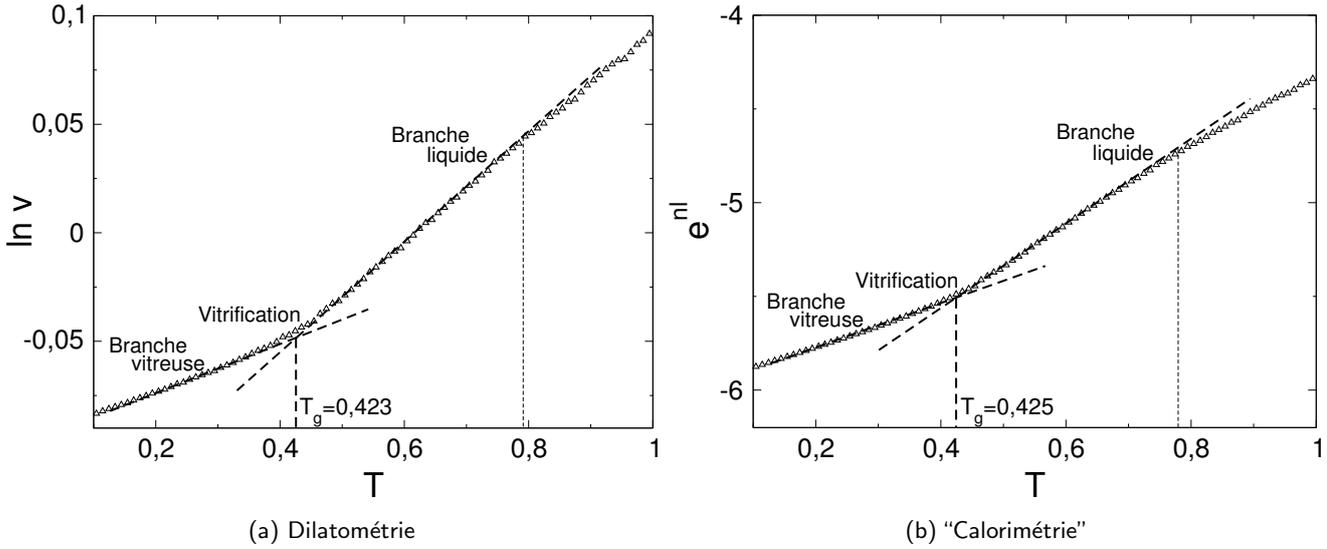
$$e^{\text{nl}} = \frac{E_{\text{nl}}}{N} . \quad (3.7)$$

Le lien entre cette valeur calculée par simulation et l'enthalpie déterminée expérimentalement s'obtient via l'identité thermodynamique  $H(T, P, N) = U(T, V, N) + PV(T, P, N)$ , où  $U = E_c + E_{\text{lié}} + E_{\text{nl}}$ .  $E_c$  étant égale à  $(3/2)NT$  (théorème d'équipartition), en réarrangeant l'expression après avoir divisé par  $N$ , on obtient

$$e^{\text{nl}} = h - \frac{3}{2}T - e^{\text{lié}} - Pv . \quad (3.8)$$

#### 3.2.1.2 Résultats et discussion

L'allure des évolutions de  $v$  et de  $e_{\text{nl}}$  lors du refroidissement sous pression constante  $P = 1,0$  des différents fondus simulés, préparés à  $T = 1,0$ , est donnée dans la figure 3.6. On peut remarquer que les courbes idéales représentées dans la figure 3.4 sont proprement reproduites, avec le passage d'une branche liquide métastable vers une



**Fig. 3.6:** Evolutions de  $v$  et  $e^{nl}$  lors de simulations de dilatométrie et de "calorimétrie" :  $T_g$  est déterminée par l'intersection des extrapolations linéaires des branches liquide et vitreuse. Un point d'inflexion pour  $T$  compris entre 0,7 et 0,8 marque une déviation par rapport à la linéarité pour le liquide surfondu. Exemple donné pour un système de chaînes flexibles de longueur  $M = 16$  refroidi avec  $\Gamma = 2 \times 10^{-5}$  sous une pression  $P = 1,0$ .

branche vitreuse hors-équilibre, caractérisé par les relations entre les pentes des branches

$$\alpha_{liq} > \alpha_{vit} \quad \text{et} \quad c_{P,liq}^{nl} > c_{P,vit}^{nl}, \quad (3.9)$$

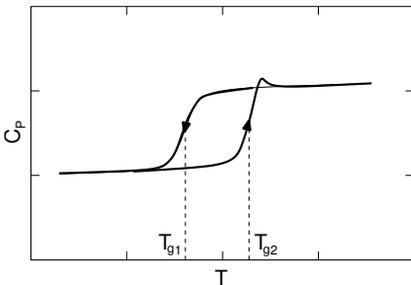
où les indices *liq* et *vit* se réfèrent respectivement aux états liquide et vitreux. La valeur de  $\alpha$  est ramenée à l'échelle particulière en divisant l'équation (3.3) par  $N$ , tel qu'on obtient

$$\alpha = \left( \frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_{P,N}, \quad (3.10)$$

et la valeur  $c_P^{nl}$  est la capacité calorifique réduite spécifique à l'énergie non-liée, donc définie par

$$c_P^{nl} = \left( \frac{\partial e^{nl}}{\partial T} \right)_{P,N}. \quad (3.11)$$

On note également que le passage de l'état liquide surfondu à l'état vitreux ne se fait pas instantanément ; il n'y a en effet pas de discontinuité réelle des grandeurs du second ordre  $\alpha$  et  $c_P^{nl}$ , mais plutôt un changement progressif dans une zone de vitrification intermédiaire. Ce comportement est aussi observé expérimentalement en DSC et se traduit par une courbe  $C_P(T)$  en forme de "S" (figure 3.7). La largeur en température de la zone de vitrification varie selon les systèmes puisqu'on aboutit à un état hors-équilibre, mais est généralement de l'ordre de 0,05 uLJ pour les simulations effectuées. On pourra vérifier a posteriori en utilisant les conversions des unités LJ en unités SI établies dans le chapitre 4, que cela est en bon accord avec les intervalles de quelques dizaines de kelvins trouvés expérimentalement [147].



**Fig. 3.7:** Représentation schématique de l'évolution de  $C_P(T)$  lors d'une expérience de DSC. Le point d'inflexion du changement abrupte non discontinu détermine  $T_g$ .  $T_{g2} > T_{g1}$  caractérise un taux de réchauffement supérieur à celui du refroidissement lors de cette manipulation.

En raison de cette diminution prononcée mais non discontinue des pentes des branches liquide et vitreuse, la température de transition  $T_g$  est déterminée par l'intersection des extrapolations linéaires des branches (voir figure 3.6, mais aussi les figures 3.4 et 3.5, où ce fait est également représenté). Les lois des régressions linéaires, obtenus en supposant  $\alpha$  et  $c_p^{\text{nl}}$  indépendants de  $T$ , sont

$$\ln v(T) = \ln v_0 + \alpha T \quad (3.12)$$

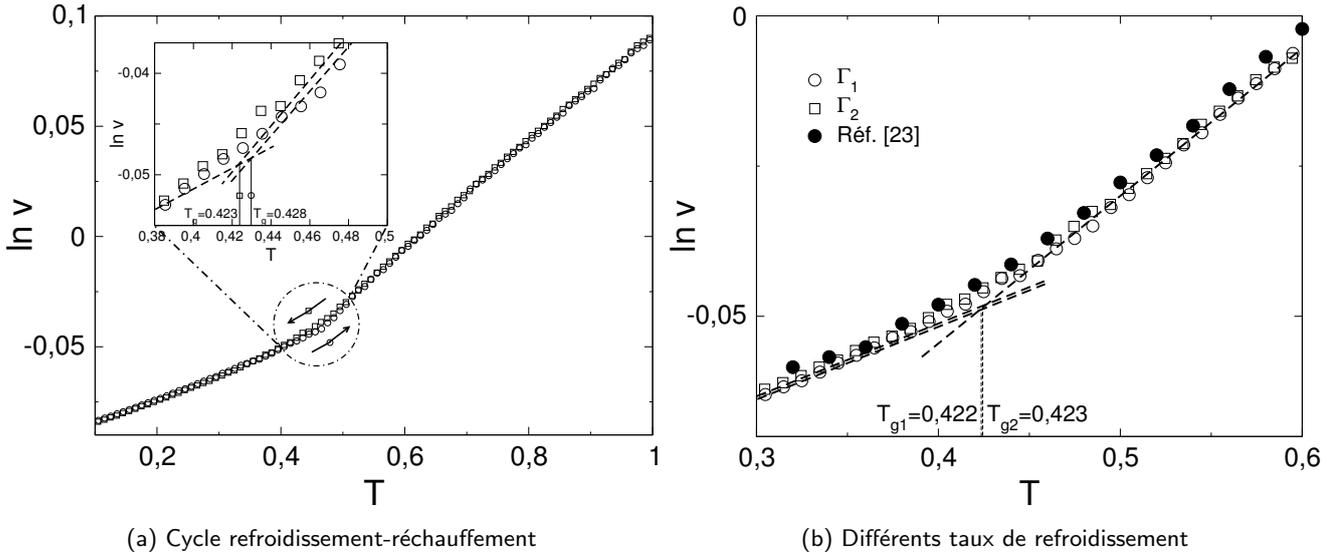
et

$$e^{\text{nl}}(T) = e_0^{\text{nl}} + c_p^{\text{nl}} T, \quad (3.13)$$

où  $v_0$  et  $e_0^{\text{nl}}$  sont respectivement les valeurs de  $v$  et  $e^{\text{nl}}$  extrapolées à  $T = 0$ . Les régressions ont été accomplies sur des portions linéaires des branches liquide et vitreuse les plus grandes possibles, afin d'obtenir  $T_g$  avec une bonne statistique et la plus faible barre d'erreur possible. Nous nous sommes ainsi limités à des intervalles de température  $\Delta T = 0,2$  immédiatement après la zone de vitrification, car il y a une déviation à la linéarité qui se manifeste pour la branche fluide à une température comprise entre 0,7 et 0,8. Le point d'inflexion en résultant semble plus marqué dans le cas de l'énergie non-liée, et a également pu être observé lors d'autres simulations numériques étudiant l'évolution de l'énergie particulaire lors de la transition vitreuse, et qui plus est, dans la même zone de température en uLJ [37, 136].

Il a été suggéré d'attribuer ce point d'inflexion à une modification bien précise de l'échantillonnage du paysage énergétique du système lors d'un refroidissement [37, 125, 136]. On conçoit que tant que la température reste suffisamment élevée, le système possède assez d'énergie cinétique pour “visiter” le paysage tout entier sans être influencé par les minima d'énergie, appelés “structures inhérentes”. Néanmoins, il est proposé qu'à partir d'une température caractéristique plus faible, correspondant au point d'inflexion, le profil du paysage énergétique va commencer à influencer l'échantillonnage des configurations énergétiquement favorables [37]. En effet, en raison de la diminution de l'énergie cinétique corrélée au refroidissement, toutes les barrières énergétiques séparant les différentes structures inhérentes ne pourront plus être franchies et un certain nombre de ces minima ne pourra donc plus être visité, conduisant ainsi au début de la diminution de l'entropie configurationnelle du système allant finir par donner lieu à sa vitrification d'après une approche théorique de type Adam et Gibbs.

La figure 3.6 montre sur l'exemple d'un système composé de chaînes flexibles de longueur  $M = 16$ , que les évolutions de  $v$  et de  $e^{\text{nl}}$  conduisent à une valeur de  $T_g$  similaire environ égale à 0,423 (par la suite nous retiendrons par convention personnelle la valeur de  $T_g$  déterminée par l'évolution  $v$ ; en fait, cette convention est motivée par le développement faisant intervenir  $v$  pour expliciter la dépendance de  $T_g$  en  $M$



**Fig. 3.8:** Cycle refroidissement-réchauffement et effet d'une modification de  $\Gamma$  lors d'un refroidissement. Exemples montrés pour un fondu de chaînes flexibles de longueur  $M = 16$  à  $P = 1,0$ . Les données extraites de [25] sont obtenues à partir de simulations du modèle FENE standard plus LJ : le fondu composé de chaînes de longueur  $M = 10$  a été refroidi avec  $\Gamma = 2 \times 10^{-6}$  compris entre les taux  $\Gamma_1 = 5 \times 10^{-6}$  et  $\Gamma_2 \times 10^{-5}$  utilisés dans ce travail.

dans la partie 3.3). La barre d'erreur  $\Delta T_g$  obtenue lors de l'extrapolation linéaire est de 0,016, soit une incertitude relative autour de 4% ; on pourra vérifier dans les tableaux 3.10 et 3.11, également donnés dans la partie 3.3, que les valeurs de  $T_g$  pour les différents fondus étudiés par dilatométrie s'accompagnent toutes d'une incertitude de cet ordre de grandeur.

Lors d'une expérience de dilatométrie ou de DSC, il est courant de réchauffer les systèmes vitreux atteints après refroidissement (cycle refroidissement-réchauffement) et de jouer sur les taux de variation de température. Les résultats obtenus par simulation du réchauffement d'un fondu vitreux et de l'augmentation du taux de refroidissement sont donnés dans la figure 3.8 pour le même "système-exemple" que ci-dessus. Nous pouvons voir dans la figure 3.8(a) que l'échantillon réchauffé avec un taux  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$ , identique à celui auquel il a été refroidi, se retransforme en liquide à  $T_g = 0,428$ , soit à une température très légèrement supérieure à celle observée lors du refroidissement. Cette tendance va dans le sens attendu, car il faut que le système vitreux se réorganise pour atteindre l'équilibre dynamique du liquide, ce qui se traduit par un retard dans la transition. En fait, la différence de 0,005 uLJ entre les deux valeurs n'est pas vraiment représentative ici, car elle est incluse dans la barre d'erreur  $\Delta T_g$  calculée précédemment pour le refroidissement. Toutefois, précisons qu'expérimentalement il est possible d'obtenir une hystérésis relativement prononcée lors d'un cycle refroidissement-réchauffement, comme montré dans la figure 3.7. Pour cela, il s'agit d'utiliser un taux de réchauffement supérieur d'au moins un ordre de grandeur à celui choisi pour diminuer  $T$  ( $T_g$  varie

d'environ 3 K par ordre de grandeur de vitesse de balayage de la température). Notons que le fait de laisser vieillir un échantillon avant de le réchauffer, i.e. le laisser évoluer sous  $T_g$  pendant un certain temps, peut également augmenter l'importance de l'hystérèse, ainsi que faire apparaître de façon plus marquée un pic enthalpique juste après la  $T_g$  dans un thermogramme de DSC, correspondant à un retard dans la réorganisation du système pour atteindre l'état liquide métastable [81, 101].

Cette influence du taux de variation de  $T$  sur la  $T_g$  a été testée en refroidissant un fondu avec deux taux  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  différant d'un ordre de grandeur. La figure 3.8(b) montre une différence très faible de 0,001 entre  $T_{g1}$  et  $T_{g2}$ , qui est donc également peu représentative. La tendance qui veut que  $T_g$  diminue lorsque le taux de refroidissement diminue est toutefois respectée, comme elle l'est pour tous les systèmes repertoriés dans les tableaux 3.10 et 3.11.

Nous avons superposé sur les courbes de la figure 3.8(b) des données extraites du travail de Buchholz et coll. [25], qui ont étudié la dépendance  $T_g(\Gamma)$  à l'aide du modèle FENE standard plus LJ. On peut remarquer que ces données issues du refroidissement d'un fondu avec un taux  $\Gamma = 2 \times 10^{-6}$  compris entre  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  sont en bon accord avec l'évolution de  $v$  pour notre modèle flexible, ce qui n'est pas surprenant vu la similarité de comportement de ces deux modèles établie dans le chapitre 2. La légère différence observée provient d'un effet de longueur de chaîne  $M$  (voir partie 3.3), puisque les points extraits de la référence [25] sont obtenus pour  $M = 10$  contre  $M = 16$  pour ceux de ce travail. Buchholz et coll. ont cherché à établir une relation  $T_g(\Gamma)$  à l'aide d'une gamme de taux de refroidissement allant de  $4 \times 10^{-5}$  à  $1,5 \times 10^{-7}$ . Toutefois, aucune expression claire ne s'est dégagée de cette étude, car les variations de  $T_g$  obtenues sont également trop faibles ; plus particulièrement, la loi  $T_g \propto 1/\ln \Gamma$  provenant de l'équation empirique VFT n'est pas vérifiée. Cela peut s'expliquer par le fait que les taux de refroidissement, qui sont impliqués dans l'établissement de la loi ci-dessus [25], sont largement plus grands en simulation qu'en pratique, comme déjà mentionné dans la partie 1.2.3.

On peut conclure cette discussion en remarquant que pour espérer obtenir une relation  $T_g(\Gamma)$ , il semble indispensable de se rapprocher des  $\Gamma$  expérimentaux, qui sont de plusieurs ordres de grandeur plus faibles que ceux utilisés ici. Les limites des possibilités du calcul numérique à l'heure actuelle seraient ainsi largement atteintes, et de telles simulations ne seront pas faisables dans un futur proche. Cependant, il n'en reste pas moins qu'à la lumière du travail de Buchholz et coll. ajoutée à celle de notre travail, où  $T_{g1}$  est systématiquement inférieur à  $T_{g2}$ , la tendance expérimentale  $T_g(\Gamma)$  est bien suivie dans les simulations CG, et ne saurait par conséquent être ignorée.

### 3.2.2 Coefficients élastiques

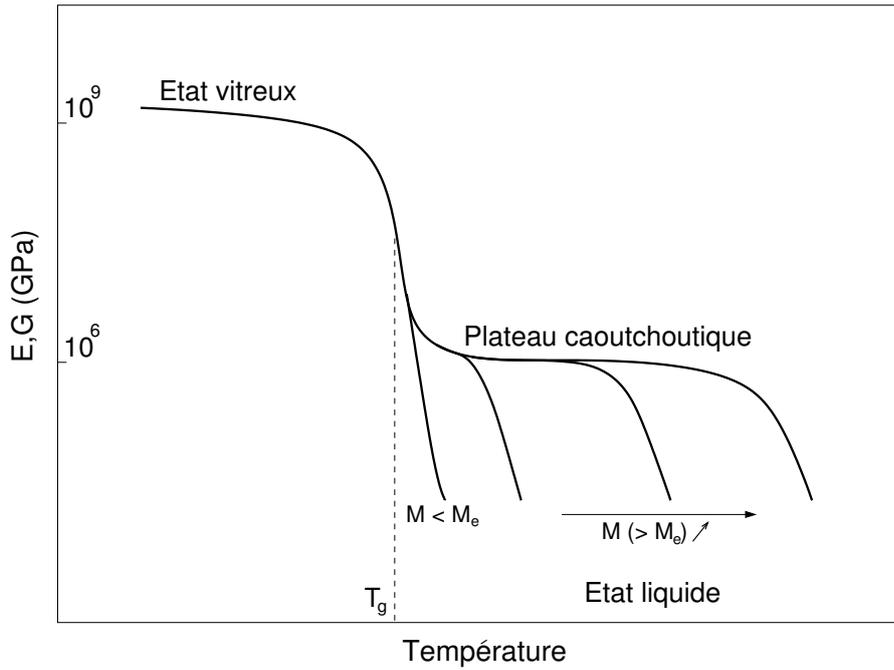
#### 3.2.2.1 Propriétés mécaniques de l'état vitreux

Les phases vitreuses sont relativement similaires pour les différents polymères amorphes, car les mouvements qui font la spécificité des polymères sont bloqués. Cela se traduit au niveau des propriétés mécaniques par le fait que ce sont toujours les modes les moins rigides qui sont impliqués dans l'adaptation du système vitreux lorsque des contraintes leur sont imposées. L'élasticité des polymères isotropes est donc essentiellement déterminée par le potentiel non-lié, bien que les potentiels angulaire ou de torsion peuvent aussi jouer un rôle s'ils sont peu rigides. Ainsi, les valeurs du module de Young  $E$  des polymères, caractérisant les réponses élastiques d'un échantillon vitreux soumis à des déformations selon ses axes principaux, varient généralement entre 1 et 5 GPa et dépendent faiblement de  $T$ , mais sont d'autant plus grandes que  $T$  est faible [84]. Le coefficient de Poisson  $\nu$ , qui représente la tendance d'un système à se contracter perpendiculairement à l'axe d'élongation et par conséquent son incompressibilité, vaut lui environ 0,4 ( $\nu = 0,5$  pour une incompressibilité totale). Cela conduit au fait que le module de cisaillement  $G$  est approximativement égal à  $E/3$ , d'après l'équation (1.44).

Lorsqu'on monte en température,  $E$  et  $G$  diminuent de 3 à 4 ordres de grandeur dans une zone de transition autour de  $T_g$ , qui est fréquemment définie par le point d'inflexion de la courbe  $E(T)$  ou  $G(T)$  (figure 3.9). Pour  $T > T_g$ , deux évolutions des courbes sont possibles : soit la longueur des chaînes est inférieure à  $M_e$  et l'état liquide, où  $E = G = 0$ , est directement atteint, soit  $M > M_e$  et on peut observer un plateau caoutchoutique, où  $E, G \sim \text{MPa}$ , qui est d'autant plus étendu que  $M$  est grand.

En raison de ces changements des propriétés mécaniques, on conçoit que la  $T_g$  d'un fondu peut donc être déterminée en suivant l'évolution du module de Young statique en fonction de  $T$ . Nous avons effectivement utilisé cette méthode ici, en calculant  $E$  avec le formalisme de fluctuation, présenté dans la partie 1.3.1, pour des systèmes (supposés) vitreux à différentes  $T$ . Expérimentalement, cette méthode sert de base à de nombreuses techniques pour l'obtention de  $T_g$  [81], puisqu'il est possible, à  $T$  donnée, de déterminer le module de Young statique comme étant la réponse instantanée d'un échantillon soumis à une déformation impulsionnelle de pulsation  $\omega$ . Toutefois, précisons qu'en pratique on préfère s'appuyer sur les propriétés dynamiques pour obtenir la valeur de  $T_g$  [81, 84]. En effet, lorsqu'on sollicite dans la limite de la linéarité élastique un échantillon de façon sinusoïdale, il en résulte une déformation en retard sur la contrainte axiale appliquée, ce qui est caractérisé par un module de Young complexe

$$E^* = E' + iE'' , \quad (3.14)$$



**Fig. 3.9:** Représentation schématique de la variation de  $E$  et  $G$  en fonction de  $T$  permettant la détermination de  $T_g$ . Pour un polymère amorphe dense quasi incompressible, caractérisé par un coefficient de Poisson peu éloigné de 0,5 quelle que soit  $T$ , l'équation (1.44) conduit à  $E \approx 3G$ ;  $E$  et  $G$  sont donc du même ordre de grandeur et leurs évolutions sont similaires lors de la transition vitreuse.

où  $E'$  est le module de phase ou de stockage, correspondant à la composante élastique de la réponse et  $E''$  le module de pertes, lié à la dissipation visqueuse (un même raisonnement est applicable en cisaillement et on exprime alors  $G$  en notation complexe). A une fréquence de sollicitation fixée,  $E'$  est d'autant plus grand que  $T$  est basse, alors que  $E''$  présente un maximum près de  $T_g$ , illustrant pourquoi on parle de polymère viscoélastique pour un fondu amorphe près de la  $T_g$ . Ce maximum s'explique par le fait que pour des températures basses les mouvements sont bloqués et que pour des températures hautes les mouvements sont "libres". Ainsi, dans les deux cas la dissipation visqueuse est faible. Finalement, la technique de mesure la plus répandue est de refroidir ou de chauffer un polymère à vitesse constante en maintenant une déformation périodique de fréquence constante et de suivre l'évolution de la tangente de pertes (figure 3.10),

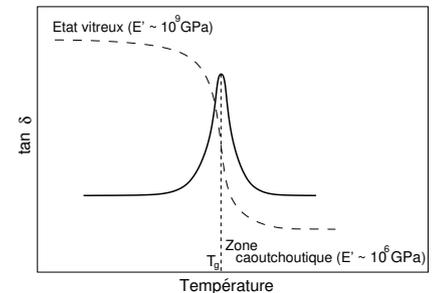
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}. \quad (3.15)$$

La  $T_g$  est déterminée par un pic dans l'évolution de cette grandeur<sup>3</sup>. Notons que la valeur de  $T_g$  obtenue peut différer remarquablement des valeurs obtenues par dilatométrie ou DSC, car pour cette méthode dynamique les résultats sont très sensibles à la fréquence de travail.

### 3.2.2.2 Calcul numérique

Le formalisme de fluctuation retenu pour calculer les coefficients élastiques conduisant à  $E$ , dont l'évolution en fonction de  $T$  va permettre

<sup>3</sup> Seulement s'il y a possibilité de stockage d'énergie au-dessus de  $T_g$ , c'est-à-dire dans le cas où il y a existence d'un plateau caoutchoutique ( $M > M_e$ ). Dans le cas contraire,  $\tan \delta$  tend vers l'infini, comme cela est observé pour les verres inorganiques.

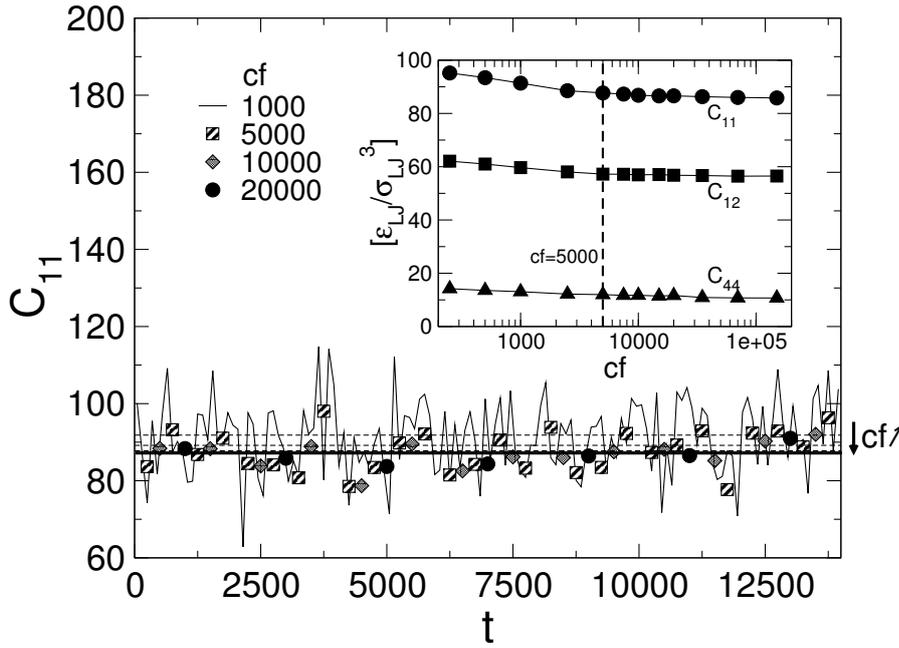


**Fig. 3.10:** Variation du module de stockage  $E'$  et de  $\tan \delta$  en fonction de  $T$  pour un polymère amorphe, dont la longueur des chaînes est supérieure à  $M_e$ .  $E'$  représente la composante élastique de la réponse dynamique à une sollicitation sinusoïdale et est de l'ordre de grandeur du module de Young statique  $E$ .

la détermination de la valeur de  $T_g$ , a été introduit dans la partie 1.3.1. Toutefois, il est important de préciser quelques aspects du calcul, où méthodologie et physique sont intimement liées. Le premier point concerne la convergence du calcul.

En effet, si la contribution de l'énergie cinétique  $C_{ij}^C$  (expression donnée en notation de Voigt) ne dépendant que de  $T$  et le terme de Born  $C_{ij}^B$ , réponse instantanée à une très faible déformation appliquée, convergent immédiatement, il n'en va pas de même pour le terme de fluctuation  $C_{ij}^S$ . Celui-ci, caractérisant les relaxations internes après déformation, nécessite d'être calculé sur un nombre important de configurations pour converger. Afin de mieux comprendre cet effet, nous avons effectué une production relativement longue d'un système de chaînes flexibles de longueur  $M = 16$  à  $T = 0,2$ , au cours de laquelle nous avons stocké  $1,4 \times 10^5$  configurations. Le fait que celles-ci soient à l'état vitreux et donc toutes corrélées entre elles n'a pas d'importance, puisque le principe même du formalisme utilisé pour calculer les coefficients élastiques, qui n'ont un sens physique que pour un état solide, est basé sur des fluctuations autour d'une configuration initiale. Nous avons calculé les coefficients élastiques sur des paquets successifs comportant un nombre variable de configurations  $cf$  allant de 250 à  $1,4 \times 10^5$ . Les valeurs obtenues pour les paquets de même  $cf$  ont également été moyennées pour couvrir toute la trajectoire. On peut voir ainsi dans la figure 3.11 que les déviations des valeurs calculées autour de la valeur moyenne sur toute la trajectoire en résultant décroissent lorsque  $cf$  augmente. De plus, il est très important de noter que la valeur moyenne elle-même dépend de  $cf$  (voir le graphe inséré). Manifestement, il semble que les coefficients élastiques sont surestimés en raison de la non-convergence du terme de fluctuation lorsque  $cf$  n'est pas pris suffisamment grand. Cependant, on constate que les variations des valeurs moyennes deviennent très faibles (moins de 2%) à partir de  $cf = 5000$ . On admettra que pour ce nombre la convergence est réalisée, et par la suite, les coefficients élastiques obtenus par calcul dont nous serons amenés à donner les valeurs, sont toujours des moyennes sur 5000 configurations.

Précisons également que tous les calculs des coefficients élastiques ont été effectués à partir de configurations échantillonnées dans l'ensemble  $NPT$ , puisque c'est ce dernier qui a été choisi pour effectuer toutes les simulations sans déformation appliquée. Cela peut paraître problématique, car comme annoncé dans la partie 1.3.1, l'ensemble statistique naturel du formalisme de fluctuation est l'ensemble  $NVT$ . En fait il n'en est rien, car les coefficients élastiques des polymères n'ont une valeur finie que sous  $T_g$ , où les fondus sont figés. Or, on conçoit que dans le cas où la configuration de départ obtenue par trempe est identique, les configurations figées échantillonnées lors d'une isotherme de relaxation dans l'ensemble  $NPT$  sont similaires à celles échantillonnées dans l'ensemble  $NVT$ . On s'attend ainsi à ce que les valeurs des

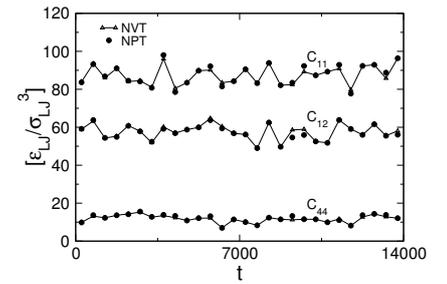


**Fig. 3.11:** Influence du nombre de configurations  $cf$  pour le calcul des coefficients élastiques. Exemple donné pour un fondu de chaînes flexibles de longueur  $M = 16$  à  $T = 0,2$  et  $P = 1,0$ . La figure principale montre que pour le coefficient élastique  $C_{11}$ , les fluctuations des valeurs calculées à partir de paquets de  $cf$  configurations autour de la valeur moyenne sur la trajectoire totale (ligne tiretée) diminuent lorsque  $cf$  augmente. La valeur moyenne sur la trajectoire totale semble converger vers une valeur qui serait moyennée sur un nombre infini de configurations (large ligne continue). Le graphe inséré met en évidence que les valeurs moyennes de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  varient très faiblement lorsque  $cf$  devient supérieur à 5000.

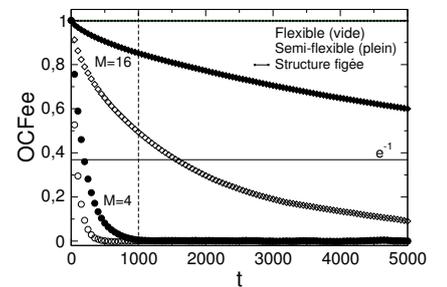
coefficients élastiques obtenues à partir de ces configurations soient également identiques. Cela est confirmé par la figure 3.12, validant par conséquent l'utilisation du formalisme de fluctuation pour déterminer des coefficients élastiques à partir de configurations résultant de l'ensemble  $NPT$ .

Un autre point lié au fait que les coefficients élastiques n'ont un sens physique que pour l'état vitreux, voire caoutchoutique si  $M > M_e$ , des polymères amorphes est la représentativité des résultats. Comme il est impossible de décorréler, ne serait-ce que faiblement, des structures figées (figure 3.13), il est nécessaire de partir de différentes configurations au-dessus de  $T_g$  les plus indépendantes possibles, et puis de suivre le protocole de la figure 1.7 (trempe suivie d'une isotherme de relaxation) pour obtenir les valeurs des coefficients élastiques à différentes  $T$  sous  $T_g$  avec une bonne statistique.

Dans ce travail, nous sommes partis de configurations séparées de 1000 pas de DM obtenues par une production à  $T = 0,7$ . L'indépendance statistique est vérifiée par la décorrélation du vecteur bout-à-bout (figure 3.13). Comme attendu d'après l'étude des propriétés dynamiques des modèles CG dans le chapitre précédent (nous avons déjà souligné que  $\tau_{OCF_{ee}}$  est relié au début du régime de diffusion libre pour les MSD), la décroissance de  $OCF_{ee}$  est plus rapide pour les chaînes flexibles que pour les semi-flexibles, et est d'autant plus marquée que les chaînes sont courtes. Ainsi, nous pouvons remarquer que si les configurations de départ pour calculer les coefficients élastiques sont totalement décorréliées pour  $M = 4$ , ce n'est pas le cas pour  $M = 16$ , par exemple. Malgré cela, nous allons voir dans les parties suivantes que les comportements des coefficients élastiques calculés pour  $M = 4$  et  $M = 16$  sont similaires, ce qui conduit à penser qu'il n'est pas réelle-

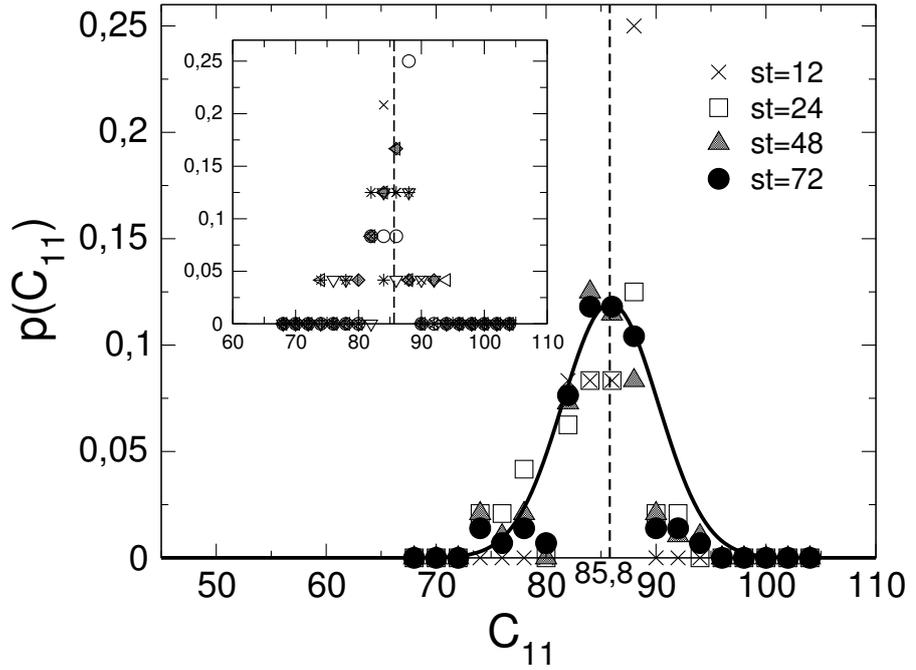


**Fig. 3.12:** Equivalence des ensembles  $NVT$  et  $NPT$  pour le calcul des coefficients élastiques à partir du formalisme de fluctuation. Exemple montré pour un fondu de chaînes flexibles de longueur  $M = 16$  à  $T = 0,2$  ( $P = 1,0$  pour  $NPT$  et volume figé "correspondant" pour  $NVT$ ).



**Fig. 3.13:** Fonction de corrélation d'orientation de différents systèmes. Les symboles représentent quatre systèmes liquides à  $T = 0,7$  et  $P = 1,0$  ( $M = 4$  ou  $16$ , chaînes flexibles ou semi-flexibles), et la ligne croisée représente les quatre mêmes systèmes à l'état vitreux ( $T = 0,2$ ) qui ne décorrélent pas.

**Fig. 3.14:** Probabilité de distribution  $p$  du coefficient élastique  $C_{11}$  selon le nombre de configurations initiales  $st$  pour un système de chaînes flexibles avec  $M = 16$  à  $T = 0,2$  et  $P = 1,0$ . Lorsque  $st$  augmente la distribution tend vers une gaussienne de valeur moyenne 85,8 avec une variance de 18,9. Le graphe inséré représente les distributions obtenues pour 6 séries successives de 12 points, distinguables de part leurs symboles différents. Dans tous les cas, une valeur moyenne identique à celle de la gaussienne de la figure principale est obtenue.



ment nécessaire de partir de configurations totalement indépendantes pour les déterminer de façon représentative, mais simplement que ces configurations soient quelque peu différentes.

Il est aussi très important de connaître le nombre de configurations initiales différentes nécessaires pour obtenir une bonne statistique. L'effet du nombre de configurations initiales  $st$  est représenté dans la figure 3.14. Nous pouvons remarquer qu'une augmentation progressive de  $st$  de 12 à 72 fait tendre la probabilité de distribution des coefficients élastiques vers une gaussienne, assurant une reproductibilité satisfaisante des valeurs calculées. Toutefois, il est intéressant de constater dans le graphe inséré que si la prise en compte de 6 groupes successifs comportant 12 points ne permet pas d'obtenir six "belles" gaussiennes, la valeur moyenne des différentes distributions est tout de même à chaque fois très proche de celle de la distribution gaussienne obtenue pour 72 points. Comme c'est surtout cette valeur moyenne qui nous intéresse ici, nous nous sommes contentés de déterminer les valeurs des coefficients à partir de 12 configurations initiales.

**Tab. 3.2:** Matrice des coefficients élastiques typiquement obtenue via le formalisme de fluctuation. Exemple d'un calcul pour le système de chaînes flexibles avec  $M = 16$  à  $T = 0,2$  et  $P = 1,0$ , obtenu par trempé d'une configuration initiale où  $T = 0,7$ .

86,65	49,62	54,84	2,63	-1,85	-1,02
85,87	54,40	1,97	0,95	-0,83	
	89,53	-3,35	1,42	-0,26	
		16,48	-0,71	-3,34	
			14,61	-0,28	
				12,78	

Tous les résultats de ces différents calculs effectués pour caractériser les propriétés mécaniques de polymères vitreux sont représentés par une matrice symétrique  $6 \times 6$  proche de la matrice idéalement attendue, définie par l'équation (1.42) (tableau 3.2). On constate toutefois quelques déviations par rapport à la matrice idéale; par exemple, on peut voir que ni  $C_{11}$ , ni  $C_{12}$  ne sont exactement identiques à  $C_{22}$ , et respectivement à  $C_{13}$ . L'écart n'est pas très important (généralement de l'ordre de  $\Delta C_{ij} \approx 1-5$ ) et ne semble pas systématique, i.e. l'importance de la différence ou le fait que  $C_{11}$  soit inférieur ou supérieur à  $C_{22}$  peut varier

d'un système à l'autre<sup>4</sup>. Ce faible écart peut être attribué au principe de la méthode de calcul basée sur des fluctuations autour d'une configuration bloquée pour laquelle l'isotropie n'est pas parfaite et peut légèrement varier selon la configuration (on peut se rappeler la figure 2.20 représentant l'évolution  $P_2(T)$  pour s'en convaincre). Pour s'affranchir toutefois de ces faibles différences, les coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$ , permettant d'obtenir les propriétés mécaniques expérimentales telles que le module de Young  $E$ , ont été déterminés en moyennant respectivement sur les jeux des coefficients élastiques équivalents,  $\{C_{12}, C_{13}, C_{23}\}$  et  $\{C_{44}, C_{55}, C_{66}\}$ .

### 3.2.2.3 Evolution $E(T)$

**Détermination de  $T_g$ .** Nous avons étudié l'évolution du module de Young en fonction de la température pour différents systèmes composés de chaînes flexibles ou semi-flexibles, de longueur  $M = 4$  ou 16 inférieures à  $M_e$ , à la pression  $P = 1,0$ . Ces évolutions ont été obtenues à partir de calculs des coefficients élastiques à différentes  $T$  sous la supposée  $T_g$ , selon la méthode détaillée dans la partie précédente, et à partir de l'équation (1.43) qui permet de déduire  $E$  de ces coefficients. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 3.3.

$T$	Modèle flexible				Modèle semi-flexible			
	$M = 4$		$M = 16$		$M = 4$		$M = 16$	
	$E$	$\Delta E$	$E$	$\Delta E$	$E$	$\Delta E$	$E$	$\Delta E$
0,01	50,0	5,9	52,5	4,8	46,3	6,3	46,6	7,1
0,05	45,9	5,9	47,3	5,8	44,2	5,5	44,0	6,9
0,10	43,4	6,0	44,5	6,5	41,7	4,8	42,6	6,6
0,15	40,7	5,9	44,0	6,7	39,3	4,6	–	–
0,20	–	–	40,5	4,3	34,9	6,6	35,2	4,5
0,25	35,4	2,1	38,0	4,6	34,6	7,7	37,9	9,0
0,30	–	–	–	–	31,5	3,8	32,6	6,0
0,35	27,4	5,4	30,2	7,7	30,4	4,7	29,0	5,5
0,38	24,0	6,8	29,1	3,8	26,3	6,3	–	–
0,39	22,2	8,4	–	–	–	–	–	–
0,40	–	–	–	–	21,9	8,8	26,7	6,4
0,41	–	–	23,0	8,6	–	–	–	–
0,43	–	–	–	–	21,0	6,2	–	–
0,45	–	–	–	–	15,1	6,0	23,6	6,5
0,48	–	–	–	–	–	–	20,1	4,6
0,50	–	–	–	–	–	–	15,2	7,7

**Tab. 3.3:** Module de Young  $E$  pour différentes  $T$  à  $P = 1,0$ . Les barres d'erreur  $\Delta E$  associées correspondent à l'écart-type de la pseudo-gaussienne obtenue pour 12 mesures de  $E$ . On constate que ces barres sont légèrement supérieures à celles de  $\lambda$  et  $\mu$ , ce qui est justifié puisque que  $E$  s'obtient par combinaison de ces deux valeurs selon l'équation (1.43), et les erreurs sont donc cumulées.

Nous pouvons voir dans la figure 3.15 correspondante que l'évolution des propriétés mécaniques de l'état vitreux lorsque  $T$  augmente, représentée schématiquement dans la figure 3.9, est bien reproduite pour tous les systèmes simulés ; nous constatons effectivement que  $E$  chute vers 0 lorsque la température des fondus tend vers la zone de température de l'état liquide, permettant ainsi la détermination de  $T_g$ . La présence d'un

<sup>4</sup>Il semble d'ailleurs que les différences se compensent, c'est-à-dire que pour trois coefficients censés être équivalents, l'un correspond à peu près à la moyenne des deux autres.

éventuel plateau caoutchoutique n'est pas attendue, puisque seules des chaînes de longueur inférieure à  $M_e$  ont été simulées. Précisons toutefois que même pour des chaînes avec  $M > M_e$  ce plateau ne pourrait pas être correctement caractérisé, car on vérifiera a posteriori avec les résultats du chapitre 4, que l'ordre de grandeur du module de Young de ce plateau en unités SI, de l'ordre du MPa, correspond à une valeur très proche de 0 en uLJ. Une différence avec l'état liquide ne saurait donc être établie, en tout cas pas avec la méthode de calcul employée qui, comme nous pouvons le remarquer dans le tableau précédent, conduit à une barre d'erreur supérieure à l'écart qu'il y aurait entre les valeurs du plateau caoutchoutique et du liquide surfondu. De plus, la valeur du module de Young au point d'inflexion de la courbe  $E(T)$  devant caractériser  $T_g$  pour les systèmes étudiés ( $M < M_e$ ) est aussi proche de 0 en uLJ, puisqu'on conçoit d'après la figure 3.9 que pour une transition directe (sans plateau caoutchoutique) d'un état vitreux à un état liquide, cette valeur doit être inférieure à 1 MPa expérimentalement. Ainsi, nous pouvons définir  $T_g$  pour nos fondus comme étant la valeur extrapolée de  $T$  où  $E$  s'annule.

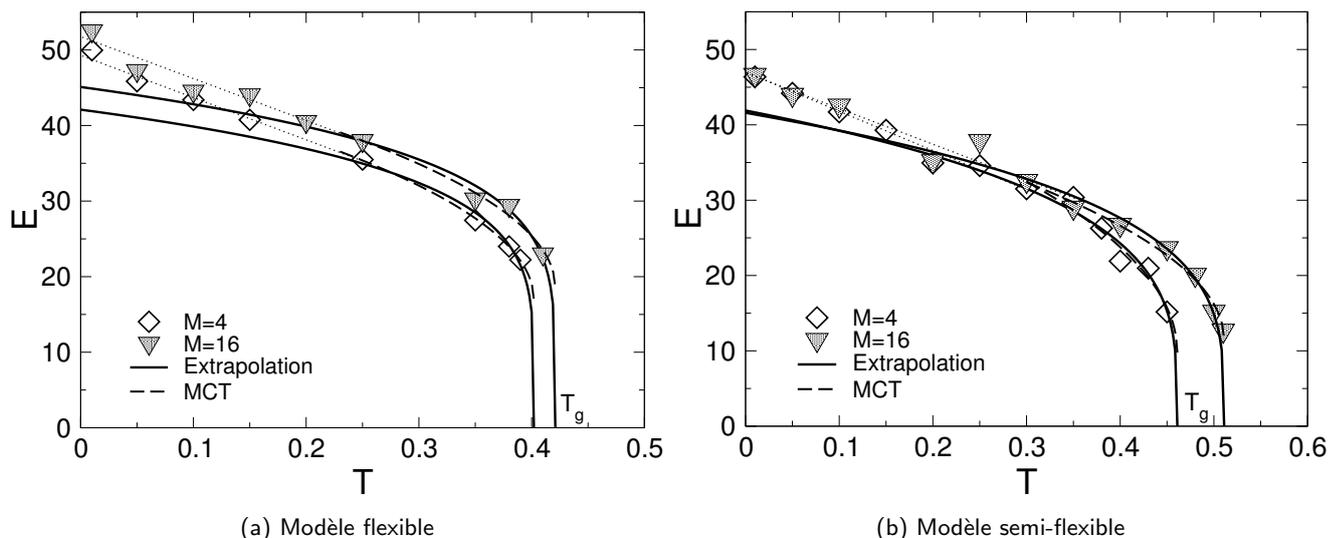
Plutôt que d'effectuer une extrapolation pour obtenir  $T_g$ , il aurait évidemment été possible de calculer  $E$  pour des fondus liquides à diverses  $T$  tendant vers  $T_g$ , qui aurait alors été identifiée comme la température où  $E$  prend une valeur finie non nulle. Ce procédé semble en fait ne pas pouvoir fonctionner avec le formalisme de fluctuation ; le calcul des coefficients tel qu'il est décrit dans la partie 1.3.1 est bien entendu applicable à des configurations d'un système pour toute température, mais il conduit à des valeurs de  $E$  (et des coefficients élastiques en général) totalement aléatoires pour  $T \gtrsim T_g$  plutôt qu'aux valeurs nulles attendues, et il est ainsi très difficile d'en estimer  $T_g$ . Ce comportement aléatoire s'explique par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer le formalisme de fluctuation à des configurations très faiblement décorréélées les unes des autres pour obtenir des valeurs de  $E$  bien définies, ce qui est le cas pour les configurations obtenues par production pour un système vitreux figé mais certainement pas pour celles d'un système où  $T \gtrsim T_g$ .

Nous avons choisi pour extrapoler les points obtenus par simulation la loi de puissance

$$E(T) = A \left( 1 - \frac{T}{T_g} \right)^\gamma, \quad (3.16)$$

qui s'annule effectivement en  $T_g$ ,  $A$  et  $\gamma$  étant des paramètres de régression. Cette loi n'a été appliquée que pour des températures supérieures à  $T = 0,2$ , température à partir de laquelle la décroissance de  $E$  semble s'accélérer. La régression retenue est celle qui minimise les erreurs sur  $A$ ,  $\gamma$  et  $T_g$ , qui joue également le rôle de paramètre dans la loi de modélisation. L'allure des régressions obtenues est donnée dans la figure 3.15, et les résultats répertoriés dans le tableau 3.4.

Nous pouvons remarquer en nous référant aux tableaux 3.10 et 3.11



**Fig. 3.15:** Evolution  $E(T)$  pour les deux modèles CG étudiés à  $P = 1, 0$ . Les barres d'erreur sur  $E$  ne sont pas représentées par souci de clarté.  $T_g$  peut être déterminée par extrapolation des données et vérifiée par MCT. Pour de très faibles  $T$ ,  $E$  semble varier linéairement (ligne pointillée).

de la partie 3.3 ultérieure, que les valeurs des  $T_g$  sont en très bon accord avec celles trouvées par dilatométrie. Notons d'ores et déjà les tendances qui seront détaillées dans cette partie 3.3, mais du point de vue "liquide" du phénomène de transition vitreuse, à savoir que  $T_g$  augmente d'une part avec la rigidité des chaînes et d'autre part avec la longueur des chaînes. En ce qui concerne les courbes de régression, on constate une déviation positive des points à très basse température, qui peut être corrigée par une décroissance linéaire de  $E$ . Cette évolution linéaire pour des températures très basses est conforme avec la légère variation de  $E$  observée expérimentalement pour un état vitreux très éloigné de la  $T_g$ .

Système	$A$	$\gamma$	$T_g$
$M = 4$ Flexible	$42,1 \pm 1,7$	$0,191 \pm 0,018$	$0,402 \pm 0,014$
$M = 16$ Flexible	$45,1 \pm 1,4$	$0,192 \pm 0,018$	$0,421 \pm 0,013$
$M = 4$ Semi-flexible	$41,9 \pm 1,4$	$0,270 \pm 0,022$	$0,461 \pm 0,011$
$M = 16$ Semi-flexible	$41,6 \pm 1,5$	$0,268 \pm 0,024$	$0,511 \pm 0,020$

**Tab. 3.4:** Paramètres de la régression extrapolant l'évolution  $E(T)$  et permettant l'obtention de  $T_g$  (figure 3.15). Les incertitudes associées aux valeurs sont seulement celles dues à la régression sur les valeurs moyennes de  $E$  (i.e. l'erreur sur  $E$  n'a pas été prise en compte).

Une méthode alternative permettant de décrire l'évolution  $E(T)$  peut également être utilisée pour obtenir la valeur de  $T_g$ . Celle-ci possède d'ailleurs un sens physique plus profond que l'extrapolation précédente, puisqu'elle est basée sur la MCT. Cette théorie prévoit que pour des températures faiblement inférieures à  $T_c$ , le carré de la vitesse transversale du son, i.e. la vitesse de propagation d'une onde élastique dont les déformations sont perpendiculaires à la direction de propagation [92],

peut s'exprimer de la façon suivante [58],

$$c_T^2(T) = (c_T^c)^2 + h_T(T_c - T)^{1/2}, \quad (3.17)$$

où  $(c_T^c)^2$ , le carré de la vitesse transversale du son à  $T_c$ , et  $h_T$  sont des constantes indépendantes de  $T$  (au voisinage de  $T_c$ ). Comme  $c_T^2 = G/\rho$  et que les modules  $E$  et  $G$  sont liés par l'équation (1.44),  $E$  peut s'exprimer pour  $T \lesssim T_c$  selon

$$E(T) = 2(1 + \nu)\rho \left[ (c_T^c)^2 + h_T(T_c - T)^{1/2} \right]. \quad (3.18)$$

Ainsi, en supposant que cette relation puisse se prolonger pour des températures légèrement inférieures à  $T_g$ , et que  $\nu$  et  $\rho$  varient très peu en fonction de la température sous  $T_g$  (ce qui pourra être a fortiori vérifié), il peut être proposé que l'évolution  $E(T)$  pour  $T \lesssim T_g$  puisse être décrite par

$$E(T) = E_g^{\text{MCT}} + D_E^{\text{MCT}}(T_g - T)^{1/2}, \quad (3.19)$$

où  $E_g^{\text{MCT}}$  et  $D_E^{\text{MCT}}$  sont des paramètres a priori indépendants de  $T$ .

En effectuant une régression de l'évolution  $E(T)$  à partir de cette loi sur des données correspondant à des températures proches de  $T_g$ , la valeur de cette dernière peut être obtenue en tant que paramètre de la loi. Toutefois, comme en raison du coût en temps de calcul nous n'avons pas déterminé beaucoup de valeurs de  $E$  réellement proches de  $T_g$ , nous avons simplement vérifié qu'imposer les valeurs que nous avons obtenues pour celle-ci par extrapolation, permet de décrire, respectivement pour les modèles flexible et semi-flexible, le comportement des quatre et cinq derniers points du module de l'évolution de  $E$  lorsque  $T$  augmente.

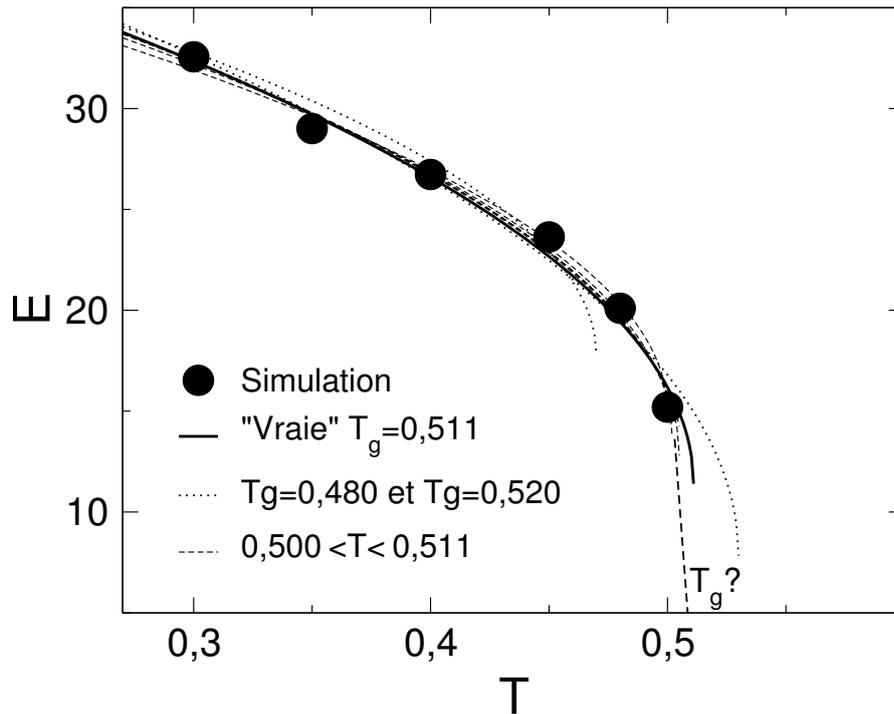
La figure 3.15 montre qu'une bonne description de ces derniers points via l'équation (3.19) est effectivement obtenue pour tous les systèmes, et les paramètres permettant la meilleure régression avec les  $T_g$  déterminées par extrapolation (tableau 3.4) sont répertoriés dans le tableau 3.5. On constate également que tout comme les fonctions d'extrapolation précédentes, les régressions basées sur la MCT sont bien prolongées par un comportement linéaire à très basse température.

Notons que sans indication préalable, il aurait été difficile avec aussi peu de points de déterminer les véritables valeurs de  $T_g$ . En effet, nous pouvons voir dans la figure 3.16 pour le système de chaînes semi-flexibles de longueur  $M = 16$  pris comme exemple, que différentes régressions avec des  $T_g$  proches de celle trouvée par extrapolation permettent de décrire correctement les derniers points de  $E$ , et que ce n'est que lorsqu'on s'éloigne trop de la  $T_g$  imposée que la précision diminue.

Cela peut être relié au fait qu'il soit fort probable que dans l'équation (3.19) la température caractéristique n'est pas la "vraie"  $T_g$ . En effet, il a déjà été mentionné qu'une valeur nulle de  $E$  en uLJ est attendue à la  $T_g$ , or d'après la même équation (3.19),  $E = E_g^{\text{MCT}}$  à la

Système	$E_g^{\text{MCT}}$	$D_E^{\text{MCT}}$
$M = 4$ Flexible	$16,9 \pm 0,3$	$47,3 \pm 1,1$
$M = 16$ Flexible	$18,6 \pm 1,4$	$46,9 \pm 5,2$
$M = 4$ Semi-flexible	$9,7 \pm 1,8$	$56,7 \pm 6,5$
$M = 16$ Semi-flexible	$11,4 \pm 1,1$	$45,6 \pm 4,1$

**Tab. 3.5:** Paramètres de la loi de régression basée sur la MCT donnée par l'équation (3.19) décrivant  $E(T)$  près de  $T_g$ . Ces paramètres sont déterminés pour des valeurs de  $T_g$  (ou plutôt de pseudo- $T_g$ , voir texte) égales aux valeurs obtenues par extrapolation (tableau 3.4).



**Fig. 3.16:** Loi de régression basée sur la MCT pour décrire  $E(T)$  près de  $T_g$  : influence d'une variation de  $T_g$  en tant que paramètre de la loi donnée par l'équation (3.19). Lorsque la pseudo- $T_g$  s'écarte par valeurs supérieures ou trop fortement par valeurs inférieures (ligne pointillée) de la  $T_g$  obtenue par extrapolation (ligne continue), la régression devient moins précise. Des pseudo- $T_g$  légèrement inférieures à la  $T_g$  extrapolée permettent une bonne description de  $E(T)$  près de  $T_g$  (ligne tiretée), et le prolongement de cette description peut conduire à  $E = 0$  à la "vraie"  $T_g$ . Exemple montré pour le système de chaînes semi-flexibles avec  $M = 16$  à  $P = 1,0$ .

pseudo- $T_g$ . Ainsi, cette dernière sous-estime certainement la bonne valeur de  $T_g$ ; ceci n'est pas en contradiction avec la "vraie" valeur de  $T_g$  déterminée par dilatométrie ou par l'extrapolation précédente, puisque la figure 3.16 montre que de bonnes régressions sont également obtenues pour des pseudo- $T_g$  inférieures à cette valeur, et qu'elles semblent même, au contraire, mieux reproduire l'évolution du module de Young près de  $T_g$ , où l'on conçoit par extrapolation que ce dernier pourrait devenir nul, comme attendu.

**Analyses et discussion.** Tout comme cela est observé expérimentalement, la chute du module de Young obtenue par simulation pour des systèmes CG permet de confirmer les valeurs de  $T_g$  déterminées par dilatométrie. Plus particulièrement, la tendance selon laquelle  $T_g$  augmente avec la longueur de chaîne est également mise en évidence par l'évolution des propriétés mécaniques lors du phénomène de transition vitreuse "vu du solide".

La figure 3.15 montre néanmoins que dans l'état profondément vitreux, i.e.  $T \ll T_g$ ,  $E$  ne varie, au contraire, que très faiblement avec  $M$ . Cela est justifié par le fait que  $E$  est une grandeur collective dépendant essentiellement des interactions non-liées entre plus proches voisins. Les faibles écarts observables entre les valeurs de  $E$  pour  $M = 4$  et  $M = 16$  peuvent être attribués au nombre de bouts de chaînes, soumis à des interactions quelque peu différentes, qui est d'autant plus important que les chaînes sont courtes; ce fait sera d'ailleurs invoqué dans la partie 3.3 suivante pour expliquer la dépendance  $T_g(M)$  à partir d'un point de vue liquide. Toutefois, dans le cas où les particules sont figées à l'état vitreux, cet argument peut sembler moins pertinent. Il est par

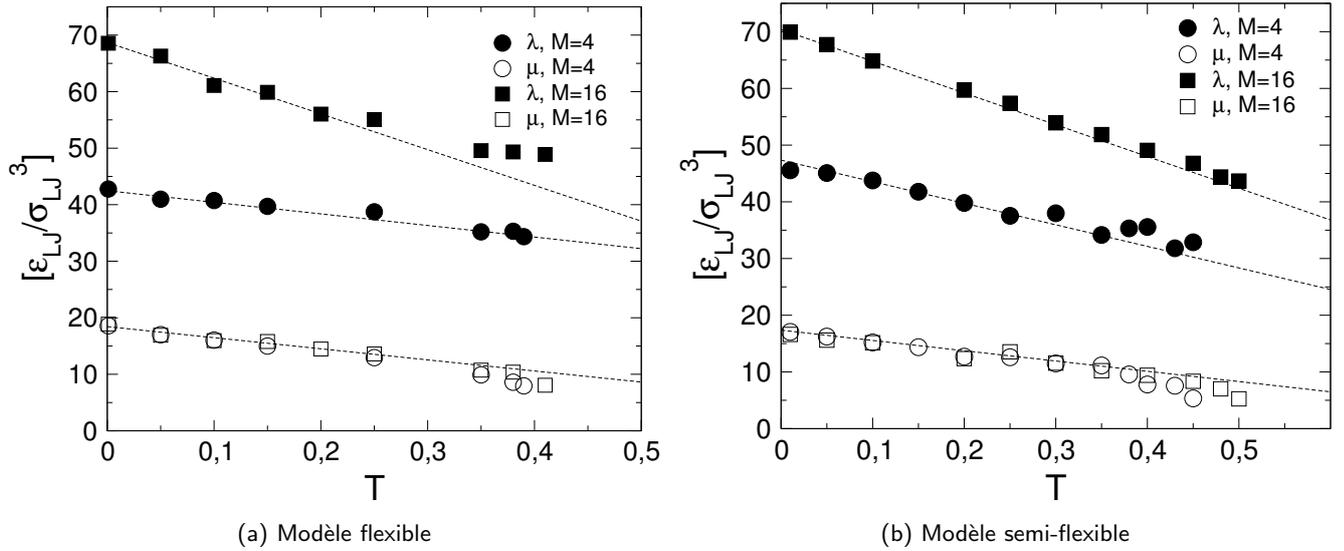
conséquent tout aussi réaliste de penser que les différences visibles sont comprises dans la barre d'erreur sur les valeurs moyennes de  $E$ , qui sont proches mais certainement pas exactement les mêmes selon qu'elles sont déterminées par 12 ou 72 mesures (par exemple). Ainsi, pour certifier la faible variation  $E(M)$  à l'état vitreux, ou au contraire la réfuter, il paraît nécessaire pour chaque  $T$  étudiée de refaire des mesures jusqu'à atteindre une distribution gaussienne des modules de Young. Des valeurs supplémentaires de  $E$  à d'autres  $T$  permettraient également de se faire une opinion sur la question, tout comme elles permettraient de vérifier la validité de l'évolution linéaire  $E(T)$  à très basse température et de lever les incertitudes sur l'équation (3.19) près de la  $T_g$ . Il va de soi que tout cela demanderait des temps de calcul très conséquents.

Néanmoins, ce dont il ne fait aucun doute d'après la figure 3.15, c'est qu'à une  $T$  donnée loin de  $T_g$  le module de Young du modèle semi-flexible est légèrement inférieur à celui du modèle flexible, la différence restant faible puisque la valeur de  $E$  est principalement régie par le potentiel non-lié. Cette infériorité peut s'interpréter par le fait que les chaînes semi-flexibles s'opposeraient moins à une petite déformation que les chaînes flexibles, car celle-ci peut offrir la possibilité à certaines chaînes de se réarranger afin d'assurer une augmentation de la probabilité de trouver des angles de liaison de  $165^\circ$ , plus favorables énergétiquement que ceux à  $130^\circ$  résultant d'un compromis entre le potentiel non-lié et le potentiel angulaire (partie 2.3).

**Tab. 3.6:** Valeurs des coefficients de Lamé à différentes  $T$  correspondant aux valeurs de  $E$  données dans le tableau 3.3. Les barres d'erreur associées ne sont pas explicitement communiquées, mais sont de l'ordre de grandeur déjà mentionné lors de la description du calcul des coefficients élastiques, i.e. de 1–5 uLJ.

$T$	Modèle flexible				Modèle semi-flexible			
	$M = 4$		$M = 16$		$M = 4$		$M = 16$	
	$\lambda$	$\mu$	$\lambda$	$\mu$	$\lambda$	$\mu$	$\lambda$	$\mu$
0,01	42,7	18,6	68,6	18,9	45,5	17,1	69,9	16,6
0,05	41,0	17,0	66,3	16,9	45,1	16,2	67,7	15,6
0,10	40,7	16,0	61,1	16,0	43,8	15,2	64,8	15,1
0,15	39,7	15,0	59,9	15,8	41,8	14,4	–	–
0,20	–	–	56,0	14,5	39,8	12,7	59,7	12,3
0,25	38,7	12,9	55,1	13,6	37,5	12,6	57,4	13,6
0,30	–	–	–	–	38,0	11,5	53,9	11,6
0,35	35,2	9,9	49,6	10,7	34,2	11,1	51,9	10,2
0,38	35,3	8,6	49,3	10,4	35,3	9,6	–	–
0,39	34,3	7,9	–	–	–	–	–	–
0,40	–	–	–	–	35,6	7,8	49,1	9,4
0,41	–	–	48,9	8,0	–	–	–	–
0,43	–	–	–	–	31,8	7,6	–	–
0,45	–	–	–	–	32,9	5,3	46,8	8,4
0,48	–	–	–	–	–	–	44,4	7,0
0,50	–	–	–	–	–	–	43,7	5,2

La spécificité du calcul des coefficients élastiques par le biais du formalisme de fluctuation permet d'obtenir une analyse plus quantitative de l'évolution de  $E$  en fonction de  $T$ , et plus particulièrement de préciser quelles y sont les contributions des coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$ , explicitement déterminés lors du calcul et reliés à  $E$  par l'équation (1.43). Les

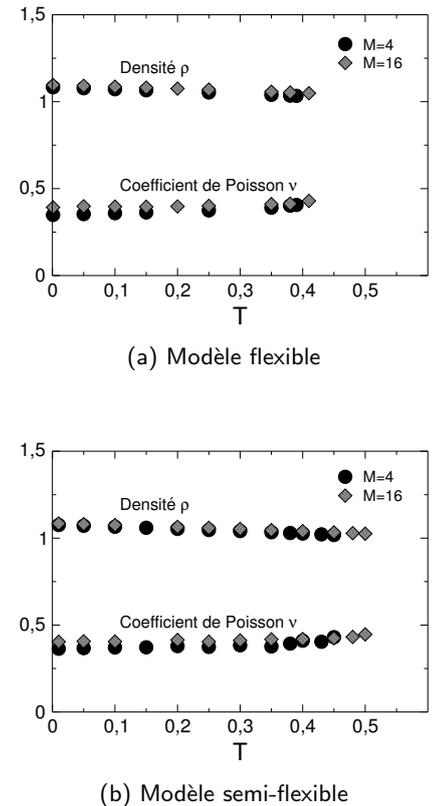


**Fig. 3.17:** Evolution en fonction  $T$  des coefficients de Lamé correspondant à l'évolution de  $E$  représentée dans la figure 3.15 pour les deux modèles CG. Pour de très faibles  $T$ ,  $\lambda$  et  $\mu$  semblent varier linéairement (ligne tiretée), similairement à ce qui a pu être observé pour  $E$ .

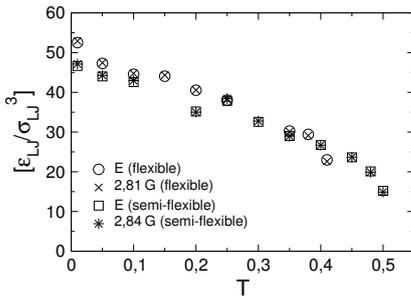
valeurs des coefficients correspondant aux valeurs de  $E$  pour lesquelles les évolutions ont été données sont répertoriées dans le tableau 3.6 à la page précédente. La figure 3.17 résultante montre leurs dépendances avec la température.

Nous pouvons constater pour les deux modèles CG qu'à très basse  $T$  les deux coefficients diminuent linéairement lorsque  $T$  augmente comme c'est également le cas pour le module de Young, mais que  $\lambda$  ressent fortement l'influence de la longueur de chaîne et voit sa valeur augmenter avec  $M$ , au contraire de  $\mu$  qui, tout comme  $E$ , en est quasi indépendant. De plus, il semble que  $\lambda$  tend à être constant lorsque  $T$  s'approche de  $T_g$ , alors que  $\mu$  semble évoluer comme  $E$ , c'est-à-dire chuter vers 0.

Ces observations sont en bon accord avec le comportement expérimental similaire de  $E$  et  $G$  évoqué dans la figure 3.9 (on rappelle que  $\mu$  n'est rien d'autre que  $G$ ). Une relation de proportionnalité entre  $E$  et  $G$  peut être établie selon l'équation (1.44) dans le cas où le coefficient de Poisson  $\nu$  est une grandeur indépendante de  $T$ . Cette quantité se détermine à partir des coefficients de Lamé via l'équation (1.43), et les évolutions ainsi obtenues en fonction de  $T$  pour les différents systèmes sont représentées dans la figure 3.18. Il peut y être remarqué que  $\nu$  varie effectivement très peu lors de l'augmentation de  $T$  vers  $T_g$ , et que de plus sa valeur, environ égale à 0,4, est du même ordre que la valeur expérimentale. Par conséquent, comme c'est le cas en pratique,  $E$  et  $G$  sont proportionnels via une constante proche de 3 (figure 3.19). Précisons que la légère hausse de la valeur  $\nu$  systématiquement observée près de  $T_g$  pour les échantillons simulés, ainsi que pour les polymères réels [81], correspond au fait que les états caoutchoutique et liquide sont moins déformables en volume que l'état profondément vitreux. Il



**Fig. 3.18:** Faible dépendance en  $T$  du coefficient de Poisson et de la densité des systèmes CG vitreux étudiés à  $P = 1,0$ .

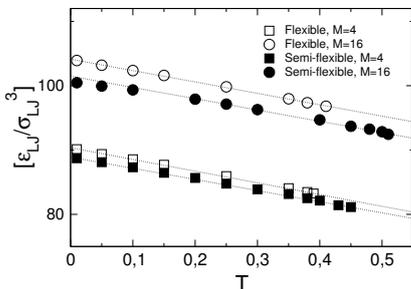


**Fig. 3.19:** Similarité de comportement des modules  $E$  et  $G$  lors de la transition vitreuse. Exemple montré pour des systèmes CG composés de chaînes de longueur  $M = 16$  à la pression  $P = 1,0$ . Le coefficient de la relation de proportionnalité entre  $E$  et  $G$  selon l'équation (1.44) est proche de 3 pour les deux modèles CG, mais est légèrement plus grand pour les chaînes semi-flexibles en raison de la faible supériorité de  $\nu$  pour ces chaînes ( $\nu \approx 0,42$  en moyenne sur tout l'état vitreux pour les chaînes semi-flexibles contre environ 0,40 pour les chaînes flexibles).

peut être également noté que  $\nu$  est un peu plus grand pour les chaînes semi-flexibles que pour les chaînes flexibles ; cela est à relier au fait que les valeurs de  $\lambda$  le sont également et qu'une étude de la fonction  $\nu(\lambda)$  selon l'équation (1.43) établit que celle-ci est strictement croissante. La figure 3.18 met aussi en évidence la faible dépendance en  $T$  de la densité des systèmes vitreux CG, ce qui, associé à la faible influence de  $T$  sur  $\nu$ , justifie quelque peu le passage de l'équation (3.18) donnant la relation  $E(T)$  dérivant de la MCT à l'équation (3.19) ayant permis les régressions des résultats des simulations.

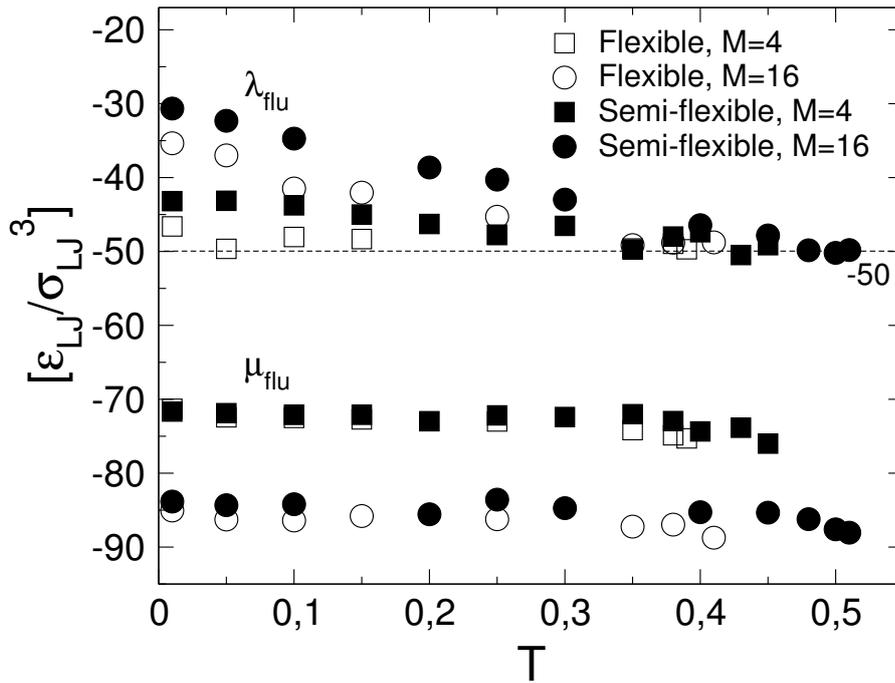
Il est aussi possible, grâce à la spécificité du formalisme de fluctuation utilisé pour déterminer les coefficients élastiques, d'obtenir une analyse plus fine de l'évolution de  $\lambda$  et  $\mu$ , et par conséquent de  $E$ . En effet, les coefficients de Lamé peuvent être décomposés selon l'équation (1.38) en un terme de Born, un terme de fluctuation et en un terme provenant de l'énergie cinétique. Une simple application numérique permet de mettre en évidence la négligibilité de cette dernière contribution lors du calcul des coefficients élastiques (équation (1.41)), la valeur obtenue étant en effet très faible puisque  $\rho \approx 1$  et  $T$  varie entre 0 et  $T_g$ . Les figures 3.20 et 3.21 montrent que le terme de Born, qui apporte une contribution identique à  $\lambda$  et  $\mu$  d'après l'équation (1.39), et le terme de fluctuation sont des termes antagonistes d'importance comparable pour  $\lambda$  et  $\mu$ . Cela a d'ailleurs été également observé par d'autres auteurs, dont les systèmes étudiés ne sont pas forcément tous réellement similaires aux nôtres, mais où les potentiels non-liés le sont [95, 173]. De plus, les valeurs des coefficients de Lamé finalement obtenues dans ces références sont également du même ordre de grandeur que celles déterminées par nos calculs. Ces observations mettent une nouvelle fois en évidence, et de fort belle manière, que c'est bien le potentiel non-lié qui régit les propriétés mécaniques des matériaux, du moins dans le domaine élastique (i.e. pour de petites déformations, voir chapitre 5).

Nous pouvons remarquer dans les figures 3.20 et 3.21 que l'allure des comportements des termes de Born et de fluctuation,  $\lambda_{fl}$  et  $\mu_{fl}$ , sont similaires quelle que soit la longueur de chaîne, mais que leurs valeurs sont différentes. Comme nous avons pu nous rendre compte précédemment que  $\mu$ , contrairement à  $\lambda$ , est quasi indépendant de  $M$ , il peut être souligné que cet effet de longueur de chaîne ne se compense que pour  $\mu$ . En effet, cette compensation n'est pas permise pour  $\lambda$  car l'amplitude de  $\lambda_{fl}$  diminue avec  $M$ , contrairement à ce qui se passe pour le terme de Born et  $\mu_{fl}$ .



**Fig. 3.20:** Contribution du terme de Born aux coefficients de Lamé dont les évolutions sont données dans les figures 3.17(a) et 3.17(b).

De plus, nous pouvons noter que les trois contributions ne se comportent pas de la même façon en fonction de la température. L'amplitude de la réponse élastique instantanée (Born) décroît linéairement avec  $T$ , et ce sont par conséquent les relaxations internes non-affines (fluctuation) qui conduisent aux évolutions particulières près de  $T_g$ , décrites précédemment, des coefficients  $\lambda$  et  $\mu$ . En outre, si l'évolution



**Fig. 3.21:** Contribution des relaxations internes non-affines représentées par  $\lambda_{\text{flu}}$  et  $\mu_{\text{flu}}$  aux coefficients de Lamé dont les évolutions sont données dans les figures 3.17(a) et 3.17(b).

linéaire du terme de Born explique celle de  $\mu$  à très basse température, où  $\mu_{\text{flu}}$  est quasi constant, ce n'est vrai qu'en partie pour  $\lambda$  car  $\lambda_{\text{flu}}$  y diminue aussi linéairement. Cela justifie d'ailleurs les pentes plus prononcées qu'on peut observer pour l'évolution de  $\lambda$  par rapport à celle de  $\mu$  à basse  $T$  (figures 3.17(a) et 3.17(b)). Il est également intéressant de constater que le fait que  $\lambda$  tend à être constant près de  $T_g$  se caractérise par une valeur limite de  $\lambda_{\text{flu}}$  aux alentours de -50, et cela indépendamment du système CG étudié. Nous n'avons malheureusement pas d'explication précise à fournir au sujet de ce dernier point.

Enfin, précisons que la décomposition des coefficients de Lamé en termes de Born et de fluctuation permet également de rendre compte de l'influence non négligeable du potentiel angulaire sur les propriétés mécaniques. On observe en effet que la réponse élastique instantanée est légèrement moindre pour les chaînes semi-flexibles, caractérisant ainsi le fait mentionné plus haut d'un possible réarrangement de certaines chaînes sous l'effet d'une petite déformation. De plus, le fait que la valeur absolue de la relaxation non-affine soit aussi plus faible pour le modèle semi-flexible, traduisant une minimisation de l'énergie du système moins importante après déformation, peut également être mis en corrélation avec ce réarrangement, puisque celui-ci conduit déjà à l'obtention d'un certain nombre d'angles de liaison plus favorables d'un point de vue énergétique.

### 3.2.3 Propriétés structurales

#### 3.2.3.1 Méthodes expérimentales

Les méthodes expérimentales basées sur les propriétés structurales permettant la détermination de  $T_g$  sont toutes relativement similaires

et ressemblent fortement à celle décrite dans la partie 3.2.2 mettant en jeu les propriétés mécaniques dynamiques. Il s'agit en effet d'exciter sinusoidalement par une perturbation de fréquence donnée la structure d'un liquide surfondu ou d'une phase vitreuse dont on fait varier la température au fur et à mesure, et d'étudier le retour à l'état non perturbé. La  $T_g$  est obtenue lorsque le temps de relaxation franchit une certaine valeur, traduisant le fait que la viscosité du système est environ égale à  $10^{12}$  Pa.s comme le veut la définition.

Nous pouvons toutefois préciser que les deux techniques basées sur les propriétés structurales les plus utilisées sont la spectroscopie diélectrique, qui s'inscrit totalement dans le cadre décrit ci-dessus, et la RMN (résonance magnétique nucléaire), qui en est quelque peu différente [81]. Dans le premier cas, l'échantillon polymérique est placé dans une cellule diélectrique où règne un champ électrique alternatif, qui entraîne hors de leur équilibre structural les groupes chargés ou polarisés à une température contrôlée [123]. Comme pour les propriétés mécaniques dynamiques avec la dissipation visqueuse, la relaxation s'accompagne d'un pic de pertes, ici diélectriques, permettant d'identifier la température de transition vitreuse lorsqu'il est maximal.

La RMN entre effectivement dans l'ensemble des méthodes conduisant à la  $T_g$  via l'étude des propriétés structurales d'un fondu polymérique [132], mais elle se démarque des autres dans le sens où elle n'a pas pour vocation d'étudier la relaxation du fondu tout entier. Elle se base en effet sur le fait que les atomes d'hydrogène possèdent un moment magnétique nucléaire, et précessent par conséquent autour d'un champ magnétostatique imposé. La fréquence de précession dépend du champ magnétique  $\mathbf{B}_0$ , du rapport gyromagnétique  $\gamma$  du proton<sup>5</sup>, mais également de l'environnement du proton. Lorsqu'on superpose à ce champ statique un champ impulsionnel  $\mathbf{B}_1$  qui lui est perpendiculaire et qui contient toutes les fréquences proches de celle de la fréquence de Larmor  $\gamma B_0/2\pi$ , les différents protons vont entrer en résonance et sortir de l'équilibre de précession [128]. Leurs relaxations exponentielles vont permettre par une analyse par transformée de Fourier d'établir le spectre de fréquence caractérisant l'environnement des protons. Ainsi, pour un fondu polymérique liquide où, de part leur forte mobilité, tous les protons sont dans un environnement moyen similaire, le signal obtenu est un pic relativement fin. Sous la  $T_g$ , où des interactions plus fortes existent entre les particules du système, les protons ne seront plus identiques d'un point de vue magnétique et le signal devient large. On conçoit par conséquent que le passage du signal RMN fin au signal large représente le figeage du système et permet bien d'obtenir  $T_g$ .

Pour déterminer la  $T_g$  de nos fondus CG à partir de leurs propriétés structurales, nous allons également nous baser sur le fait que les

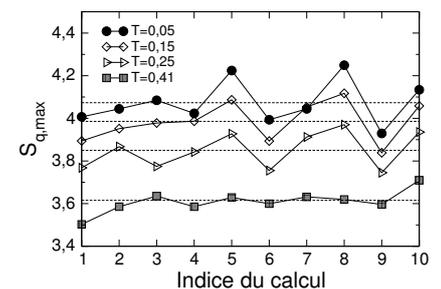
<sup>5</sup>D'autres noyaux sont actifs en RMN, tels que  $^{13}\text{C}$  ou  $^{19}\text{F}$ ; la gamme des fréquences de précession est donnée par  $\gamma$ , qui est propre à chaque noyau actif.

interactions entre particules deviennent plus fortes lorsque la température décroît. Comme nous l'avons mis en évidence dans le chapitre 2, aussi bien pour le modèle flexible (figure 2.6) que pour le modèle semi-flexible (figure 2.17), cette tendance se caractérise en particulier sur les facteurs de structure statique, par le fait que le pic représentant la couche des premiers voisins devient plus fin et plus prononcé. Toutefois, d'après la figure 2.6 pour les chaînes flexibles, ce renforcement semble se ralentir pour  $T < T_g$  et l'étude de  $S(q)$  en fonction de  $T$  devrait pouvoir permettre la détermination de  $T_g$ . Précisons aussi que la technique expérimentale associée, la diffraction de neutrons, a effectivement pu être utilisée en pratique pour caractériser  $T_g$  [124], mais que cette éventualité reste très rare ; cela paraît logique, étant donné toutes les techniques disponibles pour l'identification de  $T_g$  nécessitant des moyens largement moins importants que la mise en oeuvre d'un accélérateur de particules.

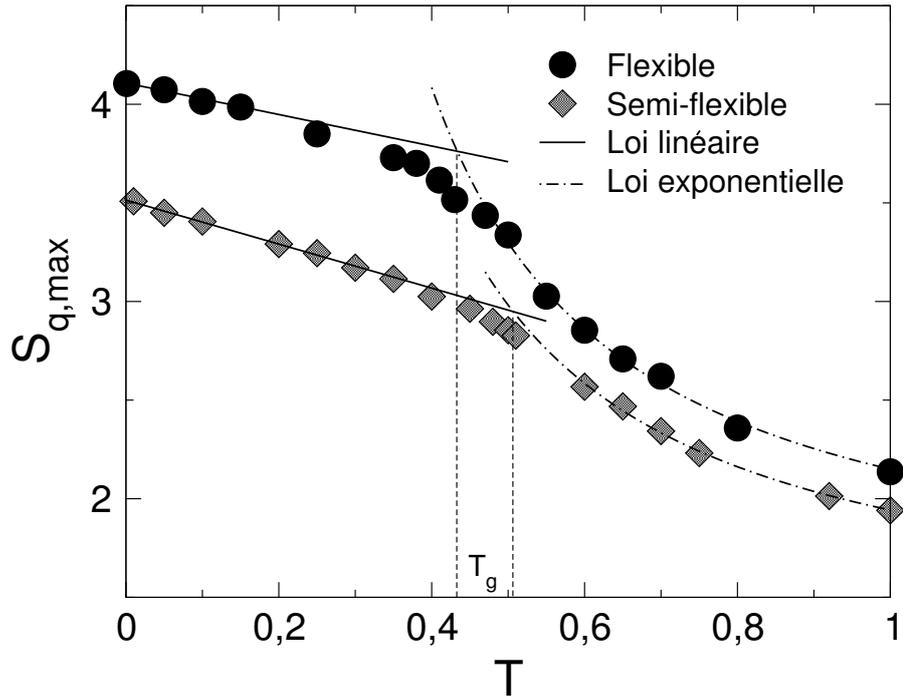
### 3.2.3.2 Facteur de structure statique

Nous avons suivi l'évolution du maximum des facteurs de structure statique, noté  $S_{q,\max}$ , en fonction de la température pour les systèmes de chaînes flexibles et semi-flexibles de longueur  $M = 16$  à  $P = 1,0$ . Pour des températures assez largement supérieures aux  $T_g$  déterminées par dilatométrie ou via le module de Young, les  $S(q)$  ont été calculés à partir de configurations de fondus liquides équilibrés obtenues par production isotherme. Lorsque  $T \gtrsim T_g$ , l'équilibration des configurations conduisant aux  $S(q)$  n'a pas été menée à son terme, mais nous avons déjà établi que cela n'était pas trop problématique pour les grandeurs physiques statiques, puisqu'elles sont connues pour atteindre rapidement leurs valeurs d'équilibre. Toutefois, pour  $T < T_g$  ces valeurs d'équilibre ne peuvent pas être atteintes, et le problème de la représentativité des résultats déjà rencontré pour les valeurs de  $E$  se pose à nouveau ici.

La réponse apportée à ce problème est bien entendu la même que pour  $E$ , c'est-à-dire la réitération à partir de  $st$  configurations équilibrées les plus décorréelées possibles de l'opération "trempe suivie d'une isotherme de relaxation" aux différentes températures où le calcul de  $S(q)$  est souhaité (protocole détaillé dans la figure 1.7). De ce fait, pour chaque  $T < T_g$  étudiée, dix  $S(q)$  provenant chacun d'une configuration initiale différente ont été déterminés. Nous pouvons voir dans la figure 3.22 que les maximum obtenus à une  $T$  donnée sont distribués autour d'une valeur moyenne, qui sera la valeur de  $S_{q,\max}$  retenue pour cette température. On peut d'ores et déjà remarquer qu'effectivement  $S_{q,\max}$  augmente quand  $T$  diminue. De plus, il est intéressant de constater que l'amplitude des fluctuations autour de la valeur moyenne semble d'autant plus grande que  $T$  est basse, reflétant ainsi le fait que l'état hors-équilibre atteint après une trempe paraît dépendre d'autant plus de l'histoire de l'échantillon que sa température est éloignée de  $T_g$ .



**Fig. 3.22:** Calcul de  $S_{q,\max}$  en fonction de  $T$  pour un fondu vitreux selon le protocole de la figure 1.7. Les dix calculs effectués à partir de configurations initiales conduisent à des valeurs distribuées autour de la valeur moyenne  $S_{q,\max}$  retenue pour une  $T$  donnée (ligne tiretée). Exemple montré pour le fondu de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 16$  à  $P = 1,0$ .



**Fig. 3.23:** Evolution de  $S_{q,\max}$  en fonction de  $T$  à  $P = 1,0$  des fondus composés de chaînes flexibles et semi-flexibles de longueur  $M = 16$ . L'intersection des régressions linéaire à basse  $T$  et exponentielle à haute  $T$  selon l'équation (3.20) de la courbe d'évolution conduit à la valeur de  $T_g$ .

L'évolution de  $S_{q,\max}$  en fonction de  $T$  est donnée dans la figure 3.23 pour les deux modèles CG. Nous pouvons remarquer que l'augmentation de  $S_{q,\max}$  avec une diminution de  $T$ , apparemment exponentielle aux hautes températures, change de comportement à un certain point pour devenir quasiment linéaire aux basses températures. Les températures correspondant aux points d'inflexion semblent en bon accord avec les valeurs de  $T_g$  trouvées par dilatométrie ou par le biais de l'évolution de  $E$  avec  $T$ , ce qui conforte par conséquent l'idée que l'étude du comportement du facteur de structure statique en fonction de  $T$  doit aussi pouvoir la déterminer. Nous avons explicitement effectué les régressions de l'évolution de  $S_{q,\max}$  en fonction de  $T$ , linéairement pour  $T \in [0,01; 0,2]$  et exponentiellement pour  $T \in [0,5; 1,0]$  (modèle flexible) ou  $T \in [0,6; 1,0]$  (modèle semi-flexible) selon les expressions respectives

$$S_{q,\max}(T) = A_1 - B_1 T \quad \text{et} \quad A_2 \exp\left(\frac{B_2}{T}\right), \quad (3.20)$$

où  $A_1, B_1, A_2, B_2$  sont des paramètres de régression, dont les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau 3.7. Notons que la régression exponentielle a été appliquée sur des intervalles légèrement différents pour les deux modèles, tout simplement parce que le point d'inflexion est caractérisé par une température plus grande pour les chaînes semi-flexibles.

En définissant  $T_g$  comme étant l'intersection des deux courbes de régression, nous obtenons des valeurs de 0,433 pour le modèle flexible et 0,507 pour le modèle semi-flexible. Ces valeurs confirment les  $T_g$  trouvées par dilatométrie ou via  $E(T)$  comme le montre le tableau compa-

ratif 3.8; la valeur de  $T_g$  déterminée ici pour les chaînes flexibles est quelque peu supérieure à celles établies par les deux autres méthodes, mais elle reste toutefois bien comprise dans la barre d'erreur de 0,016 trouvée sur celle découlant de la dilatométrie (tableau 3.10).

Modèle	$A_1$	$B_1$	$A_2$	$B_2$
Flexible	$4,108 \pm 0,007$	$0,80 \pm 0,08$	$1,40 \pm 0,03$	$0,428 \pm 0,003$
Semi-flexible	$3,514 \pm 0,006$	$1,12 \pm 0,05$	$1,27 \pm 0,02$	$0,429 \pm 0,012$

Méthode	$T_g^{\text{flexible}}$	$T_g^{\text{semi-flexible}}$
Prop. structurales (via $S_{q,\max}(T)$ )	0,433	0,507
Dilatométrie (via $\ln v(T)$ )	0,422	0,507
Prop. mécaniques (via $E(T)$ )	0,421	0,511

Il est intéressant de mentionner, même si ce point ne sera pas plus développé dans le cadre de ce travail, qu'à l'instar de  $E$ , la dépendance de  $S_{q,\max}$  avec  $T$  semble pouvoir être décrite pour  $T \lesssim T_g$  par une relation s'inspirant de la MCT, telle que

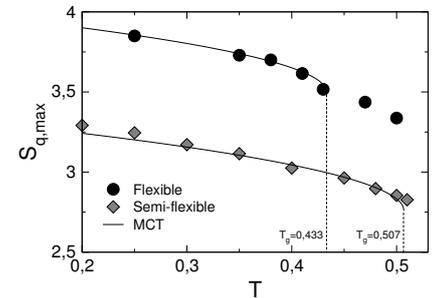
$$S_{q,\max}(T) = (S_{q,\max})_g^{\text{MCT}} + D_S^{\text{MCT}}(T_g - T)^{1/2}, \quad (3.21)$$

$(S_{q,\max})_g^{\text{MCT}}$  et  $D_S^{\text{MCT}}$  étant a priori indépendants de  $T$ . Cela est représenté dans la figure 3.24, les courbes d'extrapolation ayant été établies par application de l'expression précédente aux, respectivement pour les modèles flexible et semi-flexible, quatre et cinq premiers points de l'évolution  $S_{q,\max}(T)$  immédiatement après  $T_g$  quand  $T$  diminue, similairement à ce qui a été effectué pour  $E$  dans la partie 3.2.2. Les paramètres de l'équation (3.21) conduisant à ces courbes d'extrapolation sont répertoriés dans le tableau 3.9.

Il peut également être rajouté une remarque sur un fait qui n'est pas directement en rapport (mais qui n'en est pas non plus indépendant) avec la détermination de  $T_g$  et le phénomène de transition vitreuse. Celle-ci concerne la supériorité, pouvant être observée dans la figure 3.23, à toute  $T$  de  $S_{q,\max}$  pour le modèle flexible. Cela met une nouvelle fois en évidence les résultats établis dans les différentes parties du chapitre 2, à savoir que tout paramètre (rigidité des chaînes, pression, potentiel non-lié) entraînant la diminution de la densité va conduire à des systèmes où les couches des plus proches voisins, représentées par  $S_{q,\max}$ , seront moins bien définies.

**Tab. 3.7:** Paramètres des régressions décrivant l'évolution  $S_{q,\max}(T)$  selon l'équation (3.20) pour les systèmes CG étudiés :  $A_1$  et  $B_1$  sont associés à la régression linéaire à basse  $T$ , alors que  $A_2$  et  $B_2$  sont associés à la régression exponentielle à haute  $T$ .

**Tab. 3.8:** Comparaison des valeurs de  $T_g$  de systèmes CG de chaînes flexibles et semi-flexibles de longueur de chaîne  $M = 16$  à  $P = 1,0$ , obtenues à partir des différentes méthodes étudiées. Les valeurs provenant de la dilatométrie sont moyennées sur les deux taux de refroidissement  $\Gamma_1 = 5 \times 10^{-6}$  et  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$  ayant été utilisés (voir partie suivante).



**Fig. 3.24:** Régression de  $S_{q,\max}(T)$  pour les fondus CG étudiés pour  $T \lesssim T_g$  par une loi basée sur la MCT (équation (3.21)).

Modèle	$(S_{q,\max})_g^{\text{MCT}}$	$D_S^{\text{MCT}}$
Flexible	$2,76 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,05$
Semi-flexible	$3,50 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,06$

**Tab. 3.9:** Paramètres de la loi de régression basée sur la MCT donnée par l'équation (3.21) décrivant  $S_{q,\max}(T)$  près de  $T_g$  pour les systèmes CG étudiés. Ces paramètres sont déterminés pour les valeurs de  $T_g$  provenant de  $S_{q,\max}(T)$  (tableau 3.8).

### 3.3 Effet de chaîne sur la valeur de $T_g$

Nous allons vérifier dans cette partie si les  $T_g$  de fondus CG, pouvant être déterminées de façon consistante par les trois méthodes que nous venons de détailler, permettent de rendre compte des effets de chaîne bien connus expérimentalement. Pour ce faire, nous adoptons le point de vue “liquide” de la transition vitreuse, et allons ainsi utiliser les valeurs de  $T_g$  obtenues par dilatométrie. Nous avons en effet refroidi aux taux  $\Gamma_1 = 5 \times 10^{-6}$  et  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$ , sous pression  $P = 1,0$ , différents systèmes, représentés par les modèle flexible ou semi-flexible, pour lesquels nous avons modifié la longueur  $M$  des chaînes. Les résultats des régressions linéaires des branches liquide et vitreuse selon l'équation (3.12), dont l'intersection définit  $T_g$ , sont donnés dans les tableaux 3.10 et 3.11. Nous allons nous servir du fait déjà évoqué, que les deux taux de refroidissement  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  conduisent à des  $T_g$  similaires pour mettre en évidence la reproductibilité du comportement des modèles CG lors d'un refroidissement. Notons que la barre d'erreur sur  $T_g$  résultant de la régression est systématiquement plus faible pour le taux le plus faible,  $\Gamma_1$ . Ceci est en fait purement statistique. En effet, comme la gamme de température balayée est la même pour les différents refroidissements effectués, et que de plus l'évolution temporelle des systèmes y a été stockée à des intervalles de temps réguliers identiques pour les deux taux, nous obtenons plus de points dans les branches liquide et vitreuse pour  $\Gamma_1$ , conduisant par conséquent à des incertitudes moindres lors des régressions.

**Tab. 3.10:** Dilatométrie pour le modèle flexible : paramètres de régression des branches liquide et vitreuse, et  $T_g$  résultante à  $P = 1,0$ .

$M$	$\Gamma$	Branche vitreuse		Branche liquide		$T_g$	$\Delta T_g$
		$\ln v_0$	$\alpha_{vit}$	$\ln v_0$	$\alpha_{liq}$		
4	$2.10^{-5}$	-0,0821	0,1177	-0,1401	0,2765	0,397	0,022
4	$5.10^{-6}$	-0,0828	0,1165	-0,1420	0,2793	0,395	0,014
8	$2.10^{-5}$	-0,0909	0,1124	-0,1515	0,2586	0,414	0,020
8	$5.10^{-6}$	-0,0939	0,1132	-0,1553	0,2640	0,407	0,014
10	$2.10^{-5}$	-0,0912	0,1088	-0,1516	0,2536	0,417	0,018
10	$5.10^{-6}$	-0,0924	0,1082	-0,1540	0,2563	0,416	0,010
16	$2.10^{-5}$	-0,0954	0,1095	-0,1557	0,2517	0,423	0,016
16	$5.10^{-6}$	-0,0959	0,1075	-0,1580	0,2548	0,422	0,010
32	$2.10^{-5}$	-0,0964	0,1062	-0,1561	0,2458	0,428	0,012
32	$5.10^{-6}$	-0,0994	0,1105	-0,1578	0,2476	0,427	0,008

**Tab. 3.11:** Dilatométrie pour le modèle semi-flexible : paramètres de régression des branches liquide et vitreuse, et  $T_g$  résultante à  $P = 1,0$ .

$M$	$\Gamma$	Branche vitreuse		Branche liquide		$T_g$	$\Delta T_g$
		$\ln v_0$	$\alpha_{vit}$	$\ln v_0$	$\alpha_{liq}$		
4	$2.10^{-5}$	-0,0795	0,1338	-0,1483	0,2832	0,461	0,028
4	$5.10^{-6}$	-0,0802	0,1324	-0,1504	0,2852	0,459	0,018
8	$2.10^{-5}$	-0,0844	0,1220	-0,1551	0,2658	0,491	0,022
8	$5.10^{-6}$	-0,0813	0,1134	-0,1565	0,2676	0,488	0,014
10	$2.10^{-5}$	-0,0891	0,1199	-0,1556	0,2619	0,498	0,022
16	$2.10^{-5}$	-0,0856	0,1174	-0,1529	0,2498	0,508	0,024
16	$5.10^{-6}$	-0,0856	0,1137	-0,1573	0,2552	0,506	0,012
32	$2.10^{-5}$	-0,0858	0,1137	-0,1549	0,2469	0,519	0,020
32	$5.10^{-6}$	-0,0860	0,1126	-0,1558	0,2470	0,519	0,008

### 3.3.1 Longueur de la chaîne

Il peut être constaté à partir des tableaux 3.10 et 3.11 précédents que pour une longueur de chaîne  $M$  donnée, la  $T_g$  du modèle semi-flexible est toujours supérieure à celle du modèle flexible. Cet effet de rigidité des chaînes sera discuté dans la partie suivante. Ici, nous nous intéressons à la dépendance en  $M$  de la  $T_g$ , aussi bien pour le modèle flexible que pour le semi-flexible.

#### 3.3.1.1 Lois phénoménologiques

**Approche de type volume libre.** L'origine de l'étude de l'influence de la longueur de chaîne sur la température de transition vitreuse est due à Fox et Flory [47, 50]. Ils ont suggéré suite à des mesures de dilatométrie ayant mis en évidence la dépendance de la densité d'un fondu polymérique avec la longueur de chaîne, que les régions entourant les bouts de chaînes linéaires de polymère étaient moins bien entassées que le reste du fondu liquide, et que cette imperfection conduit par conséquent à un excès de volume libre autour de ceux-ci. Selon eux, le désordre ainsi créé induit une mobilité supplémentaire des particules affectant par conséquent leurs relaxations, et diminuant corrélativement la  $T_g$ . Cet effet étant censé être d'autant plus grand que le nombre de bouts de chaînes dans le système est important, i.e. que les chaînes sont courtes, ils ont proposé la relation phénoménologiquement bien connue,

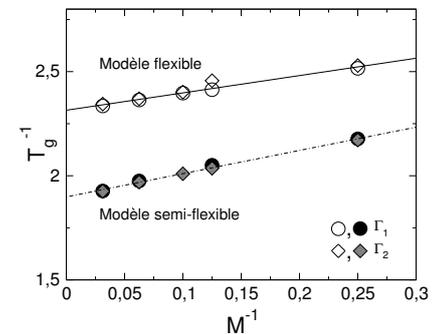
$$T_g(M) = T_g^\infty - \frac{K}{M}, \quad (3.22)$$

où  $T_g^\infty$  est la température de transition vitreuse extrapolée pour des chaînes de longueur infinie, et  $K$  une constante positive.

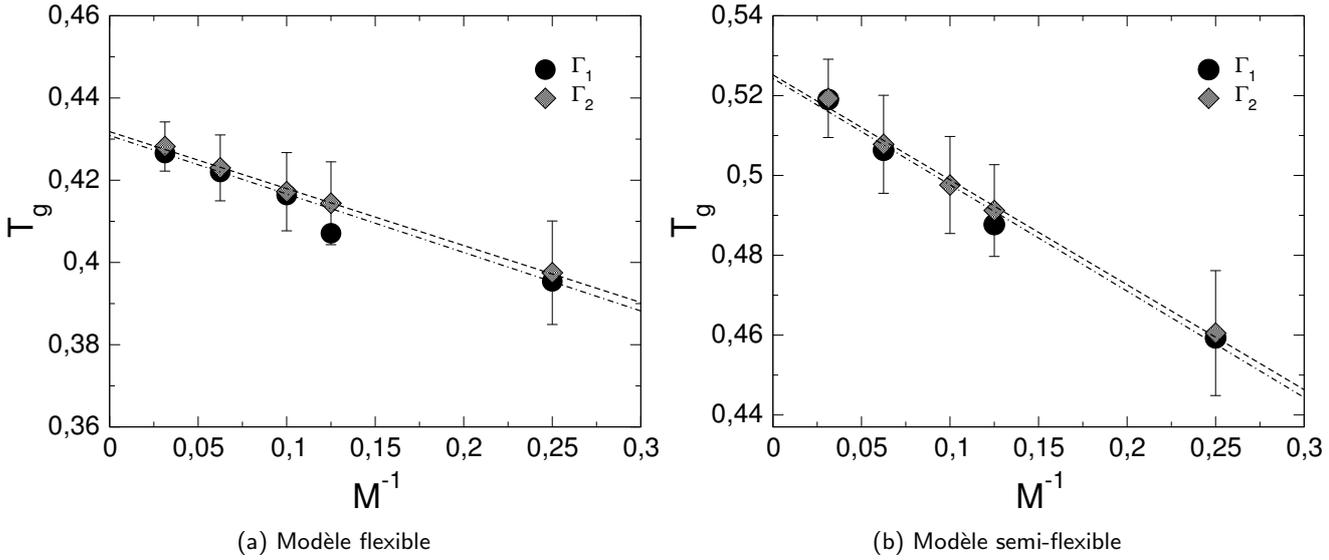
Cette loi a été vérifiée pour les deux modèles CG dans la figure 3.25, et nous pouvons y observer que le comportement expérimental est bien suivi. Par régression linéaire, nous obtenons des valeurs de  $T_g^\infty$  et  $K$ , moyennées à partir des résultats pour les taux  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ , valant respectivement 0,432 et 0,145 pour les chaînes flexibles, 0,525 et 0,264 pour les chaînes semi-flexibles.

Toutefois, il est important de préciser que d'autres comportements ne sont pas à exclure. Ainsi, nous pouvons voir dans la figure 3.26 que la relation prévue par Kanig [33, 80], où  $1/T_g \propto 1/M$ , est également valable pour nos modèles. Cette relation découle d'une approche thermodynamique proche de celle du volume libre, considérant que la transition vitreuse est contrôlée par l'énergie à fournir pour la formation de "trous" permettant les mouvements moléculaires.

De plus, si la loi de Flory est très satisfaisante pour des degrés de polymérisation importants, une déviation à la linéarité est généralement observée expérimentalement pour des faibles longueurs de chaîne [18, 33, 101, 130]. Pour voir ce qu'il en est pour les systèmes CG, les chaînes simulées vérifiant la relation linéaire de l'équation (3.22)



**Fig. 3.26:** Loi phénoménologique de Kanig pour les deux modèles CG, où  $1/T_g \propto 1/M$ .  $T_g^\infty$  s'identifie à l'inverse de l'ordonnée à l'origine. Les valeurs obtenues à  $P = 1,0$ , 0,432 et 0,527, respectivement pour les modèles flexible et semi-flexible, sont en bon accord avec celles déterminées via la relation de Flory. Les barres d'erreur sur les valeurs de  $T_g$  (tableaux 3.10 et 3.11) n'ont pas été représentées par souci de clarté.



**Fig. 3.25:** Loi phénoménologique de Flory (équation (3.22)) pour les deux modèles CG. La barre d'erreur sur les valeurs de  $T_g$  ( $P = 1,0$ ) pour le taux de refroidissement  $\Gamma_1 = 5 \times 10^{-6}$  est contenue dans celle donnée pour le taux  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$ , qui est systématiquement plus grande en raison d'une moins bonne statistique.

$M$	Branche vitreuse		Branche liquide	
	$\ln v_0$	$\alpha_{vit}$	$\ln v_0$	$\alpha_{liq}$
100	-0,0990	0,1079	-0,1586	0,2452
256	-0,1004	0,1111	-0,1581	0,2432

**Tab. 3.12:** Paramètres de régression des courbes obtenues lors de simulations de dilatométrie effectuées au taux  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$  à  $P = 1,0$  pour des chaînes flexibles de longueur  $M > M_e$ .

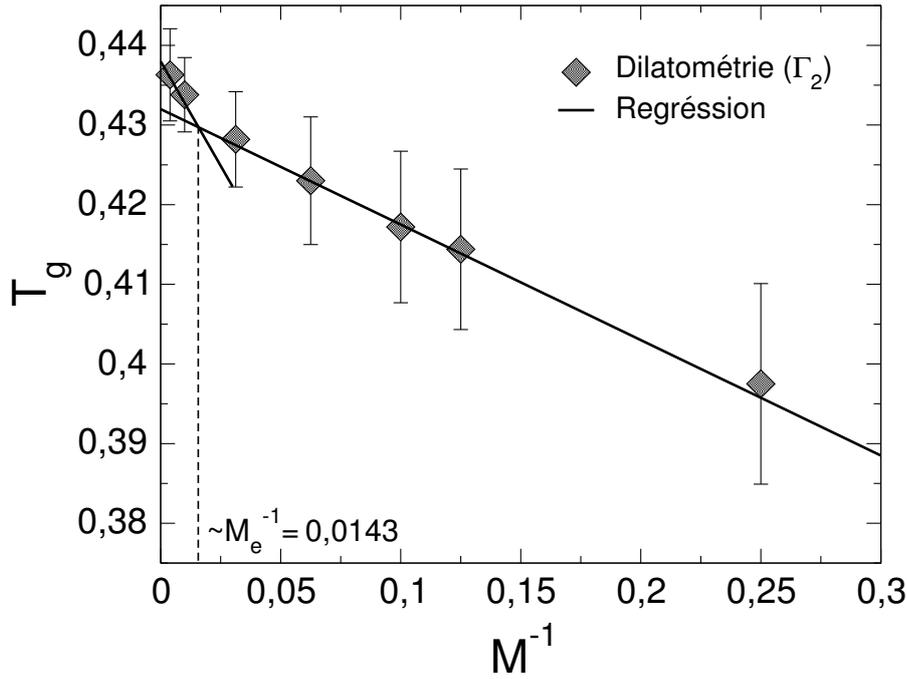
$M$	$T_g$	$\Delta T_g$
100	0,434	0,010
256	0,436	0,012

**Tab. 3.13:**  $T_g$  obtenues par dilatométrie au taux de refroidissement  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$  sous pression  $P = 1,0$  pour des chaînes flexibles de longueur  $M > M_e$ .

étant courtes, nous avons refroidi au taux  $\Gamma_2$ , sous pression  $P = 1,0$  des chaînes flexibles de longueur  $M = 100$  et  $M = 256$  supérieures à  $M_e \approx 70$ . Nous avons représenté dans la figure 3.27 les valeurs de  $T_g$  des chaînes flexibles relativement courtes auxquelles ont été ajoutées celles obtenues pour les chaînes plus longues, dont les paramètres de régression permettant leur obtention sont répertoriés dans le tableau 3.12 et les valeurs elles-mêmes dans le tableau 3.13. Nous pouvons effectivement observer dans cette figure que le comportement des petites chaînes dévie de celui des grandes chaînes, et que la valeur de  $T_g^\infty$  déterminée précédemment n'est en fait qu'une valeur apparente inférieure à celle obtenue pour les chaînes infiniment longues. Il semblerait de plus que cette tendance soit également observée pour le modèle semi-flexible, puisque la valeur de la  $T_g$  pour  $M = 32$ , qui est supérieure à  $M_e (\approx 22)$ , se démarque quelque peu de celles des autres chaînes où  $M < M_e$  (figure 3.25(b)).

**Approche de type entropique.** Pour caractériser l'évolution de  $T_g$  sur toute la gamme de longueur de chaîne étudiée, il est possible d'utiliser la relation établie par Gibbs et DiMarzio [54, 101], basée sur la diminution de l'entropie configurationnelle corrélée au nombre de micro-états favorables énergétiquement pouvant être atteints lorsque la température baisse. L'influence de la masse moléculaire sur la  $T_g$  prévue par la théorie s'exprime selon

$$\begin{aligned} \frac{x}{x-3} \left( \frac{\ln \tilde{V}_0}{1-\tilde{V}_0} + \frac{1+\tilde{V}_0}{1-\tilde{V}_0} \ln \left[ \frac{(x-1)(1-\tilde{V}_0)}{2x\tilde{V}_0} + 1 \right] + \frac{\ln 3(x+1)}{x} \right) \\ = \frac{2\beta \exp \beta}{1+2 \exp \beta} - \ln(1+2 \exp \beta), \end{aligned} \quad (3.23)$$

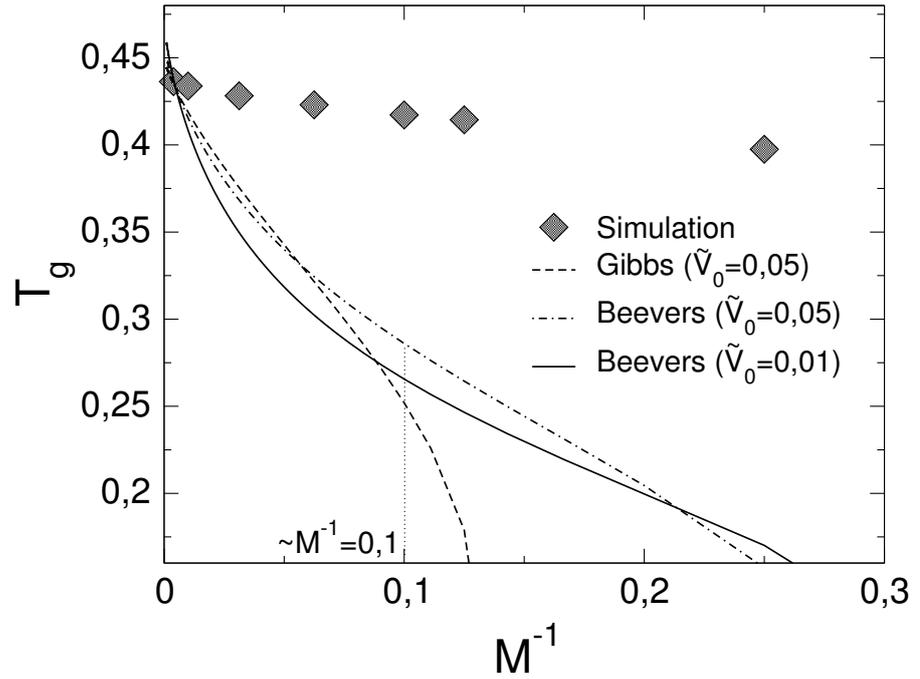


**Fig. 3.27:** Point d’inflexion dans l’évolution de  $T_g$  en fonction de  $M^{-1}$ . Les valeurs de  $T_g$  sont celles du modèle flexible obtenues par dilatométrie au taux de refroidissement  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$  sous une pression  $P = 1,0$ . Le point d’inflexion est en bon accord avec  $M_e^{-1} = 0,0143$  ( $M_e \approx 70$ , partie 2.5.1), et met en évidence deux comportements linéaires différents selon que  $M$  est inférieure ou supérieure à  $M_e$ .

où  $\beta = -\Delta\epsilon/k_B T_g$  et  $x$  le nombre d’atomes du squelette de la chaîne de polymère, c’est-à-dire rien d’autre que le nombre de particules  $M$  dans notre cas. Les paramètres  $\Delta\epsilon$  et  $\tilde{V}_0$  sont respectivement associés à l’énergie à fournir pour permettre à une liaison de sortir de sa position la plus stable par flexion et à la fraction de volume libre pour des systèmes de chaînes de longueur infinie à  $T_g$ . En faisant tendre  $x$  vers l’infini dans l’équation (3.23), on aboutit au fait que ces valeurs ne sont pas indépendantes et qu’elles sont reliées via  $T_g^\infty$ .

L’équation (3.23) permet effectivement de bien représenter l’évolution de  $T_g$  avec  $M$  pour de nombreux polymères linéaires, mais des désaccords ont également été trouvés [33]. De plus, pour de très petites valeurs de  $x$ , généralement inférieures à 10, des déviations sont systématiquement obtenues [101]. Nous avons testé pour le modèle CG flexible la relation de Gibbs et DiMarzio avec  $\tilde{V}_0 = 0,05$ , qui est une moyenne grossière entre les valeurs expérimentales rencontrées et les valeurs données par le modèle des “trous” de Simha-Somcynsky [101, 137]. Nous avons imposé le fait que les données correspondant au système de chaînes de longueur  $M = 256$  vérifient l’équation (3.23), et que la  $T_g$  de ce système soit proche de la  $T_g^\infty$  déterminée par la régression, puisque d’après les résultats sur le coefficient caractéristique de Flory (figures 2.12 et 2.14) ou sur la densité des systèmes (figure 2.4) dans le chapitre 2,  $M = 256$  peut être considérée comme une longueur quasiment infinie pour les modèles CG. La meilleure régression est alors obtenue pour  $\Delta\epsilon = 1,05$ , mais nous pouvons voir dans la figure 3.28 qu’elle ne permet pas de décrire correctement les résultats des simulations.

En cas de désaccord trop important entre l’évolution  $T_g(M)$  et la relation de Gibbs et DiMarzio, on peut recourir en pratique, comme



**Fig. 3.28:** Tentative de description de la dépendance  $T_g(M)$  par des relations dérivant de l'approche de Gibbs et Di-Marzio. Les valeurs numériques de  $T_g$  sont celles du modèle flexible obtenues par dilatométrie au taux de refroidissement  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$  ( $P = 1,0$ ).

l'ont fait pour la première fois Beever's et White pour le polyméthylméthacrylate (PMMA) [18], à une forme alternative de l'équation (3.23) en remplaçant son terme de gauche par une expression préalablement établie, donnée par

$$\frac{x}{x-2} \left( -\frac{\tilde{V}_0 \ln \tilde{V}_0}{1-\tilde{V}_0} + \frac{\ln 2x}{x} - \frac{x-1}{x} \right). \quad (3.24)$$

Nous pouvons constater dans la figure 3.28 que cette modification, avec  $\Delta\epsilon = 0,67$  pour  $\tilde{V}_0 = 0,05$ , ne parvient pas plus que l'équation (3.23) à représenter la dépendance  $T_g(M)$  trouvée lors des simulations, bien qu'une légère amélioration semble pouvoir être observée dans le sens où la courbe obtenue chute moins rapidement vers 0 pour  $M < 10$  que celle provenant de la relation de Gibbs et DiMarzio.

Ainsi, nous avons testé pour la relation de Beever's l'effet d'une variation de la valeur de  $\tilde{V}_0$ , tout en continuant d'imposer le fait que la valeur de  $T_g$  correspondant à  $M = 256$  doit être proche de la  $T_g^\infty$  déterminée par la régression. Pour  $\tilde{V}_0 = 0,01$  avec  $\Delta\epsilon = 0,51$ , on obtient une courbe qui n'est pas réellement plus adaptée que les précédentes d'après la figure 3.28, mais qui possède une allure quelque peu différente. Elle décroît effectivement plus rapidement que les deux autres pour des grandes valeurs de  $M$ , mais cette décroissance tend à se ralentir plus fortement lorsque  $M$  diminue, cadrant mieux ainsi avec l'évolution  $T_g(M^{-1})$  établie par simulation pour les chaînes courtes. On conçoit par conséquent qu'en jouant sur la valeur  $\tilde{V}_0$ , et en permettant un décalage de la courbe de régression vers des températures plus hautes, i.e. en n'imposant pas  $T_g(256) \approx T_g^\infty$ , il est possible de mieux décrire les points résultant des simulations.

Toutefois, ceci va impliquer une  $T_g^\infty$  assez largement supérieure à la

$T_g^\infty$  apparente pour les petites chaînes. Cette différence relativement importante n'est pas absurde et se retrouve expérimentalement pour le poly( $\alpha$ -méthylstyrène) (PMS) par exemple, où la  $T_g^\infty$  apparente vaut 385 K à pression atmosphérique contre 446 K pour la véritable  $T_g^\infty$  [33]. Cependant, cette forte différence entre les deux  $T_g$  caractéristiques ne semble pas être retrouvée pour les modèles CG. En effet, la figure 3.27 montre par une extrapolation linéaire de l'évolution  $T_g(M^{-1})$  pour les chaînes longues du modèle flexible, qui n'est pas rigoureuse car nous n'avons pas suffisamment de points mais qui n'est pas non plus sujette à caution puisqu'elle est, sauf cas exceptionnel [45, 170], toujours vérifiée expérimentalement, qu'une faible différence est attendue entre ces deux  $T_g$ ; cela n'est pas non plus absurde d'un point de vue expérimental, car pour des polymères tels que le polystyrène (PS) ou le polyvinyle de chlorure (PVC) des différences très faibles sont trouvées. Pour le PS [130], l'écart est de l'ordre de 2%, la  $T_g^\infty$  apparente valant approximativement 365 K à  $P = 1$  bar contre 373 K pour  $T_g^\infty$ , alors que pour le PVC [117] elles valent respectivement 341 et 350 K, conduisant à un écart d'environ 3%.

De plus, même si une meilleure description de l'évolution  $T_g(M^{-1})$  établie par simulation peut probablement être obtenue en adaptant  $\tilde{V}_0$  et en permettant cet écart notable peu en accord avec les résultats numériques entre les deux  $T_g^\infty$ , on peut remarquer à partir des courbes de la figure 3.28 qu'il y aura toujours une déviation de la régression par rapport aux données correspondant aux toutes petites chaînes pour lesquelles  $M < 10$ . Cela est en effet spécifique aux courbes, puisqu'un point d'inflexion aux alentours de  $M = 10$  les fait chuter plus rapidement, surtout dans le cas de la relation de Gibbs et DiMarzio, vers 0. Cette observation justifie également le fait que cette déviation est notée à partir de la même valeur de  $x$  pour les polymères expérimentaux.

**Vers une évolution  $T_g(M^{-1})$  linéaire par morceaux.** Plutôt que d'utiliser des relations dérivant de l'approche de Gibbs et DiMarzio qui ne semblent pas adéquates ici, il paraît plus convenable de décrire séparément l'évolution de  $T_g$  en fonction de la longueur de chaîne, selon que cette dernière est inférieure ou supérieure à  $M_e$ . En effet, il est raisonnable de s'attendre à un changement de comportement de la dépendance  $T_g(M)$  en  $M_e$ , vu la modification drastique du comportement dynamique des chaînes qui s'y effectue (partie 2.5.2). Ce sentiment est d'autant plus fort qu'un point d'inflexion est observé dans l'évolution  $T_g(M^{-1})$ , et qu'il semble de plus concorder avec la valeur de  $M_e$ , que ce soit pour nos simulations (figure 3.27) ou pour des expériences [26, 33, 50, 130]. Toutefois, cela n'explique pas le caractère linéaire, pour  $M < M_e$ , de la relation  $T_g(M^{-1})$  établie par nos simulations, ainsi que par celles d'autres auteurs [15, 96].

Il est possible de justifier cette linéarité en se basant sur des considérations “intuitives” effectuées par Vilgis sur la  $T_g$  [166]. Il propose que

la  $T_g$  est inversement proportionnelle au nombre de degrés de liberté  $N_1$  du système qu'il faut geler pour atteindre l'état vitreux. Pour des chaînes non enchevêtrées telles que  $M < M_e$ , il peut être estimé que  $N_1 \propto M$ , comme c'est le cas pour des liquides simples, et par conséquent la relation de Flory en découle immédiatement.

Le point inflexion dans l'évolution  $T_g(M^{-1})$  peut lui aussi être justifié, en montrant que la détermination de la relation linéaire pour des chaînes de longueur  $M > M_e$  s'appuie sur des considérations différentes. Pour cela, Vilgis suggère que les contraintes topologiques dues aux enchevêtrements jouent le même rôle que des réticulations lors de la transition vitreuse, et que les degrés de liberté à geler sont donc ceux liés aux mouvements des particules à l'intérieur du tube de reptation. Ainsi, il a proposé que pour des chaînes très longues devant  $M_e$ , et donc très enchevêtrées,  $N_1$  soit indépendant de  $M$  et approximativement égal à  $M_e$ . On peut alors établir la relation suivante,

$$(T_g^\infty)^{-1} \propto M_e . \quad (3.25)$$

En tenant compte du fait que plus on se rapproche du passage du mode de reptation au comportement de Rouse, i.e. plus  $M$  se rapproche de  $M_e$  par des valeurs supérieures, plus une augmentation de  $N_1$  via un terme correctif croissant est attendu, ce qui s'exprime selon

$$N_1 \sim M_e + \xi \frac{M_e}{M} , \quad (3.26)$$

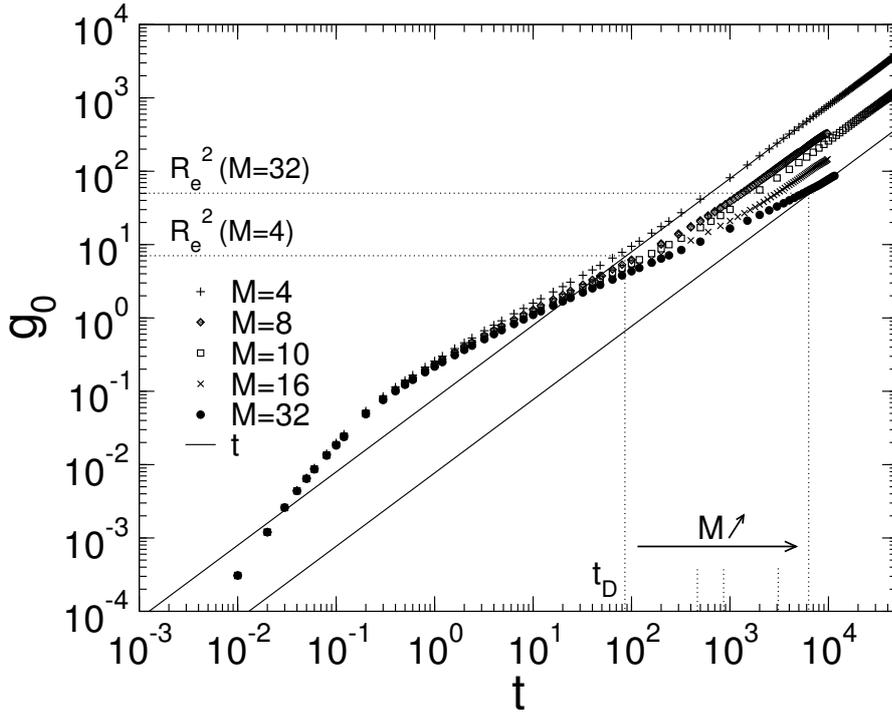
où  $\xi$  est une constante positive. Comme on suppose que  $T_g \propto 1/N_1$ , on aboutit par un développement limité au premier ordre à la relation de Flory décrite par l'équation (3.22). La pente  $K$  obtenue, proportionnelle à  $M_e$ , est clairement différente de celle indépendante de la longueur d'enchevêtrement pour les chaînes de longueur  $M < M_e$ . Notons que si cette explication qualitative caractérise bien la présence du point d'inflexion dans l'évolution de  $T_g$  en fonction de la masse moléculaire, elle n'est pas suffisante pour établir la supériorité de  $K$  pour les grandes longueurs de chaîne, bien que le fait d'être proportionnelle à  $M_e$  puisse être considéré comme un argument de poids.

### 3.3.1.2 Développement théorique et simulation

Fox et Flory ont rationalisé leur loi (équation (3.22)) en se basant sur le concept du volume libre, et en considérant en particulier que le volume spécifique  $v$  d'un fondu liquide peut s'exprimer selon l'équation (2.4), dont on redonne l'expression

$$v(M) = v(\infty) + \frac{V_e}{M} ,$$

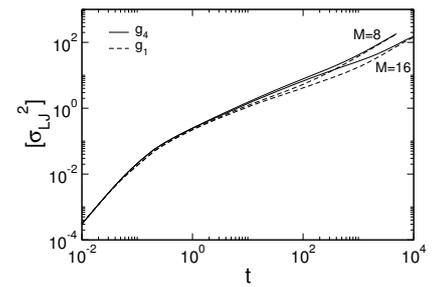
et où l'on rappelle que  $V_e$  est l'excès de volume libre dû aux bouts de chaînes. Nous avons montré dans la partie 2.1 que l'équation (2.4) était parfaitement vérifiée pour les systèmes CG à  $T = 1,0$ . Le fait à partir



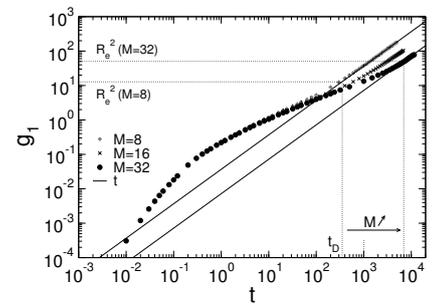
**Fig. 3.29:** Déplacement carré moyen  $g_0$  pour des systèmes liquides ( $T = 1,0$ ,  $P = 1,0$ ) de chaînes flexibles non enchevêtrées. Le temps d'entrée  $t_D$  dans le régime de diffusion libre, où  $g_0$  varie comme  $t$  (ligne continue), augmente avec la longueur de chaîne  $M$ .

duquel Fox et Flory ont anticipé la relation  $T_g(M)$ , c'est à dire le fait que la mobilité des particules est d'autant plus grande que la fraction de volume libre dans le système est importante, i.e. que les chaînes sont courtes, peut aussi être mis en évidence par nos simulations. En effet, nous pouvons voir dans la figure 3.29 représentant le déplacement carré moyen des particules  $g_0$  en fonction du temps pour l'exemple des chaînes flexibles, que le temps d'entrée dans le régime de diffusion libre, correspondant en première approximation au temps de relaxation, augmente avec la longueur des chaînes, comme déjà mentionné dans la partie 2.5.2. Cela est dû en partie à l'augmentation dans un échantillon de la proportion des bouts de chaînes lorsque  $M$  diminue, car, en raison d'une place plus importante pour effectuer des mouvements de translation liée à l'excès de volume libre qui les entoure, ceux-ci sont plus mobiles et relaxent plus rapidement que les autres particules tout en atteignant le même régime de diffusion libre, où les particules deviennent indiscernables du point de vue de la mobilité (figure 3.30). On peut toutefois remarquer qu'il y a également d'autres contributions, et que par exemple, le temps de relaxation de la particule centrale des chaînes semble également être directement corrélé à  $M$  (figure 3.31).

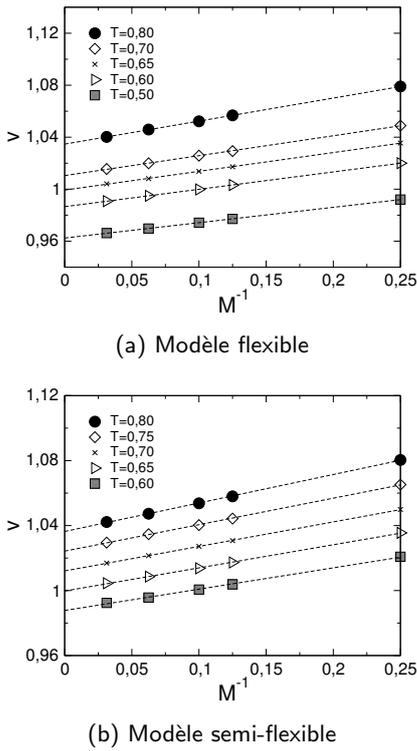
Nous venons d'établir que les bases de la théorie de Fox et Flory permettant d'aboutir à l'équation (3.22) sont suivies pour nos chaînes CG non enchevêtrées. Ainsi, bien qu'il ait été prouvé que la vitrification ne s'effectue pas à volume libre constant [31, 102], ce qui est une hypothèse-clé pour aboutir à la loi phénoménologique avec leur traitement mathématique repris par Bueche [26], nous allons tout de même vérifier à quel point ce dernier est adapté à la description du comportement des fondus simulés lors de la transition vitreuse, et s'il est en



**Fig. 3.30:** Déplacements carrés moyens de la particule centrale  $g_1$  et des bouts de chaînes  $g_4$  pour des systèmes liquides ( $T = 1,0$ ,  $P = 1,0$ ) de chaînes flexibles non enchevêtrées. Exemple montré pour deux longueurs de chaîne,  $M = 8$  et  $M = 16$ .



**Fig. 3.31:** Déplacements carrés moyens de la particule centrale  $g_1$  pour des systèmes liquides ( $T = 1,0$ ,  $P = 1,0$ ) de chaînes flexibles non enchevêtrées.



**Fig. 3.32:** Volume spécifique  $v$  en fonction de  $M^{-1}$  selon l'équation (2.4) à diverses températures atteintes par un refroidissement à  $P = 1,0$ . L'évolution est obtenue par des productions aux différentes  $T$ . Les systèmes près de  $T_g$  ( $T < 0,7$ ) n'ont pas été totalement équilibrés, mais le volume est une grandeur statique qui atteint rapidement sa valeur d'équilibre, même si les  $R_e$  n'ont pas été complètement décorrélés.

$T$	$V_e$	$V_e$
	Flexible	Semi-flexible
0,50	0,118	–
0,60	0,134	0,131
0,65	0,144	0,142
0,70	0,153	0,151
0,75	–	0,163
0,80	0,177	0,175
1,00	0,226	0,223

**Tab. 3.14:** Excès de volume libre  $V_e$  en fonction de  $T$  à  $P = 1,0$  pour les deux modèles CG.

particulier possible de retrouver la relation de Fox et Flory  $T_g(M^{-1})$  vérifiée par les courtes chaînes CG en établissant une expression littérale de la constante  $K$ .

Pour cela, il est nécessaire de décrire analytiquement l'évolution du volume spécifique  $v$  lors du refroidissement d'un échantillon. Le traitement théorique suppose une relation linéaire entre  $v$  et  $T$  que nous pouvons également obtenir en effectuant un développement limité au premier ordre de la forme exponentielle de l'équation (3.12) appliquée à la branche liquide. Nous pouvons alors exprimer  $v(M)$  à  $T$  donnée selon

$$v(M) = v_0(M) + \alpha_M T, \quad (3.27)$$

où  $v_0(M)$  est la valeur extrapolée de  $v(M)$  à  $T = 0$  et  $\alpha_M$  est un pseudo-coefficient de dilatation valant  $v_0(M) \cdot \alpha_{\text{liq}}(M)$ . Il est important de préciser que ce développement limité est relativement justifié, puisqu'on peut vérifier à partir des tableaux 3.10 et 3.11 que le produit  $\alpha_{\text{liq}}(M) \cdot T$  est assez proche de 0 ( $T$  est toujours inférieure à 1,0 lors du refroidissement) quelque soit la valeur de  $M$ , mais que néanmoins l'incertitude systématiquement obtenue, toujours légèrement inférieure à 5%, va pouvoir conduire par la suite à des erreurs plus conséquentes pour d'autres grandeurs.

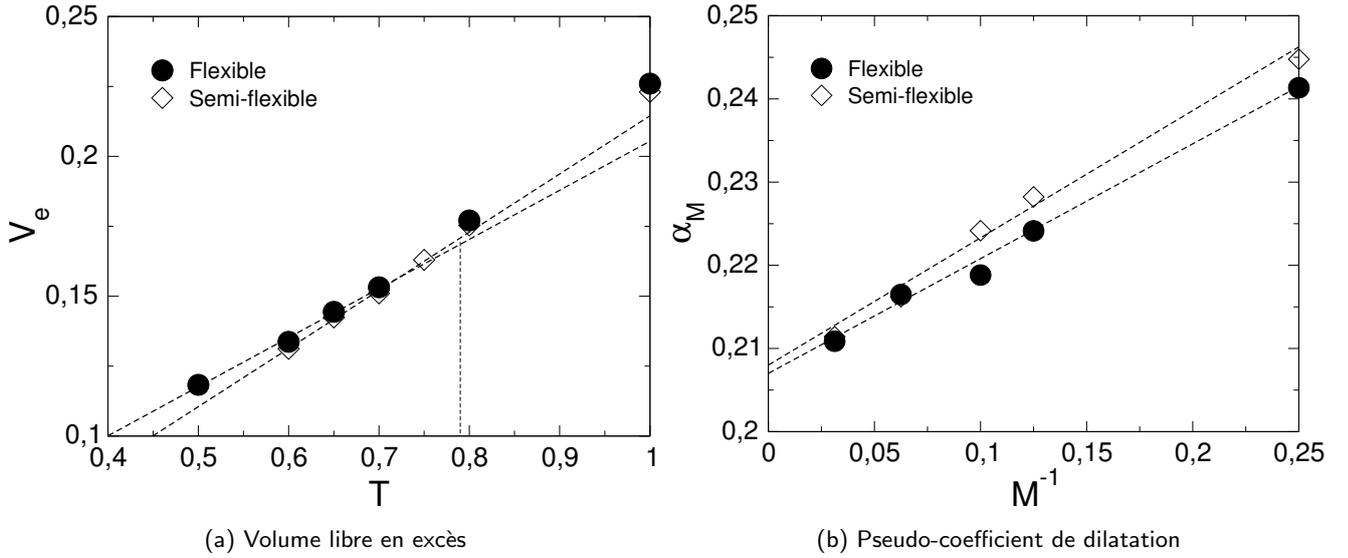
Nous avons montré dans la partie 2.1 que l'équation (2.4), exprimant  $v(M)$  en fonction du volume libre en excès  $V_e$ , est bien suivie par les deux modèles CG à  $T = 1,0$ ; la figure 3.32 montre qu'en fait cette relation est valable tout le long du refroidissement du fondu liquide. Les valeurs de  $V_e$  ainsi obtenues aux différentes températures sont répertoriées dans le tableau 3.14. La dépendance  $V_e(T)$  peut être donnée en prenant en compte que  $V_e = v(1) - v(\infty)$  d'après l'équation (2.4), et en y introduisant l'équation (3.27); on aboutit à la relation linéaire

$$V_e(T) = \Delta v_0 + \Delta \alpha T, \quad (3.28)$$

où  $\Delta v_0 = v_0(1) - v_0(\infty)$  et  $\Delta \alpha = \alpha_1 - \alpha_\infty$ . La figure 3.33(a) montre, aussi bien pour les chaînes flexibles que pour les chaînes semi-flexibles, la validité de cette dépendance linéaire immédiatement au-dessus de la zone de vitrification où les paramètres  $\alpha_{\text{liq}}$  et  $v_0$  ont été déterminés, alors que la déviation à la linéarité semble être reliée au point d'inflexion observé dans les courbes de dilatométrie (figure 3.6). Par régression sur les points appartenant au domaine linéaire (ceux avant  $T = 0,8$  approximativement), nous obtenons respectivement  $\Delta v_0 = 0,03$ ,  $\Delta \alpha = 0,175$  pour le modèle flexible, et  $\Delta v_0 = 0,007$ ,  $\Delta \alpha = 0,208$  pour le modèle semi-flexible.

Si on tient compte de la dépendance explicite de  $V_e$  en température, l'équation (2.4) peut se réécrire

$$v(M) = v_0(\infty) + \alpha_\infty T + \frac{\Delta \alpha T + \Delta v_0}{M}. \quad (3.29)$$



**Fig. 3.33:** Etapes du traitement théorique sur le volume spécifique pour établir la relation de Flory  $T_g(M)$  à  $P = 1,0$  : (a) Variation de  $V_e$  en fonction de  $T$  selon l'équation (3.28) ; (b) Evolution de  $\alpha_M$  en fonction de  $M^{-1}$  selon l'équation (3.30).

Afin d'évaluer  $\alpha_\infty$ , il est possible de différencier cette expression ainsi que celle donnée par l'équation (3.27), pour obtenir après identification

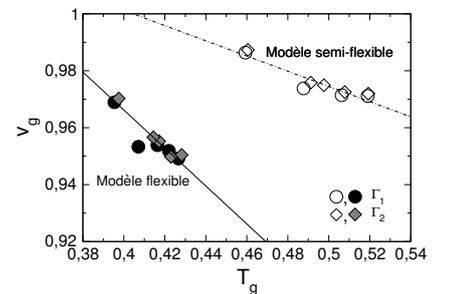
$$\alpha_M = \alpha_\infty + \frac{\Delta\alpha}{M} . \quad (3.30)$$

Nous pouvons voir dans la figure 3.33(b) que cette dernière relation est assez bien reproduite par nos modèles CG ;  $\alpha_\infty$  vaut respectivement 0,207 et 0,208 pour les chaînes flexibles et semi-flexibles. Notons que les valeurs de  $\Delta\alpha$ , respectivement égales à 0,138 et 0,153, sont inférieures à celle obtenues précédemment via  $V_e$ . Cela est attribuable au développement limité effectué pour obtenir l'équation (3.27). En effet, le terme de gauche de l'équation (3.30) est systématiquement sous-estimé, mais de façon d'autant plus importante que  $M$  est petit (terme correctif au second ordre  $\propto \alpha_{\text{liq}}(M)$  dont les valeurs sont effectivement plus grandes quand  $M$  est petit), ce qui influence forcément la pente  $\Delta\alpha$ .

Afin d'établir la relation  $T_g(M)$  finale, il est nécessaire à ce stade d'émettre une hypothèse sur le volume spécifique  $v_g$  à la transition vitreuse. Pour cela, nous avons estimé cette valeur pour tous les systèmes dont nous avons déterminé la  $T_g$  à partir de la loi de régression représentée par l'équation (3.12) et des paramètres obtenues pour la branche liquide (tableaux 3.10 et 3.11). Les résultats obtenus sont reportés dans la figure 3.34. La relation phénoménologique suivante semble se dégager

$$v_g(M) = v_g(\infty) + K_g (T_g^\infty - T_g(M)) , \quad (3.31)$$

où la constante positive  $K_g$  vaut 0,640 pour le modèle flexible et 0,267 pour le modèle semi-flexible. Nous allons montrer que cette expression



**Fig. 3.34:** Relation phénoménologique représentée par l'équation (3.31) suivie par le volume spécifique à  $T_g$  ( $P = 1,0$ ) pour les deux modèles CG. La constante  $K_g$  est déterminée en moyennant les résultats des régressions linéaires effectuées sur les données des taux  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ .

met en évidence que la très contestée hypothèse selon laquelle la vitrification s'effectue à volume libre constant n'est pas non plus vérifiée dans le cadre de nos simulations.

En fait, l'équation (2.4) considère le volume spécifique  $v$  comme la somme d'un volume particulaire  $v(\infty)$  et d'un volume libre en excès. Cependant,  $v$  peut aussi être vu comme la somme d'un volume particulaire réellement occupé, indépendant de la taille des chaînes, et d'un volume libre, dont une partie seulement provient des bouts de chaînes. Or, des expériences de relaxation diélectrique ont pu mettre en évidence que les variations de volume d'un fondu de polymère sont presque exclusivement attribuables au volume libre lors d'un refroidissement ou réchauffement à pression constante [123]. Autrement dit, le volume particulaire réellement occupé est sensiblement indépendant de la température, et il est donc équivalent de parler de volume libre ou de volume spécifique constant pour le phénomène de transition vitreuse à une pression fixée. Par conséquent, l'équation (3.31) montre effectivement que ce phénomène ne se fait pas à volume libre constant pour des petites chaînes CG, puisque  $v_g$  y est dépendante de la longueur de chaîne  $M$ .

En introduisant maintenant dans cette dernière équation les expressions de  $v_g(M)$  et  $v_g(\infty)$  données par l'équation (3.29) aux températures  $T_g$  et  $T_g^\infty$  correspondantes, nous obtenons

$$T_g = T_g^\infty \left[ \frac{\alpha_\infty + K_g - \frac{\Delta v_0}{MT_g^\infty}}{\alpha_\infty + K_g + \frac{\Delta\alpha}{M}} \right]. \quad (3.32)$$

Quelques réarrangements conduisent à

$$T_g = T_g^\infty - \left[ \frac{T_g^\infty \Delta\alpha + \Delta v_0}{\alpha_\infty + K_g + \frac{\Delta\alpha}{M}} \right] \frac{1}{M}. \quad (3.33)$$

Comme le terme  $\Delta\alpha/M$  est toujours inférieur à  $\alpha_\infty$  et à  $K_g$ , nous allons le négliger, même si cela ne devient justifié qu'à partir de  $M = 10$ , pour obtenir la relation de Flory

$$T_g(M) = T_g^\infty - \frac{K}{M},$$

où la constante  $K$  est liée à  $T_g^\infty$  et s'exprime

$$K = \frac{T_g^\infty \Delta\alpha + \Delta v_0}{\alpha_\infty + K_g}. \quad (3.34)$$

A partir de cette expression "théorique", nous pouvons estimer  $K$  pour les deux modèles CG et comparer les valeurs obtenues avec celles déterminées directement à partir des régressions de l'évolution des  $T_g$  selon l'équation (3.22) (figure 3.25). Les différents paramètres nécessaires

pour cela sont rappelés dans le tableau 3.15. La comparaison entre les deux valeurs de  $K$  est également établie dans ce tableau ; on peut remarquer que malgré toutes les approximations effectuées pour aboutir à l'équation (3.34) et toutes les incertitudes non prises en compte sur les différents paramètres de régression, l'accord est correct avec des erreurs relatives respectives de 14% et 7% pour les chaînes flexibles et semi-flexibles.

Modèle CG	$T_g^\infty$	$\Delta v_0$	$\Delta\alpha$	$\alpha_\infty$	$K_g$	$K$ (Eq. (3.34)) "Théorie"	$K$ (Eq. (3.22)) Régression
Flexible	0,432	0,030	0,175	0,207	0,640	0,125	0,145
Semi-flexible	0,525	0,007	0,208	0,208	0,267	0,245	0,264

**Tab. 3.15:** Comparaison des valeurs de  $K$  moyennées sur les taux  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  obtenues par estimation théorique ou par régression. Les paramètres permettant cette comparaison sont également rappelés. Les valeurs de  $\Delta\alpha$  utilisées sont celles provenant de l'évolution  $V_e(T)$  donnée par l'équation (3.28), et non celles approximées résultant du développement limité.

On conçoit que le développement ci-dessus se doit également d'être applicable pour des chaînes telles que  $M > M_e$ , le passage de l'équation (3.33) à la loi de Flory étant d'ailleurs davantage justifié pour de très grandes valeurs de  $M$ . Comme les paramètres  $\Delta v_0$ ,  $\Delta\alpha$  et  $\alpha_\infty$  dérivent de  $V_e$ , indépendant de  $M$  a priori, on ne s'attend à ce qu'ils changent beaucoup pour de longues chaînes. Ainsi, l'augmentation de la pente représentée par  $K$  dans l'évolution  $T_g(M^{-1})$ , observé pour le modèle flexible dans la figure 3.27 et à un degré moindre pour le modèle semi-flexible dans la figure 3.25(b) pour  $M > M_e$ , devrait se traduire par une diminution de la constante  $K_g$ .

En fait, il semble difficile à dire avec le peu de points dont nous disposons pour  $M > M_e$  si la relation caractérisant  $v_g$  trouvée pour les petites chaînes (équation 3.31) est aussi vérifiée dans ce cas, ou si la transition vitreuse s'effectue plutôt à volume libre constant, pour laquelle la relation de Flory s'explique par une contraction thermique supplémentaire croissante compensant la fraction de volume libre devenant de plus en plus importante à haute température au fur et à mesure que la longueur de chaîne diminue et s'éloigne d'une longueur "infinie" [26, 140]. Pour lever ce doute des simulations supplémentaires avec des longueurs de chaîne  $M > M_e$  différentes s'avèrent nécessaires, sans compter la réitération de celles déjà effectuées pour améliorer la précision des résultats, mais quoiqu'il en soit, il est manifeste que lorsque les chaînes CG deviennent très longues l'hypothèse "volume libre constant" est une bonne approximation dans le cadre de nos simulations, les chaînes pouvant être considérées comme "infinies".

En effet, une application numérique de l'équation (3.29), à partir des paramètres  $\Delta v_0$ ,  $\Delta\alpha$  et  $\alpha_\infty$  répertoriés dans le tableau 3.15, permet de montrer que pour les deux modèles CG,  $v(M) = v(\infty)$  à  $10^{-3}$  près pour une température  $T = 0,5$  proche de  $T_g$ , et donc que le terme représentant le volume libre en excès est quasiment nul. La validité

de l'approximation est également confirmée par la détermination de  $v_g$  pour les chaînes flexibles de longueur  $M = 100$  et  $M = 256$ . À l'aide du tableau 3.13, nous obtenons respectivement 0,9492 et 0,9493, ce qui diffère de la variation notable de  $v_g$  observée pour les petites chaînes dans la figure 3.34 et peut donc être considéré comme constant (à l'égard aussi des incertitudes sur tous les paramètres des régressions).

Il est intéressant de noter qu'après réarrangements l'équation (3.32) peut également être réécrite selon

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_g^\infty} + \frac{1}{(T_g^\infty)^2} \left[ \frac{T_g^\infty \Delta\alpha + \Delta v_0}{\alpha_\infty + K_g - \frac{\Delta v_0}{MT_g^\infty}} \right] \frac{1}{M}. \quad (3.35)$$

Cette expression se réduit dans le cas où  $M$  est suffisamment grand, ou  $\Delta v_0$  suffisamment petit, à une forme équivalente à celle de la relation de Kanig

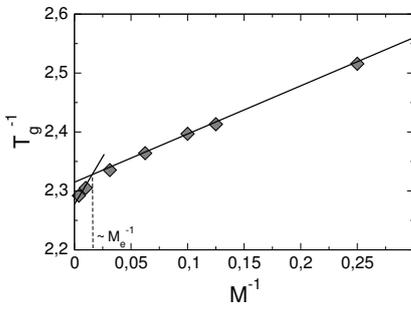
$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_g^\infty} + \frac{K}{(T_g^\infty)^2} \frac{1}{M}. \quad (3.36)$$

Cette relation est en fait valable pour toute  $M$  si  $\Delta v_0$  est suffisamment faible, c'est-à-dire si en l'absence d'agitation thermique le volume libre se répartit de façon quasi identique sur toutes les particules d'une chaîne indépendamment de leurs positions. Pour nos chaînes CG, il est possible que cela soit vérifié pour le modèle semi-flexible où  $\Delta v_0 = 0,007$  peut être négligé devant le produit  $T_g^\infty \Delta\alpha \approx 0,109$ , mais il n'en est rien pour le modèle flexible où  $\Delta v_0 = 0,03$  et  $T_g^\infty \Delta\alpha \approx 0,076$ , et se traduit ainsi par un point d'inflexion dans l'évolution  $T_g^{-1}(M^{-1})$ . Celui-ci semble également être corrélé avec l'inverse de la longueur d'enchevêtrement (figure 3.35).

Nous comparons dans le tableau 3.16 les valeurs des pentes  $K/(T_g^\infty)^2$  de l'évolution  $T_g^{-1}(M^{-1})$  calculées de trois façons différentes : par régression directe selon l'équation (3.36), par calcul à partir de  $K$  et  $T_g^\infty$  déterminées par la loi  $T_g(M^{-1})$  et par estimation avec la valeur de  $K$  donnée par l'équation (3.34). On peut observer qu'en dépit des écarts attendus en raison des différentes approximations et incertitudes une assez bonne cohérence entre les résultats est obtenue.

Modèle	$K/(T_g^\infty)^2$ (Eq. (3.34))	$K/(T_g^\infty)^2$ (Eq. (3.36))	$K/(T_g^\infty)^2$ (Eq. (3.22))
Flexible	0,670	0,832	0,777
Semi-flexible	0,889	1,116	0,958

Nous avons montré dans cette partie qu'un développement basé sur la théorie du volume libre se prête plutôt bien à la description de la dépendance  $T_g(M)$  pour nos modèles CG, tout en réfutant, du moins pour les petites chaînes, l'hypothèse du volume libre constant à la vitrification, et en proposant au contraire une relation phénoménologique



**Fig. 3.35:** Point d'inflexion dans l'évolution de  $T_g^{-1}$  en fonction de  $M^{-1}$ . Les valeurs de  $T_g$  pour lesquelles les barres d'erreur ont été omises sont celles du modèle flexible obtenues par dilatométrie au taux de refroidissement  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$  à  $P = 1,0$ . Le point d'inflexion semble correspondre à  $M_e^{-1}$ .

**Tab. 3.16:** Comparaison des valeurs de la pente  $K/(T_g^\infty)^2$  moyennées sur les taux  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  pour une relation de type Kanig donnée par l'équation (3.36).

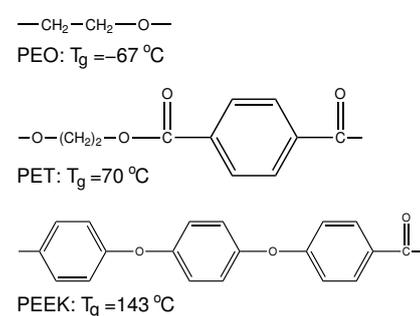
vérifiée par le volume spécifique à la  $T_g$ . Toutefois, cette démarche ne saurait être universelle, car elle repose sur l'excès de volume libre des bouts de chaînes et ne peut donc pas expliquer, par exemple, la dépendance en  $M$  de la  $T_g$  pour des polymères en anneaux [101], pour laquelle les approches entropiques dérivant de la théorie de Gibbs et DiMarzio prennent donc une importance toute particulière. Ces dernières permettent d'ailleurs une bonne description de l'augmentation de la  $T_g$  lorsque  $M$  diminue pour le polydiméthylsiloxane (PDMS) et le polystyrène (PS) cycliques [55].

### 3.3.2 Rigidité de la chaîne

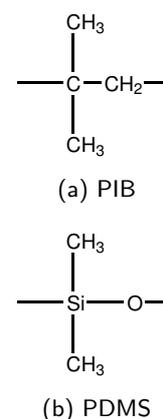
Il est bien connu expérimentalement que la  $T_g$  est très sensible à la rigidité des chaînes. En effet, comme nous avons pu le montrer à partir de nos systèmes CG dans la partie 2.5.2, une augmentation de la rigidité des chaînes conduit à un ralentissement de la dynamique des particules dans un fondu polymérique à une température donnée, ce qui va se caractériser lors d'un refroidissement par une augmentation de la  $T_g$ .

Il existe principalement deux sources de rigidité des chaînes polymériques. La première est intrinsèque au squelette même de la chaîne, et est souvent due à la présence de groupes rigides tels que des noyaux aromatiques, fréquemment insérés dans la chaîne sous forme d'éther ou d'ester (figure 3.36). En fait, un simple affaiblissement des liaisons covalentes de la chaîne principale de l'unité monomérique, tout le reste étant identique par ailleurs, conduit généralement à une chaîne polymérique plus flexible, et donc à une diminution de  $T_g$ . Ainsi, nous pouvons comparer, par exemple, le polyisobutylène (PIB) au polydiméthylsiloxane (PDMS). Le passage du PIB au PDMS consiste à remplacer formellement la liaison simple carbone-carbone par une liaison simple silicium-oxygène (figure 3.37), qui entraîne une chute de la  $T_g$  de 200 à 150 K à la pression atmosphérique. Cela est interprétable par le fait que la liaison Si-O ( $\sim 1,64 \text{ \AA}$ ) plus longue que la liaison C-C ( $\sim 1,54 \text{ \AA}$ ) dans des molécules organiques [41, 168], ce qui a d'ailleurs été confirmé pour des molécules courtes d'un siloxane et de son analogue carboné par des calculs semi-empiriques et ab-initio permettant la description des propriétés des liaisons covalentes (figure 3.38), rend effectivement la chaîne de PDMS plus flexible que celle du PIB.

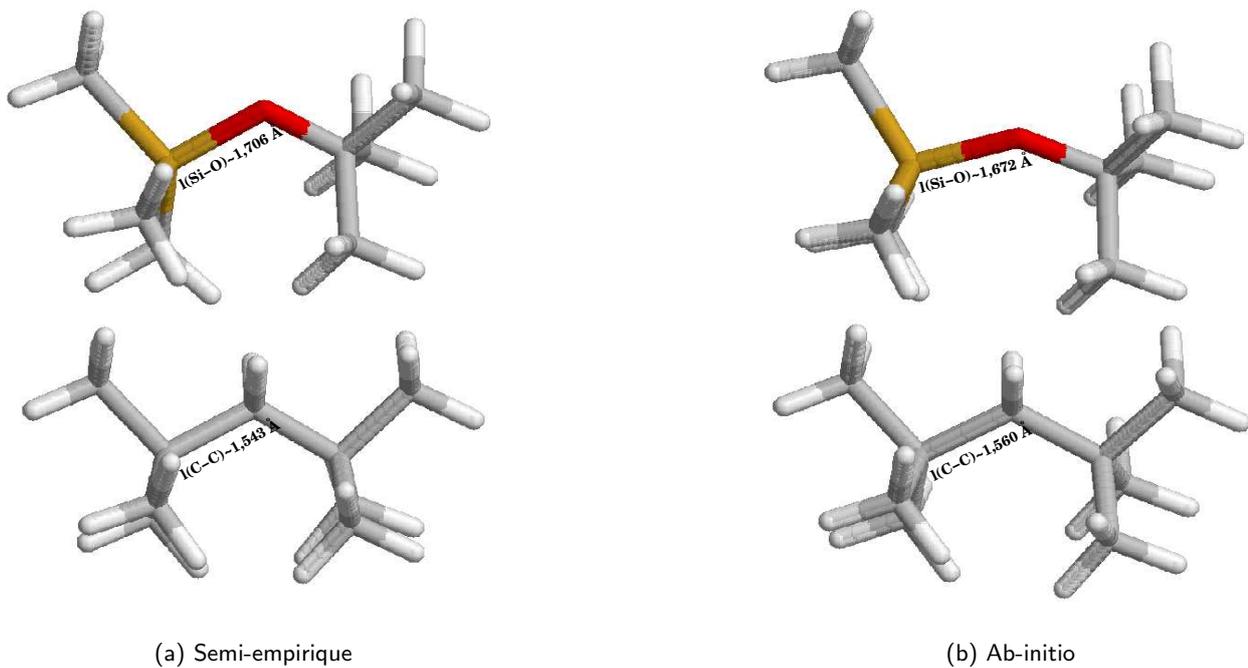
La rigidité du modèle CG semi-flexible rentre bien évidemment dans le cadre de la rigidité intrinsèque, puisqu'elle se caractérise par des grandes valeurs d'angles de liaison, supérieures en particulier à celles trouvées pour le modèle flexible. Toutefois, une autre source de rigidité peut également conduire à l'augmentation de la  $T_g$  de polymères. Celle-ci correspond à une manifestation des barrières énergétiques importantes à franchir pour permettre des rotations autour des liaisons simples de la chaîne principale lorsque celle-ci porte des groupes laté-



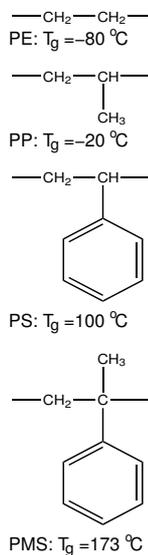
**Fig. 3.36:**  $T_g$  et rigidité intrinsèque de la chaîne. L'insertion d'un ou plusieurs groupes rigides dans l'unité monomérique du polymère conduit à une augmentation de  $T_g$ . Les valeurs de  $T_g$  sont données à  $P = 1 \text{ bar}$  et sont extraites de [81]. Abréviations (en anglais) : oxyde de polyéthylène (PEO), polytéréphtalate d'éthylène (PET), poly(éther éther cétoné) (PEEK).



**Fig. 3.37:** Motifs du polyisobutène (PIB) et du polydiméthylsiloxane (PDMS). Le passage de l'un à l'autre consiste à remplacer formellement la liaison C-C du PIB en une liaison Si-O pour le PDMS.



**Fig. 3.38:** Comparaison des longueurs de liaison Si–O et C–C déterminées par des calculs semi-empiriques et ab-initio pour des molécules organiques “analogues”. Les calculs ont été effectués pour le siloxane de formule semi-développée  $\text{CH}_3\text{SiOC}(\text{CH}_3)_3$  (molécule du haut) et son analogue carbonée  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (molécule du bas) dans la base d’orbitales 3-21G pour la méthode ab-initio [122, 152], à partir des molécules de géométrie optimisée obtenues via le champ de force PM3 (molécules de gauche) [121]. Les résultats confirment la supériorité de la longueur Si–O par rapport à celle de la liaison C–C. Le fait que les longueurs obtenues soit légèrement supérieures à celles trouvées en moyenne dans les molécules organiques (Si–O  $\sim$  1,64 Å, C–C  $\sim$  1,54 Å) est attribuable à l’encombrement stérique lié au groupe tertibutyle terminal des molécules étudiées.



**Fig. 3.39:** La présence de groupes latéraux rigides dans l’unité monomérique du polymère conduit à une augmentation de  $T_g$ . Les valeurs de  $T_g$  extraites de [81] sont données à  $P = 1$  bar pour les polymères substitués amorphes exclusivement étudiés dans le cadre de cet ouvrage, et donc atactiques, la tacticité pouvant aussi modifier légèrement ces valeurs [81, 106, 109]. Abréviations : polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), poly( $\alpha$ -méthylstyrène) (PMS).

raux rigides, R. Cet effet est illustré dans la figure 3.39, où l’on peut constater une augmentation de la  $T_g$  d’autant plus importante que la gêne stérique due au groupe R est forte, i.e. en passant du polyéthylène (PE) au PS via le PP. On peut aussi noter que l’effet est encore plus marqué dans le cas de polymères disubstitués, comme pour le PMS.

Nous avons pu retenir de la partie précédente que les modèles CG permettent de rendre compte de l’augmentation de la  $T_g$  avec la rigidité des chaînes composant les fondus de polymères. Il est néanmoins intéressant de voir plus en détail comment cela se traduit sur les courbes de dilatométrie. La figure 3.40 montre ainsi de façon très claire que le passage de la branche du liquide surfondu à la branche vitreuse se fait effectivement à une température plus importante pour le modèle semi-flexible. Le fait établi dans les tableaux 3.10 et 3.11, mais sans avoir été explicitement mentionné, que les pentes des branches liquide et vitreuse, représentées par les coefficients de dilatation isobare  $\alpha$ , sont généralement très légèrement plus prononcées pour le modèle semi-flexible est assez difficilement discernable sur cette figure. De plus, d’après les tableaux auxquels on vient de se référer, cette tendance semble diminuer lorsque  $M$  augmente. On peut néanmoins penser qu’elle reste bien vérifiée quelque soit la longueur de chaîne, et que l’observation d’une

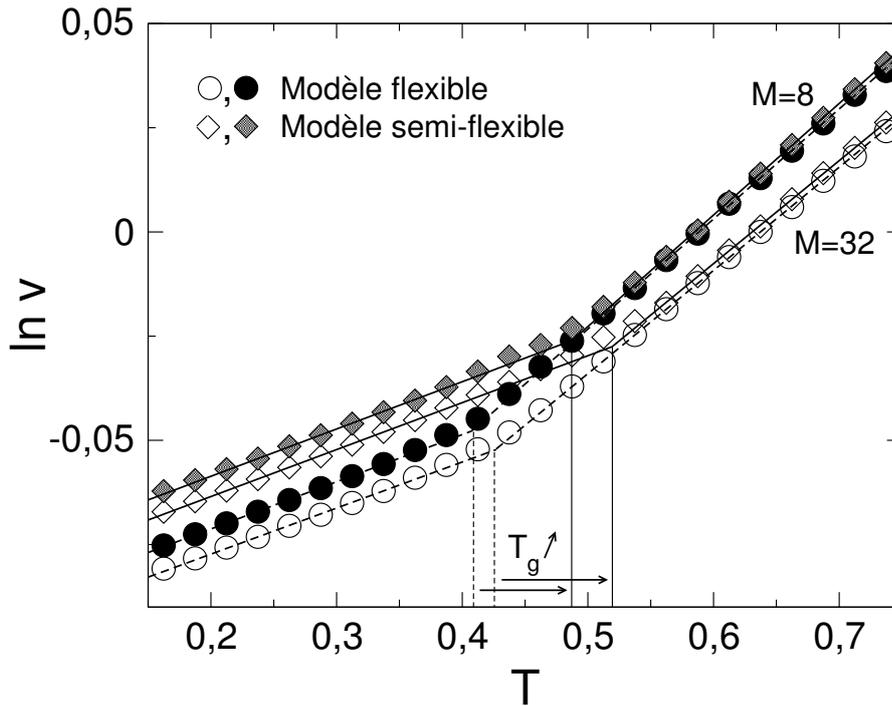


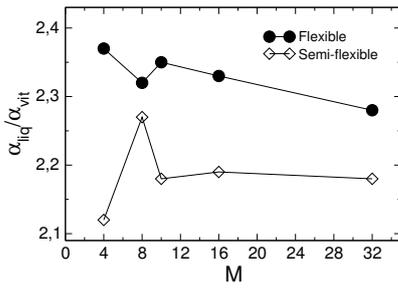
Fig. 3.40: Comparaison des courbes de dilatométrie isobare à  $P = 1,0$  pour les deux modèles CG avec des longueurs de chaîne  $M = 8$  et  $M = 32$ . L'exemple est montré pour des refroidissements effectués au taux  $\Gamma_1 = 5 \times 10^{-6}$ . Le changement de pente caractérisant  $T_g$  s'effectue à plus haute  $T$  pour le modèle semi-flexible. Une différence entre les pentes des modèles flexible et semi-flexible est difficilement discernable (sauf éventuellement pour la branche liquide correspondant à  $M = 8$ ), que ce soit à partir des points ou des régressions des branches permettant la détermination de  $T_g$  (modèle flexible : lignes tiretées et modèle semi-flexible : lignes continues).

baisse éventuelle de celle-ci est simplement attribuable aux barres d'erreur obtenues lors des régressions déterminant les  $\alpha(M)$ .

Cette dernière suggestion est motivée par l'existence d'une interprétation qualitative raisonnable pour expliquer cette tendance, basée sur des arguments similaires à ceux invoqués pour justifier l'infériorité du module de Young  $E$  du modèle semi-flexible par rapport à celui du modèle flexible pour une longueur de chaîne donnée. Pour cela, nous allons considérer les courbes de dilatométrie dans le sens de réchauffement d'un fondu vitreux qui, comme nous l'avons mentionné dans la partie 2.3.1, diffèrent peu de celles obtenues par refroidissement dans les cas où les taux de variation de  $T$  sont du même ordre de grandeur. On conçoit qu'une mobilité accrue des particules lors du réchauffement d'un système, va permettre, tout comme le permet les petites déformations dans le cas de  $E$ , à quelques chaînes semi-flexibles de se réarranger afin qu'une certaine partie des angles de liaison "piégés" à  $130^\circ$  prenne des valeurs supérieures, proches de la valeur de l'angle principal prévue par la probabilité de distribution résultant du potentiel angulaire seul. Cela confère ainsi une tendance à la dilatation de systèmes CG supérieure pour le modèle semi-flexible comparée à celle du modèle flexible, pour lequel les distributions angulaires ne changent pas lors d'une augmentation de  $T$ , les pics principaux devenant simplement plus larges (partie 2.2.2).

Expérimentalement, il est courant de caractériser la force de la transition vitreuse isobare<sup>6</sup> par le rapport  $\alpha_{\text{liq}}/\alpha_{\text{vit}}$  [31]. Les résultats ob-

<sup>6</sup>Une définition différente de cette force étant donnée pour la transition vitreuse isochoire, qui n'a pas encore été étudiée exhaustivement, mais pour laquelle des différences de comportement notables avec le cas isobare ont pu être mis en évidence [31].



**Fig. 3.41:** Force de transition vitreuse en fonction de la longueur de chaîne pour les deux modèles CG à  $P = 1,0$ .

Polymère	$\alpha_{liq}/\alpha_{vit}$
PVAc	2,60
PS	2,54
PMMA	2,34

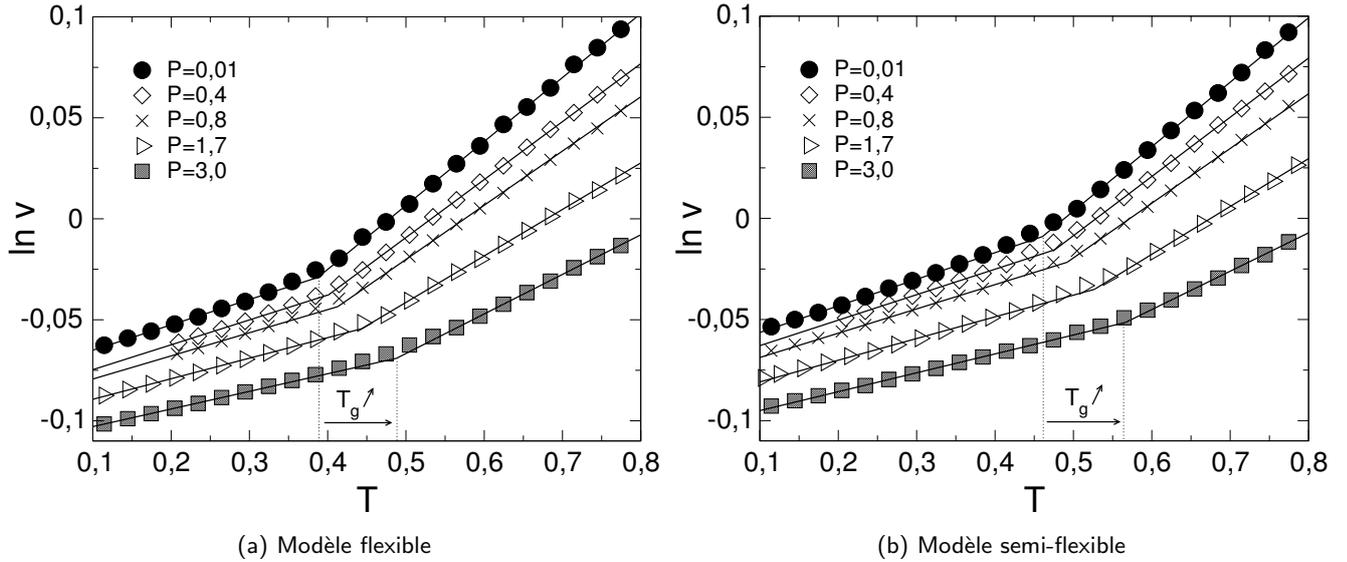
**Tab. 3.17:** Forces de transition vitreuse isobare de polymères expérimentaux. L'abréviation PVAc correspond au polyacétate de vinyle, et PMMA au polyméthylmétacrylate. Données extraites de [4, 31].

tenus pour les chaînes courtes des deux modèles CG sont représentés dans la figure 3.41. On peut remarquer que la force de transition est systématiquement supérieure pour le modèle flexible. De plus, il semble également y avoir une diminution de la force de transition lorsque  $M$  augmente, mais ceci n'est pas très clair et nécessite une confirmation par des répétitions des simulations de refroidissement afin de s'affranchir des incertitudes sur les coefficients de dilatation isobare, et de préciser plus particulièrement la valeur du coefficient de l'état vitreux, qui dépend de l'histoire de l'échantillon de part la nature "hors-équilibre" de cet état. Nous pouvons également remarquer avec beaucoup d'intérêts que les valeurs des forces de transition pour nos modèles CG, aux alentours de 2,30, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales extraites de [4, 31] (tableau 3.17).

Pour clore cette partie, nous allons revenir brièvement sur la dépendance  $T_g(M)$ . Il existe en effet une théorie développée par Somcynsky et Patterson [139] qui permet d'établir que la constante  $K$  de la relation de Flory est proportionnelle à un rapport  $b/a$ , mesurant la rigidité d'une chaîne. Ce rapport est déterminée à partir des degrés de liberté du système, et décroît lorsque la flexibilité des chaînes augmente. Cela est en bon accord avec les résultats obtenus par simulation, puisque nous rappelons que la pente vaut 0,264 pour le modèle semi-flexible et 0,145 pour le modèle flexible. Une analyse plus précise des degrés de liberté des chaînes CG, qui aurait pu conduire à la détermination individuelle des valeurs de  $a$  et  $b$  et à une comparaison plus profonde avec la théorie, n'a toutefois pas été effectuée.

### 3.4 Influence de la pression sur la valeur de $T_g$

Les expériences permettant d'étudier l'influence de la pression lors du phénomène de transition vitreuse restent basées sur l'étude des propriétés thermodynamiques, mécaniques ou structurales, mais il est important de savoir qu'elles nécessitent souvent des montages particuliers pour pouvoir atteindre de hautes pressions [123]. Ces expériences montrent que la dynamique des particules d'un fondu polymérique ralentit d'autant plus lors d'un refroidissement que la pression imposée est grande. Cela se traduit par l'ajout d'un terme dépendant de la pression  $P$  dans la relation empirique VFT représentée à pression atmosphérique, pouvant être considérée comme nulle par rapport aux hautes pressions mises en jeu, par l'équation (3.1). Les deux expressions phénoménologiques ainsi obtenues les plus fréquemment rencontrées pour caractériser l'augmentation du temps de relaxation, ou corrélativement de la viscosité, sont celles proposées par Fytas [53] et Johari [79]. La



**Fig. 3.42:** Différentes courbes de dilatométrie isobare pour les deux modèles CG de chaînes de longueur  $M = 10$ . Le refroidissement a été effectué au taux  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$  et les pressions étudiées sont prises entre 0 et 3,0. Les lignes continues représentent les régressions linéaires des branches liquide et vitreuse déterminant  $T_g$ .

première s'exprime de la façon suivante,

$$\tau_R(T, P) = A \exp \left[ \frac{B + b_F P}{T - (T_o + a_F P)} \right], \quad (3.37)$$

où  $a_F$  et  $b_F$  sont des constantes supplémentaires. Cette relation, qui prévoit une variation linéaire de la température de Vogel  $T_o$  avec  $P$ , n'est souvent vérifiée que sur un intervalle de pression relativement restreint ; il est alors possible d'invoquer une dépendance  $T_o(P)$  non-linéaire par le biais de nouvelles constantes. L'expression de la seconde modification de l'équation VFT est donnée par

$$\tau_R(T, P) = \tau_R(T, 0) \exp \left( \frac{D_P P}{P_o - P} \right). \quad (3.38)$$

Celle-ci est bien suivie pour une large gamme de pression, que  $T_o$  varie linéairement avec  $P$  ou non, par contre  $D_P$  et  $P_o$  ne sont pas des constantes mais des fonctions dépendant (uniquement) de la température.

Une conséquence particulière de cette augmentation du temps de relaxation des fluctuations thermiques des particules à une température donnée lors d'un refroidissement sous forte pression est de conduire à une augmentation de  $T_g$ . La dépendance de  $T_g$  avec  $P$  peut presque toujours être décrite par la relation empirique originellement proposée par Andersson et Andersson [8]

$$T_g(P) = k_1 \left( 1 + \frac{k_2}{k_3} P \right)^{1/k_2}, \quad (3.39)$$

où  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  sont des constantes du matériau étudié. En fait, pour de faibles pressions ne s'éloignant pas trop de la pression atmosphérique,

**Tab. 3.18:** Dilatométrie sous différentes pressions pour le modèle flexible : paramètres de régression des branches liquide et vitreuse, et  $T_g$  résultante. Le refroidissement des fondus, composés de chaînes de longueur  $M = 10$ , a été effectué au taux  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$ .

$P$	Branche vitreuse		Branche liquide		$T_g$	$\Delta T_g$
	$\ln v_0$	$\alpha_{vit}$	$\ln v_0$	$\alpha_{liq}$		
0,01	-0,0776	0,1254	-0,1517	0,3169	0,387	0,018
0,2	-0,0840	0,1257	-0,1518	0,2979	0,394	0,016
0,4	-0,0870	0,1231	-0,1528	0,2870	0,400	0,020
0,6	-0,0882	0,1159	-0,1532	0,2785	0,406	0,020
0,8	-0,0908	0,1146	-0,1543	0,2685	0,413	0,014
1,0	-0,0912	0,1088	-0,1516	0,2536	0,417	0,018
1,3	-0,0952	0,1058	-0,1558	0,2463	0,431	0,022
1,5	-0,0981	0,1049	-0,1561	0,2382	0,436	0,022
1,7	-0,0995	0,1017	-0,1565	0,2302	0,443	0,024
2,5	-0,1068	0,0916	-0,1615	0,2079	0,470	0,024
3,0	-0,1116	0,0872	-0,1646	0,1959	0,488	0,026

**Tab. 3.19:** Dilatométrie sous différentes pressions pour le modèle semi-flexible : paramètres de régression des branches liquide et vitreuse, et  $T_g$  résultante. Le refroidissement des fondus, composés de chaînes de longueur  $M = 10$ , a été effectué au taux  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$ .

$P$	Branche vitreuse		Branche liquide		$T_g$	$\Delta T_g$
	$\ln v_0$	$\alpha_{vit}$	$\ln v_0$	$\alpha_{liq}$		
0,01	-0,0695	0,1315	-0,1558	0,3187	0,460	0,018
0,2	-0,0732	0,1302	-0,1539	0,3032	0,466	0,020
0,4	-0,0755	0,1260	-0,1550	0,2928	0,476	0,020
0,6	-0,0778	0,1216	-0,1572	0,2850	0,486	0,024
0,8	-0,0808	0,1201	-0,1548	0,2705	0,492	0,022
1,0	-0,0849	0,1199	-0,1556	0,2619	0,498	0,024
1,3	-0,0859	0,1097	-0,1590	0,2527	0,511	0,024
1,5	-0,0883	0,1083	-0,1567	0,2411	0,517	0,036
1,7	-0,0916	0,1072	-0,1597	0,2366	0,527	0,028
2,5	-0,0994	0,0973	-0,1602	0,2077	0,551	0,032
3,0	-0,1044	0,0934	-0,1589	0,1896	0,566	0,036

l'évolution  $T_g(P)$  peut être considérée comme linéaire avec une pente donnée par

$$K_P = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{dT_g}{dP} = \frac{k_1}{k_3}. \quad (3.40)$$

Pour vérifier la capacité des modèles CG à rendre compte de l'influence de la pression lors du phénomène de transition vitreuse, nous avons appliqué à des fondus composés de chaînes flexibles ou semi-flexibles de longueur  $M = 10$  différentes simulations de dilatométrie isobare au taux  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$ , où  $P$  peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 3,0. Les systèmes, tous préparés à  $P = 1,0$ , ont été amenés à la pression désirée par modification de la valeur cible du barostat à  $T = 1,0$ . Les courbes de refroidissement obtenues sont représentées dans la figure 3.42 ; les paramètres de régression des branches liquide et vitreuse, ainsi que la  $T_g$  résultante sont données dans les tableaux 3.18 et 3.19. Les incertitudes sur  $T_g$  restent du même ordre de grandeur que celles obtenues dans la partie précédente à  $P = 1,0$ , bien qu'une légère hausse est distinguable pour les pressions les plus importantes.

Avant de quantifier l'augmentation attendue de  $T_g$  avec  $P$ , nous allons commenter l'allure des courbes de refroidissement. Celles-ci sont en bon accord avec les courbes expérimentales [31, 107] ; on constate en particulier que les pentes deviennent moins prononcées lorsque  $P$  augmente, que ce soit pour la branche liquide ou pour la branche vi-

treuse. Cela reflète simplement le fait, montré dans la partie 2.4.1, que sous l'effet d'une pression importante les particules d'un système CG se placent, même à très haute  $T$ , aussi près que possible des positions permettant de minimiser l'énergie du système, c'est-à-dire les positions LJ pour le modèle flexible, par exemple. Ainsi, lors d'un refroidissement, la tendance à la contraction du système pour permettre aux particules de se rapprocher encore plus de ces positions les plus favorables énergétiquement est d'autant plus faible que la pression est forte. De plus, il semble que l'effet de diminution de pente soit plus marqué pour le liquide surfondu que pour l'état vitreux, ce qui se traduit par une diminution de la force de la transition vitreuse  $\alpha_{\text{liq}}/\alpha_{\text{vit}}$  lorsque la pression augmente (tableau 3.20), en bon accord avec les expériences [31].

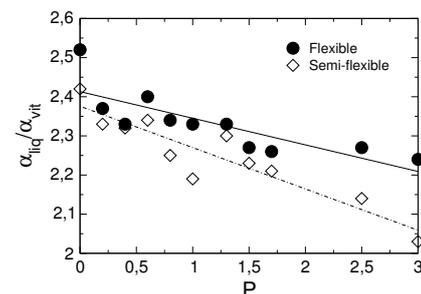
D'après la figure 3.43 montrant l'évolution de la force de transition avec  $P$  pour les deux modèles CG, une décroissance linéaire peut être proposée malgré des fluctuations assez importantes. Afin de certifier cette linéarité, il serait là aussi nécessaire de réitérer les opérations de refroidissement pour améliorer la précision des valeurs des coefficients de dilatation isobare. Il est également intéressant de noter que, comme c'est le cas lorsqu'on rend la chaîne polymérique plus rigide en passant du modèle flexible au modèle semi-flexible et, à un degré moindre, comme c'est le cas lorsqu'on augmente la taille de la chaîne, la diminution de la force de transition pour des valeurs de  $P$  croissantes est associée à une augmentation de la  $T_g$ .

Cette dépendance  $T_g(P)$  est représentée dans la figure 3.44 pour les deux modèles étudiés. Nous pouvons remarquer qu'en dehors du fait que  $T_g$  augmente bien avec la pression, nous retrouvons aussi que le fait discuté dans la partie précédente, à savoir que la  $T_g$  du modèle semi-flexible est toujours supérieure à celle du modèle flexible. De plus, il semble que la courbure de l'évolution  $T_g(P)$  soit également différente pour les deux types de chaînes ; en effet, l'évolution est assez clairement concave pour les semi-flexibles, mais paraît linéaire ou convexe pour les flexibles.

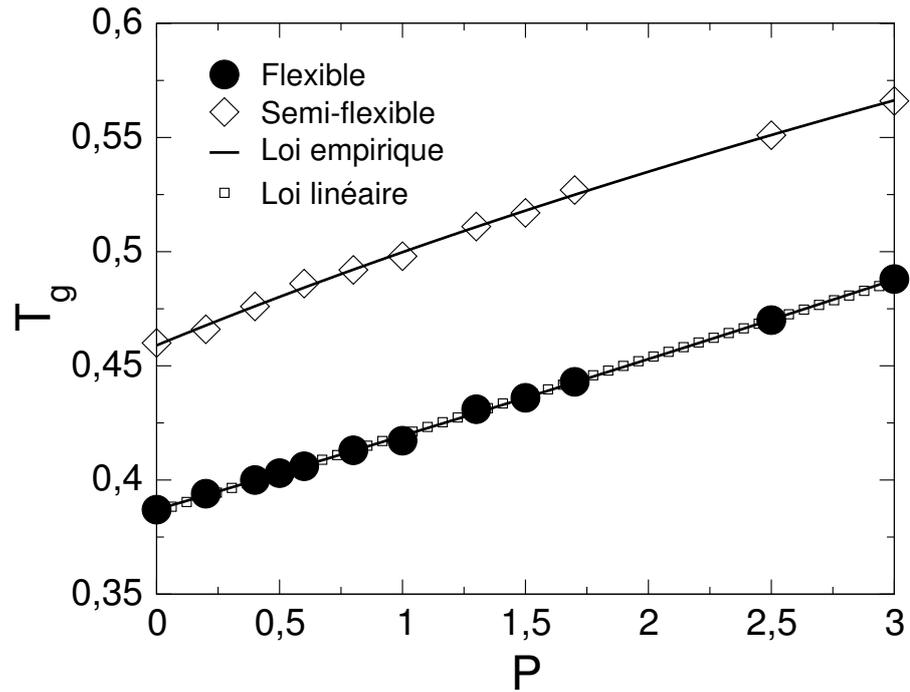
Nous avons appliqué la loi empirique donnée par l'équation (3.39) afin de décrire les évolutions  $T_g(P)$  trouvées. Les courbes de régression obtenues caractérisent de façon satisfaisante les résultats des simulations, et les jeux de paramètres  $\{k_1, k_2, k_3\}$  sont répertoriés dans le tableau 3.21. Les valeurs de  $k_2$  confirment la différence des allures notifiée ci-dessus pour la dépendance  $T_g(P)$ , puisque la puissance  $1/k_2$  de l'équation (3.39) devient supérieure à l'unité lorsqu'on passe du modèle semi-flexible au modèle flexible, provoquant ainsi un changement de courbure. Toutefois, nous avons trouvé très peu d'exemples où l'on trouve une évolution convexe [31]. En fait, la convexité est toujours relativement faible, que ce soit dans la référence précédente ou pour nos résultats, car le terme  $k_2/k_3$  est toujours très petit. Par conséquent, nous suggérons de modéliser cette évolution convexe, probablement at-

$P$	$\alpha_{\text{liq}}/\alpha_{\text{vit}}$	$\alpha_{\text{liq}}/\alpha_{\text{vit}}$
	Flexible	Semi-flexible
0,01	2,52	2,42
0,2	2,37	2,33
0,4	2,33	2,32
0,6	2,40	2,34
0,8	2,34	2,25
1,0	2,33	2,19
1,3	2,33	2,30
1,5	2,27	2,23
1,7	2,26	2,21
2,5	2,27	2,14
3,0	2,24	2,03

**Tab. 3.20:** Diminution de la force de transition vitreuse  $\alpha_{\text{liq}}/\alpha_{\text{vit}}$  lors d'une augmentation de la pression  $P$ .



**Fig. 3.43:** Evolution de la force de transition vitreuse avec  $P$  pour les deux modèles CG. Les lignes, continue pour le modèle flexible et tiretée-pointillée pour le modèle semi-flexible, mettent en évidence l'éventualité d'une décroissance linéaire.



**Fig. 3.44:** Evolution  $T_g(P)$  pour les deux modèles CG étudiés. Les barres d'erreur sur  $T_g$  ont été omises par souci de clarté.

Paramètres	Modèle flexible		Modèle semi-flexible
$k_1$	0,387	0,386	0,459
$k_2$	0,536	1,000	2,922
$k_3$	12,18	11,50	10,34

**Tab. 3.21:** Paramètres pour les modèles CG de la relation empirique donnée par l'équation (3.39) décrivant  $T_g(P)$ . Pour la deuxième colonne du modèle flexible une loi linéaire a été imposée, i.e.  $k_2 = 1$ , afin de caractériser la dépendance  $T_g(P)$  obtenue par une évolution restant concave, comme presque toujours observé expérimentalement (la première colonne représentant une évolution convexe).

tribuable aux incertitudes sur les mesures de  $T_g$ , par une loi linéaire, i.e. d'imposer une puissance  $1/k_2 = 1$  synonyme de limite d'une dépendance  $T_g(P)$  concave. Nous pouvons observer dans la figure 3.44 que la droite ainsi obtenue décrit apparemment tout aussi correctement la dépendance  $T_g(P)$  pour le modèle flexible que la loi convexe établie initialement par la régression non-linéaire.

Le fait que le paramètre  $k_2$  soit sans dimension est intéressant car il permet de confronter directement nos résultats aux résultats expérimentaux, en s'affranchissant du problème lié aux différences d'unités entre les grandeurs numériques et réelles. D'après la référence [123] et celles auxquelles elle renvoie, on peut remarquer que  $k_2$  est assujettie à varier entre des valeurs proches de l'unité, caractéristique d'une évolution  $T_g(P)$  quasi linéaire, à des valeurs autour de 10, caractéristique d'une évolution plus courbée, comme pour le poly(p-phenylène) [56]. Le fait que les valeurs de  $k_2$  obtenues par simulation soient comprises dans cet intervalle confirme la capacité des modèles CG à rendre compte qualitativement de l'influence de la pression sur un fondu dense de polymère lors du phénomène de transition vitreuse.

En outre, nous pouvons remarquer avec intérêt que ce sont souvent des polymères flexibles qui ont des puissances proches de 1, comme le cis-polyisoprène (PI) [35] ou le PDMS [124], et que la puissance diminue d'autant plus via une augmentation de  $k_2$  que le polymère est rigide, comme c'est le cas pour le poly(p-phenylène) avec ses trois noyaux aromatiques successifs constituant le motif de chaîne. Précisons toutefois que des contre-exemples sont tout de même observables ; le polyméthylméthacrylate (PMMA), relativement rigide, possède ainsi un  $k_2$  proche de 1 [154]. Notons enfin que certaines valeurs expérimentales de  $k_2$  pour des polymères moins flexibles que le PDMS sont en bon accord

avec celle du modèle semi-flexible, comme par exemple celle pour le polypropylène glycol (PPG) valant 3,110 [8] ou celle de 3,240 pour le polyméthyl(p-toluylsiloxane) (PMpTS) [107, 112]. Cette bonne correspondance, ajoutée au fait que la tendance de l'évolution de la dépendance  $T_g(P)$  lorsqu'on passe du modèle flexible au modèle semi-flexible est également retrouvée, met en évidence que nos modèles CG reproduisent non seulement cette dépendance qualitativement, mais qu'une approche quantitative est aussi possible : cela représente tout l'objet du chapitre suivant.



# 4 Mapping

## 4.1 Des valeurs numériques aux valeurs expérimentales

### 4.1.1 Motivation

Nous avons montré dans le chapitre précédent que des chaînes de faible résolution permettent de reproduire efficacement, car économisant du temps de calcul par rapport à des simulations tout-atome par exemple, des phénomènes intermoléculaires tels que la transition vitreuse, à condition qu'ils ne soient pas spécifiques à un polymère donné. Ainsi, les dépendances  $T_g(M)$  et  $T_g(P)$  (parties 3.3 et 3.4), la chute, lorsque la température tend vers  $T_g$  par des valeurs inférieures, du module de Young  $E$  caractéristique de l'état vitreux (partie 3.2.2) sont quelques-uns des comportements qui ont pu être retrouvés qualitativement par les simulations des modèles CG. Celles-ci ont également pu apporter des éléments nouveaux permettant d'améliorer la compréhension de ces comportements, en particulier pour la chute de  $E$ . Néanmoins, il est intéressant de savoir si ces résultats numériques peuvent également conduire vers une approche expérimentale ou restent cantonnés à la théorie.

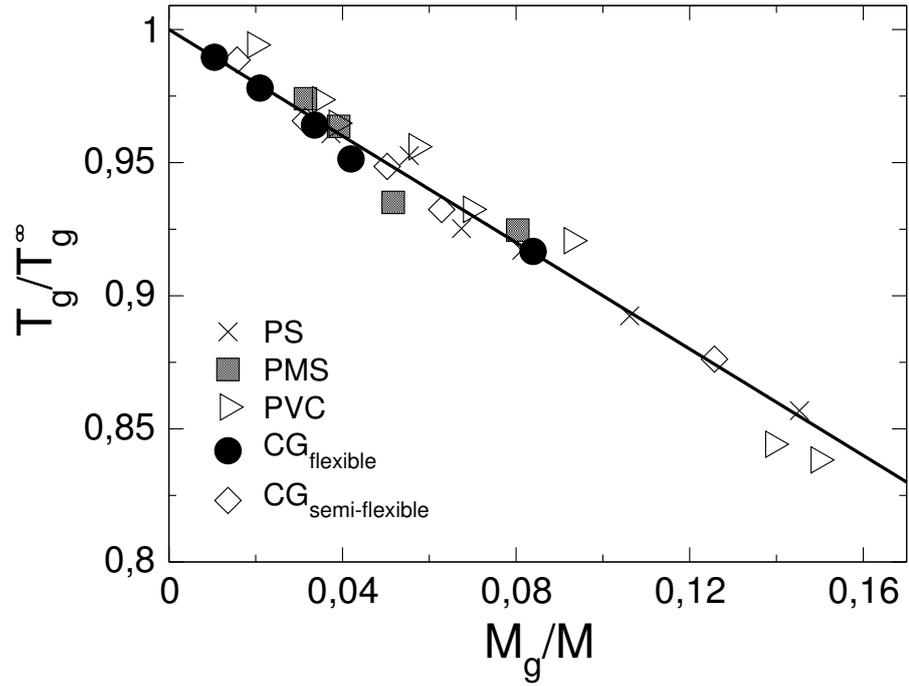
Certains résultats du chapitre 3 ont mis en évidence qu'une vision quantitative des simulations de fondus CG était possible. Le fait que les valeurs adimensionnées que sont le coefficient de Poisson  $\nu$ , le rapport  $\alpha_{\text{liq}}/\alpha_{\text{vit}}$ , caractérisant la force de la transition vitreuse, ou le paramètre  $k_2$  de la relation empirique représentant la dépendance  $T_g(P)$  donnée par l'équation (3.39), soient du même ordre pour nos modèles CG que pour divers polymères réels va en effet dans ce sens. Ce sentiment peut encore être renforcé par une normalisation de la relation de Flory  $T_g(M^{-1})$  en la divisant par  $T_g^\infty$  pour obtenir

$$\frac{T_g(M)}{T_g^\infty} = 1 - \frac{K}{T_g^\infty} \frac{1}{M}, \quad (4.1)$$

et en comparant les données sans dimension obtenues pour nos chaînes

## Sommaire

4.1 Des valeurs numériques aux valeurs expérimentales . . . . .	115
4.1.1 Motivation . . . . .	115
4.1.2 Principe de conversion . . . . .	117
4.1.3 Attribution des modèles . . . . .	122
4.2 Applications . . . . .	124
4.2.1 Reproduction quantitative de grandeurs physiques . . . . .	124
4.2.2 Limites . . . . .	127



**Fig. 4.1:** Loi phénoménologique de Flory normalisée donnée par l'équation (4.1) représentée pour les trois polymères réels et nos modèles CG. La ligne continue correspond à la droite d'équation  $y = 1 - x$  et sert de guide pour les yeux.

CG courtes et pour des polymères réels de faible poids moléculaire, tel que dans les deux cas  $M \lesssim M_e$  ( $M$  ne représente pas la longueur de chaîne pour un polymère réel, mais sa masse molaire, i.e la longueur de chaîne, ou degré de polymérisation, multipliée par la masse molaire d'un monomère). Les points expérimentaux de l'évolution  $T_g(M)$  des trois polymères utilisés pour cette comparaison, polystyrène (PS), poly( $\alpha$ -méthylstyrène) (PMS) et polyvinyle de chlorure (PVC), sont répertoriés dans le tableau 4.1.

**Tab. 4.1:** Données expérimentales  $T_g(M)$  à  $P = 1$  bar pour trois polymères de faible poids moléculaire : le polystyrène (PS), le poly( $\alpha$ -méthylstyrène) (PMS) et le polyvinyle de chlorure (PVC). Les données sont respectivement extraites de [130], [33] et [117].

Polystyrène		Poly( $\alpha$ -méthylstyrène)		Polyvinyle de chlorure	
$M$ (g.mol $^{-1}$ )	$T_g$ (K)	$M$ (g.mol $^{-1}$ )	$T_g$ (K)	$M$ (g.mol $^{-1}$ )	$T_g$ (K)
1220	313	1800	356	1000	287
1670	326	2800	360	1500	313
2180	335	3700	371	2000	317
2630	338	4600	375	2440	325
3200	348	6500	391	3600	328
4750	351	–	–	4000	331
–	–	–	–	7000	338

Polymère	$T_g^\infty$	$M_g$
PS	365	176
PMS	385	145
PVC	341	127
CG <sub>flexible</sub>	0,432	0,336
CG <sub>semi-flexible</sub>	0,525	0,503

**Tab. 4.2:** Paramètres de la relation de Flory  $T_g(M^{-1})$  adimensionnée pour les trois polymères réels et les modèles CG.

Les grandeurs  $T_g^{\infty 1}$  et  $M_g = K/T_g^\infty$  découlant de ces points sont représentées dans le tableau 4.2, où les valeurs pour les modèles CG obtenues à  $P = 1,0$  sont aussi rappelées. La confrontation des données adimensionnées pour les différentes espèces est effectuée dans la figure 4.1.

<sup>1</sup>On rappelle que cette valeur est plutôt une  $T_g^\infty$  apparente pour les petites chaînes.

Nous pouvons encore une fois voir sur cette figure en raison des fluctuations par rapport à la droite de référence à quel point il est difficile de déterminer très précisément la  $T_g$ , que ce soit expérimentalement ou par simulation, ou encore que ce soit en raison du choix de la méthode de mesure (influence de la vitesse de refroidissement ou de la fréquence de sondage de l'échantillon), des erreurs de mesure ou des incertitudes dûes à des extrapolations de courbes.

Cependant, un aspect plus important, du moins en ce qui concerne ce chapitre, à retenir de cette figure est que les points expérimentaux et ceux provenant des simulations se trouvent dans la même zone sur la droite de référence. Cette bonne concordance des données sans dimension pour l'évolution  $T_g(M)$  est très significative, et conforte effectivement l'idée que l'établissement d'une correspondance entre les polymères réels et les modèles CG peut permettre l'obtention d'informations quantitatives à partir des résultats numériques au sujet de divers phénomènes intermoléculaires, à condition que ceux-ci soient universels, comme c'est par exemple le cas pour le phénomène de cavitation, étudiée dans le chapitre suivant, ou la transition vitreuse.

### 4.1.2 Principe de conversion

L'étape de conversion des unités LJ en unités SI est a priori toujours possible pour se ramener à des valeurs macroscopiques à partir des résultats numériques. En effet, il suffit pour cela d'établir une correspondance entre les unités de longueur, d'énergie et de masse, c'est à dire d'exprimer le paramètre LJ géométrique  $\sigma_{LJ}$  en m, le paramètre LJ d'énergie  $\epsilon_{LJ}$  en J (on exprimera plutôt  $\epsilon_{LJ}/k_B$  en K) et de donner une masse moléculaire (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) aux particules sphériques, autrement dit déterminer le nombre de monomères  $n$  par particule. Néanmoins, cela n'assure pas une approche quantitative correcte, qui ne pourra être obtenu que par l'attribution d'un modèle adéquat au polymère réel à étudier.

Dans la référence [91], Kremer et coll. ont établi la correspondance "paramètres LJ-grandeurs réelles" pour le modèle CG décrit par les potentiels FENE standard plus LJ, très similaire à notre modèle flexible comme nous l'avons montré dans la partie 2.2, en confrontant la diffusion expérimentale des particules à celle des systèmes CG. Sukumaran et coll. ont plutôt tenté de reproduire pour le même modèle la valeur du module de cisaillement du plateau caoutchoutique  $G_M^0$  via, en particulier, la détermination de  $M_e$  par l'analyse des chemins primitifs [151], décrite dans la partie 2.5.1.

Cependant, en convertissant en unités SI la valeur du module de Young  $E_{LJ}$  obtenue pour nos polymères CG à l'état profondément vitreux (i.e. à une  $T$  très inférieure à  $T_g$ ), environ égale à 50 en unités LJ et dépendant peu de la flexibilité des chaînes (partie 3.2.2), selon la

multiplication

$$E_{SI} = E_{LJ} \cdot \frac{\epsilon_{LJ}}{\sigma_{LJ}^3} \quad (4.2)$$

à partir des correspondances proposées pour  $\sigma_{LJ}$  et  $\epsilon_{LJ}$  par les références [91, 151], il n'est pas possible, pour de nombreux polymères, de retrouver les valeurs expérimentales de  $E$  comprises entre 1 et 5 GPa. Nous pouvons conclure de cette observation qu'un même modèle CG ne saurait convenir pour tous les polymères quant à l'obtention de résultats quantitativement valables, et qu'il semble nécessaire pour aboutir à cette fin de tenir compte des propriétés physiques des polymères à modéliser.

Toutefois, il ne paraît pas justifié de se baser uniquement sur la flexibilité de leurs chaînes pour leur attribuer un modèle CG tel que ceux étudiés dans ce travail, qui conduirait, par exemple, à utiliser le modèle flexible pour le polyéthylène (PE) et le modèle semi-flexible pour le polystyrène (PS). En effet, d'une part, comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie 3.3.2, la rigidité de nos chaînes semi-flexibles est intrinsèque et non pas une manifestation des barrières énergétiques importantes à la rotation autour des liaisons covalentes en présence de groupes latéraux rigides, comme c'est le cas pour le polystyrène. D'autre part, il est aisément concevable que pour les systèmes denses de polymère auxquels on s'intéresse ici, la façon dont les particules sont entassées a également une grande importance. Cet entassement dépend forcément des forces jouant un rôle prépondérant dans la distribution des particules dans un fondu, mais nous pouvons vérifier à partir de données expérimentales qu'il ne semble pas y avoir de corrélation triviale avec la rigidité des chaînes.

Pour cela, il nous faut tout d'abord expliquer comment est quantifié l'entassement des particules. Celui-ci est représenté par une longueur caractéristique  $p$  reliée à l'inverse du nombre de chaînes se trouvant à l'intérieur d'un volume d'une chaîne donnée de l'échantillon, et qui est définie selon [171]

$$p = (\rho_{ch} R_e^2)^{-1}, \quad (4.3)$$

où  $\rho_{ch}$  est la densité de chaîne dans le système. On conçoit à partir de cette dernière expression que  $p$  est intrinsèquement reliée à la taille d'une chaîne et au volume qu'elle occupe; en fait,  $p$  peut être vue comme la distance à partir de laquelle les chaînes s'interpénètrent, c'est-à-dire la distance où une chaîne donnée pénètre dans l'espace décrit par une autre chaîne. Ainsi, une petite valeur de  $p$  sera caractéristique d'une interpénétration à courte distance, et inversement pour une grande valeur de  $p$ .

D'après l'équation (4.3) la longueur d'entassement  $p$  est directement reliée à  $R_e^2$ , tout comme le sont les grandeurs décrivant la rigidité,  $C_\infty$  ou  $l_K$ . Ainsi, à partir de mesures expérimentales de la distance bout-à-bout au carré à  $T = 413$  K sous pression atmosphérique [46, 135], il peut effectivement être conclu qu'il n'existe pas de relation simple

entre rigidité des chaînes et entassement d'un système. Par exemple, nous pouvons observer que le squelette d'une chaîne de polystyrène est plus rigide que celui d'une chaîne de polyéthylène ou de polydiméthylsiloxane ( $C_\infty = 9.6$  contre respectivement 7.3 et 6.3), tandis que l'échantillon de polymère s'entasse mieux ( $p = 3.948 \text{ \AA}$ ) qu'un échantillon de polyéthylène ( $p = 1.694 \text{ \AA}$ ) mais moins qu'un échantillon de polydiméthylsiloxane ( $p = 4.056 \text{ \AA}$ ).

En raison de son importance pour la description des fondus polymériques, Witten et coll. ayant même suggéré qu'elle est capable de contrôler leurs propriétés physiques fondamentales [171], nous avons choisi d'établir la correspondance au-dessus de  $T_g$  entre les valeurs expérimentales ( $T = 413 \text{ K}$  à  $P = 1 \text{ bar}$ ) et numériques ( $T = 1,0$  à  $P = 1,0$ ) de la longueur d'entassement  $p$  pour convertir le paramètre  $\sigma_{LJ}$  en unités SI. Pour cela, nous avons déterminé  $p$  pour les chaînes CG "infinies"<sup>2</sup> à  $T = 1,0$  en substituant tout d'abord  $\rho_{ch}$  par  $N/MV$  dans l'équation (4.3) afin d'arriver à l'expression

$$p = \frac{M}{\rho R_e^2} = \frac{1}{\rho l_0^2 C_\infty}, \quad (4.4)$$

pour laquelle les paramètres  $\rho$  et  $C_\infty$  ont été déterminés lors de la description des modèles du chapitre 2 et sont rappelés dans le tableau 4.3 ci-contre. Nous obtenons  $p = 0,67$  pour le modèle flexible et  $p = 0,35$  pour le modèle semi-flexible. Il peut être noté que ces valeurs de longueur d'entassement, représentative de la distance d'interpénétration des chaînes, semblent fort logiquement en corrélation avec la longueur d'enchevêtrement  $M_e$ , valant respectivement 70 et 22 pour les modèles flexible et semi-flexible (partie 2.5.1).

Pour exprimer le terme énergétique  $\epsilon_{LJ}/k_B$  en grandeurs réelles, nous avons confronté les valeurs des  $T_g^\infty$  apparentes obtenues à  $P = 1,0$  par simulation aux  $T_g^\infty$  des polymères réels sous pression atmosphérique, ce qui peut doublement paraître problématique car ces dernières sont déterminées à partir de chaînes très longues ( $M > M_e$ ) et que nous verrons un peu plus loin que la pression atmosphérique correspond plutôt à  $P \approx 0$  en uLJ. La véritable valeur numérique de  $T_g^\infty$  concordant avec la valeur expérimentale est en effet sous-estimée dans le premier cas, puisqu'il a été montré que les  $T_g$  des chaînes où  $M > M_e$  dévient quelque peu par valeurs supérieures du comportement des chaînes courtes (figure 3.27), et est surestimée (pour des chaînes où  $M < M_e$ ) dans le second cas, puisque qu'il a été établi dans la partie 3.4 que  $T_g$  augmente avec la pression (figure 3.44). Ainsi, nous pouvons considérer que les deux effets se compensent en première approximation, d'autant plus

Modèle	$\rho$	$C_\infty$	$p$
Flexible	0,924	1,72	0,67
Semi-flexible	0,920	3,36	0,35

**Tab. 4.3:** Longueur d'entassement  $p$  à  $T = 1,0$  et  $P = 1,0$  pour les deux modèles CG, et paramètres nécessaires à son calcul selon l'équation (4.4). La densité  $\rho$  correspond à la valeur  $\rho(\infty)$  déterminée dans la partie 2.1 pour les grandeurs longueurs de chaîne.

<sup>2</sup>Ce qui signifie que la longueur de chaîne  $M$  est telle qu'on se trouve sur le plateau caractérisant  $\rho(\infty)$  (figure 2.4) et  $C_\infty$  (figures 2.12 et 2.14), c'est-à-dire à partir de  $M \approx 100$ .

qu'il peut être constaté dans les études précédentes que les écarts entraînés par la sous-estimation ou la surestimation restent relativement faibles.

Par conséquent, l'utilisation des  $T_g^\infty$  apparentes à  $P = 1,0$ , qui ont l'avantage d'avoir été déterminées de manière identique pour les deux modèles CG, permet plus que probablement d'obtenir un bon ordre de grandeur pour la conversion du terme énergétique  $\epsilon_{LJ}/k_B$  en unités SI. Plus particulièrement, le mapping obtenu sera suffisamment pertinent pour remplir l'un de ses objectifs, à savoir d'établir lequel des deux modèles CG étudiés est le plus adéquat pour décrire tel ou tel polymère donné. Toutefois, il est évident que pour améliorer la reproduction en grandeurs réelles d'un comportement universel pour un certain polymère, par exemple les évolutions  $T_g(M)$  ou  $T_g(P)$ , une correspondance exacte entre les  $T_g^\infty$  numérique et expérimentale doit être effectuée. Cela passera forcément par la détermination de la véritable  $T_g^\infty$  à  $P = 0$  en simulation, car il paraît peu envisageable de pouvoir trouver dans la littérature des valeurs réelles correspondant aux  $T_g^\infty$  apparentes à  $P = 1,0$ .

La dernière étape du mapping consiste à déterminer le nombre de monomères  $n$  compris dans une particule CG dans un polymère donné. Pour cela, il faut établir une équivalence entre des grandeurs numériques et expérimentales rendant compte du nombre total de particules dans le système. Nous avons décidé de confronter pour des chaînes "infinies" à l'état liquide équilibré, aux mêmes conditions de température et pression que pour  $p$ , les valeurs de  $R_e^2$  et de la densité  $\rho$  (qui n'est pas une densité particulière pour les valeurs expérimentales mais exprimée en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), afin de montrer qu'on aboutit à des valeurs similaires et donc de confirmer la valeur de  $n$  obtenue.

En considérant que  $M_{\text{exp}} = nM_0M$ , la valeur de  $n$  s'obtient par le biais de  $R_e$  selon

$$\left(\frac{R_e^2}{M}\right)_{\text{exp}} = \frac{R_e^2\sigma_{LJ}^2}{nM_0M}, \quad (4.5)$$

où l'indice *exp* dénote la valeur expérimentale, l'absence d'indice la valeur numérique,  $M$  la masse moléculaire d'une chaîne (donc toujours la longueur de chaîne pour les modèles CG),  $M_0$  celle d'un monomère et le paramètre LJ  $\sigma_{LJ}$  étant exprimé en unité SI, selon la conversion déjà effectuée via la longueur d'entassement  $p$  lorsqu'on arrive à ce stade du mapping. Finalement, on aboutit à

$$n = \frac{R_e^2/M}{(R_e^2/M)_{\text{exp}}} \times \frac{\sigma_{LJ}^2}{M_0}. \quad (4.6)$$

Pour obtenir la valeur de  $n$  à partir de cette expression, on utilise la relation  $R_e^2/M = C_\infty l_0^2$ , les valeurs de  $C_\infty$  pour les modèles CG étant redonnées dans le tableau 4.3 précédent. Si on procède à partir de la

Polymère ( $M_0$ )	Grandeurs expérimentales				Modèle flexible				Modèle semi-flexible			
	$p$ (en Å)	$T_g$ (en K)	$R_g^2/M$ (en Å <sup>2</sup> mol.g <sup>-1</sup> )	$\rho$ (en g.cm <sup>-3</sup> )	$\sigma_{LJ}$ (en Å)	$\epsilon_{LJ}/k_B$ (en K)	$n$ (via $R_e$ )	$n$ (via $\rho$ )	$\sigma_{LJ}$ (en Å)	$\epsilon_{LJ}/k_B$ (en K)	$n$ (via $R_e$ )	$n$ (via $\rho$ )
PE (28 g.mol <sup>-1</sup> )	1,694	237	1,250	0,784	2,53	548	0,29	0,30	4,84	452	2,10	2,08
PIB (56 g.mol <sup>-1</sup> )	3,431	200	0,570	0,849	5,12	463	1,32	1,33	9,81	381	9,47	9,37
PEE (56 g.mol <sup>-1</sup> )	4,058	223	0,507	0,807	6,06	516	2,08	2,09	11,59	428	14,86	14,68
PEO (44 g.mol <sup>-1</sup> )	1,938	232	0,805	1,064	2,89	537	0,38	0,38	5,54	442	2,72	2,69
PP (42 g.mol <sup>-1</sup> )	3,133	263	0,670	0,791	4,68	609	1,25	1,26	8,95	501	8,94	8,83
PS (104 g.mol <sup>-1</sup> )	3,948	373	0,434	0,969	5,89	863	1,24	1,24	11,28	710	8,86	8,75
PMMA (100 g.mol <sup>-1</sup> )	3,457	367	0,425	1,130	5,16	850	1,01	1,01	9,88	699	7,22	7,13
PBD (54 g.mol <sup>-1</sup> )	2,295	180	0,876	0,826	3,43	417	0,40	0,40	6,56	343	2,86	2,83
PI (68 g.mol <sup>-1</sup> )	3,201	205	0,625	0,830	4,78	475	0,86	0,87	9,15	390	6,19	6,12
PDMS (74,1 g.mol <sup>-1</sup> )	4,056	150	0,457	0,895	6,05	347	1,74	1,74	11,59	286	12,46	12,30

**Tab. 4.4:** Valeurs de  $\sigma_{LJ}$ ,  $\epsilon_{LJ}$  et  $n$  en unités SI pour les modèles flexible et semi-flexible selon le polymère à représenter. Abréviations (en anglais) : polyéthylène (PE), polyisobutylène (PIB), polyéthyléthylène (PEE), oxyde de polyéthylène (PEO), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polyméthylmétacrylate (PMMA), polybutadiène (PBD), cis-polyisoprène (PI), polydiméthylsiloxane (PDMS).

densité  $\rho$ , on peut écrire

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{nM_0N}{N_A V_{\text{exp}}}, \quad (4.7)$$

où l'on rappelle que  $N$  est le nombre total de particules dans la boîte de simulation,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $V_{\text{exp}}$  le volume de l'échantillon réel. En écrivant que  $V_{\text{exp}} = V\sigma_{LJ}^3$ ,  $V$  étant le volume de la boîte de simulation et  $\sigma_{LJ}$  exprimé en unité SI, on obtient

$$n = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho} \times \frac{N_A \sigma_{LJ}^3}{M_0}, \quad (4.8)$$

où  $\rho = 0.924$  et  $0.920$  à  $T = 1,0$  pour, respectivement, les modèles flexible et semi-flexible.

**Remarques importantes.** Les résultats du mapping établi pour dix polymères réels sont donnés dans le tableau 4.4. Les valeurs expérimentales pour la conversion du paramètre  $\epsilon_{LJ}/k_B$ , pour laquelle les problèmes rencontrés ont déjà été discutés, sont extraites de [135]. Pour la détermination de  $\sigma_{LJ}$  en unités SI et de  $n$ , les valeurs expérimentales proviennent de la référence [46]. Pour ces deux dernières grandeurs, on peut également se poser la question de la validité de la conversion, comme cela a été fait pour le paramètre énergétique.

En effet, il peut maintenant être vérifié à partir du tableau 4.4 que la pression numérique  $P = 1,0 \epsilon_{LJ}/\sigma_{LJ}^3$  est de l'ordre d'une ou de plusieurs dizaines de MPa, donc largement supérieure à la pression atmosphérique, très proche de  $P \approx 0$  en uLJ. Cependant, nous avons montré dans la partie 2.4.1 que les propriétés utilisées pour le mapping,  $R_g^2$  (et donc également  $C_\infty$ ) et  $\rho$  changent relativement peu pour les systèmes denses étudiés lorsqu'on passe de  $P = 1,0$  à  $P \approx 0$ , justifiant

les correspondances effectuées. Précisons toutefois que le fait d'utiliser la valeur de  $n$ , pour laquelle de faibles écarts sont notables dans le cas de la conversion du modèle semi-flexible, découlant de  $R_e^2$ , dont la valeur reste sensiblement identique à  $T = 1,0$  lorsqu'on diminue la pression, semble plus correct que d'utiliser celle provenant de  $\rho$ , qui est légèrement modifiée sous l'effet d'une diminution de la pression à cette température ( $\rho \approx 0,92$  à  $P = 1,0$  contre  $\rho \approx 0,85$  à  $P \approx 0$ , figure 2.22).

Dans le même ordre d'idée, on peut remarquer à partir du tableau 4.4 que  $T = 1,0$  ne correspond pas forcément à 413 K pour les polymères réels, mais que dans les deux cas on se retrouve bien dans un état liquide des polymères déjà assez éloigné de la transition vitreuse. Cela assure la légitimité du mapping, car dans cet état les grandeurs expérimentales  $R_e^2$  et  $p$  mises en jeu dépendent peu de la température [46] (ce n'est évidemment pas le cas pour  $\rho$  qui varie en fonction de  $T$  en raison de la dilatation thermique, d'où un autre intérêt d'utiliser  $R_e^2$  pour établir la valeur de  $n$ ).

### 4.1.3 Attribution des modèles

En considérant simplement le tableau 4.4, on peut d'ores et déjà douter de la possibilité d'utiliser le modèle flexible pour représenter de façon quantitativement acceptable des polymères réels quand  $n$  est petit devant 1 (PE, PEO, PBD), tout comme on peut douter de l'utilisation du modèle semi-flexible quand  $n$  est supérieur à 10 (PEE, PDMS, voire PIB)<sup>3</sup>. Pour confirmer cela et déterminer pour tous les dix polymères étudiés s'il est préférable d'utiliser le modèle flexible ou semi-flexible afin d'obtenir une approche quantitative acceptable, nous avons comparé les valeurs expérimentales du module de Young  $E$  des polymères à l'état profondément vitreux à la valeur numérique exprimée en grandeur réelle d'après le mapping précédent.

Les valeurs expérimentales de  $E$  dépendent beaucoup de "l'histoire" de l'échantillon du polymère étudié, cet état étant hors-équilibre. Toutefois, comme déjà mentionné dans le chapitre précédent, elles varient entre 1 et 5 GPa. Les valeurs des modules de Young obtenus numériquement dépendent aussi quelque peu de l'histoire de l'échantillon profondément vitreux simulé, mais nous rappelons qu'à partir d'un certain nombre de calculs indépendants elles deviennent centrées autour d'une valeur moyenne environ égale à 50 uLJ, et que si ce nombre devient suffisamment important elles forment une distribution gaussienne (partie 3.2.2).

Comme déjà décrit par l'équation (4.2) lorsqu'il a été établi qu'un même modèle CG ne saurait représenter tous les polymères, il suffit pour convertir la valeur  $E_{LJ}$  en grandeur quantitative de la multiplier par le rapport  $\epsilon_{LJ}/\sigma_{LJ}^3$ , où les paramètres LJ sont exprimés pour chaque

<sup>3</sup>Il est intéressant de noter que c'est aussi pour ces cas-là que les écarts entre les valeurs de  $n$  provenant de  $R_e^2$  et de  $\rho$  sont les plus importants.

polymère dans leurs valeurs correspondantes en unités SI, repertoriées dans le tableau 4.4. Les résultats de la conversion sont donnés dans le tableau 4.5.

Polymère	Modèle flexible $E_{SI}$ (en GPa)	Modèle semi-flexible $E_{SI}$ (en GPa)
PE	23	2,8
PIB	2,4	0,28
PEE	1,6	0,19
PEO	15	1,8
PP	4,1	0,48
PS	2,9	0,34
PMMA	4,3	0,50
PBD	7,1	0,84
PI	3,0	0,35
PDMS	1,1	0,13

La conversion de  $E_{LJ}$  en grandeurs réelles permet effectivement de dire quel est le meilleur modèle pour tel ou tel polymère. En effet, pour le PE, PEO et à un degré moindre pour le PBD, la valeur de  $E$  calculée est beaucoup trop élevée pour le modèle flexible. Ce dernier, comme on s’y attendait déjà en raison des valeurs de  $n$  trop faibles, ne pourra pas être utilisé pour obtenir une vision quantitative pour ces trois polymères. De même, comme attendu par les considérations sur  $n$ , le modèle semi-flexible ne pourra pas être utilisé pour le PEE, PDMS et probablement pour le PIB, car il conduit à des  $E$  trop faibles. Quant aux autres, il semblerait que le choix du modèle flexible soit préférable, car les valeurs de  $E$  calculées restent bien dans la gamme expérimentale alors qu’elles en sont assez inférieures pour le modèle semi-flexible, même si cela commence à être moins marqué pour le PP ou PMMA.

Pour généraliser cette attribution de modèle CG à d’autres polymères réels, nous suggérons de déterminer une valeur adimensionnée  $A_{RM}$  caractérisant à la fois le polymère à étudier numériquement et les modèles. Cette grandeur permettra la sélection d’un modèle pour un polymère réel donné en cas de valeurs de  $A_{RM}$  concordantes.  $A_{RM}$  doit a priori tenir compte de la flexibilité des chaînes mais aussi de l’entassement des particules. Un choix naturel se porte donc vers  $A_{RM} = l_K/p$ . En se rappelant qu’à  $T = 1,0$  les longueurs de Kuhn valent 1,66 et 3,25, nous obtenons respectivement  $A_{RM} = 2,48$  et 9,29 pour les modèles flexible et semi-flexible. Les valeurs expérimentales de  $A_{RM}$  à 413 K obtenues à partir de [46, 135] sont repertoriées dans le tableau 4.6. En fait, seules les valeurs de  $p$  sont explicitement données dans ces références (tableau 4.4), les valeurs de  $l_K$  sont déterminées à partir de l’expression

$$(l_K)_{\text{exp}} = \sqrt{\left(M_0 C_\infty \frac{R_e^2}{M}\right)_{\text{exp}}}, \quad (4.9)$$

établie à partir des équations (1.48) et (1.51) exprimées en unités SI. Les valeurs expérimentales de  $C_\infty$  extraites de [135], nécessaires pour

**Tab. 4.5:** Valeurs quantitatives du module de Young  $E_{SI}$  obtenues par conversion de la valeur numérique  $E_{LJ} \approx 50$  pour dix polymères réels selon le modèle CG attribué. La conversion de la valeur numérique s’effectue selon l’équation (4.2) à l’aide du mapping résumé dans le tableau 4.4.

Polymère	$C_\infty$	$A_{RM} = l_K/p$
PE	7,3	9,44
PIB	6,8	4,29
PEE	5,9	3,19
PEO	5,5	7,20
PP	6,0	4,15
PS	9,6	5,27
PMMA	9,1	5,69
PBD	5,6	7,09
PI	5,0	4,55
PDMS	6,3	3,60

**Tab. 4.6:** Valeurs expérimentales de  $A_{RM}$  à  $T = 413$  K.

le calcul des  $l_K$  réelles, sont aussi repertoriées dans le tableau 4.6.

La confrontation des valeurs de  $A_{RM}$  des polymères réels et des modèles CG confirme les conclusions tirées de l'étude de  $E$ , tout en les modulant quelque peu. Pour obtenir un aspect quantitatif correct, il est bien établi qu'il faudra utiliser le modèle flexible pour le PEE, PDMS et PIB et le modèle semi-flexible pour le PE, PEO et PBD. Les autres, ayant une valeur de  $A_{RM}$  plus proche de 2,48 que de 9,29, seront a priori mieux modélisés par les chaînes flexibles, comme suggéré également par les valeurs de  $E$ . Notons toutefois, les valeurs assez surprenantes de  $A_{RM}$  obtenues pour le PP et PS. En effet, à la lumière des résultats sur  $E$ , on aurait pu s'attendre à une valeur plus élevée, respectivement plus faible, pour le PP et le PS. Cela reflète que cette attribution de modèle CG ne donne qu'une tendance; elle permet d'éliminer un modèle pour un polymère donné lorsque les valeurs de  $A_{RM}$  sont trop discordantes, mais elle n'est en aucun cas définitive pour les polymères ayant des valeurs intermédiaires. Ainsi, l'utilisation du modèle semi-flexible pour des polymères tels que le PS et le PMMA n'est pas absurde, puisque ces chaînes sont tout de même assez rigides<sup>4</sup> en réalité, comme montré d'ailleurs par les valeurs de  $C_\infty$  dans le tableau 4.6. Cela est de plus justifié dans la figure 4.1, où l'on voit que les données provenant du modèle semi-flexible sont en tout aussi bon accord avec les résultats expérimentaux pour le PS, que ceux provenant du modèle flexible.

Il est fort probable que les résultats quantitatifs obtenus après le mapping seront d'autant meilleurs que les valeurs expérimentale et numérique de  $A_{RM}$  sont proches. Pour confirmer cela, on pourrait, dans une étude ultérieure, modifier la valeur de  $A_{RM}$  des modèles CG pour l'adapter aux valeurs expérimentales en jouant sur la flexibilité des chaînes via le potentiel angulaire, par exemple. En cas de confirmation, il pourra être conclu qu'il est possible de représenter tout polymère réel par un certain modèle CG, dont les potentiels caractéristiques ont été modulés afin de faire coïncider sa valeur  $A_{RM}$  avec celle du polymère à modéliser.

## 4.2 Applications

### 4.2.1 Reproduction quantitative de grandeurs physiques

Grâce au mapping que nous venons d'établir, il est possible d'obtenir une estimation quantitative des résultats de toute simulation mettant en jeu des modèles CG. Nous pouvons ainsi justifier par exemple le fait

---

<sup>4</sup>Même si cette rigidité n'est pas intrinsèque comme c'est le cas pour le modèle CG semi-flexible.

mentionné dans la partie 3.2.2, à savoir que si l'on avait suivi l'évolution du module de Young en fonction de  $T$  pour des chaînes telles que  $M > M_e$  à l'instar de ce qui a été effectué pour les chaînes avec  $M < M_e$ , un plateau caoutchoutique immédiatement après  $T_g$  n'en aurait pas pour autant été décelable, comme cela l'est en pratique. En effet, la valeur de  $E$  représentative de ce plateau est de l'ordre du MPa [46, 81, 129], ce qui d'après le tableau 4.4 correspond dans tous les cas à une valeur très proche de 0 en  $\epsilon_{LJ}/\sigma_{LJ}^3$  et par conséquent pas très significative, surtout en ce qui concerne le formalisme de fluctuation qui détermine les valeurs de  $E$  avec des barres d'erreur supérieures à l'unité (tableau 3.3).

Afin de mettre en pratique plus explicitement le mapping proposé, nous allons convertir, et puis comparer aux valeurs expérimentales, deux grandeurs découlant directement des études menées dans le chapitre 3, à savoir la différence des coefficients de dilatation isobare  $\alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vit}}$  et la vitesse transversale du son reliée aux propriétés élastiques d'un état vitreux,  $c_T = \sqrt{G/\rho}$ . Nous avons mis en évidence dans la partie 3.3.1 que la différence  $\alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vit}}$  dépend de la longueur de chaîne  $M$ . Comme généralement les données expérimentales tabulées sont obtenues pour des chaînes de polymère enchevêtrées très longues (sauf si la dépendance en longueur de chaîne d'une propriété physique veut être spécifiée), il convient de prendre les résultats numériques disponibles se rapprochant le plus de ces conditions pour effectuer la conversion de  $\alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vit}}$  en grandeurs réelles. Ainsi, à partir des coefficients de dilatation isobare obtenus lors de refroidissements au taux commun  $\Gamma_2 = 2 \times 10^{-5}$  des systèmes de chaînes flexibles de longueur  $M = 256$  (tableau 3.12) et de chaînes semi-flexibles de longueur  $M = 32$  (tableau 3.11), on aboutit respectivement à des valeurs de  $\alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vit}}$  égales à 0,132 et 0,133 en unités LJ; la très faible différence entre ces valeurs est directement reliée au faible écart, discuté dans la partie 3.3.2, existant entre les coefficients de dilatation isobare des deux modèles CG (de plus, le fait de prendre deux longueurs de chaîne différentes pour se ramener le plus près possible des conditions expérimentales contribue également à la faible importance de cet écart). La différence  $\alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vit}}$  s'exprimant en  $K^{-1}$  en unités SI, la conversion numérique–expérimentale s'effectue selon

$$(\alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vit}})_{\text{SI}} = (\alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vit}})_{\text{LJ}} \cdot \frac{k_{\text{B}}}{\epsilon_{\text{LJ}}}, \quad (4.10)$$

où  $\epsilon_{\text{LJ}}/k_{\text{B}}$  prend sa valeur réelle correspondant à un polymère donné selon le tableau 4.4. La confrontation aux valeurs expérimentales des résultats ainsi convertis pour différents polymères réels est établie dans le tableau 4.7. On peut observer qu'un ordre de grandeur correct, systématiquement inférieur aux valeurs réelles, est obtenu dans tous les cas. Il semble que la reproduction des valeurs expérimentales soit légèrement meilleure lorsque les grandeurs adimensionnées  $A_{\text{RM}}$  numérique

et réelle sont concordantes, i.e. pour la représentation du PE et du PBD par le modèle semi-flexible, mais cela n'est pas très parlant ici dans le sens où le modèle semi-flexible paraît mieux adapté pour tous les polymères. Cela est directement corrélé au fait que le paramètre LJ  $\epsilon_{LJ}/k_B$  est toujours plus faible dans le cas de ce dernier modèle de part sa méthode d'obtention par la mise en correspondance des  $T_g$  expérimentale et numérique (on rappelle que  $T_g^{\text{semi-flexible}} > T_g^{\text{flexible}}$  pour nos modèles CG).

**Tab. 4.7:** Valeurs quantitatives  $(\alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vit}})_{\text{SI}}$  après conversion de la valeur numérique pour cinq polymères réels selon le modèle CG attribué. La valeur numérique  $(\alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vit}})_{\text{LJ}}$  diffère très peu selon le modèle CG et vaut approximativement 0,13. La conversion s'effectue selon l'équation (4.10) à l'aide du mapping résumé dans le tableau 4.4. Données expérimentales extraites de [162].

Polymère	Valeur exp. $(\alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vit}})_{\text{exp}} (\text{K}^{-1})$	Modèle flexible $(\alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vit}})_{\text{SI}} (\text{K}^{-1})$	Modèle semi-flexible $(\alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vit}})_{\text{SI}} (\text{K}^{-1})$
PE	3,4–6,2	2,4	2,9
PP	2,8–6,1	2,2	2,6
PS	2,8–5,4	1,5	1,9
PMMA	3,4–3,7	1,6	1,9
PBD	3,9–5,1	3,2	3,9

Nous déterminons la vitesse transversale du son  $c_T = \sqrt{G/\rho}$  caractérisant nos systèmes CG profondément vitreux à partir des valeurs à  $T = 0,01$  du coefficient de Lamé  $\mu (= G)$  (très peu dépendant de la longueur de chaîne, voir partie 3.2.2) répertoriées dans le tableau 3.6 et des densités proches de 1,1 pour les deux modèles (figure 3.18). On aboutit ainsi à  $(c_T)_{\text{LJ}} \approx 4,1$  pour le modèle flexible et  $(c_T)_{\text{LJ}} \approx 3,9$  pour le modèle semi-flexible. La conversion en grandeurs expérimentales de ces vitesses s'effectue selon

$$(c_T)_{\text{SI}} = (c_T)_{\text{LJ}} \cdot \frac{\sigma_{\text{LJ}}}{\tau_{\text{LJ}}}, \quad (4.11)$$

où  $\sigma_{\text{LJ}}$  et  $\tau_{\text{LJ}}$  s'expriment en leurs valeurs réelles correspondant à un polymère donné. Notons que l'unité LJ de temps,  $\tau_{\text{LJ}} = (m\sigma_{\text{LJ}}^2/\epsilon_{\text{LJ}})^{1/2}$ , n'a pas été convertie en unités SI jusqu'à présent. Afin d'effectuer cette conversion pour un polymère donné de masse molaire  $M_0$ , il s'agit d'utiliser les valeurs réelles des paramètres  $\sigma_{\text{LJ}}$  et  $\epsilon_{\text{LJ}}$  correspondants (tableau 4.4), ainsi que d'exprimer la masse  $m$  en unités SI selon  $m = nM_0/N_A$ . On obtient ainsi pour le PDMS, par exemple, dans le cas du modèle flexible qui lui est préférentiellement attribué d'après le tableau 4.6, une valeur de  $\tau_{\text{LJ}} \approx 4,0 \times 10^{-12}$  s.

Une fois la valeur en unités SI de  $\tau_{\text{LJ}}$  connue, il est possible de reproduire les vitesses transversales du son pour différents polymères selon l'équation (4.11). Les résultats sont comparés avec les grandeurs expérimentales dans le tableau 4.8. Il peut être remarqué cette fois-ci que l'approche quantitative est effectivement d'autant plus valable que les  $A_{\text{RM}}$  numérique et réelle sont concordantes. Ainsi, on retrouve le fait observé pour  $E$  que le PE et le PEO sont bien représentés par le modèle semi-flexible; la bonne correspondance des vitesses transversales

Polymère	Valeur exp. ( $c_T$ ) <sub>exp</sub> (en m.s <sup>-1</sup> )	Modèle flexible		Modèle semi-flexible	
		$\tau_{LJ}$ (en s)	( $c_T$ ) <sub>SI</sub> (en m.s <sup>-1</sup> )	$\tau_{LJ}$ (en s)	( $c_T$ ) <sub>SI</sub> (en m.s <sup>-1</sup> )
PE	950	$3,4 \times 10^{-13}$	3050	$1,9 \times 10^{-12}$	990
PEO	406	$5,6 \times 10^{-13}$	2115	$3,2 \times 10^{-12}$	670
PP	1300	$1,5 \times 10^{-12}$	1280	$8,5 \times 10^{-12}$	410
PS	1150	$2,5 \times 10^{-12}$	970	$1,4 \times 10^{-11}$	315
PMMA	1340	$2,0 \times 10^{-12}$	1060	$1,1 \times 10^{-11}$	350

**Tab. 4.8:** Valeurs quantitatives de  $c_T$  après conversion de la valeur numérique pour cinq polymères réels selon le modèle CG attribué. La conversion s’effectue selon l’équation (4.11) à partir des valeurs numériques ( $c_T$ )<sub>LJ</sub> égales à 4,1 et 3,9 respectivement pour les modèles flexible et semi-flexible et à l’aide du mapping résumé dans le tableau 4.4. Les valeurs de  $\tau_{LJ}$  en unités SI pour les deux modèles selon le polymère à représenter sont également répertoriées. Données expérimentales extraites de [162].

du son réelle et reproduite pour le modèle flexible dans le cas du PP reflète (mieux que lors de l’étude sur  $E$  dans la partie 4.1.3) la faible différence entre les valeurs de  $A_{RM}$  (2,48 pour le modèle flexible et 4,15 pour le PP expérimental), alors que les correspondances trouvées pour le PS et le PMMA semblent montrer une nouvelle fois l’aptitude du modèle CG flexible à les décrire de façon convenable.

#### 4.2.2 Limites

Il est nécessaire de préciser tout d’abord que l’objectif visé par le mapping est de pouvoir donner pour un polymère réel considéré une estimation quantitative correcte d’un comportement universel établi par des modèles CG. En effet, vu qu’il est imposé d’effectuer la conversion “paramètres LJ–grandeurs réelles” à l’échelle mésoscopique de ces modèles, il n’est tout simplement pas envisageable d’obtenir une description très précise des propriétés physiques d’un polymère, qui nécessiterait par conséquent l’utilisation d’un champ de force chimiquement réaliste (chapitre 1). Ainsi, le fait que les propriétés physiques ne sont que reproduites par un bon ordre de grandeur<sup>5</sup> dans la partie précédente ne saurait en rien constituer une limite du mapping, mais rappelle au contraire quelle est sa vraie vocation.

**Mapping.** En revanche, une limite possible pour le mapping est qu’il ne puisse pas être appliqué avec satisfaction pour toutes les grandeurs physiques. En d’autres termes, cela signifie que jusqu’ici le mapping a effectivement permis en cas de concordance des valeurs numériques et expérimentales de  $A_{RM}$  une bonne reproduction quantitative de propriétés statiques ou collectives, sensiblement proches des grandeurs à partir desquelles la conversion numérique–expérimentale est effectuée, mais que rien n’assure qu’il puisse en être de même pour des propriétés dynamiques des chaînes ou des propriétés dynamiques incohérentes [2]. Ainsi, comme nous l’avons mentionné précédemment, la correspondance “paramètres LJ–grandeurs réelles” qui est établie dans [91], basée

<sup>5</sup>lorsqu’un modèle CG adéquat est utilisé pour représenter le polymère expérimental considéré

sur les propriétés dynamiques de diffusion des particules, ne permet pas de retrouver des valeurs quantitatives acceptables du module de Young.

Afin de voir s'il est possible d'envisager une estimation quantitativement correcte des propriétés dynamiques à partir de notre mapping, nous avons reproduit dans le cas du PDMS le temps de relaxation expérimental d'un segment statistique de longueur  $l_K$  (monomère de Kuhn),  $(\tau_0)_{\text{exp}} \approx 10^{-10}$  s à  $T \approx 300$  K [129]. Pour effectuer cela, nous avons calculé le MSD  $g_0$  pour un système de chaînes flexibles, représentant bien le PDMS, de longueur  $M = 16$  à  $T = 0,8$ , ce qui correspond à  $T \approx 280$  K ( $\sim 300$  K) d'après le tableau 4.4. En effet, dans le cadre du modèle de Rouse dont l'aptitude à représenter la dynamique des particules CG pour des temps suffisamment longs a été mis en évidence dans la partie 2.5.2, le temps de relaxation  $\tau_0$  d'une particule brownienne soumise à un coefficient de friction local  $\zeta$  s'exprime selon [129]

$$\tau_0 \approx \frac{\zeta l_K}{k_B T}. \quad (4.12)$$

Comme de plus, le coefficient de diffusion de la chaîne est donnée par la relation d'Einstein  $D = k_B T / (M_s \zeta)$  en raisonnant en monomères de Kuhn (figure 1.10), on aboutit à

$$\tau_0 = \frac{l_K^2}{M_s D}. \quad (4.13)$$

La valeur de  $D$  déterminée par l'entrée de  $g_0$  dans le régime de diffusion libre (partie 2.5.2) est de  $6,3 \times 10^{-3}$  pour le système CG étudié. En se rappelant que  $l_K = 1,66$  pour le modèle CG flexible et que  $M_s = M l_0 / l_K$  (équation (1.51)), nous aboutissons à  $(\tau_0)_{\text{LJ}} \approx 46,9$  uLJ. La valeur de  $\tau_{\text{LJ}}$  étant égale à  $4,0 \times 10^{-12}$  s pour le PDMS représenté par le modèle flexible, on établit finalement que  $(\tau_0)_{\text{SI}} \approx 1,9 \times 10^{-10}$  s, ce qui est en bon accord avec la grandeur expérimentale.

Nous montrons ainsi qu'il semble, en plus des propriétés statiques et collectives, également possible d'estimer quantitativement les propriétés dynamiques provenant de simulations de systèmes CG en cas de concordance des valeurs adimensionnées  $A_{\text{RM}}$ . Néanmoins, cette bonne estimation ne constitue pas à elle seule l'assurance d'une reproduction systématiquement correcte des propriétés dynamiques réelles ; il est nécessaire pour pouvoir arriver à une telle conclusion d'effectuer des vérifications supplémentaires pour d'autres polymères, ainsi que pour d'autres propriétés dynamiques.

**Méthode numérique.** S'il ne paraît pas impossible d'obtenir une vision quantitative acceptable des propriétés dynamiques lors d'une isotherme de relaxation d'un système CG d'après ce qui précède, cela est largement moins concevable dans le cas où celui-ci est sollicité en temps, par exemple lors d'un refroidissement (chapitre précédent) ou lors d'une déformation (chapitre suivant). En effet, les limites en temps de calcul des méthodes numériques contraignent l'utilisation de taux

de refroidissement ou de déformation de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à ceux utilisés en pratique, entraînant certainement ainsi un comportement dynamique des chaînes CG ne permettant pas de retrouver de façon quantitative le comportement dynamique réel après conversion.

Pour illustrer ces propos, nous pouvons estimer la valeur réelle correspondant au taux de refroidissement le plus faible que nous avons utilisé dans le chapitre 3 soit, exprimé en uLJ,  $\Gamma_1 = 5 \times 10^{-6} (\epsilon_{LJ}/k_B)/\tau_{LJ}$ . Ainsi, en utilisant par exemple les conversions  $\epsilon_{LJ}/k_B \equiv 347 \text{ K}$  et  $\tau_{LJ} \equiv 4,0 \times 10^{-12} \text{ s}$  pour le PDMS représenté par le modèle flexible, on aboutit à  $(\Gamma_1)_{SI} \sim 10^8 \text{ K/s}$ . On peut de ce fait effectivement se rendre compte que cette valeur est largement supérieure à celles utilisées en pratique, allant couramment de 0,1 K/s à 100 K/s [131].



# 5 Déformations sous $T_g$

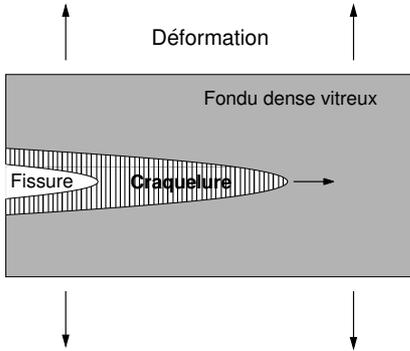
Les chapitres précédents ont mis en évidence l’habilité des modèles CG à décrire de façon qualitative des phénomènes physiques basés sur les interactions intermoléculaires présentes dans les fondus polymériques, mais qu’un mapping correctement mené peut aussi conduire à une approche quantitative correcte, dans la condition où la force motrice du phénomène en question ne dépend pas des détails chimiques de la chaîne de polymère. Plus particulièrement, les caractéristiques des propriétés mécaniques  $E$  et  $G$  de l’état vitreux ont pu être reproduites, que ce soit leur comportement lors de la transition vitreuse ou leurs valeurs quantitatives après conversion des résultats numériques en uSI.

Cependant, les modules  $E$  et  $G$ , ainsi que le module de compression  $K$  et tous les coefficients élastiques en général (toutes ces grandeurs étant reliées entre elles et définies à partir des deux grandeurs indépendantes que sont les coefficients de Lamé, voir partie 1.3.1), ne sont représentatifs des propriétés mécaniques des matériaux que lorsque ceux-ci sont soumis à de faibles déformations. Cette zone de déformation est appelé “domaine élastique linéaire”, car la contrainte apparaissant dans un système solide légèrement déformé répond élastiquement et proportionnellement à une petite perturbation, via les modules mentionnés ci-dessus ou via les coefficients élastiques selon la nature de cette perturbation. Un des objectifs de ce chapitre est de cerner les limites de ce domaine pour les modèles étudiés, et de vérifier que les valeurs des propriétés mécaniques qu’on peut obtenir lors de faibles déformations correspondent à celles calculées à partir de configurations de systèmes non déformés (partie 3.2.2).

Dans le cas où l’amplitude de la déformation appliquée à un échantillon de polymère vitreux devient très importante, le simple cadre d’une déviation à la linéarité peut être largement dépassé, puisqu’il est possible d’atteindre la rupture de l’échantillon [82, 148]. Le matériau est dit “ductile” si la déformation donnant lieu à la rupture (communément appelée “déformation à rupture”) est importante, ou “fragile” dans le cas contraire.

## Sommaire

5.1 Déformations de faible amplitude . . . . .	134
5.1.1 Domaine élastique linéaire . . . . .	134
5.1.2 Détermination des propriétés mécaniques . . . . .	138
5.2 Déformations de grande amplitude . . . . .	143
5.2.1 Courbes de charge . . . . .	143
5.2.2 Craquelures ou bandes de cisaillement ? . . . . .	149
5.2.3 Phénomène de cavitation . . . . .	155
5.2.4 Propagation des craquelures . . . . .	174



**Fig. 5.1:** Représentation schématique de la transformation d'une craquelure en fissure lors d'un phénomène de rupture. La craquelure, composée de vides séparés par une matière fibrillaire, se propage perpendiculairement à la déformation et peut se transformer en fissure, discontinuité structurale sans connexion matérielle, conduisant finalement à la rupture lorsque tout l'échantillon aura été traversé.

Diverses expériences, principalement de diffraction ou de microscopie électronique à transmission (MET), ont établi qu'il existe deux grands types de mécanismes conduisant à la "ruine" d'un échantillon de polymère vitreux [34, 82, 148] : le premier repose sur de grandes déformations contenant uniquement des bandes de cisaillement, alors que le deuxième, nécessitant une composante de traction [32, 127], passe par la formation de craquelures se transformant en fissures avant d'aboutir finalement au phénomène de rupture (figure 5.1). Il est à noter que ce second mécanisme, appelé *crazing* en anglais, n'exclut pas forcément la présence de bandes de cisaillement dans le fondu.

Toutefois, une explication de la genèse des craquelures pour le second mécanisme manque toujours à l'heure actuelle, bien qu'il puisse évidemment être affirmé qu'elle est associée à un phénomène de cavitation. Cette lacune s'explique par les grandes difficultés rencontrées expérimentalement pour observer les premières étapes de la naissance d'une craquelure, et par conséquent pour établir le rôle joué par les interactions, majoritairement intermoléculaires, lors de celle-ci. Il semble ainsi que les simulations numériques de modèles CG soit un outil de choix pour obtenir efficacement des renseignements concernant l'origine de la cavitation dans des fondus vitreux soumis à de fortes déformations, ainsi d'ailleurs que pour d'autres aspects n'ayant pas encore pu être correctement décrits. Nous pouvons noter que quelques résultats prometteurs ont déjà été établis par simulation dans [13, 127], mais qu'ils sont plutôt orientés vers la description des craquelures et du phénomène de rupture.

Ainsi, nous avons appliqué des tractions de forte amplitude à des échantillons vitreux composés de chaînes CG afin de vérifier dans un premier temps si les réponses expérimentales des polymères sont proprement reproduites, et dans l'affirmative nous avons tenté d'apporter des éléments nouveaux sur la genèse des cavités, ainsi que sur leur transformation en craquelures. Pour cela, il a été nécessaire de simuler des fondus contenant des chaînes longues, et plus précisément telles que  $M > M_e$ , car il a été mis en évidence que cette condition est nécessaire pour pouvoir observer des craquelures [13, 127, 148]. Comme le nombre de chaînes présentes dans la boîte de simulation doit aussi rester suffisamment grand pour être représentatif, nous obtenons des systèmes sensiblement plus grands pour  $M = 100, 256$  ou plus, que pour ceux comprenant des petites chaînes (cela est en fait montré dans le tableau 2.1 où les tailles des boîtes de simulation sont données, mais pour l'état liquide à  $P = 1,0$  à partir duquel les états vitreux peuvent être établis par trempe) majoritairement étudiés jusqu'ici. De ce fait, pour limiter le temps de calcul, nous avons remplacé pour la plupart des simulations effectuées dans ce chapitre, aussi bien pour la préparation et le refroidissement des systèmes que pour les faibles ou fortes déformations des états vitreux, le potentiel non-lié  $U_{LJ}^1$  utilisé jusqu'à présent

par  $U_{LJ}^H$  (partie 2.4.2), pour lequel le rayon de coupure est plus petit. Nous pouvons également ajouter que la majeure partie des simulations concerne ici le modèle flexible. Précisons néanmoins que certaines simulations ont tout de même été faites à partir des deux modèles CG tels qu'ils sont explicitement détaillés dans le chapitre 2, afin de confronter les résultats obtenus avec ceux provenant du modèle flexible modifié. On convient ainsi d'appeler "modèle flexible I" le modèle flexible originel et "modèle flexible II" le modèle flexible modifié, majoritairement utilisé dans ce chapitre. Ces comparaisons, expressément spécifiées lorsqu'elles seront effectuées, apporteront une idée sur l'influence des différents potentiels, non-lié et angulaire, lors des déformations, car à la lumière des différences exhibées lors de la présentation des modèles dans le chapitre 2 et des résultats sur la transition vitreuse (chapitre 3), il semble clair de pouvoir s'attendre à des résultats similaires d'un point de vue qualitatif, mais pas forcément d'un point de vue quantitatif.

Les échantillons vitreux de chaînes CG auxquels des déformations ont été appliquées, ont été déterminés à partir de trempes de systèmes denses équilibrés à  $T = 1,0$  et  $P = 1,0$ . Notons que nous n'avons pas soumis les échantillons à tous les différents types de déformation possibles [149], et que plus particulièrement les expériences de cisaillement n'ont pas été reproduites. Nous nous sommes en effet focalisés sur les déformations longitudinales présentées dans la partie 1.2.4. Toutefois, que ce soit pour les tractions ou pour les compressions, deux types de comportement se sont distingués selon ce qui a été imposé aux côtés de la boîte de simulation perpendiculaires à l'axe  $z$  de déformation. On obtient en effet des déformations appelés *uniaxiales* en permettant à l'échantillon de polymères de se relaxer librement latéralement de façon à ce que la pression s'appliquant sur les côtés perpendiculaires à l'axe  $z$  reste égale à la pression initiale égale à 1,0, et des déformations *triaxiales* en maintenant la longueur de ces côtés perpendiculaires constante. Ces dénominations font en fait référence, cela étant vérifié a posteriori, au caractère multiaxial du champ de contraintes répondant à la déformation appliquée.

De plus, comme les déformations étudiées sont toutes axisymétriques et que seules les grandeurs selon les axes principaux seront décrites, nous n'allons pas utiliser les notations de Voigt données dans le tableau 1.1 pour représenter les déformations et les contraintes qui y répondent, mais plutôt opter pour les réductions suivantes :  $\epsilon_x = \epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_y = \epsilon_{yy}$ ,  $\epsilon_z = \epsilon_{zz}$  et similairement pour le tenseur de contrainte  $\underline{\underline{\sigma}}$ . En raison de l'axisymétrie des déformations, il peut être précisé que les axes  $x$  et  $y$  joueront le même rôle et que par conséquent,  $\epsilon_x$  sera égal à tout instant, aux fluctuations près, à  $\epsilon_y$ , ainsi que le seront également les réponses  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$ . Notons enfin que les contraintes qui seront données par la suite, correspondent aux contraintes de réponse et non pas aux contraintes instantanées égales à l'opposé des composantes de  $\underline{\underline{P}}$ . Autrement dit, on tient compte du fait qu'avant à la déformation

la pression régnant dans le système fluctue de manière isotrope autour de 1,0, et par conséquent la contrainte de réponse s'écrit pour chaque direction cartésienne  $i$  selon

$$\sigma_i = (\sigma_i)_{\text{inst}} + 1, \quad (5.1)$$

où  $(\sigma_i)_{\text{inst}}$  est égale à l'opposé de la composante de pression instantanée  $P_i$ .

## 5.1 Déformations de faible amplitude

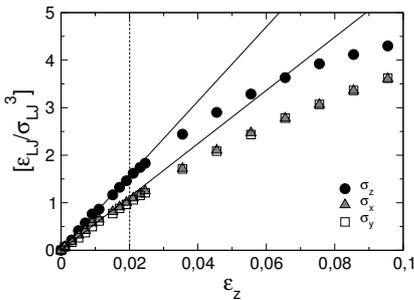
### 5.1.1 Domaine élastique linéaire

Pour bien délimiter les différentes zones caractéristiques pouvant exister lors de déformations d'amplitude relativement faible, nous allons soumettre un échantillon vitreux ( $T = 0,2$ ) composé de chaînes flexibles de longueur  $M = 256$  à une déformation positive le long de l'axe  $z$  linéaire en fonction du temps selon l'équation (1.24), et en forçant les côtés perpendiculaires à rester de taille constante. De ce fait, les taux de déformation  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_y$  seront nuls à tout moment, et la dépendance  $\epsilon_z(t)$ , dont l'expression restera la même pour toutes les déformations que nous serons amenés à décrire, est déterminée à partir de l'identification entre l'équation (1.24) et l'équation (1.30) appliquée au côté  $L_z$  de la boîte de simulation, qui conduit à

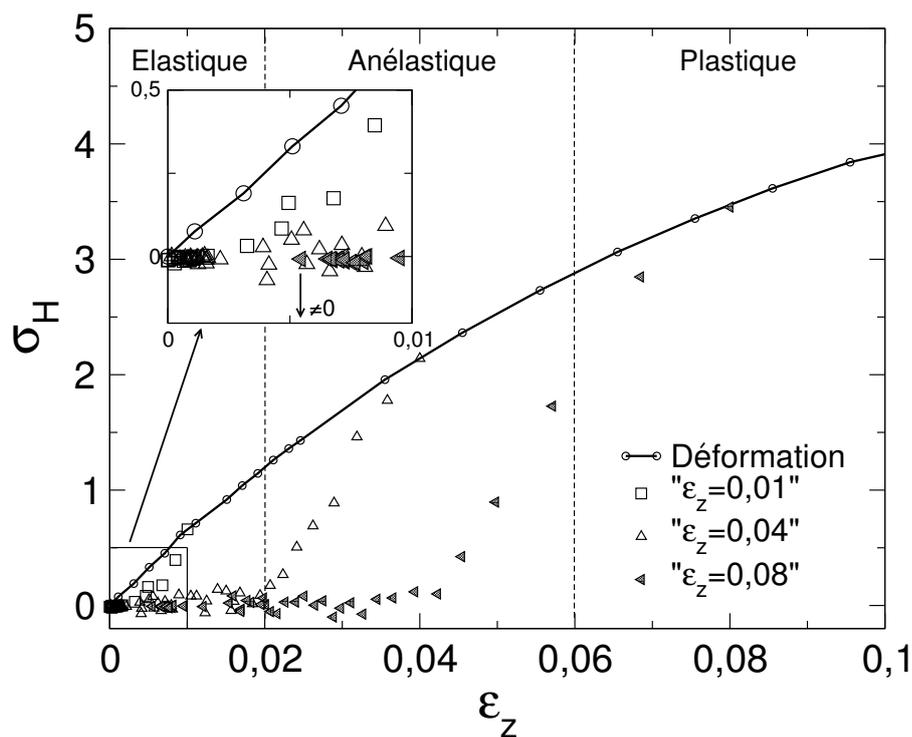
$$\epsilon_z(t) = \frac{L_z(t)}{L_{z,i}} - 1 = \frac{u}{L_{z,i}}t \quad (5.2)$$

où la taille de boîte initiale  $L_{z,i}$  vaut ici 25,03 et la vitesse de déformation  $u = 2,5 \times 10^{-3}$ . Sauf indication contraire, les tailles de boîte initiales des systèmes à déformer seront toujours de cet ordre de grandeur, alors que la vitesse  $u$  sera toujours égale à celle mentionnée ci-dessus, mais en valeur absolue puisque des études de compressions, où les déformations appliquées sont négatives, ont aussi été menées.

La figure 5.2 permet de justifier l'attribution du nom de déformation triaxiale, puisqu'on peut y voir que les composantes du champ de contraintes résultant sont toutes non nulles, avec bien entendu des valeurs plus importantes pour la composante  $\sigma_z$  dirigée selon l'axe de déformation. Le caractère axisymétrique de la déformation ressort aussi de cette figure, puisque les valeurs de  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$  sont effectivement quasi identiques. De plus, une déviation par rapport à la linéarité peut être observée pour les trois composantes à partir d'une valeur de  $\epsilon_z \approx 0,02$ . Afin de mieux caractériser ce domaine élastique linéaire, ainsi que les autres zones de déformation obtenues au cours de ce qu'on appelle communément la "charge" du matériau, nous reportons la contrainte moyenne ou contrainte hydrostatique  $\sigma_H = (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)/3$  en fonction du taux de déformation  $\epsilon_z$  dans la figure 5.3.



**Fig. 5.2:** Composantes du champ de contraintes lors d'une traction triaxiale axisymétrique d'un échantillon vitreux ( $T = 0,2$ ) de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 256$ . Une déviation à la linéarité lorsque  $\epsilon_z$  devient supérieure à une valeur proche de 0,02 et le caractère axisymétrique de la déformation ( $\sigma_x \approx \sigma_y$ ) sont mis en évidence.

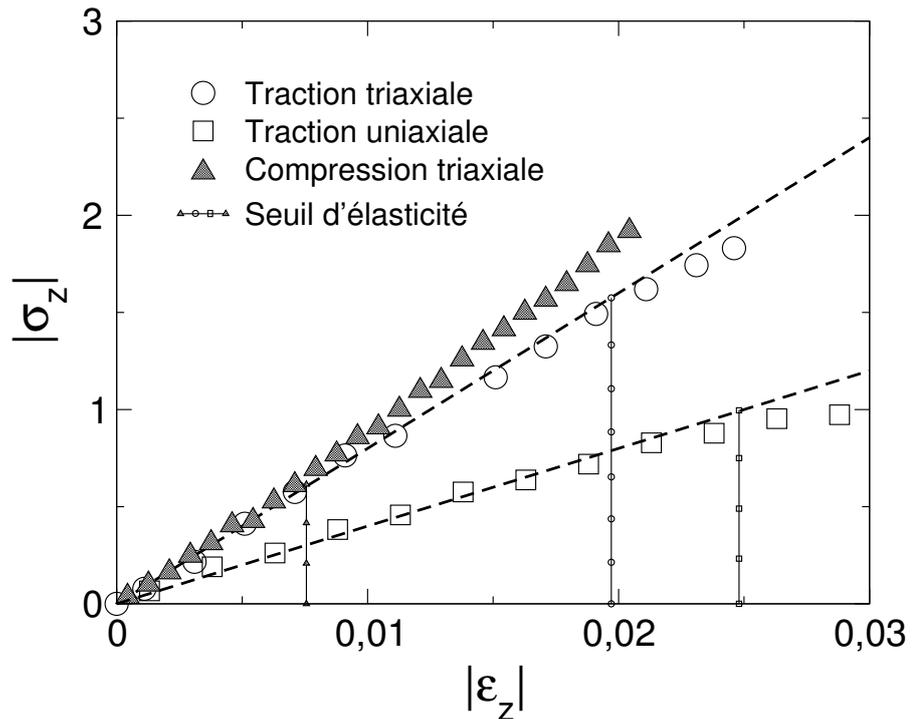


**Fig. 5.3:** Cycles de traction triaxiale–recouvrance pour des fondus CG vitreux ( $T = 0,2$ ) composés de chaînes flexibles de longueur  $M = 256$ . La récupération est effectuée à partir de trois états déformés de valeurs “ $\epsilon_z$ ” atteintes égales à 0,01, 0,04 et 0,08, appartenant respectivement aux trois domaines successifs de déformation (élastique, anélastique, plastique) pouvant être rencontrés lors d’une charge d’un matériau restant relativement faible.

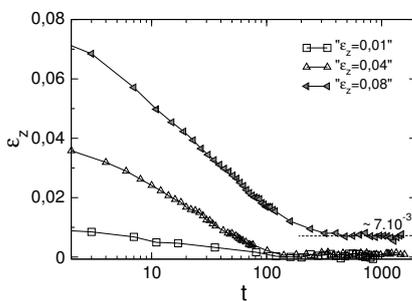
Cette figure confirme non seulement que le seuil d’élasticité identifiant la fin du domaine linéaire est caractérisé par une valeur du taux de déformation selon l’axe de traction environ égale à 2% en bon accord avec les expériences [83, 84], mais elle met également en évidence l’existence de deux autres zones de déformation distinctes. Ces observations sont établies à l’aide de cycles de traction–recouvrance, qui consistent à laisser revenir les systèmes représentés par un taux de déformation  $\epsilon_z$  donné vers un état non déformé à la pression originelle du système, celle-ci ayant été réimposée à l’aide du barostat via un paramètre de couplage valant  $0,0001^1$ . La récupération a été effectuée pour trois systèmes dont les  $\epsilon_z$  valent 0,01, appartenant ainsi à la zone linéaire, 0,04 et 0,08, situés dans la zone non linéaire.

On peut remarquer que la recouvrance permet à un fondu vitreux de taux de déformation appartenant au domaine élastique linéaire de retrouver ses dimensions premières, assurant ainsi la réversibilité mécanique de ce domaine. On constate que les déformations du système caractérisé par un taux  $\epsilon_z = 0,04$  peuvent également être récupérées de façon quasi totale ; comme ces déformations sont néanmoins hors de la zone élastique, on parle alors de déformations anélastiques afin de se distinguer de la dernière zone, dite de déformation plastique (le terme de “zone inélastique” peut aussi être rencontré). Cette dernière zone est représentée par le système déformé à un taux  $\epsilon_z = 0,08$ , qui ne semble pas pouvoir être récupéré dans un délai de temps raisonnable à  $T < T_g$ .

<sup>1</sup>La valeur du paramètre est dix fois supérieure à celle utilisée pour des simulations isobares de systèmes non déformés pour assurer un retour quelque peu plus rapide à la pression initiale, sans pour autant imposer un couplage trop fort pouvant conduire au problème évoqué dans le chapitre de méthodologie.



**Fig. 5.5:** Influence de la déformation sur la taille de la zone élastique linéaire. Exemple montré pour des chaînes CG flexibles ( $M = 100$  ou  $256$ ) contenues dans des systèmes auxquels les déformations ont été soumises à  $T = 0,2$ .



**Fig. 5.4:** Evolution du taux de déformation  $\epsilon_z$  en fonction du temps de récupération pour trois états vitreux déformés (chaînes flexibles,  $M = 256$ ) caractérisés par les valeurs " $\epsilon_z$ " égales à  $0,01$ ,  $0,04$  et  $0,08$ , atteintes lors d'une déformation triaxiale à  $T = 0,2$ . La recouvrance n'est pas totale ( $\epsilon_z$  résiduel  $\approx 7 \times 10^{-3}$ ) pour le système où  $\epsilon_z = 0,08$  initialement, mettant ainsi en évidence des déformations plastiques.

Cela est certifié par la figure 5.4, qui montre clairement la saturation de  $\epsilon_z$  à une valeur non nulle lors de la récupération, contrairement à ce qui est observé pour les deux cas précédents. Le caractère irréversible des déformations plastiques est ainsi mis en évidence ; il est nécessaire pour les supprimer de chauffer le matériau afin de retrouver un fondu liquide homogène et isotrope, qui pourra toujours être revitrifié si besoin en est.

Vu l'allure de la courbe de charge dans la figure 5.3, on peut proposer que le passage du domaine anélastique au domaine plastique s'effectue pour une valeur de  $\epsilon_z \approx 0,06$  en accord avec les valeurs expérimentales [83], car un ralentissement de l'évolution de la contrainte semble pouvoir être distingué en ce point.

L'influence du type de déformation sur la largeur du domaine élastique linéaire a également été étudiée. Nous avons pour cela comparé dans la figure 5.5 les résultats précédents à ceux provenant d'une traction uniaxiale et d'une compression triaxiale d'un système vitreux ( $T = 0,2$ ) composé de chaînes flexibles de longueur  $M = 100$ . Le fait que la longueur de chaîne soit différente de celle utilisée lors de la déformation précédente n'est pas problématique dans l'optique d'une comparaison, car nous avons déjà mentionné, et même explicitement mis en évidence dans la partie 3.2.2, que les propriétés mécaniques telles que les modules  $E$ ,  $G$  ou  $K$ , caractéristiques du domaine élastique linéaire, sont des grandeurs collectives quasi indépendantes de  $M$ .

Nous pouvons observer dans la figure 5.5 qu'indépendamment de la différence de pente qui sera discutée dans la partie suivante concernant le calcul des propriétés mécaniques, la traction uniaxiale semble pou-

voir être considérée comme linéaire jusqu'à un taux  $\epsilon_z$  ( $\approx 0,025$ ) plus grand que pour la traction triaxiale ( $\approx 0,020$ ). En fait pour déterminer le seuil d'élasticité, il est également possible de raisonner en terme de déformation volumique  $\delta V/V_i$ , où  $V_i$  est la taille de boîte initiale. Cette déformation volumique est plus faible à un  $\epsilon_z$  donné dans le cas d'une déformation uniaxiale que pour une déformation triaxiale où elle s'identifie exactement à  $\epsilon_z$ , en raison de la relaxation des chaînes s'effectuant perpendiculairement à l'axe de déformation sous une pression latérale  $P = 1,0$ , contrôlée par le barostat via un paramètre de couplage dont la valeur égale à 0,0001 est de nouveau prise légèrement supérieure à celle utilisée lors des simulations de systèmes non déformés. On peut voir en effet dans la figure 5.6 que cette relaxation s'accompagne d'une contraction latérale de l'échantillon, et que par conséquent  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_y$  deviennent négatifs, abaissant ainsi la déformation volumique à un  $\epsilon_z$  donné par rapport à la déformation triaxiale.

Il est intéressant de quantifier la déformation volumique au seuil d'élasticité pour la traction uniaxiale, afin de la comparer à la valeur de  $\epsilon_z$  caractérisant le seuil d'élasticité pour la traction triaxiale. En appliquant l'équation (5.2) aux trois directions cartésiennes, la déformation volumique peut s'écrire

$$\frac{\delta V}{V_i} = \frac{V - V_i}{V_i} = (1 + \epsilon_x)(1 + \epsilon_y)(1 + \epsilon_z) - 1, \quad (5.3)$$

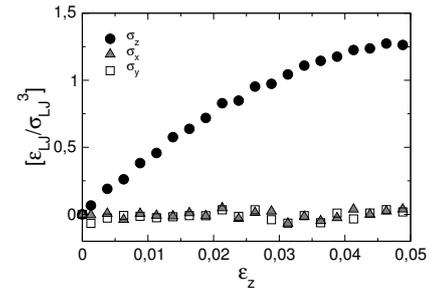
ce qui se réduit au premier ordre pour de petites déformations d'axisymétrie  $z$  en

$$\frac{\delta V}{V_i} = \epsilon_z + 2\epsilon_x. \quad (5.4)$$

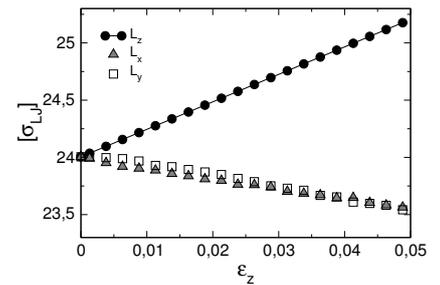
A partir de la figure 5.6(b), on peut estimer que  $\epsilon_x \approx -0,009$  pour  $\epsilon_z \approx 0,025$ , conduisant ainsi à une déformation globale relativement faible de 0,007 au seuil d'élasticité. Ainsi, il est intéressant de constater que si l'on raisonne en terme de déformation selon l'axe  $z$ , la zone de linéarité est effectivement plus large pour la traction uniaxiale, mais que ce n'est largement pas le cas pour un raisonnement en taux de déformation globale.

En ce qui concerne la compression triaxiale, il nous faut tout d'abord préciser que le taux de déformation  $\epsilon_z$  et les contraintes de réponse sont des grandeurs négatives, nécessitant ainsi d'utiliser leurs valeurs absolues pour pouvoir les comparer avec les tractions dans la figure 5.5. De plus, il peut être observé que dans le domaine de linéarité la pente est exactement la même que celle pour la traction triaxiale selon le principe même de l'élasticité, qui tend à ramener après déformation, qu'elle soit négative ou positive, les particules vers les positions permettant de minimiser l'énergie du système. Cependant, on peut constater que la déviation à la linéarité, i.e. la sortie du domaine élastique, devient effective à un  $\epsilon_z$  largement plus faible pour la compression.

Cela est corrélé à l'allure anharmonique du potentiel non-lié, qui, comme nous l'avons déjà mentionné, tient le rôle prépondérant dans



(a) Courbe de charge



(b) Dimensions de la boîte

**Fig. 5.6:** Courbe de charge et évolution des dimensions de l'échantillon lors d'une traction uniaxiale d'axisymétrie  $z$  d'un système vitreux ( $T = 0,2$ ) de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 100$ . La relaxation latérale "libre" des chaînes, caractérisée par des contraintes  $\sigma_x \approx \sigma_y \approx 0$  (figure (a)), conduit à une contraction des côtés perpendiculaires à l'axe de déformation (figure (b)).

l'élasticité des polymères denses vitreux. En effet, on conçoit d'après les figures 2.2 et 2.25, que ce soit pour  $U_{LJ}^I$  ou  $U_{LJ}^H$  utilisé dans ce cas, qu'à partir d'une certaine différence identique en valeur absolue entre la distance interparticulaire  $r$  et  $r_{\min}$ , distance minimisant l'énergie non-liée, l'augmentation de cette énergie devient beaucoup plus prononcée pour une compression ( $r < r_{\min}$ ) que pour une traction ( $r > r_{\min}$ ). La sortie préalable du domaine d'élasticité lors de la compression se retrouve donc justifiée, puisque ce domaine suppose de faibles écarts d'énergie par rapport à l'état initial non déformé.

## 5.1.2 Détermination des propriétés mécaniques

### 5.1.2.1 Module de Young $E$

Il est possible à partir d'une exploitation de la partie linéaire des courbes de charge lors d'une déformation de faible amplitude quelconque de déterminer les propriétés mécaniques du matériau étudié, à savoir les échantillons vitreux de polymères CG dans notre cas. Néanmoins, cela nécessite de connaître les relations entre les pentes et les propriétés mécaniques. Pour parvenir à cette fin, la théorie de l'élasticité [92] propose de décomposer toute déformation en un cisaillement associé à une compression triaxiale<sup>2</sup>. Les éléments du tenseur de contrainte  $\underline{\underline{\sigma}}$  s'exprime alors pour toute déformation, en notation non réduite, selon

$$\sigma_{\alpha\beta} = K\epsilon_{ll}\delta_{\alpha\beta} + 2\mu \left( \epsilon_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\epsilon_{ll} \right), \quad (5.5)$$

où  $\epsilon_{ll}$  est la somme des termes diagonaux de type  $\epsilon_{\alpha\alpha}$  du tenseur de déformation linéaire  $\underline{\underline{\epsilon}}$ . Dans le cas des déformations, positives ou négatives, d'axisymétrie  $z$  étudiées ici, cette expression peut se réécrire, en utilisant la notation réduite que nous avons introduite, sous la forme suivante pour  $\sigma_z$ ,

$$\sigma_z = \left( K + \frac{4}{3}\mu \right) \epsilon_z + 2 \left( K - \frac{2\mu}{3} \right) \epsilon_x. \quad (5.6)$$

Il faut à ce stade pour poursuivre le développement, introduire les spécificités des déformations mises en jeu. Ainsi, pour une déformation uniaxiale, les taux de déformation  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_z$  sont reliés par le biais du coefficient de Poisson, qui représente, rappelons-le, la tendance d'un système à se contracter perpendiculairement à l'axe de déformation. Cela se traduisant par la relation  $\epsilon_x = -\nu\epsilon_z$ , on obtient à partir de l'équation précédente

$$\sigma_z = \left( K(1 - 2\nu) + \frac{4\mu}{3}(1 + \nu) \right) \epsilon_z. \quad (5.7)$$

<sup>2</sup>En termes purement mécaniques, on parle plutôt de décomposition en une partie déviatorique ( $\Delta V = 0$ ) associée à une partie sphérique ( $\Delta V/V_i \neq 0$ ).

Pour se ramener au module de Young, il est nécessaire d'exprimer  $K$  et  $\mu$  en fonction de  $E$  et  $\nu$  d'après les relations données dans l'équation (1.44). On atteint alors la relation

$$\sigma_z = E\epsilon_z, \quad (5.8)$$

mettant en évidence que le module de Young correspond pour une déformation uniaxiale à la pente de la courbe de charge  $\sigma_z(\epsilon_z)$  dans son domaine linéaire ; d'un point de vue historique, il peut être précisé que c'est en fait pour cet aspect pratique que le module de Young  $E$  a été défini.

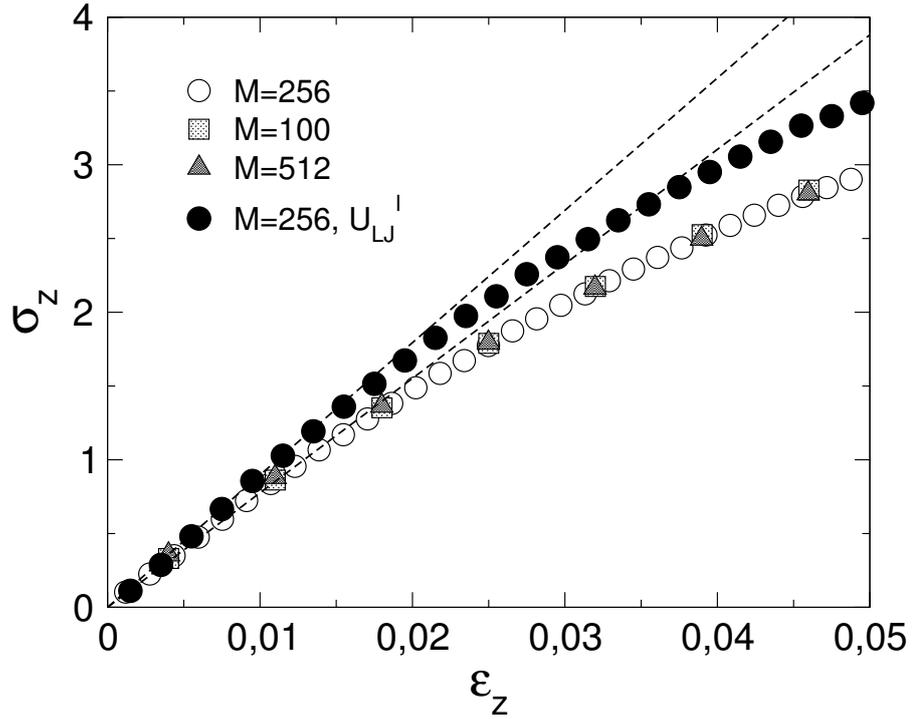
La régression sur le domaine d'élasticité de la courbe de charge obtenue pour le système CG flexible de potentiel non-lié  $U_{LJ}^{\text{II}}$  soumis à une traction uniaxiale à  $T = 0,2$  (figure 5.5) conduit à  $E = 38,5 \pm 1,1$ . On constate qu'on trouve une valeur en très bon accord avec celle de 40,5 obtenue par le formalisme de fluctuation à  $T = 0,2$  pour le modèle flexible I.

Malgré les incertitudes sur les valeurs de  $E$  obtenues, qu'elles proviennent du formalisme de fluctuation ou des simulations de déformations, on peut penser que cette faible différence n'est pas fortuite. Elle peut s'interpréter par le fait, évoqué dans la partie 2.4.2, que le potentiel  $U_{LJ}^{\text{II}}$  conduit à une définition des couches des plus proches voisins moins nette que pour le potentiel  $U_{LJ}^{\text{I}}$  plus attractif, ce qui se traduit probablement par une opposition moindre lors de l'application d'une déformation. Précisons que le très faible écart trouvé n'est pas forcément surprenant, puisque le formalisme de fluctuation a mis en évidence un écart également très faible entre les modèles flexible et semi-flexible d'origine (tableau 3.3), dont les structures statiques sont sensiblement plus différentes qu'entre les deux modèles flexibles, du moins en ce qui concerne la structure intramoléculaire. Néanmoins, il serait bien pour quantifier l'écart de façon plus rigoureuse, soit de calculer  $E$  par le formalisme de fluctuation pour le modèle flexible II, soit de soumettre des échantillons vitreux du modèle I à des tractions uniaxiales, ce qui est d'ailleurs conseillé du point de vue du temps de calcul. Nous allons voir un peu plus loin que cette comparaison a été effectuée dans le cadre des tractions triaxiales.

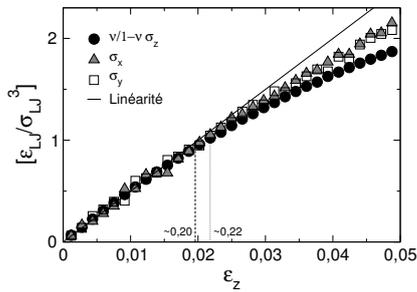
Pour ces dernières, on poursuit le développement à partir de l'équation (5.6) en tenant compte du fait que  $\epsilon_x = 0$ . En exprimant alors  $K$  et  $\mu$  en fonction de  $E$  et  $\nu$  (équation (1.44)), on aboutit à

$$\sigma_z = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)}\epsilon_z = E_o\epsilon_z, \quad (5.9)$$

où  $E_o$  est appelé le module oedométrique. Nous avons appliqué cette relation dans la zone élastique de la courbe de charge  $\sigma_z(\epsilon_z)$  pour le système vitreux ( $T = 0,2$ ) flexible de chaînes de longueur  $M = 256$ , dont les résultats ont par ailleurs déjà été représentés dans la figure 5.5,



**Fig. 5.7:** Influence du potentiel non-lié sur la charge de systèmes formés à partir des modèles CG flexibles. Les systèmes sans annotation autre dans la légende que la longueur de chaîne correspondent au modèle flexible II. Le fait que les propriétés mécaniques des systèmes CG dépendent peu de  $M$  dans le domaine linéaire est aussi représenté.



**Fig. 5.8:** Relation donnée par l'équation (5.10) et vérifiée dans le domaine linéaire par les contraintes de réponse d'un échantillon soumis à une déformation triaxiale d'axisymétrie  $z$ . La fin de validité de la relation permet d'estimer d'une autre façon le seuil d'élasticité et de confirmer la valeur obtenue par estimation de la déviation à la linéarité. Le rôle équivalent joué par les axes  $x$  et  $y$  se traduit non seulement par des valeurs similaires des contraintes  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$ , mais aussi par leurs fluctuations qui se compensent lors de la déformation suivant l'axe  $z$ . Exemple montré pour un système vitreux ( $T = 0,2$ ) de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 256$  soumis à une traction triaxiale.

ainsi qu'à des systèmes similaires mais de longueurs  $M$  égales respectivement à 100 et 512 et à un système composé de chaînes de même longueur  $M$  mais représentées par le modèle flexible I.

Les résultats établis, montrés dans la figure 5.7, confirment une nouvelle fois la quasi indépendance en  $M$  du module de Young. Nous obtenons ainsi pour les systèmes de potentiel non-lié  $U_{LJ}^I$ , quelle que soit  $M$ , une pente  $E_o$  valant  $77,6 \pm 1,0$ . Celle-ci, associée à la valeur de  $E$  déterminée ci-dessus<sup>3</sup> via la traction uniaxiale, conduit à un coefficient de Poisson environ égal à 0,392, légèrement inférieur, tout comme  $E$  précédemment, à la valeur calculée à  $T = 0,2$  par le formalisme de fluctuation pour le modèle flexible I, qui est de 0,398 (figure 3.18).

Cette incompressibilité moindre reflète aussi la diminution de la définition des couches des premiers voisins lorsqu'on substitue le potentiel non-lié  $U_{LJ}^I$  par le potentiel non-lié  $U_{LJ}^II$ . Une dernière caractérisation de ce point est donnée par l'obtention d'une pente  $E_o$  supérieure pour le modèle flexible I, valant  $89,8 \pm 0,5$  et entraînant par conséquent, avec  $\nu = 0,398$ , une valeur de  $E \approx 42,5$  supérieure à celle obtenue pour le modèle flexible II. De plus, la valeur déterminée ainsi confirme également, aux diverses incertitudes près, celle de 40,5 calculée dans la partie 3.2.2.

Il peut être noté pour des déformations triaxiales axisymétriques que  $E$  peut aussi être exprimé en fonction de  $\sigma_x$ , ou de façon équivalente de  $\sigma_y$ , en effectuant un développement similaire au précédent ayant permis d'établir la relation avec  $\sigma_z$ . Il peut alors être mis en évidence un lien

<sup>3</sup>Il peut être vérifié en étudiant précisément l'équation (5.9) qu'une valeur de  $E$  plus élevée résulte en un coefficient de Poisson plus petit, et vice-versa.

entre les trois contraintes  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$  s'écrivant selon

$$\sigma_x = \sigma_y = \frac{\nu}{1 - \nu} \sigma_z . \quad (5.10)$$

Cette relation n'étant vérifiée que pour le domaine d'élasticité linéaire, elle permet d'identifier la limite de celui-ci (figure 5.8) et donc de confirmer le seuil d'élasticité déterminé précédemment par une estimation de la déviation à la linéarité dans la courbe de charge (figure 5.5).

### 5.1.2.2 Module de compression $K$

Nous allons vérifier dans cette partie l'autocohérence des simulations de déformations effectuées. En effet, il est possible à partir des valeurs de  $E$  et de  $\nu$ , dont on vient de confirmer par l'étude du domaine élastique des courbes de charge de systèmes CG les valeurs obtenues via le formalisme de fluctuation, de déterminer toutes les propriétés mécaniques liées entre elles par l'équation (1.44). Toutefois, il est bien de s'assurer que celles-ci peuvent aussi être retrouvées à partir d'évolutions de grandeurs physiques en corrélation avec leurs définitions premières obtenues lors des déformations. C'est ce que nous allons faire ici en étudiant la relation entre le volume et la contrainte  $\sigma_z$  lors de compressions, qui, comme cela va être établi, fait intervenir le module de compression  $K$  ou son inverse  $\beta_T$ , lié à la variation de volume selon la définition donnée par l'équation (1.13).

Pour déterminer les relations  $V(\sigma_z)$  recherchées, il est possible de commencer par appliquer la fonction logarithme à l'expression du taux de déformation volumique, déjà donnée dans l'équation (5.3), afin d'aboutir à

$$\ln V(\sigma_z) = \ln \left[ V_i \left( 1 + \frac{\delta V}{V_i} \right) \right] , \quad (5.11)$$

soit au premier ordre

$$\ln V(\sigma_z) = \ln V_i + \frac{\delta V}{V_i} . \quad (5.12)$$

A partir de l'équation (5.4) exprimant le rapport  $\delta V/V_i$  et en se rappelant que  $\epsilon_x = -\nu\epsilon_z$ , il peut être établi dans le cadre d'une compression uniaxiale, où  $\sigma_z = E\epsilon_z$ , que

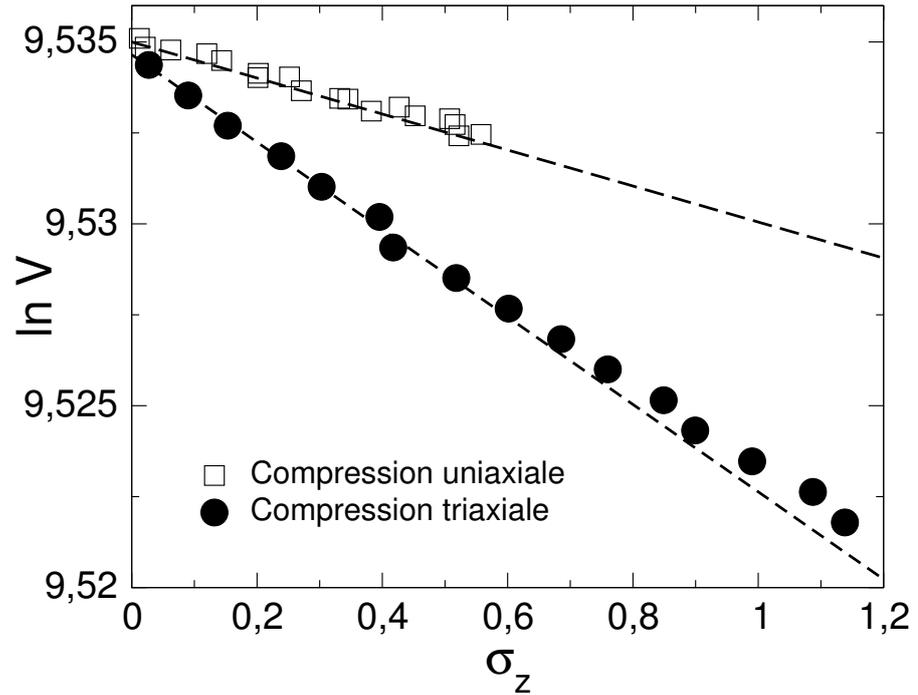
$$\frac{\delta V}{V_i} = (1 - 2\nu) \frac{\sigma_z}{E} . \quad (5.13)$$

En tenant compte du fait que  $K = E/3(1 - 2\nu)$  (équation (1.44)), on obtient finalement en réinsérant l'expression précédente dans l'équation (5.12),

$$\ln V(\sigma_z) = \ln V_i + \frac{1}{3K} \sigma_z = \ln V_i + \frac{\beta_T}{3} \sigma_z . \quad (5.14)$$

Pour une compression triaxiale, où  $\delta V/V_i = \epsilon_z$ , à l'aide de la relation entre  $K$  et  $E$  rappelée ci-dessus et de l'équation (5.9), on peut directement réécrire l'équation (5.12) selon

$$\ln V(\sigma_z) = \ln V_i + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \times \frac{1}{3K} \sigma_z = \ln V_i + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \times \frac{\beta_T}{3} \sigma_z . \quad (5.15)$$



**Fig. 5.9:** Evolution du volume en fonction de  $\sigma_z$  lors de simulations de compressions pour un système CG flexible vitreux ( $M = 100$ ,  $T = 0,2$ ). Les valeurs du module de compression  $K$  sont déterminées à partir de régressions linéaires sur le domaine élastique des courbes d'évolution du volume selon les relations données par les équations (5.14) (cas uniaxial) et (5.15) (cas triaxial).

On retrouve bien à partir des relations données par les équations (5.14) et (5.15) que le volume diminue lors des compressions, puisque  $\sigma_z$  y prend des valeurs négatives.

Nous avons utilisé ces deux relations pour effectuer la régression de la zone linéaire des courbes d'évolution  $\ln V(|\sigma_z|)^4$  obtenues lors de compressions uniaxiale et triaxiale appliquées à  $T = 0,2$  au système composé de chaînes flexibles de longueur  $M = 100$  (figure 5.9). Précisons que dans le cas de la compression uniaxiale, comme le taux de déformation globale atteint est relativement faible, tous les points de la courbe d'évolution ont été considérés comme appartenant à la zone linéaire, alors que pour la compression triaxiale cette dernière s'arrête légèrement avant  $|\sigma_z| = 0,6$ , comme cela peut être estimé dans la figure 5.5.

Compression		Traction
Uniax.	Triax.	Eq. (1.44)
67,6	61,0	59,4

**Tab. 5.1:** Comparaison des valeurs du module  $K$  à  $T = 0,2$  pour le modèle flexible II obtenues par compression ou d'après sa relation avec  $E$  donnée par l'équation (1.44). Les valeurs de  $E$  et de  $\nu$  déterminées par l'étude du domaine élastique des courbes de traction valent 38,5 et 0,392. Comme c'est le cas pour  $E = 40,5$  et  $\nu = 0,398$  déterminés par le formalisme de fluctuation, la valeur de  $K$  calculée pour le modèle flexible I approximativement égale à 66, est supérieure à celle retenue pour le modèle flexible II, environ égale à 60.

Les valeurs de  $K$  ainsi déterminées sont répertoriées dans le tableau 5.1, et comparées avec celles obtenues à partir des valeurs de  $E$  et  $\nu$  découlant de l'étude des tractions selon la relation déjà maintes fois utilisée  $K = E/3(1 - 2\nu)$  (équation (1.44)).

Nous pouvons remarquer que les valeurs de  $K$  à partir des différentes voies empruntées pour les déterminer sont toutes en bon accord. Plus particulièrement, cette bonne concordance entre les valeurs de  $K$  obtenues par compression, surtout pour le cas triaxial, et celles obtenues par le biais des valeurs de  $E$  et  $\nu$  provenant des tractions, caractérise la consistance des réponses des systèmes CG vis-à-vis des déformations qui leur sont appliquées. L'écart non négligeable observé pour le cas

<sup>4</sup>L'utilisation des valeurs absolues de  $\sigma_z$  implique bien entendu un changement de signe dans les relations données par les équations 5.14 et 5.15.

de la compression uniaxiale par rapport aux deux autres valeurs peut s'expliquer par un léger artefact survenu au début de la déformation. Il peut en effet être remarqué dans la figure 5.9 que la valeur extrapolée de  $\ln V_1$  est quelque peu plus grande pour la compression uniaxiale que pour la compression triaxiale, où elle vaut exactement la valeur correspondant au volume non déformé (soit 9,5348); cela montre en fait qu'avant de diminuer comme attendu, le volume de l'échantillon a, pendant une période très courte, très légèrement augmenté par rapport au volume initial. Les raisons de cet artefact se doivent d'être étudiées plus finement, mais il est probable qu'une répétition des simulations améliorant la statistique des résultats soit suffisante pour le corriger.

## 5.2 Déformations de grande amplitude

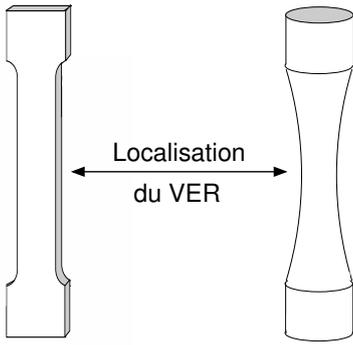
### 5.2.1 Courbes de charge

#### 5.2.1.1 Aspect expérimental

La mise en oeuvre d'essais mécaniques complexes pour l'étude de matériaux devant reproduire les conditions de sollicitation de la future pièce industrielle a été largement réduite ces dernières années au profit de l'outil numérique qu'est la méthode des Eléments Finis (MEF). Celle-ci peut en effet reproduire ces conditions de sollicitation complexes et remplace ainsi avantageusement les essais, qui se concluent d'ailleurs souvent par des échecs en raison d'endommagements (cavitation, craquelures, désenchevêtrements des chaînes, glissement, bandes de cisaillement) des matériaux étudiés, en cas de présence de défauts, qui conduisent rapidement à la rupture.

Toutefois, la MEF nécessite la connaissance de lois de comportement du matériau pour pouvoir prédire sa réponse dans le cadre d'une sollicitation complexe, et c'est pourquoi les tests simples tels que la traction uniaxiale, voire biaxiale, les cisaillements pur et simple ainsi que la compression, restent nécessaires [65]. Cependant, même pour de tels essais mettant en jeu une sollicitation monotone, un comportement réellement intrinsèque au matériau plutôt qu'un comportement global de l'échantillon, couramment appelé éprouvette lors d'un essai mécanique, ne sera obtenu que dans le cas de mesures de déformation et de contrainte à une échelle pertinente. Celle-ci est représentée par le Volume Élémentaire Représentatif (VER), dans lequel on suppose que le champ des contraintes et des déformations peuvent être assimilés à des champs homogènes; le VER doit par conséquent être défini pour chaque matériau et chaque type d'essai de façon à être assez grand pour inclure suffisamment d'entités donnant lieu au comportement apparent du matériau, mais suffisamment petit par rapport à l'échantillon pour éviter d'obtenir une loi de comportement de la structure de celui-ci.

Ainsi, pour obtenir des lois intrinsèques fiables, il a été montré l'inté-

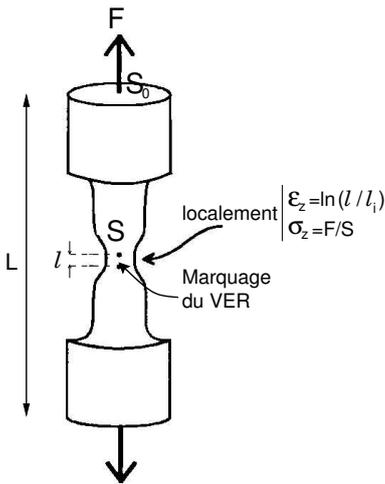


**Fig. 5.10:** Localisation du VER pour des éprouvettes en forme de haltère (gauche) ou de sablier (droite), caractéristiques d'un essai de traction.

rêt d'utiliser des éprouvettes favorisant la localisation de la déformation et donc du VER [64, 67], et qu'elles soient par conséquent en forme de "sablier ou de "haltère" dans l'exemple d'une traction, où le VER est situé au centre de la striction (figure 5.10). On y définit alors des variables locales dites déformation<sup>5</sup> et contrainte "vraies", qui s'expriment dans le cadre d'une traction [65] selon

$$\epsilon_z = \ln \frac{l}{l_i} \quad \text{et} \quad \sigma_z = F/S, \quad (5.16)$$

où  $l_i$  est la longueur initiale caractéristique du VER,  $l$  et  $S$  ses longueur et section réelles en cours de traction, et  $F$  la force appliquée à l'échantillon (figure 5.11). Ce sont ces grandeurs, différant notablement des définitions nominales considérant le comportement global de l'éprouvette ( $\epsilon_N = (L - L_i)/L_i$  et  $\sigma_N = F/S_0$  pour une traction, où  $L_i$  et  $L$  sont respectivement les longueurs initiale et en cours de déformation de l'éprouvette, et  $S_0$  la surface d'application de  $F$ ), qui vont conduire à la loi intrinsèque du matériau. Un concept d'essais mécaniques à pilotage vidéométrique permettant de déterminer les déformation et contrainte vraies dans le VER au cours d'une sollicitation, et par conséquent d'aboutir à la loi voulue, a pu être développé [65, 66].



**Fig. 5.11:** Définitions de la déformation vraie et de la contrainte vraie dans une éprouvette de traction. Le marquage du VER permet de suivre son évolution en temps réel par la méthode vidéométrique, et d'en déduire les déformation et contrainte vraies. Adapté de [68].

Il est important de souligner à ce stade que dans le cadre de nos simulations de modèles CG le VER correspond à la boîte de simulation. En effet, celle-ci est choisie suffisamment grande pour contenir un nombre représentatif de chaînes afin de pouvoir effectivement reproduire le comportement d'un fondu polymérique. De plus, lors de l'application à des systèmes CG de tractions d'axisymétrie  $z$  auxquelles on va exclusivement s'intéresser dans cette partie, que la relaxation latérale des chaînes soient permises ou non, la section perpendiculaire à l'axe de déformation est réactualisée à chaque pas DM de façon identique à chaque hauteur  $z$  (elle reste néanmoins rigoureusement constante lors d'une traction triaxiale), et par conséquent une striction ne saurait être observée. Ainsi, la déformation linéaire  $\epsilon_z$  appliquée au système et la contrainte  $\sigma_z$  sont homogènes à toute hauteur  $z$  par construction, ce qui n'exclut néanmoins pas la possibilité de l'existence d'une dépendance  $\sigma_z(x, y)$ . On peut en conclure que ce sont bien les déformations et contraintes vraies qui sont étudiées lors des simulations, et qu'on aboutit donc effectivement au comportement intrinsèque des matériaux, i.e des fondus denses vitreux de modèles CG.

Précisons que dans la continuité de la partie précédente sur les déformations de faible amplitude, la déformation vraie  $\epsilon_z$  obtenue lors de tractions de systèmes CG va rester représentée par la déformation linéaire appliquée à la boîte de simulation plutôt que par la déformation logarithmique donnée dans l'équation (5.16), ce qui revient d'ailleurs au

<sup>5</sup>La déformation vraie utilisée expérimentalement est en fait définie dans le cadre d'une conception lagrangienne de la conservation de la matière lors de l'allongement [65, 149].

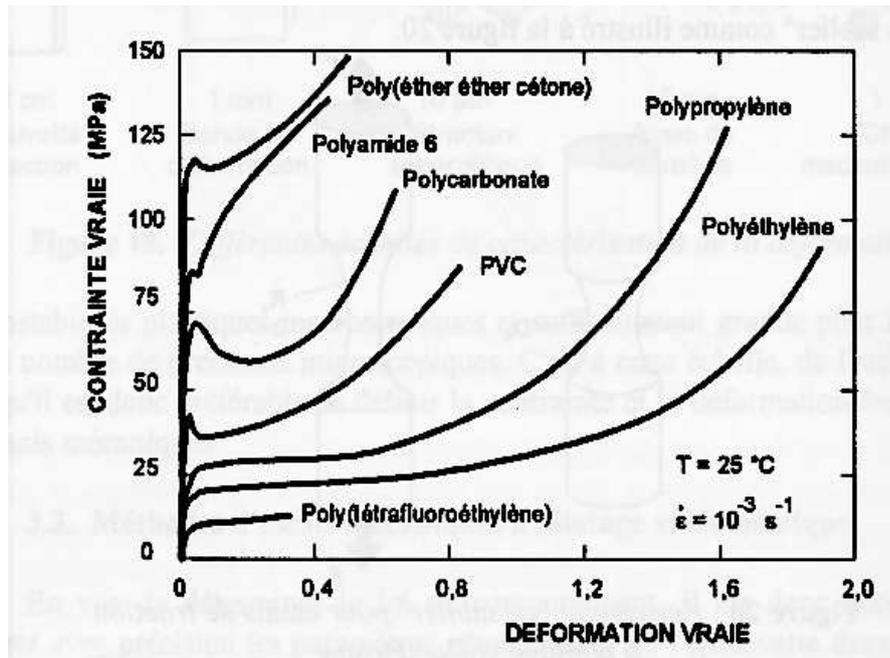


Fig. 5.12: Courbes expérimentales contrainte vraie-déformation vraie de divers polymères à température ambiante obtenues par la méthode vidéométrique. Polymères amorphes : poly(éther éther cétone), polyamide 6, polycarbonate et PVC. Polymères semi-cristallins : polypropylène, polyéthylène et poly(tétrafluoroéthylène). Extrait de [65].

même au premier ordre, c'est-à-dire tant que  $\epsilon_z$  reste assez inférieur à 1.

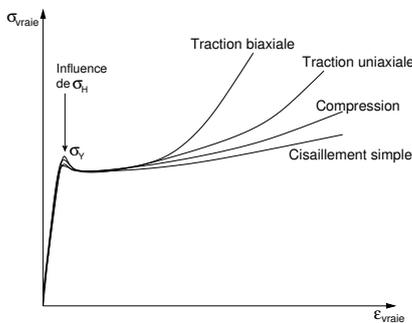
L'allure de courbes de charge aux grandes déformations obtenues expérimentalement en traction à température ambiante à l'aide de la méthode vidéométrique pour une sélection de polymères amorphes vitreux et semi-cristallins ( $T$  comprise entre  $T_g$  et  $T_f$ ) est donnée dans la figure 5.12. On peut constater que l'allure est relativement semblable dans tous les cas, et peut se décomposer en trois zones distinctes [65, 83].

La première correspond à une réponse initialement purement élastique en ce qui concerne les polymères amorphes pour lesquels la température d'étude  $T$  ( $25^\circ$  dans cet exemple) est très inférieure à leurs  $T_g$ , ou viscoélastique pour ceux dont  $T$  est proche de leurs  $T_g$  et pour les polymères semi-cristallins ; il peut être remarqué que cette réponse linéaire s'accompagne petit à petit de déformations plastiques comme nous l'avons montré dans la partie précédente.

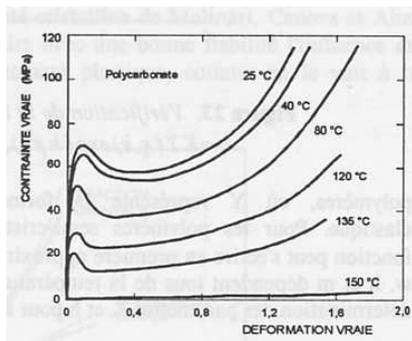
Cette première zone prend fin à une contrainte vraie  $\sigma_Y$  (de l'anglais *yield stress*), appelée seuil de plasticité et valant toujours approximativement  $E/25$  lors d'une traction uniaxiale [68], où les polymères entrent dans un stade plastique plus ou moins long jusqu'à la rupture. La zone de plasticité se divise encore en deux parties différentes, l'une où la contrainte vraie est sensiblement constante caractérise l'écoulement plastique, i.e. la propagation des déformations plastiques, et l'autre, représentée par une courbure redevenant positive, manifeste le durcissement progressif du matériau au fur et mesure de l'orientation des chaînes dans la direction de déformation.

Il peut être noté dans la figure 5.12 que le passage du domaine élas-

tique ou viscoélastique au domaine plastique s'effectue différemment selon la nature des polymères. En effet, on peut constater un "crochet vitreux" pour les polymères amorphes, alors que pour les polymères semi-cristallins le raccord entre les deux domaines se fait plus lentement, décrivant approximativement la forme "d'un genou". En raison de l'absence de pic pour ces derniers polymères, où les zones amorphes sont caoutchoutiques et où la plasticité s'interprète par le glissement des chaînes au sein des lamelles cristallines plutôt que par les interactions intermoléculaires comme pour les polymères amorphes, on explique souvent le crochet vitreux par la présence d'instabilités plastiques [83]. Celles-ci sont censées correspondre au fait que la déformation de la matière est plus rapide dans les zones distribuées de façon hétérogène déjà plastiques que dans le reste du volume étudié. Une justification de cette hypothèse peut être apportée par les courbes de charge caractérisant le comportement global de l'éprouvette [65, 83, 148], pour lesquelles on peut observer que le pic vitreux est beaucoup plus prononcé que pour des courbes de charge provenant du VER beaucoup plus petit, et donc d'hétérogénéité moindre.



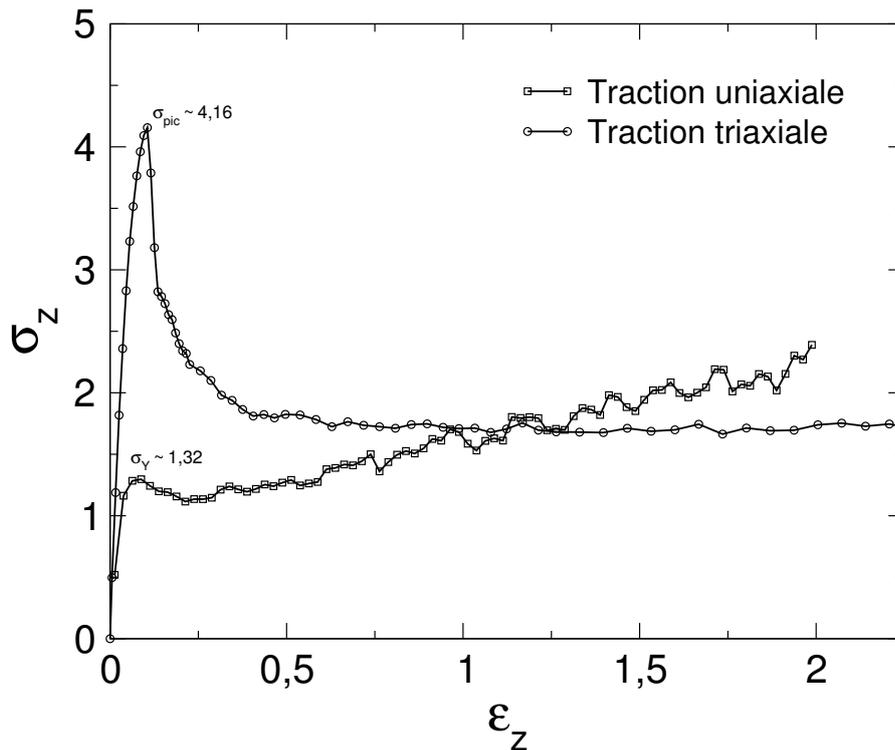
**Fig. 5.13:** Influence du chemin de déformation sur la loi intrinsèque de comportement des polymères vitreux. Adapté de [68].



**Fig. 5.14:** Influence de la température sur le comportement intrinsèque du polycarbonate. Extrait de [65].

Bien que les trois zones de comportement des polymères détaillées ci-dessus soient retrouvées pour les différents chemins de déformation aux grandes amplitudes, les lois intrinsèques des polymères vitreux dépendent néanmoins du chemin effectivement emprunté (figure 5.13). Ainsi, la valeur du seuil de plasticité  $\sigma_Y$  augmente avec la contrainte hydrostatique  $\sigma_H$ , et devient relativement importante dans le cas de tractions multiaxiales. De plus, le durcissement plastique est également plus prononcé pour les modes de sollicitations où les chaînes peuvent aisément s'orienter dans la direction de la force appliquée, comme c'est le cas pour les essais de traction.

Le comportement des polymères lors de déformations dépend aussi beaucoup des conditions de l'essai. La température et la vitesse de sollicitation sont les deux paramètres influençant le plus les lois intrinsèques des matériaux. On peut observer pour l'exemple du polycarbonate ( $T_g = 141^\circ\text{C}$ ) dans la figure 5.14 que  $\sigma_Y$  et la contrainte d'écoulement plastique diminuent lorsque  $T$  tend vers  $T_g$ . On peut même constater qu'au dessus de  $T_g$ , le comportement purement viscoélastique du polymère amorphe, c'est-à-dire sans crochet vitreux et sans écoulement et durcissement plastiques, est obtenu. En ce qui concerne la vitesse de sollicitation, il peut être noté qu'une augmentation de sa valeur conduit à rendre le crochet vitreux et la contrainte d'écoulement plastique plus importants [65, 67].



**Fig. 5.15:** Courbes de charges obtenues par simulation pour des tractions uniaxiale et triaxiale appliquées à un système vitreux ( $T = 0,2$ ) de chaînes CG flexibles. Exemple montré pour des chaînes de longueur  $M = 100$ .

### 5.2.1.2 Simulation

Les courbes de traction uniaxiale et triaxiale aux grandes amplitudes obtenues pour des fondus CG profondément vitreux<sup>6</sup> à  $T = 0,2$  sont données dans la figure 5.15. On peut remarquer que ces courbes reproduisent de façon très satisfaisante les résultats expérimentaux, et que plus particulièrement les trois zones caractéristiques, détaillées précédemment, sont bien retrouvées.

Toutefois, des singularités de comportement très nettes sont observables pour les fondus CG selon le type de traction. En ce qui concerne la traction uniaxiale, on peut observer la présence d'un crochet vitreux relativement peu prononcé. Il est intéressant de noter que  $\sigma_y$  vaut environ 1,32, ce qui correspond à  $E/29$  si on se rappelle que  $E$  est approximativement égal à 38,5 à  $T = 0,2$  pour le modèle flexible II. Cela est en très bon accord avec la valeur de  $E/25$  généralement trouvée en pratique, et met une nouvelle fois en évidence la capacité qu'on des modèles CG à aussi pouvoir conduire à une approche quantitative correcte dans le cas de phénomènes physiques basés sur des interactions intermoléculaires non spécifiques à un polymère donné. De plus, on peut remarquer, toujours pour la traction uniaxiale, un durcissement relativement lent caractéristique d'un matériau élastoplastique tendant

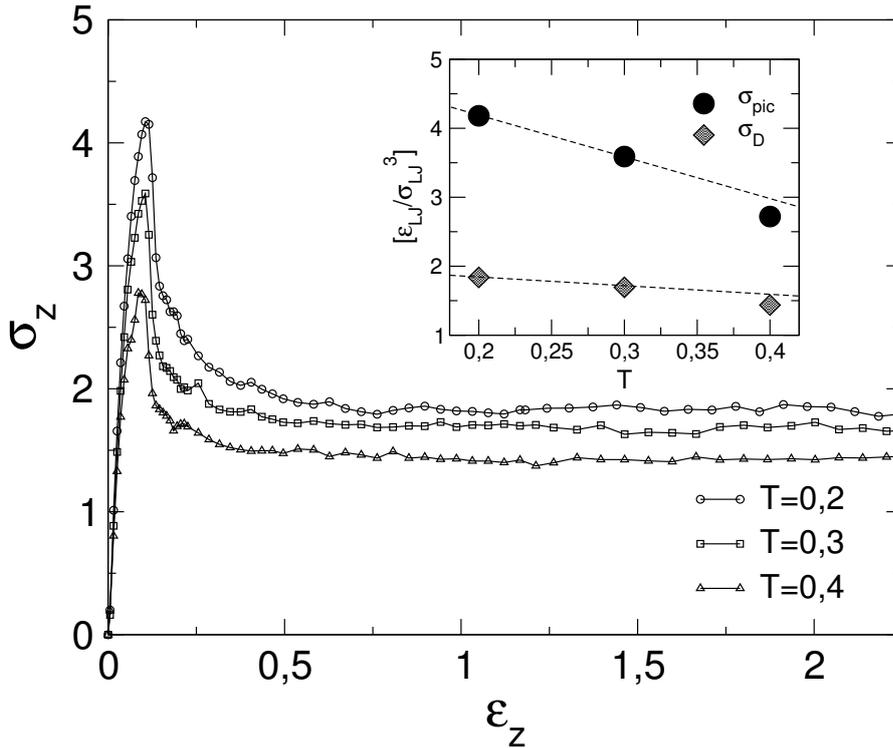
<sup>6</sup>La  $T_g$  pour des fondus de chaînes CG représentées par le modèle flexible II et de longueur pouvant être considérée comme infinie n'a pas été déterminée précisément, mais à la lumière de la comparaison des propriétés statiques dans la partie 2.4.2 et des faibles différences trouvées pour les valeurs de  $E$  dans la partie 5.1.2, on peut penser qu'elle est très peu différente de la  $T_g^\infty$  trouvée dans la partie 3.3 pour les chaînes flexibles I, à savoir approximativement 0,436.

à être parfait, et qui se rapproche ainsi d'un comportement plutôt observé expérimentalement lors de cisaillements d'après la figure 5.13 (la perfection étant représentée par un plateau constant à  $\sigma_Y$  signe d'un écoulement plastique sans instabilités ni durcissement plastiques) [74].

Pour la traction triaxiale, on remarque un crochet vitreux d'amplitude très forte et l'absence de durcissement à très grande déformation (en tout cas tant que  $\epsilon_z$  ne dépasse pas 2,25 d'après la figure 5.15), ce qui est plutôt paradoxal puisque l'on s'attend à un durcissement plus rapide que dans le cas uniaxial d'après la figure 5.13. Nous verrons dans la suite que l'obtention un long plateau d'écoulement plastique et surtout l'observation d'un pic vitreux aussi prononcé sont en fait représentatifs d'un phénomène bien particulier, se distinguant du comportement obtenu pour la traction uniaxiale. Ainsi, afin de bien caractériser le fait que la contrainte  $\sigma_z$  correspondant au pic vitreux pour une traction triaxiale ne s'identifie pas à une contrainte  $\sigma_Y$  d'un seuil de plasticité, nous allons temporairement la noter  $\sigma_{\text{pic}}$ .

Nous avons également testé l'influence de la température lors de déformations en soumettant des fondus CG de chaînes flexibles à des tractions triaxiales pour des températures se rapprochant de  $T_g$ . Les résultats sont montrés dans la figure 5.16. On peut y voir que comme prévu expérimentalement (figure 5.14), la valeur de la contrainte au pic vitreux et celle de la contrainte au plateau d'écoulement plastique, nommée  $\sigma_D$  par la suite (de l'anglais *drawing stress*), diminuent lorsque  $T$  tend vers  $T_g$ . Il semble de plus que d'après les mêmes résultats expérimentaux et de ceux provenant de nos simulations, que les décroissances obtenues soient linéaires loin de  $T_g$  et s'accélère à son approche. Cette observation demande a priori confirmation par l'étude de simulations de traction supplémentaires à d'autres  $T$ , mais peut se justifier relativement simplement dans le cas de  $\sigma_{\text{pic}}$ , et par conséquent pour  $\sigma_D$  puisqu'il est fort probable que les deux valeurs soient fortement corrélées pour un modèle CG donné. En effet, il faut pour cela tout juste émettre l'hypothèse que le rapport  $E/\sigma_{\text{pic}}$  soit constant, comme l'est le rapport  $E/\sigma_Y$  dans le cas d'une traction uniaxiale, et se rappeler l'évolution de  $E$  trouvée pour les fondus CG à l'état vitreux (partie 3.2.2), qui se caractérise par une décroissance linéaire à très basse  $T$  suivie d'une chute rapide vers 0 à l'approche de  $T_g$ . Il peut être noté qu'une diminution linéaire de  $\sigma_D$  à des températures très basses a aussi été trouvée dans [127] pour des modèles CG proches des nôtres, mais qu'aucune explication n'y a été avancée.

Comme nous venons d'étudier l'effet de la température lors de simulations de déformation, il est bon de rappeler que  $T$  est contrôlée par le biais d'un thermostat  $2D$  au cours de celles-ci (partie 1.1.3), qu'elles soient de faibles ou fortes amplitudes. Nous pouvons voir dans la figure 5.17(a) que si le thermostat n'est pas "coupé" dans la direction de l'axe de déformation  $z$ , la contrainte  $\sigma_z$  ne diminue en fait que très

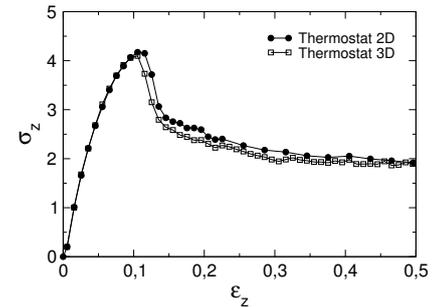


**Fig. 5.16:** Influence de la température sur les courbes de charge de fondus vitreux de chaînes CG flexibles soumis à une traction triaxiale. Exemple montré pour des chaînes de longueur  $M = 256$ .

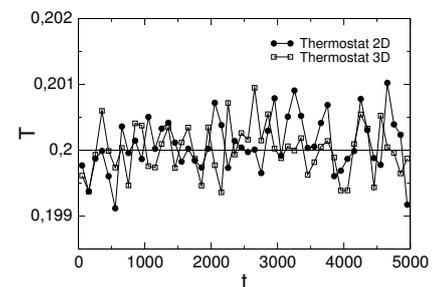
peu, en particulier en ce qui concerne la zone élastique, sous l'effet des forces de frottement dues au couplage avec le thermostat. Cela peut être relié au choix détaillé dans la partie méthodologie d'un couplage relativement faible entre les particules et le thermostat. Toutefois, la figure 5.17(b) montre que l'efficacité du thermostat ne se ressent pas trop non plus du passage 3D vers 2D lors de déformations, probablement pour la même raison que ci-dessus. On justifie ainsi l'utilisation du thermostat 2D pour la simulation de déformations d'axisymétrie  $z$ , car il est toujours préférable d'obtenir des réponses mécaniques aux sollicitations non amorties, même si elles ne le sont que très légèrement.

### 5.2.2 Craquelures ou bandes de cisaillement ?

Pour déterminer si au cours d'une déformation de forte amplitude un échantillon de polymères est plutôt sujet à des bandes de cisaillement ou à la formation de craquelures pouvant ensuite s'y propager, la méthode de choix est de suivre dans le VER l'évolution de la variation du volume spécifique, à l'aide de la technique de vidéométrie mentionnée précédemment, par exemple. En effet, comme les fondus polymériques sont quasi incompressibles, des bandes de cisaillement seules ne vont pas induire de variation du volume spécifique, alors qu'à l'opposé une variation de volume spécifique égale au taux de déformation axiale va exclusivement (c'est-à-dire sans intervention de bandes de cisaillement) caractériser la formation et l'ouverture le long de l'axe de déformation de craquelures. On peut également déduire de cela qu'une variation de volume spécifique comprise entre ces deux limites serait représentative

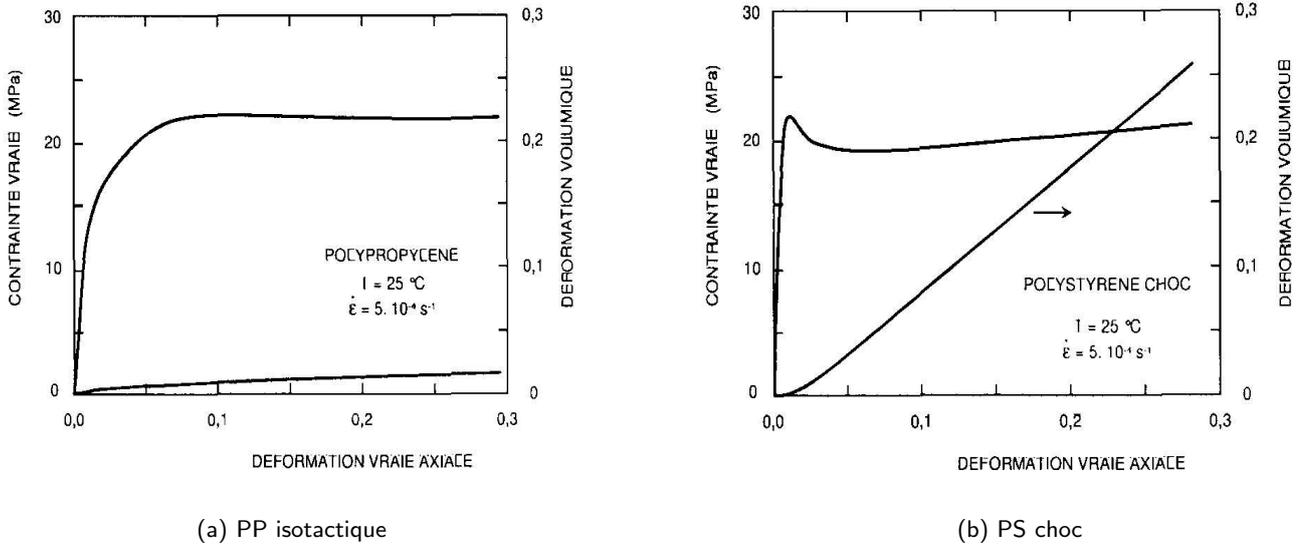


(a) Courbe de charge



(b) Température instantanée

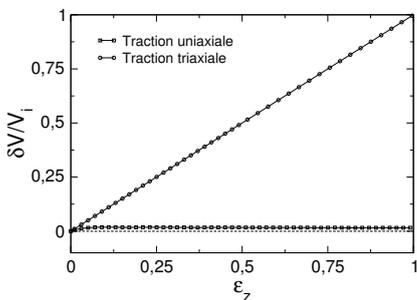
**Fig. 5.17:** Influence du thermostat lors d'une traction triaxiale à  $T = 0,2$  d'un système CG vitreux de chaînes flexibles de longueur  $M = 256$ . Rappel : la relation entre la déformation linéaire  $\epsilon_z$  et l'instant  $t$  de la déformation est donnée par l'équation (5.2).



**Fig. 5.18:** Déformation volumique associée à la charge de deux polymères réels : le PP isotactique semi-cristallin et le PS choc vitreux. Extrait de [68].

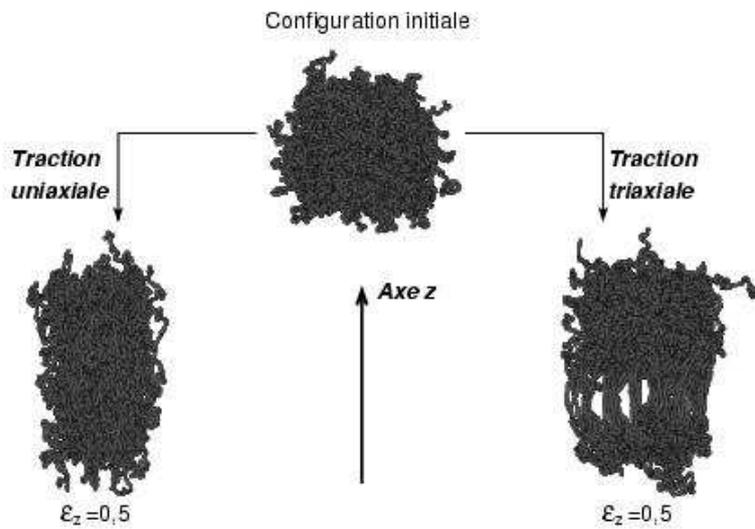
de déformations mixtes faisant intervenir les deux phénomènes.

Ces propos sont illustrés dans la figure 5.18, où sont données les courbes de charge expérimentales ainsi que les déformations volumiques associées lors de tractions à  $T$  ambiante de deux échantillons de polymères bien distincts, le PP isotactique semi-cristallin (figure 3.1(c)) et le PS choc [28, 100] vitreux et très ductile. On peut remarquer dans le premier cas une variation de volume très faible tendant à la saturation, signe d'un glissement plastique des lamelles cristallines avec très peu d'hétérogénéités et d'une diminution de section importante de l'éprouvette sous l'effet de la traction. Le second cas représente bien, quant à lui, la déformation limite opposée sans striction, mettant en jeu exclusivement des craquelures. Il peut également être noté un durcissement relativement lent par rapport à ceux observés dans la figure 5.12 pour d'autres polymères vitreux sous traction, apparemment moins ductiles par conséquent, puisqu'ils se dirigent plus rapidement vers la rupture consécutive au durcissement.



**Fig. 5.19:** Déformation volumique  $\delta V/V_i$  de systèmes CG flexibles vitreux ( $T = 0,2$ ) soumis à des tractions uniaxiale et triaxiale. Exemple montré pour des chaînes de longueur  $M = 100$ .

Dans la figure 5.19, nous représentons les déformations volumiques vraies (linéaires et définies par l'équation (5.3)) associés aux courbes de charge obtenues lors des tractions appliquées aux fondus CG vitreux (figure 5.15). Nous pouvons voir d'après ce qui vient d'être établi que la traction uniaxiale entre parfaitement dans le cadre d'une déformation constituée uniquement de bandes de cisaillement, autrement dit d'une déformation de cisaillement plus ou moins pur (le cisaillement pur étant tel que  $\sigma_H = 0$ ), justifiant ainsi a posteriori le faible durcissement observé pour la courbe de charge. La quasi équivalence traction uniaxiale–cisaillement pur dans le cas des systèmes CG étudiés est aussi illustrée par la figure 5.20 comparant la configuration initiale et celle après 50% de déformation axiale, et établissant en particulier



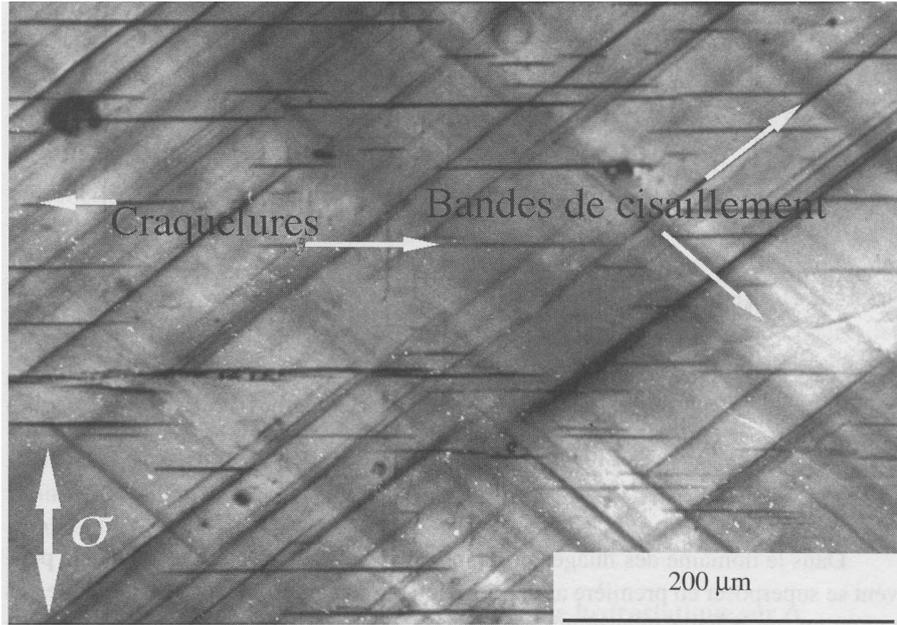
**Fig. 5.20:** Configurations obtenues à  $\epsilon_z = 0,5$  (soit à un taux de déformation axial de 50%) pour des systèmes CG flexibles vitreux soumis à des tractions uniaxiale et triaxiale. Dans le cas de la traction uniaxiale (droite), une diminution quasi homogène de la section perpendiculaire à l'axe de déformation peut être observée par rapport à l'état initial. Pour la traction triaxiale, des craquelures s'ouvrant parallèlement à l'axe de déformation et se propageant perpendiculairement à celui-ci peuvent être observées. Exemple montré pour des systèmes de chaînes flexibles de longueur  $M = 100$  à  $T = 0,2$ .

l'importante diminution de la section lors de la déformation.

En ce qui concerne la traction triaxiale, on peut affirmer que la déformation est uniquement due aux craquelures, puisque par construction (les côtés de la taille de boîte perpendiculaires à l'axe de déformation étant forcés à rester constants) les déformations axiale et volumique sont égales, comme le montre d'ailleurs la figure 5.19. La configuration obtenue après 50% de déformation met effectivement en évidence la présence de craquelures s'ouvrant selon l'axe  $z$ , tout comme elle illustre l'absence d'une éventuelle striction au cours de la traction. La très bonne concordance entre les déformations volumiques obtenues lors d'une traction triaxiale d'un échantillon CG et expérimentalement lors d'une traction soumise au PS choc suggère un rapprochement entre l'absence de durcissement trouvé par simulation et celui très lent pour le PS choc, mentionné plus haut.

Des déformations mixtes faisant intervenir à la fois des bandes de cisaillement et des craquelures sont observables en pratique, comme le montre la figure 5.21 pour le PC. Cependant, il est bien connu que dès qu'un échantillon a plastifié en cisaillement, il ne peut plus être le siège d'apparition de craquelures. De plus, il est aussi bien vérifié expérimentalement que ces dernières sont absentes en compression et en cisaillement pur [65]. Pour rendre compte de cela, il est nécessaire de comparer les critères phénoménologiques de plasticité et de formation de craquelures.

Différents critères de plasticité sont utilisés en pratique [65, 83, 94], mais le critère de von Mises modifié s'adapte bien à la plupart des polymères vitreux et propose qu'au seuil de plasticité la relation suivante



**Fig. 5.21:** Coexistence de bandes de cisaillement et de craquelures dans un échantillon de polycarbonate déformé en traction à  $T$  ambiante. Les bandes de cisaillement forment un angle proche de  $55^\circ$  avec l'axe de déformation et les craquelures se propagent perpendiculairement à celui-ci. Extrait de [83].

soit vérifiée,

$$\tau_{\text{oct}} = \frac{1}{3} [(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_x - \sigma_z)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2]^{1/2} = \tau_o - A^p \sigma_H, \quad (5.17)$$

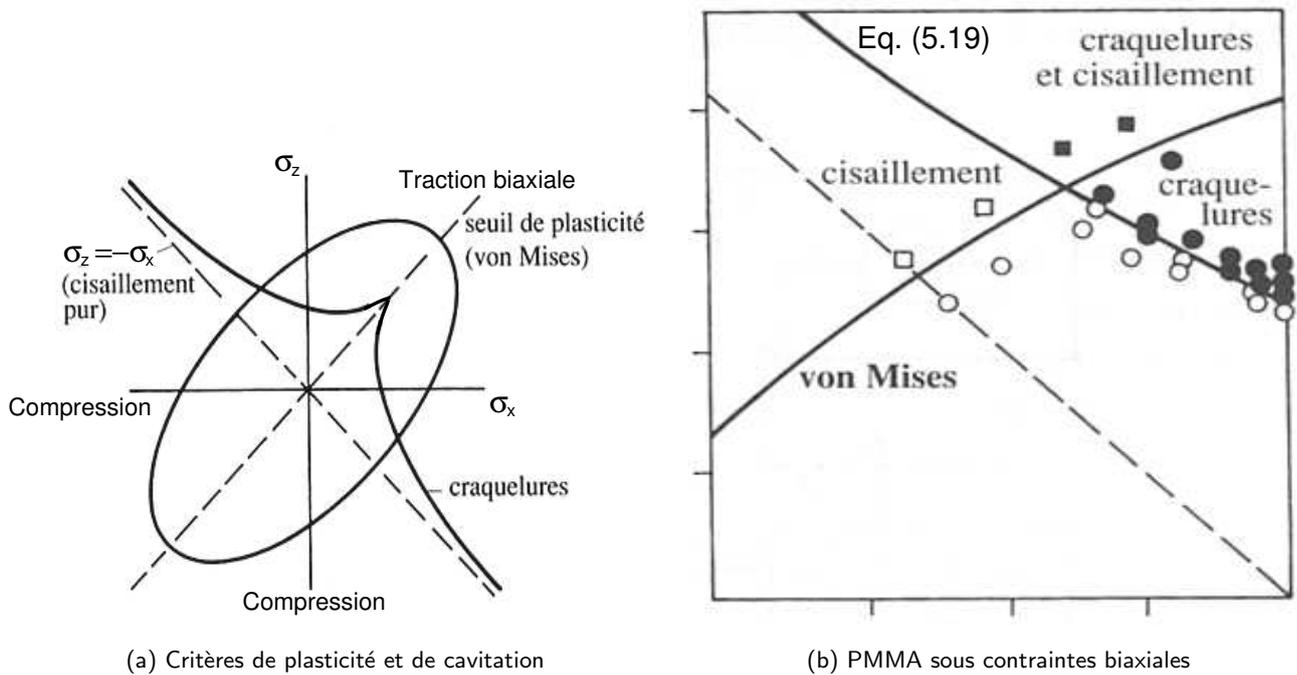
où  $\tau_{\text{oct}}$  est appelé la contrainte octaédrique,  $\tau_o$  étant la valeur observée en cisaillement pur, et  $A^p$  est une constante positive. On parle de critère modifié de von Mises, car la pression de même nom est égale à la contrainte octaédrique à des corrections près provenant des composantes non-diagonales du tenseur de contrainte [94]. L'avantage de ce critère de plasticité par rapport à d'autres est que la théorie de Ree-Eyring le justifiant [83], permet de rendre de compte de l'inclinaison de  $55^\circ$  des bandes de cisaillement par rapport à l'axe de déformation (figure 5.21).

Des considérations phénoménologiques similaires à celles établissant les critères de plasticité ont conduit à penser dans un premier temps qu'une contrainte principale ou une déformation critique  $\epsilon^c$  doit être atteinte pour assurer la formation de cavités, qui se transforment ensuite en craquelures [65, 83]. Comme il a été observé qu'une contrainte hydrostatique dilatationnelle favorise la création de vides dans la matière déformée, il a été admis pour  $\epsilon^c$  dans le cas où  $\sigma_H > 0$  la relation suivante,

$$\epsilon^c = A^c + \frac{B^c}{\sigma_H}, \quad (5.18)$$

où  $A^c$  et  $B^c$  sont des paramètres positifs dépendant du matériau, de  $T$  et de la vitesse de déformation. En terme de contraintes, cela peut s'exprimer soit par l'inégalité proposée par Bowden et Oxborough [70]

$$\sigma_z - \nu\sigma_x - \nu\sigma_y - \frac{C_1^c}{\sigma_H} \geq D_1^c, \quad (5.19)$$



**Fig. 5.22:** Comparaison schématique des critères phénoménologiques de plasticité et de cavitation et exemple expérimental d'un échantillon de PMMA soumis à des contraintes biaxiales correspondant au quadrant supérieur gauche de (a). Adapté de [83].

soit par celle suggéré par Sternstein [142]

$$|\sigma_z - \sigma_i|_{\max} - \frac{C_2^c}{\sigma_H} \geq D_2^c, \quad (5.20)$$

où l'indice  $i$  représente l'axe  $x$  ou  $y$  dans la dernière équation, et les paramètres positifs  $C_1^c$ ,  $D_1^c$ ,  $C_2^c$  et  $D_2^c$  dépendent aussi du matériau, de  $T$  et de  $t$ . Notons que dans les deux inégalités le premier terme est régi par l'axe principal de déformation, pour lequel nous avons choisi la direction  $z$  pour rester en phase avec nos simulations. De plus, on conçoit que dans le cadre d'une déformation axisymétrique ( $\sigma_x = \sigma_y$ ) d'un matériau totalement incompressible ( $\nu = 1/2$ ) ces deux inégalités sont équivalentes.

Comme montré dans la figure 5.22(a) où sont comparées schématiquement les critères de plasticité et de formation de craquelures pour un état de contraintes planes ( $\sigma_y = 0$ ), ces deux inégalités traduisent le fait que la présence de craquelures ne peut être observée lors d'un cisaillement pur ( $\sigma_H = 0$ ) ou d'une compression ( $\sigma_H < 0$ ). L'intérêt d'un champ de contraintes multiaxial pour obtenir préférentiellement des craquelures plutôt que du cisaillement plastique est aussi mis en évidence dans la figure 5.22(a).

De plus, la figure 5.22(b) illustre dans le cas du polyméthylmétacrylate (PMMA) soumis à des contraintes biaxiales planes correspondant au quadrant supérieur gauche de la figure 5.22(a), qu'en jouant sur les valeurs des contraintes il est possible de reproduire les courbes carac-

térisant les critères de plasticité et de cavitation, i.e. de déterminer les paramètres intervenant dans les relations correspondantes, et d'attribuer des zones représentatives aux différentes déformations. On comprend également ainsi que si le jeu de contraintes est tel que la surface elliptique de plasticité est atteinte sans couper la courbe caractérisant les craquelures, l'écoulement plastique sera uniquement constitué de bandes de cisaillement, puisque l'on rappelle que cet écoulement est représenté par des valeurs de contraintes principales ( $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$ ) constantes, dont celle suivant l'axe de déformation (i.e.  $\sigma_z$  pour nos simulations CG) est nommée  $\sigma_D$ .

Il est manifeste que les équations (5.19) et (5.20) permettent de rendre compte des observations expérimentales concernant la présence de craquelures dans un fondu vitreux. Toutefois, des analyses mécaniques étudiant les conditions de croissance illimitée de cavité dans un milieu solide isotrope infini, dont il a été suggéré l'équivalence avec les conditions de formation d'une cavité dans un milieu solide isotrope fini [14], ont abouti à un autre critère de cavitation pour des solides élastoplastiques, tout en confirmant le fait qu'il est nécessaire d'atteindre une contrainte  $\sigma_H$  limite pour observer le phénomène [74]. Ce concept de  $\sigma_H$  limite a également été mis en évidence par des simulations numériques de modèles CG, celles-ci proposant de plus que la valeur de  $\sigma_H$  à imposer diminue linéairement avec la contribution de composantes de cisaillement, conduisant par conséquent à un critère similaire au critère de plasticité von Mises modifié [127]. Cependant, cette dernière étude étant plutôt basée sur la description des craquelures, il n'y a pas été clairement mis en évidence quelles sont les déformations et contraintes critiques utilisées pour proposer ce critère de cavitation.

Formulé autrement, cela revient à dire qu'il ne paraît pas évident d'affirmer que la première cavité se crée exactement au taux de déformation correspondant au pic vitreux, comme cela semble avoir été implicitement supposé dans [127]; en effet, s'il a été montré ci-dessus à partir de considérations phénoménologiques qu'elle ne peut plus se former après un pic vitreux qui est dans ce cas-là représentatif du seuil de plasticité (sauf bien entendu lors de la phase terminale du durcissement entraînant la rupture), rien ne l'empêche de se former avant a priori. Ainsi, dans la partie suivante, nous allons dans un premier temps identifier explicitement le début de la cavitation à l'aide de tractions triaxiales appliquées à des systèmes CG flexibles vitreux pour revenir ensuite au critère de cavitation. Dans un second temps, d'autres précisions sur le phénomène de cavitation seront apportées et un mécanisme suggéré.

### 5.2.3 Phénomène de cavitation

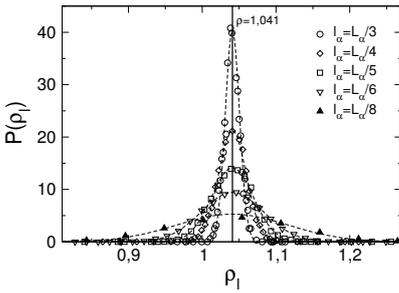
#### 5.2.3.1 Identification de l'apparition de la première cavité

Pour déterminer les conditions de cavitation en terme de contraintes, il est nécessaire au préalable d'identifier précisément le taux de déformation auquel la première cavité se forme. Nous avons pour cela analysé au cours d'une charge triaxiale à  $T = 0,2$  la distribution de densité locale dans un système CG, pris comme exemple, de chaînes flexibles de longueur  $M = 100$ . En effet, celle-ci va pouvoir mettre en évidence l'apparition d'une zone de densité très faible, voire nulle si l'analyse est faite de façon suffisamment fine, caractéristique d'une cavité.

Pour calculer la probabilité de distribution de densité d'un système se trouvant dans un état donné, il s'agit de découper la boîte de simulation en sous-boîtes pour lesquelles, leur volume étant connu, il suffit de dénombrer le nombre de particules qui s'y trouvent pour obtenir la probabilité de distribution voulue. Toutefois, pour aboutir à une probabilité statistiquement valable, ce travail doit être réitéré pour plusieurs configurations correspondant à l'état du système à analyser, i.e. qu'il soit réellement équilibré ou figé.

Malheureusement, lors d'une charge l'état d'un système est modifié à chaque pas de DM. Ainsi, deux méthodes s'offrent à nous pour l'analyse des densités locales à un taux de déformation axiale  $\epsilon_z$  donné : soit on calcule la distribution lors d'une relaxation isobare aux contraintes instantanées correspondant au taux  $\epsilon_z$  atteint lors de la déformation, soit on effectue une moyenne sur des configurations obtenues lors de la charge, de déformations caractéristiques très peu différentes et centrées sur la valeur de  $\epsilon_z$  étudiée. C'est cette dernière méthode que nous avons retenue, chaque probabilité de distribution à un taux  $\epsilon_z$  ayant été déterminée à partir de 10 configurations régulièrement espacées et comprises dans l'intervalle  $[\epsilon_z - 0,005; \epsilon_z + 0,005]$ . Précisons qu'un tel moyennage est en fait aussi appliqué pour le calcul des contraintes de réponse à un  $\epsilon_z$  donné lors une charge, mais sur des intervalles pouvant être plus larges. Autrement dit, cela met en évidence l'importance du stockage de données lors d'une trajectoire ; on comprend bien que pour l'analyse détaillée d'une zone de la courbe de charge, comme cela a été fait dans la partie 5.1 précédente pour le domaine élastique linéaire, il est nécessaire de posséder des trajectoires relativement précises, ce qui n'est pas particulièrement utile pour caractériser l'allure d'une courbe de charge résultant d'une déformation de grande amplitude. En ce qui concerne l'observation de l'apparition de la première cavité, on peut affirmer, vu les taux de déformations atteints lors des tractions de forte amplitude, que l'intervalle mentionné ci-dessus va permettre d'estimer convenablement la valeur de  $\epsilon_z$  caractérisant la cavitation.

Il nous faut également préciser que le découpage des côtés de la boîte de la simulation se fait toujours de façon homogène, même si celle-ci n'est plus cubique mais devient quadratique lors d'une traction

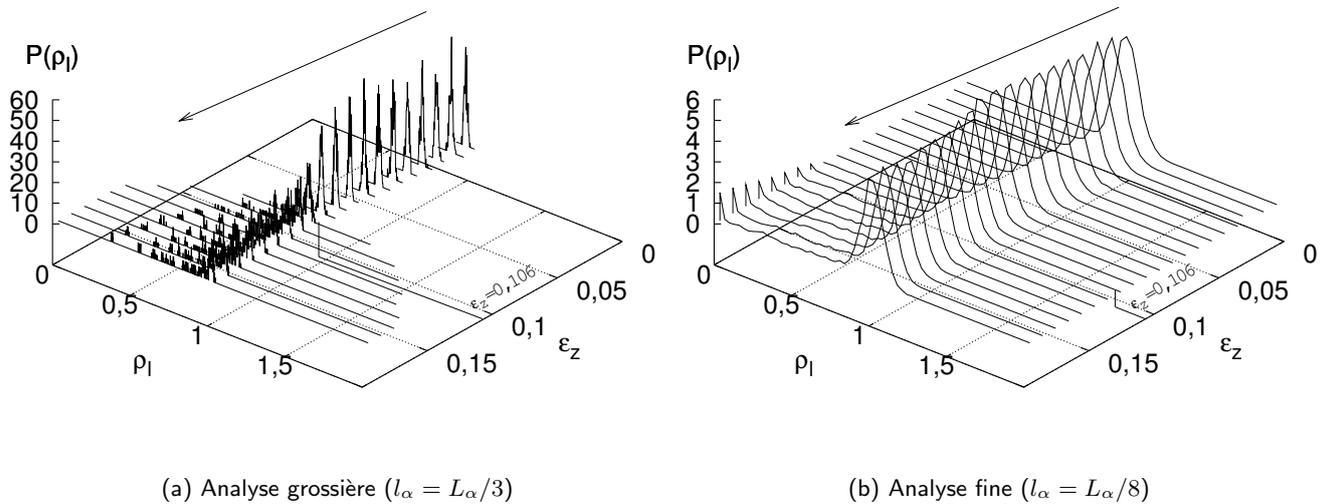


**Fig. 5.23:** Influence de la taille des sous-boîtes sur la probabilité de distribution de densité locale  $\rho_1$ . Les distributions obtenues sont des gaussiennes centrées sur la valeur moyenne  $\rho$  du fondu, dont la variance augmente lorsque la taille des sous-boîtes  $l_\alpha$  augmente. Exemple montré pour un fondu vitreux ( $T = 0,2$ ) non déformé composé de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 100$ .

triaxiale. De plus, la taille des sous-boîtes joue un rôle important dans le calcul de la distribution locale de densité. D'une part, le domaine obtenu après découpage doit pouvoir contenir un nombre représentatif de particules permettant de définir une densité. Ainsi, pour le système CG pris comme exemple, de densité environ égale à 1,041 et de taille de boîte initiale non déformée valant approximativement  $24 \times 24 \times 24$ , le plus grand découpage effectué consiste en la division de chaque côté de boîte de longueur  $L_\alpha$  en 8, conduisant à des sous-boîtes contenant environ 28 particules à l'état non déformé, ce qui reste suffisant pour la définition d'une densité. D'autre part, on remarque dans la figure 5.23 montrant l'influence de la taille des sous-boîtes sur la probabilité de distribution de densité locale, établie à partir de configurations obtenues lors d'une production à  $T = 0,2$  et  $P = 1,0$ , que les distributions obtenues sont des gaussiennes centrées sur la densité moyenne du fondu, s'élargissant lorsque la taille des sous-boîtes décroît. Par conséquent, vu l'hétérogénéité grandissante entre les valeurs des densités locales pouvant être atteintes lorsque la valeur de  $l_\alpha$  diminue, on conçoit que la perception de la formation d'une cavité lors d'une déformation suivie par analyse des densités locales va également dépendre de cette valeur. En effet, on s'attend à ce que l'utilisation de sous-boîtes suffisamment petites permettent de rendre compte explicitement de l'apparition d'une zone de densité quasi nulle au taux de déformation correspondant à la formation de la cavité, alors que des sous-boîtes plus grandes vont également pouvoir mettre en évidence la formation d'une cavité, mais uniquement par la présence de zones de densité plus faible que celle de la valeur moyenne<sup>7</sup>, la zone de vide naissante ne pouvant pas être analysée sans la matière qui l'entoure pour de grandes longueurs  $l_\alpha$ .

Nous montrons dans la figure 5.24 l'évolution de la densité locale au cours de la traction triaxiale du système CG étudié, établie pour un découpage fin ( $l_\alpha = L_\alpha/8$ ) et un découpage plus grossier ( $l_\alpha = L_\alpha/3$ ). Puisque la première cavité est censée apparaître soit avant le pic vitreux de contrainte  $\sigma_{pic}$ , soit exactement au pic vitreux, l'analyse des densités locales a été effectuée sur la première partie de la courbe de charge ( $\epsilon_z \in [0; 0,2]$ ), dont une allure plus précise que celle pouvant être vue dans la figure 5.15 est donnée dans la figure 5.25. Nous pouvons distinguer dans la figure 5.24(b) correspondant à l'analyse fine le développement à partir de  $\epsilon_z \approx 0,106$  d'un pic de densité quasi nulle représentatif de la formation de la première cavité. Cette dernière valeur est confirmée par les distributions plus grossières de densité locale, qui attestent effectivement la présence de zones moins denses dans le système à partir de ce même taux de déformation. On peut remarquer sur la courbe de charge que cette valeur de  $\epsilon_z$  est très particulière,

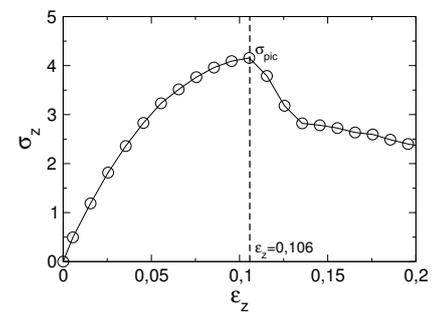
<sup>7</sup>La valeur moyenne de la densité reste en première approximation la même lors des tractions triaxiales de nos systèmes CG, puisqu'il a été vu précédemment que toute la variation volumique de l'échantillon résulte de la formation de vides.



**Fig. 5.24:** Analyse des densités locales au cours d'une traction triaxiale d'un système CG vitreux ( $T = 0,2$ ,  $M = 100$ ). La flèche indique le sens d'évolution de la déformation au cours de la charge. Aussi bien l'analyse grossière de part la caractérisation de zones moins denses dans le fond (gauche), que l'analyse fine de part le développement d'un pic représentatif d'une zone de densité quasi nulle, permettent de mettre en évidence la formation d'une cavité à  $\epsilon_z = 0,106$ .

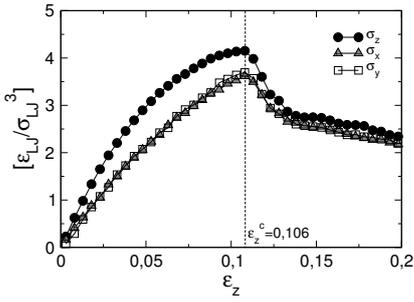
puisqu'elle s'identifie à la déformation caractérisant le pic vitreux de contrainte  $\sigma_{pic}$ . On peut donc à ce stade introduire une nouvelle notation :  $\epsilon_z^c$  représentera ainsi par la suite le taux de déformation axial à atteindre pour pouvoir observer la formation d'une cavité ( $\epsilon_Y$ , qui n'a pas encore été utilisé jusqu'ici, correspondant bien entendu au taux de déformation caractéristique d'un seuil de plasticité sans cavitation).

Nous venons ainsi de mettre en évidence que si des craquelures peuvent être observées lors d'une déformation, la première cavité se forme alors apparemment à un taux de déformation représenté par un pic vitreux dans la courbe de charge. Cela permet d'expliquer le fait que le pic vitreux obtenu lors d'une traction triaxiale de fondus CG soit largement plus prononcé que celui obtenu lors d'une traction uniaxiale quasi équivalente à du cisaillement (figure 5.15), tout comme il l'est expérimentalement pour des charges comprenant une composante de traction pouvant donner lieu à la formation de craquelures par rapport à des charges conduisant uniquement à des bandes de cisaillement (figure 5.13). En effet, l'amplitude très importante de ce pic correspond d'une part à la nécessité, déjà mentionnée (équation (5.18), d'imposer une certaine contrainte hydrostatique<sup>8</sup> au système pour pouvoir faire apparaître des cavités, qui, d'autre part, vont permettre la relaxation des contraintes afin d'atteindre la contrainte  $\sigma_D$  caractéristique de l'écoulement plastique, différant peu du type de déformation comme cela est également suggéré par l'allure schématique des diverses



**Fig. 5.25:** Agrandissement autour du pic vitreux de la courbe de traction triaxiale d'un système CG. La contrainte maximale  $\sigma_{pic}$  représentative du pic vitreux est atteinte pour une valeur de  $\epsilon_z$  égale à 0,106. Exemple montré pour un fondu vitreux ( $T = 0,2$ ) composé de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 100$ .

<sup>8</sup>Il est en effet équivalent de raisonner en terme de  $\sigma_H$  ou de  $\sigma_{pic}$  à imposer pour former une cavité lors d'une traction axisymétrique, car la figure 5.26 montre qu'au pic vitreux les contraintes  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$  sont aussi maximales.



**Fig. 5.26:** Equivalence  $\sigma_H - \sigma_{pic}$  en terme de condition de cavitation lors d'une traction axisymétrique. Les contraintes  $\sigma_x \approx \sigma_y$  sont également maximales au pic vitreux, ce qui conduit à l'équivalence entre la considération de  $\sigma_{pic} = \sigma_z$  ou de  $\sigma_H$  pour caractériser les conditions de cavitation. La prise en compte de la valeur de  $\sigma_H$  semble plus fréquente si l'on se réfère à l'équation (5.18). Exemple montré pour un fondu vitreux ( $T = 0,2$ ) composé de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 100$ .

courbes de charge expérimentales (figure 5.13) ou par les courbes de charge obtenues par simulation (figure 5.15). Il est effectivement assez bien reconnu que les craquelures, obtenues par croissance des cavités, et les bandes de cisaillement se propagent dans tout le système sur un plateau d'écoulement plastique de valeurs  $\sigma_D$  similaires pour un matériau donné [68, 82].

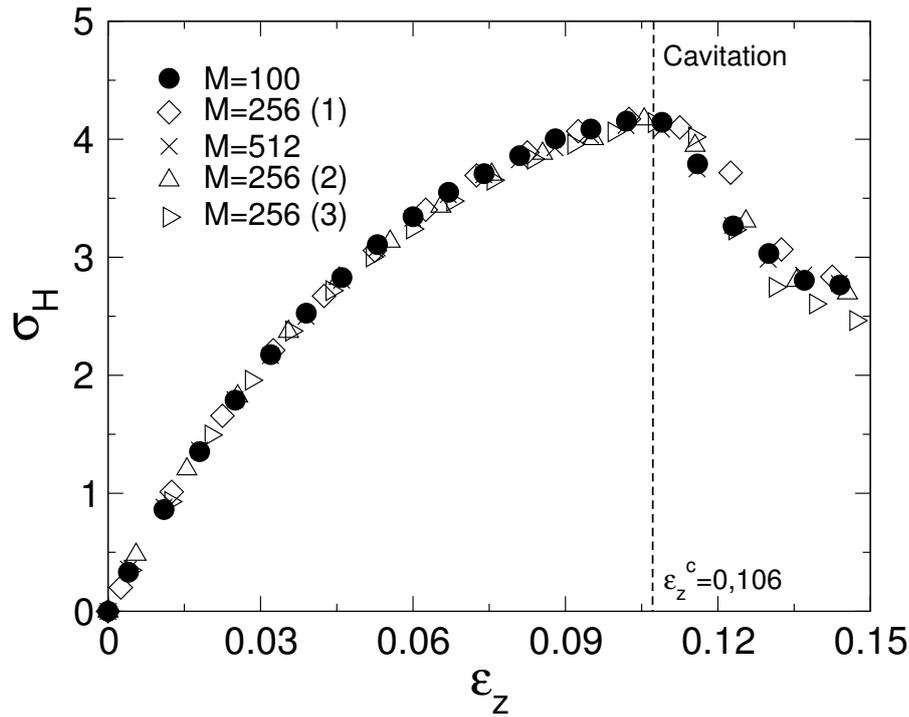
### 5.2.3.2 Critère de cavitation

Le fait que la première cavité se forme exactement au taux de déformation correspondant au pic vitreux confirme les observations expérimentales, qui suggèrent la nécessité de franchir un seuil en contrainte hydrostatique, que nous allons noter  $\sigma_H^c$ , pour aboutir à la formation de cavités. L'identification de l'apparition de la première cavité avec le pic vitreux justifie aussi les conditions d'établissement du critère de cavitation dans [127], où il est proposé qu'il soit un analogue du critère de plasticité de von Mises appliqué à la cavitation, pouvant par conséquent s'écrire

$$(\tau_{oct})^c = (\tau_o)^c - A^c \sigma_H. \quad (5.21)$$

Notons que cette relation ne saurait être valable lorsque les contraintes deviennent trop faibles, puisqu'elle conduirait au fait déjà réfuté que des cavitations puissent se former sous cisaillement pur. Ainsi, les auteurs de [127] ont proposé que l'équation (5.21) n'a un sens que pour des valeurs de  $\sigma_H$  supérieures à la valeur correspondant à l'intersection entre sa droite représentative et celle caractérisant le critère de type von Mises de plasticité (équation (5.17)); cela signifie en d'autres termes que la cavitation n'est plus possible en-dessous de cette valeur et que les grandes déformations plastiques ne pourront consister qu'en des bandes de cisaillement régies par l'équation représentative de la plasticité.

On conçoit qu'établir rigoureusement l'influence des composantes de cisaillement sur  $\sigma_H^c$  est un travail relativement long, car il demande d'explicitier les dépendances en  $T$  et  $t$  des différents paramètres intervenant dans les critères de cavitation, phénoménologiques (équations (5.19) et (5.20)) ou observé par simulation (équation (5.21)). Il est néanmoins sensiblement plus aisé de déterminer pour un système donné lequel des critères est le mieux vérifié, en jouant à température et vitesse de déformation fixées soit sur le tenseur de déformation, soit sur le tenseur de contrainte, afin de modifier les conditions de triaxialité des contraintes dans le système lors de la formation de la cavité, traduisant la contribution du cisaillement à la cavitation. Cette approche n'a toutefois pas été adoptée ici, car nous avons simplement voulu vérifier pour un système donné, en restant dans le contexte des déformations axisymétriques, si  $\epsilon_z^c$  décroît lorsque  $\sigma_H^c$  augmente, comme le suggère l'équation (5.18). Pour cela, il est néanmoins nécessaire d'identifier des effets pouvant conduire à une modification de ces grandeurs.



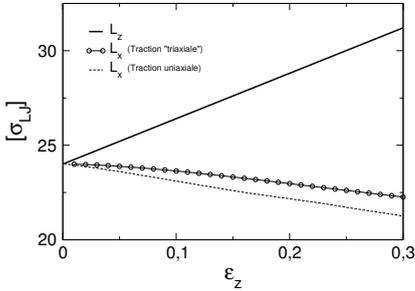
**Fig. 5.27:** Indépendance en  $M$  et en taille de boîte du critère de cavitation. Les caractéristiques des systèmes étudiés sont données dans le tableau 5.2.

Une influence possible sur les valeurs de  $\epsilon_z^c$  et  $\sigma_H^c$  peut trouver son origine dans la taille de la boîte de simulation, i.e. du VER. Un autre effet éventuel peut provenir de la longueur des chaînes, car si une très faible dépendance en  $M$  de la réponse mécanique dans le domaine linéaire élastique a pu être établie dans la partie 3.2.2, rien n'assure a priori le même comportement pour les déformations plastiques. Nous avons mené l'étude de ces deux effets de concert en comparant les courbes de charge obtenues lors de tractions triaxiales appliquées à différents systèmes CG vitreux ( $T = 0,2$ ) de densités similaires ( $\rho \approx 1,04$ ), dont les caractéristiques faisant état des variations de la longueur de chaîne et de la taille de boîte initiale non déformée mises en jeu sont résumées dans le tableau 5.2. On peut voir ainsi dans la figure 5.27 en confrontant d'une part les systèmes notés  $M = 100$ ,  $M = 256$  et  $M = 512$ , en accord avec la longueur des chaînes CG le constituant et pour lesquels le nombre de chaînes  $N_c$  est choisi de sorte à ce que les tailles de boîte respectives soient quasi identiques, que le critère de cavitation semble ne pas dépendre de la longueur de chaîne  $M$ . D'autre part, la comparaison des systèmes CG de tailles de boîte différentes pour  $M = 256$  met en évidence que la dimension du VER choisi paraît ne pas modifier non plus les conditions de formation de la première cavité (en tout cas dans la gamme des tailles de boîte étudiée). Notons néanmoins d'ores et déjà que de légères fluctuations dépendant de  $M$  et de la taille de boîte semblent apparaître après la cavitation.

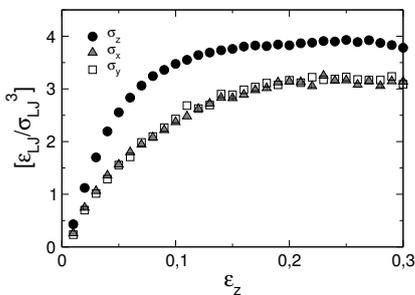
Notation	$N_c$	$L_\alpha$
$M = 100$	144	24,01
$M = 256 (1)$	64	25,03
$M = 256 (2)$	32	19,87
$M = 256 (3)$	128	31,54
$M = 512$	32	25,03

**Tab. 5.2:** Description des systèmes CG denses ( $\rho \approx 1,04$  à  $T = 0,2$ ) de chaînes flexibles utilisés pour l'étude de l'influence de la longueur de chaîne et de la taille de boîte sur le critère de cavitation. La notation des systèmes correspond en fait à la longueur de chaîne assortie d'une information supplémentaire pour  $M = 256$  traduisant la différence de taille de boîte.  $N_c$  correspond au nombre de chaînes dans le fondu et  $L_\alpha$  à la longueur initiale d'un côté de la boîte initialement isotrope.

S'il est important d'être conscient de l'absence de l'influence de  $M$  et de  $L_\alpha$  sur le critère de cavitation, celle-ci n'apporte néanmoins pas d'information sur l'évolution de  $\epsilon_z^c$  avec  $\sigma_H^c$ . Ainsi, pour forcer un chan-



(a) Dimensions de la boîte



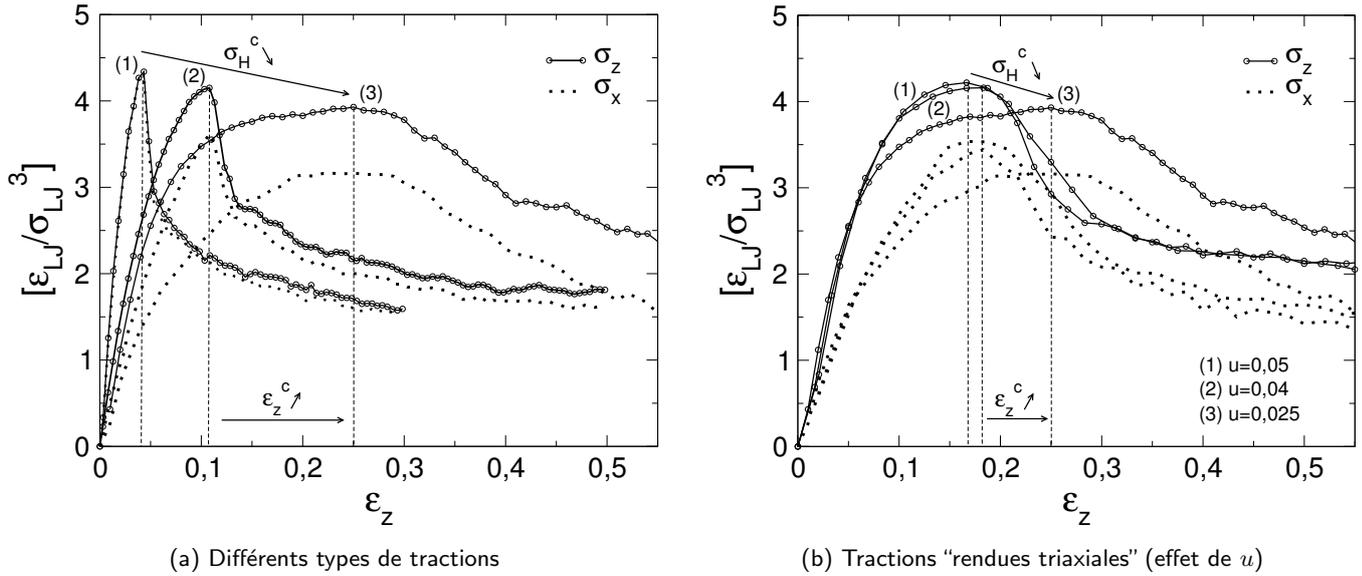
(b) Courbe de charge

**Fig. 5.28:** Evolution des dimensions de l'échantillon et courbe de charge lors d'une traction d'axisymétrie  $z$  "rendue triaxiale" appliquée à un système vitreux ( $T = 0,2$ ) de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 100$ . La figure (a) représente la relaxation latérale moins importante lors d'une traction avec  $u \approx 2,5 \times 10^{-2}$  (et un paramètre de couplage au barostat latéral  $= 1 \times 10^{-5}$ ) que lors d'une traction uniaxiale où  $u \approx 2,5 \times 10^{-3}$  (paramètre de couplage  $= 0,0001$ ), la "rendant ainsi triaxiale" (figure (b)).

gement de la valeur de ces deux grandeurs, nous avons quelque peu modifié les conditions des tractions axisymétriques étudiées jusqu'ici. Nous avons en fait pu nous rendre compte que par le biais d'une vitesse de déformation  $u$  supérieure à celle de  $2,5 \times 10^{-3}$  employée jusqu'à présent et d'un paramètre de couplage plus faible ( $1 \times 10^{-5}$ ) avec le barostat continuant à vouloir imposer la pression latérale  $P = 1,0$ , il est possible de rendre triaxiale une traction axisymétrique a priori uniaxiale. En effet, la figure 5.28(a) montre que dans les conditions de la traction "rendue triaxiale" la relaxation latérale des chaînes est moins importante que dans le cadre d'une traction uniaxiale, ce qui conduit effectivement à un champ de contraintes triaxial, comme le met en évidence la figure 5.28(b).

Nous avons comparé dans la figure 5.29(a) les courbes de charges obtenues pour un système CG de chaînes flexibles ( $M = 100$ ,  $T = 0,2$ ) soumis successivement à une traction triaxiale "originelle" (où les côtés de la taille de boîte perpendiculaires à l'axe  $z$  de déformation sont gardés constants), une traction "rendue triaxiale" et aussi à une traction triaxiale "pure", qui consiste à déformer l'échantillon de façon identique selon les trois directions cartésiennes (cette déformation peut à la limite également être considérée comme axisymétrique, puisqu'il y a bien une symétrie de la déformation par rapport à l'axe  $z$ ). Il peut être observé que comme suggéré par l'équation (5.18),  $\epsilon_z^c$  diminue avec  $\sigma_H^c$ . On peut également remarquer que plus la triaxialité des contraintes, couramment quantifiée par  $\tau_{oct}$  et pouvant par conséquent se ramener à l'écart entre  $\sigma_z$  et  $\sigma_x$  dans le cadre d'une déformation axisymétrique, est grande, plus  $\epsilon_z^c$  est grand (et corrélativement  $\sigma_H^c$  est faible). Notons que cela est en accord avec les différents critères de cavitation donnés précédemment, qui prévoient qu'une contribution du cisaillement permette de diminuer la valeur de la contrainte hydrostatique à appliquer pour conduire à la formation d'une cavité. De plus, nous avons aussi fait varier la vitesse de déformation lors de tractions "rendues triaxiales"; les résultats correspondants établis dans la figure 5.29(b) montrent que la valeur de  $\epsilon_z^c$  est d'autant plus grande, et donc celle de  $\sigma_H^c$  d'autant plus faible, que la vitesse de déformation  $u$  est faible. Cette tendance est également accompagnée d'une augmentation de la largeur du pic de cavitation et de celle de la triaxialité des contraintes. Néanmoins, cette dernière remarque n'est vraiment valable que si l'on compare les résultats obtenus avec  $u = 0,025$  avec l'une des deux autres vitesses, car il faut bien avouer que les différences entre les valeurs obtenues pour  $u = 0,04$  et  $u = 0,05$  sont vraiment très faibles, surtout si l'on tient compte des légères fluctuations présentes dans les courbes de charge.

Les valeurs de  $\epsilon_z^c$  et de  $\sigma_H^c$  ainsi que la triaxialité des contraintes à la cavitation,  $(\sigma_z - \sigma_x)^c$ , caractérisant les cinq déformations représentées dans les figures 5.29(a) et 5.29(b) sont répertoriées dans le tableau 5.3. L'évolution de  $\epsilon_z^c$  en fonction de l'inverse de  $\sigma_H^c$  est donnée dans la figure 5.30. On peut y voir une certaine tendance à la linéarité comme



**Fig. 5.29:** Influence de la modification des conditions de traction triaxiale sur les grandeurs  $\epsilon_z^c$  et  $\sigma_H^c$  caractérisant la cavitation. La figure (a) montre l’effet de différents ‘types’ de tractions triaxiales : (1) traction triaxiale ‘pure’, (2) traction triaxiale ‘originelle’ et (3) traction ‘rendue triaxiale’. La figure (b) met en évidence l’effet d’une variation de la vitesse de déformation  $u$  pour des tractions ‘rendues triaxiales’. Exemple montré pour des systèmes CG de chaînes flexibles de longueur  $M = 100$  à  $T = 0,2$ .

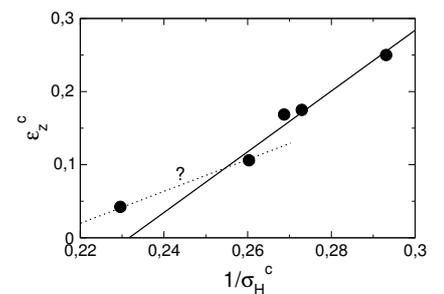
Déformation	$u$	$\epsilon_z^c$	$\sigma_H^c$	$(\sigma_z - \sigma_x)^c$
Traction ‘pure’	$2,5 \times 10^{-3}$	0,042	4,36	0,03
Traction ‘originelle’	$2,5 \times 10^{-3}$	0,106	3,84	0,47
Traction ‘rendue triaxiale’	$2,5 \times 10^{-2}$	0,250	3,41	0,75
Traction ‘rendue triaxiale’	$4,0 \times 10^{-2}$	0,174	3,66	0,70
Traction ‘rendue triaxiale’	$5,0 \times 10^{-2}$	0,169	3,72	0,70

**Tab. 5.3:** Conditions caractéristiques de cavitation pour cinq tractions différentes du système CG de chaînes flexibles de longueur  $M = 100$  à  $T = 0,2$ . Les courbes de charge correspondantes sont représentées dans les figures 5.29(a) et 5.29(b).

le veut la relation phénoménologique donnée par l’équation (5.18) ; les écarts à cette linéarité, paraissant dépasser les simples incertitudes dûes aux fluctuations dans les courbes de charge, confirment probablement le fait que les paramètres intervenant dans la relation dépendent effectivement de la vitesse de déformation. A partir des valeurs données dans le tableau 5.3, il peut être vérifié que le même constat s’applique pour les critères de cavitation en terme de contraintes, phénoménologiques ou établi par simulation.

Des données supplémentaires provenant de simulations de traction mettant en jeu d’autres vitesses de déformation  $u$  peuvent paraître nécessaires pour le certifier, mais ces observations semblent confirmer le fait que si l’on s’attache réellement à savoir quel est le meilleur critère de cavitation en terme de contraintes pour nos systèmes CG, il est plus que recommandé d’effectuer les tractions devant permettre de jouer sur les conditions de triaxialité à la cavitation à vitesse de déformation constante.

Il peut être intéressant de comparer les conditions de cavitation obtenues pour les systèmes CG avec celles déterminées par analyse mécanique pour la croissance de cavité en milieu continu. Le principe de cette



**Fig. 5.30:** Evolution de  $\epsilon_z^c$  en fonction de l’inverse de  $\sigma_H^c$  pour le système CG de chaînes de longueur  $M = 100$  à  $T = 0,2$ . Une tendance linéaire peut être observée, comme le suggère l’équation (5.18). Les écarts à la linéarité peuvent s’interpréter par une influence de la vitesse de déformation sur les paramètres de cette équation. La ligne pointillée est proposée (bien que ne comportant que deux points), car elle est basée sur deux tractions de même vitesse de déformation  $u$  (tableau 5.3).

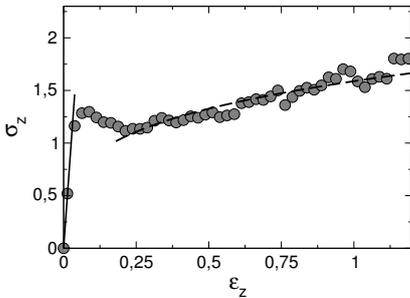
analyse mécanique est d'établir à partir d'une loi de comportement d'un matériau en traction uniaxiale proche d'un cisaillement, i.e. sans cavitation, une courbe paramétrique dite de cavitation, caractérisant la dépendance avec la triaxialité des contraintes permise de la contrainte hydrostatique à appliquer pour faire croître une cavité virtuellement introduite dans un matériau [74]. Un avantage de cette méthode est que les dépendances en  $T$  et  $t$  généralement trouvées pour les critères de cavitation sont implicitement comprises dans la loi de comportement sur laquelle est basé le calcul, tandis qu'un inconvénient est que les valeurs des contraintes hydrostatiques intervenant dans la courbe dite de cavitation correspondent plutôt aux valeurs des contraintes que nous trouvons pour l'écoulement plastique ( $\sim \sigma_D$ ) qu'à celles représentatives du pic vitreux identifiant la cavitation même. Ainsi, pour néanmoins pouvoir parler de courbe de cavitation à partir de résultats d'un tel calcul, cela implique qu'on suppose une corrélation entre les valeurs de  $\sigma_{pic}$  au pic vitreux et de  $\sigma_D$  en raisonnant uniquement selon l'axe de déformation principal, ou alors de façon équivalente entre  $\sigma_H^c$  et  $\sigma_D$  (figure 5.26). Rappelons que nous avons effectivement pu mettre en évidence une certaine corrélation entre  $\sigma_{pic}$  et  $\sigma_D$  dans la figure 5.16, où il est montré que ces valeurs diminuent toutes les deux linéairement lorsque la température augmente.

La loi de comportement en traction uniaxiale selon l'axe  $z$  utilisé dans la référence [74] pour déterminer la courbe dite de cavitation est définie par

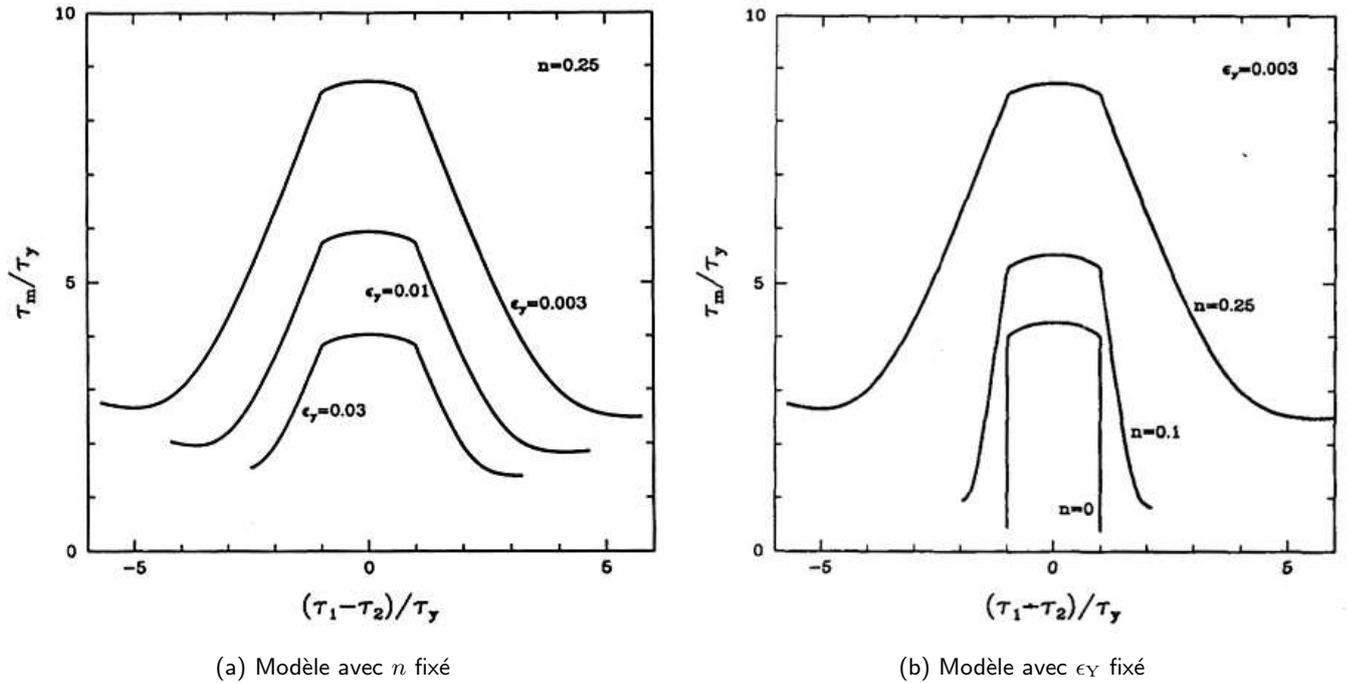
$$\frac{\sigma_z}{\sigma_Y} = \begin{cases} \epsilon_z/\epsilon_Y & \text{si } \epsilon_z \leq \epsilon_Y, \\ \left(\frac{\epsilon_z}{\epsilon_Y}\right)^n & \text{si } \epsilon_z \geq \epsilon_Y. \end{cases} \quad (5.22)$$

On conçoit que cette façon de modéliser un matériau élastoplastique est idéale, puisqu'elle suppose la juxtaposition d'une réponse linéaire élastique (caractérisée par le module de Young  $E = \sigma_Y/\epsilon_Y$ ) allant jusqu'au taux de déformation  $\epsilon_Y$  correspondant au seuil de plasticité et d'un durcissement représenté par une loi en puissance de  $n$  ( $n < 1$ ),  $n = 0$  correspondant à l'élastoplasticité parfaite. Un tel modèle ne rend en effet ni compte du fait que des déformations plastiques peuvent avoir lieu avant  $\epsilon_Y$  ni de l'existence d'un pic vitreux, comme cela est observé expérimentalement (figure 5.13) mais aussi par nos simulations (figure 5.15) ; il ne saurait donc décrire totalement les courbes de charge obtenues par simulations de traction uniaxiale, cependant il est intéressant de constater dans la figure 5.31 que le durcissement intervenant immédiatement après le pic vitreux peut être relativement bien décrit (des écarts commencent à apparaître pour  $\epsilon_z > 1$ ) avec  $n$  valant environ 0,25.

L'allure des courbes paramétriques dites de cavitation obtenues à partir de ce modèle, en restant dans le contexte de déformations axi-symétriques, est représentée dans la figure 5.32. Les courbes ont la



**Fig. 5.31:** Modélisation de la courbe de charge obtenue en traction uniaxiale pour le système CG de chaînes flexibles (modèle flexible II) de longueur  $M$  à  $T = 0,2$ . Le durcissement provenant immédiatement après le pic vitreux semble pouvoir être décrit (en tout cas jusqu'à  $\epsilon_z \approx 1$ ) par une loi en puissance de  $n$ , avec  $n = 0,25$ , selon l'équation (5.22) (ligne tiretée). Il est rappelé que la partie linéaire (ligne continue) est caractérisée par un module de Young  $E = 38,5$  pour le modèle flexible II (partie 5.1.2).



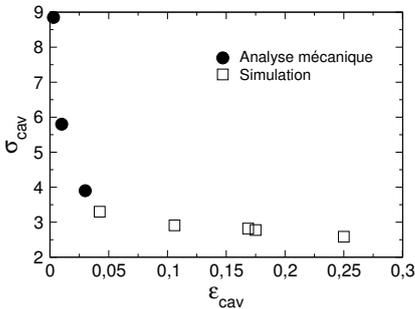
**Fig. 5.32:** Courbes paramétriques dites de cavitation obtenues par analyse mécanique pour différents types de modèle de matériau élastoplastique, dont les lois de comportement en traction uniaxiale sont données par l'équation (5.22). Extrait de [74]. Pour se ramener aux notations utilisées dans le texte, il faut convertir de façon respective  $\tau_m$ ,  $\tau_Y$ ,  $\tau_1$  et  $\tau_2$  en  $\sigma_H$ ,  $\sigma_Y$ ,  $\sigma_z$  et  $\sigma_x$ .

forme d'une "cloche" et sont donc symétriques par rapport à l'axe défini par  $\sigma_z - \sigma_x = 0$ ; cette symétrie signifie tout simplement que les contraintes jouent le même rôle l'une par rapport à l'autre selon que c'est l'axe  $x$  ou  $z$  qui correspond à l'axe principal de déformation. Les résultats mettent en évidence un "critère" de cavitation qui diffère quelque peu des critères phénoménologiques (équations (5.18), (5.19) et (5.20)) ou observé par simulation (équation (5.21)). En accord avec nos résultats qui, comme suggéré par l'équation expérimentale (5.18), ont montré que la valeur  $\sigma_H^c$  caractéristique de la formation de la première cavité est inversement corrélé avec  $\epsilon_z^c$ , il peut être constaté dans la figure 5.32(a) que pour un système donné, représenté par sa valeur  $n = 0,25$  dans cet exemple, la valeur de  $\sigma_H$  à appliquer pour faire croître la cavité est d'autant plus grande que le taux de déformation  $\epsilon_Y$  du modèle est élevé. De plus, il est manifeste que la valeur de  $\sigma_H$  permettant la croissance de la cavité diminue sous l'influence d'une contribution d'un cisaillement. Néanmoins, contrairement aux critères de cavitation en terme de contraintes décrits précédemment, qui prévoient que toute composante de cisaillement permet de réduire la valeur de  $\sigma_H^c$ , il semble ici que la contribution du cisaillement doit être supérieure au seuil de plasticité  $\sigma_Y$  obtenu en traction uniaxiale pour être influent. Ainsi, il apparaît que pour tout l'intervalle de condition de triaxialité des contraintes où  $|\sigma_z - \sigma_x| \leq \sigma_Y$ , la contrainte hydrostatique doit être approximativement supérieure à une même valeur maximale, que nous allons noter  $\sigma_H^{acc}$ , pour faire croître la cavité.

Notons également que la figure 5.32(b) met en avant l’influence de la “force” du durcissement sur les courbes paramétriques établies ; on peut observer que plus le système tend à représenter un matériau élastoplastique parfait, i.e. plus  $n$  tend vers 0, plus la valeur  $\sigma_H$  de croissance de cavité pour un seuil  $\epsilon_Y$  donné tend à diminuer et la triaxialité des contraintes correspondante à disparaître.

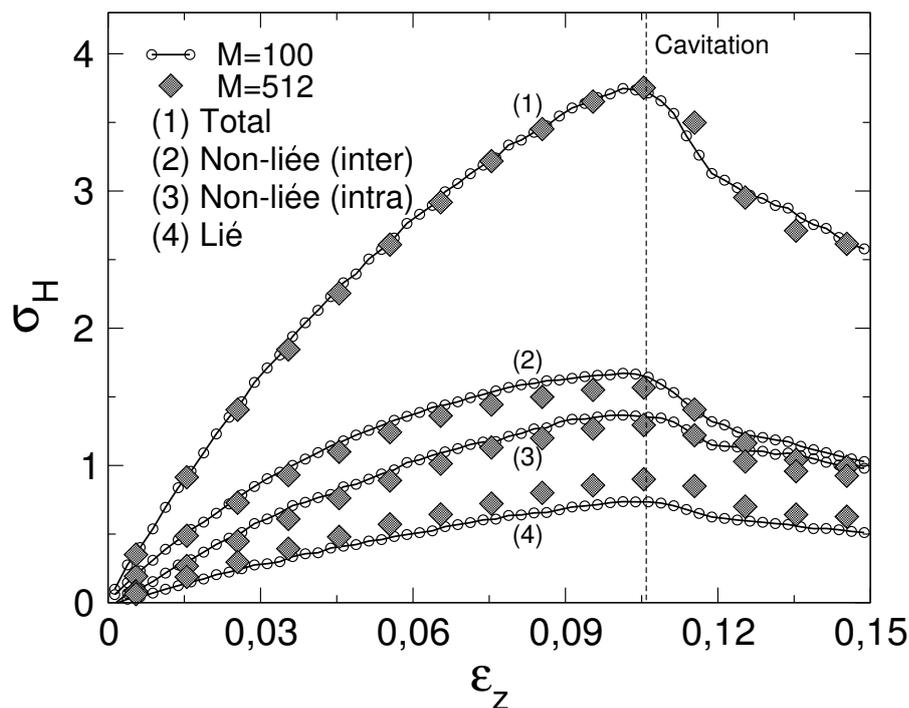
Si nous en croyons le “critère” de cavitation déterminé par analyse mécanique, pour toutes les conditions de formation de cavité établies par différentes tractions triaxiales d’un système CG et répertoriées dans le tableau 5.3, la valeur de  $\sigma_H^c$  s’identifie à la valeur maximale de la courbe “en cloche”, puisque la triaxialité des contraintes est toujours inférieure à la valeur de  $\sigma_Y \approx 1,32$  obtenue en traction uniaxiale (figure 5.15). Ainsi, comme la loi de durcissement en traction uniaxiale du système CG étudié est relativement similaire à celle du modèle d’analyse mécanique de la figure 5.32(a) ( $n = 0,25$ ), il semble possible de comparer l’évolution des valeurs de  $\sigma_H^c/\sigma_Y$  de formation de cavité en fonction de  $\epsilon_z^c$  ( $\sigma_Y$  correspondant au seuil de plasticité de la traction uniaxiale) et celle des valeurs de  $\sigma_H^{acc}/\sigma_Y$  de croissance de cavité en fonction de  $\epsilon_Y$  (valeurs extraites de la figure 5.32(a)). Cette comparaison est effectivement menée dans la figure 5.33.

Bien qu’aucune relation générale entre les grandeurs représentatives de la cavitation  $\sigma_{cav}$  ( $\sigma_H^{acc}/\sigma_Y$  pour la croissance de cavité et  $\sigma_H^c/\sigma_Y$  pour la formation de cavité) et  $\epsilon_{cav}$  ( $\epsilon_Y$  et  $\epsilon_z^c$ , respectivement pour la croissance et la formation de cavité) ne sera établie ici, il est remarquable que nos valeurs s’inscrivent dans la continuité de celles obtenues par analyse mécanique, de sorte que les valeurs de  $\epsilon_{cav}$  et de  $\sigma_{cav}$  évoluent toujours de façon inversée. S’il serait bon de vérifier la validité de la courbe “en cloche” pour la formation même d’une cavité à partir de simulations de systèmes CG soumis à des tractions telles que  $\sigma_z - \sigma_x > \sigma_Y$  au moment de la cavitation, la cohérence apparente avec les résultats découlant de l’analyse mécanique laisse effectivement<sup>9</sup> suggérer une certaine corrélation, pour un système de polymères donné, entre les valeurs de  $\sigma_H^c$  et  $\sigma_D$ , représentatives respectivement de la formation et de la croissance de cavité. On verra néanmoins dans la partie 5.2.4 que cette corrélation, si elle existe, n’est pas forcément la même pour tous les modèles ; en d’autres termes, cela revient à dire que pour deux modèles  $A$  et  $B$  différents, rien n’empêche a priori que  $\sigma_H^c(A) > \sigma_H^c(B)$  et qu’au contraire  $\sigma_D(A) < \sigma_D(B)$ . De plus, si cette corrélation peut effectivement permettre la description des conditions de formation d’une cavité par analyse mécanique en milieu continu, en aucun cas cette dernière méthode ne saurait apporter des renseignements sur l’origine moléculaire du processus de cavitation.



**Fig. 5.33:** Comparaison des évolutions  $\sigma_{cav}(\epsilon_{cav})$  obtenues par analyse mécanique et par simulation CG pour un matériau élastoplastique de loi de durcissement similaire en traction uniaxiale ( $n = 0,25$ , équation (5.22)). Les grandeurs  $\sigma_{cav}$  et  $\epsilon_{cav}$  correspondent respectivement à  $\sigma_H^{acc}/\sigma_Y$  et  $\epsilon_Y$  pour l’analyse mécanique (données extraites de la figure 5.32(a)), et à  $\sigma_H^c/\sigma_Y$  et  $\epsilon_z^c$  pour les simulations CG (données extraites du tableau 5.3).

<sup>9</sup>hypothèse sur laquelle est basée la proposition de l’équivalence entre les critères de formation et de croissance de cavité



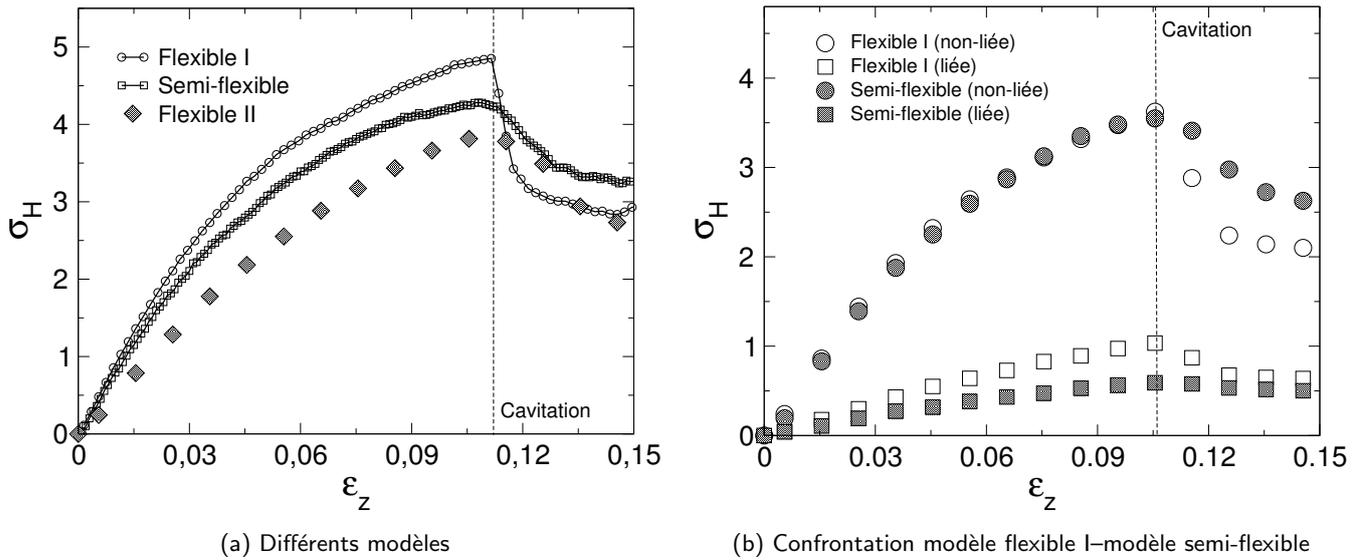
**Fig. 5.34:** Décomposition en différentes contributions (interactions non-liées intermoléculaires (2), interactions non-liées intramoléculaires (3) et interactions liées (4)) de l'évolution du tenseur hydrostatique total (1) obtenue lors d'une traction triaxiale appliquée à un système vitreux ( $T = 0,2$ ) de chaînes CG flexibles. Comparaison des cas de systèmes CG composés de chaînes de longueur  $M = 100$  et  $M = 512$ .

### 5.2.3.3 Mécanisme de cavitation

**Prépondérance du rôle des interactions non-liées.** Nous avons établi dans la partie précédente l'indépendance en  $M^{10}$  du critère de cavitation. Cela suggère un comportement collectif dépendant surtout des interactions non-liées, comme nous avons vu que c'est le cas pour le domaine élastique linéaire correspondant aux faibles amplitudes de déformations. Nous avons vérifié la prépondérance du rôle des forces non-liées de deux façons différentes.

D'une part, grâce à la spécificité du calcul du tenseur de contrainte  $\underline{\underline{\sigma}}$  par le formalisme de fluctuation selon l'équation (1.37), il est possible d'effectuer une décomposition de ce tenseur en termes caractérisant séparément les interactions liées et non-liées. Les différentes contributions ainsi obtenues pour  $\sigma_H$  lors d'une traction triaxiale d'un système CG sont représentées dans la figure 5.34. On remarque effectivement que ce sont les interactions non-liées, avec une tendance légèrement plus accentuée pour les interactions intermoléculaires, qui régissent la réponse du système à la déformation appliquée. Il peut toutefois être noté que la contribution provenant des interactions liées n'est pas réellement négligeable. En effet, sous l'effet de l'élongation les liaisons deviennent tout de même quelque peu différentes de la longueur  $l_0$  d'équilibre, et vu l'étroitesse du puits de potentiel (figure 2.2(a)), il n'est pas nécessaire

<sup>10</sup>A la condition que  $M > M_e$ , car dans le cas contraire une rupture du système est attendue immédiatement après la formation d'une cavité [13, 127, 148]. Il est donc très ambigu de parler de cavitation et de critère de cavitation pour  $M < M_e$ , puisque la cavité formée est instable et possède un temps de vie extrêmement court à la différence de ce qui se passe pour les chaînes enchevêtrées, où elles peuvent croître et conduire à des craquelures.



**Fig. 5.35:** Influence des potentiels non-lié et angulaire lors du phénomène de cavitation, et plus précisément sur la valeur de  $\sigma_H^c$ . La figure (a) met en évidence la prépondérance du rôle joué par les interactions non-liées, mais la figure (b) montre un effet non négligeable provenant du potentiel angulaire conduisant à la rigidité des chaînes. Exemple montré pour des systèmes CG de chaînes de longueur  $M = 256$  à  $T = 0,2$ .

que l'écart entre les liaisons déformées et  $l_0$  soit très important pour aboutir à un terme énergétique sensiblement défavorable. Ce terme apparaît fort logiquement d'autant plus important que la longueur de chaîne est grande, mais nous pouvons voir dans la figure 5.34 que parallèlement à cela la contribution des interactions non-liées diminue pour qu'au total la contrainte  $\sigma_H^c$  à appliquer pour former la première cavité soit bien indépendante de  $M$ .

D'autre part, nous avons également pu mettre en évidence le rôle prépondérant des forces non-liées lors du phénomène de cavitation en soumettant à des tractions triaxiales des systèmes CG dont les chaînes sont successivement représentées par les trois différents modèles utilisés dans cet ouvrage : modèle flexible I, modèle flexible II (majoritairement utilisé dans ce chapitre) et modèle semi-flexible. La comparaison des courbes de charge résultantes est effectuée dans la figure 5.35(a). On peut y voir que si on retrouve le fait déjà mis en évidence lors des confrontations des modules  $E$  (partie 3.2.2 pour la comparaison entre le modèle flexible I et le modèle semi-flexible et partie 5.1.2 pour celle entre les deux modèles flexibles) que dans le domaine linéaire la contrainte de réponse  $\sigma_H$  varie relativement peu avec les modèles étudiés, des différences importantes sont observables dans le domaine des déformations plastiques. Nous pouvons ainsi constater que plus les forces non-liées sont attractives, plus la contrainte  $\sigma_H^c$  à appliquer pour former une cavité doit être grande<sup>11</sup>. Néanmoins, la supériorité de la va-

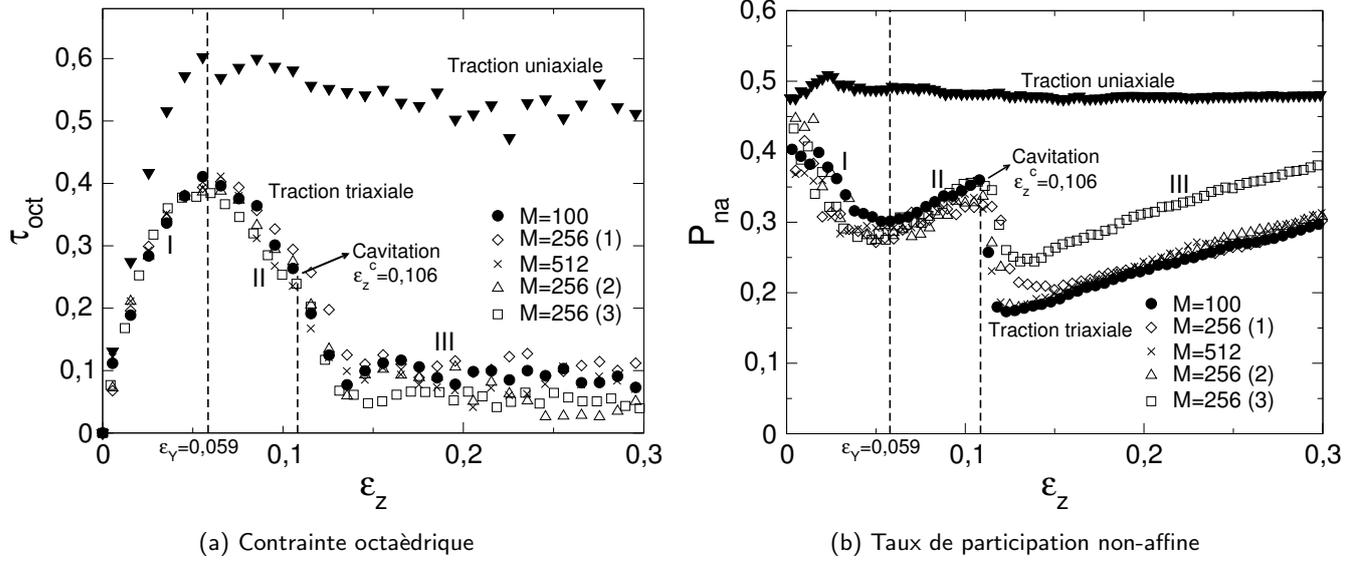
<sup>11</sup>Il est intéressant de constater aussi que les  $\epsilon_z^c$  de cavitation sont quasi identiques pour les trois modèles, ce qui n'est a priori pas une évidence, surtout d'après la partie précédente qui a mis en avant la variation de  $\epsilon_z^c$  selon le "type" de déformation triaxiale pour un modèle donné.

leur de  $\sigma_H^c$  caractéristique de la cavitation pour le modèle flexible I par rapport au modèle semi-flexible ne peut pas s'interpréter par le biais des interactions non-liées, puisque celles-ci sont dictées par le même potentiel  $U_{LJ}^I$ .

Cette supériorité s'explique par une contribution liée moins marquée dans le cas du modèle semi-flexible (figure 5.35(b)). En effet, sous l'effet de la traction, les longueurs des liaisons des chaînes semi-flexibles s'écartent également quelque peu de  $l_0$ , mais ces dernières s'allongent aussi en faisant passer une partie de leurs angles de liaison "piégés" à  $130^\circ$  vers des angles de  $165^\circ$  plus favorables énergétiquement à basse température (partie 2.3). Cela se caractérise aussi par le fait qu'immédiatement après la formation de la cavité la contribution liée ne varie presque pas pour les chaînes semi-flexibles (corrélativement il y a aussi moins de réarrangements permettant de relaxer la contribution non-liée à la contrainte  $\sigma_H$ ), contrairement aux chaînes flexibles où la relaxation est immédiate afin de retrouver des longueurs de liaison les plus proches possibles de  $l_0$ .

**Corrélation des déplacements non-affines de forte amplitude (déformations plastiques).** D'après les observations précédentes et celles effectuées dans la partie 5.1.2, il peut être conclu que ce sont toujours, en tout cas avant la cavitation, majoritairement les interactions non-liées qui caractérisent le comportement mécanique d'un matériau, car ce sont les modes d'interaction les moins rigides qui permettent à un système de répondre le plus favorablement possible d'un point de vue énergétique à une sollicitation, et cela même si d'autres interactions peu rigides (potentiel angulaire dans notre cas) peuvent néanmoins aussi influencer ce comportement.

Toutefois, elles ne reflètent pas du tout le même type de comportement selon que les déformations appliquées sont de faible ou forte amplitudes. En effet, dans le premier cas on s'attend à ce que la réponse élastique tendant à ramener les particules vers leurs positions initiales se caractérisent par des déplacements essentiellement linéaires, assortis de déplacements non-affines d'amplitude plus faible mais non négligeable, comme le justifie la comparaison des contributions respectives des termes de Born et de fluctuation pour les coefficients élastiques (partie 3.2.2), qui vont permettre de minimiser l'énergie. Dans le cadre des sollicitations de forte amplitude, on s'attend au contraire à ce que les déplacements non-affines prennent de plus en plus d'importance, établissant ainsi des déformations plastiques irréversibles. Ainsi, pour comprendre pourquoi ces dernières conduisent à un phénomène de cavitation pour une traction triaxiale plutôt qu'à des bandes de cisaillement comme lors d'une traction uniaxiale, nous avons suivi l'évolution du champ de déplacements non-affines lors de l'application des déformations aux systèmes CG.



**Fig. 5.36:** Evolutions de la contrainte octaédrique et du taux de participation non-affine lors de tractions appliquées à des systèmes CG (définis dans le tableau 5.3). Les trois étapes distinctes (I, II, III) pouvant être observées lors de ces évolutions permettent la suggestion d'un mécanisme de cavitation (voir texte).

Le champ de déplacements non-affines  $\mathbf{u}_{na}(\mathbf{r})$  est défini de telle sorte que pour toute particule  $a$  il peut être écrit

$$\mathbf{r}^a = \mathbf{r}_i^a + \epsilon_z \mathbf{k} + \mathbf{u}_{na}^a(\mathbf{r}^a), \quad (5.23)$$

où  $\mathbf{r}_i^a$  est la position initiale de la particule  $a$  et  $\mathbf{k}$  le vecteur unitaire de l'axe  $z$ . En toute rigueur, il faudrait tenir compte dans l'expression précédente de la diffusion de la particule  $a$ , mais celle-ci, représentée par le plateau caractéristique obtenu pour les MSD des particules ( $g_0$ ) à l'état vitreux, est très faible et peut être négligée (partie 2.5.2). Comme cela est effectué dans la référence [95] où les champs de déformations non-affines sont mis en corrélation avec l'apparition des premières déformations plastiques, nous pouvons pour mesurer l'hétérogénéité de  $\mathbf{u}_{na}(\epsilon_z)$  définir le taux de participation non-affine  $P_{na}$  selon

$$P_{na} = \frac{1}{N} \frac{[\sum_a (u_{na}^a)^2]^2}{\sum_a [(u_{na}^a)^2]^2}. \quad (5.24)$$

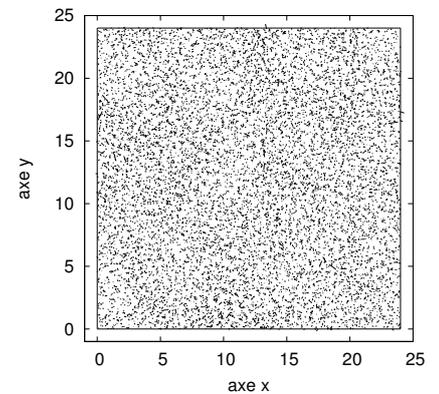
On conçoit de ce fait que plus  $P_{na}$  est grand, plus le champ de déplacements non-affines dans le système est homogène, et qu'inversement une petite valeur de  $P_{na}$  représente un champ fortement hétérogène.

Il paraît ainsi manifeste que  $P_{na}$  puisse rendre compte de l'état de plasticité d'un système sollicité mécaniquement, et il est donc intéressant de mettre son évolution en parallèle au cours des deux types de traction étudiés avec celle de la contrainte octaédrique  $\tau_{oct}$ , représentative du critère de plasticité selon l'équation (5.17). Cette mise en parallèle est établie dans la figure 5.36. Nous pouvons y observer que dans le cas de la traction uniaxiale on retrouve pour la contrainte  $\tau_{oct}$ ,

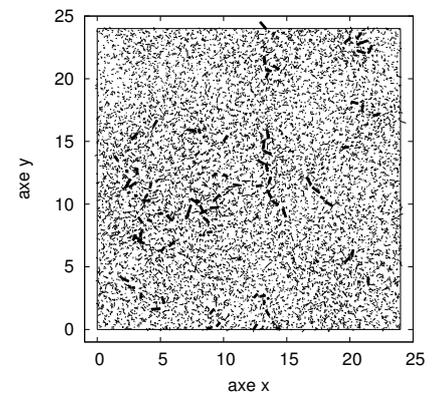
puisque'elle vaut  $(\sqrt{2}/3)\sigma_z$  d'après l'équation (5.17) (on rappelle que  $\sigma_x = \sigma_y \approx 0$  pour une traction uniaxiale), l'allure de la courbe de charge  $\sigma_z(\epsilon_z)$  donnée dans la figure 5.15; c'est-à-dire qu'elle atteint le seuil de plasticité au taux de déformation  $\epsilon_Y = 0,059$  (valeur non explicitement mentionnée dans la figure 5.15) et adopte ensuite l'évolution caractéristique de l'écoulement plastique. La valeur de  $P_{na}$  varie parallèlement très peu lors du passage des états très faiblement déformés à ceux fortement déformés représentatifs de l'écoulement plastique et reste comprise entre 0,45 et 0,5. Ces valeurs relativement importantes sont significatives de champs non-affines particulièrement homogènes. Cela est d'ailleurs confirmé par la figure 5.37 montrant un champ  $\mathbf{u}_{na}$  pour une faible amplitude de déformation, pour lequel on peut aussi noter les normes très faibles, comme déjà annoncé précédemment, des vecteurs de déplacement non-affine représentatifs des déformations élastiques. Le champ non-affine dans le cas de l'écoulement plastique n'est pas donné, car les normes des déplacements non-affines caractérisant les déformations  $y$  sont tellement importantes que le champ paraît continu. Le fait d'obtenir un tel champ pour l'écoulement plastique, traduit par une grande valeur de  $P_{na}$  apparemment constante, suggère la nécessité d'une corrélation des déformations plastiques pour qu'elles puissent effectivement s'écouler sous formes de bandes de cisaillement dans tout l'échantillon, cette corrélation étant probablement assurée en majeure partie par les relaxations non-affines latérales des chaînes lors d'une traction uniaxiale.

Les évolutions de  $\tau_{oct}$  et de  $P_{na}$  observées lors d'une traction triaxiale dans la figure 5.36, pour laquelle l'indépendance en  $M$  et en la taille du système de la formation de la première cavité est une nouvelle fois mise en évidence malgré quelques fluctuations, se distinguent totalement de celles qui viennent d'être décrites pour la traction uniaxiale, illustrant bien ainsi qu'un autre phénomène, à savoir la cavitation (dans un premier temps), se produit. Différentes étapes peuvent en fait être identifiées pour ces évolutions. Tout d'abord (étape I dans la figure 5.36), nous pouvons constater que  $\tau_{oct}$  croît également jusqu'à atteindre un maximum lors d'une traction triaxiale, mais de façon moins importante que pour la sollicitation uniaxiale puisque les contraintes  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$  n'y sont pas nulles. Cependant, cette croissance de  $\tau_{oct}$  s'accompagne cette fois-ci d'une diminution de  $P_{na}$ . En effet, comme les relaxations latérales des chaînes ne sont pas réellement permises, puisqu'on impose aux côtés de la boîte de simulation perpendiculaires à l'axe de déformation de rester constants lors d'une sollicitation triaxiale, les déformations plastiques sont caractérisés par des déplacements non-affines devenant localement d'amplitudes plus importantes et conduisant par conséquent à un champ hétérogène (figure 5.38).

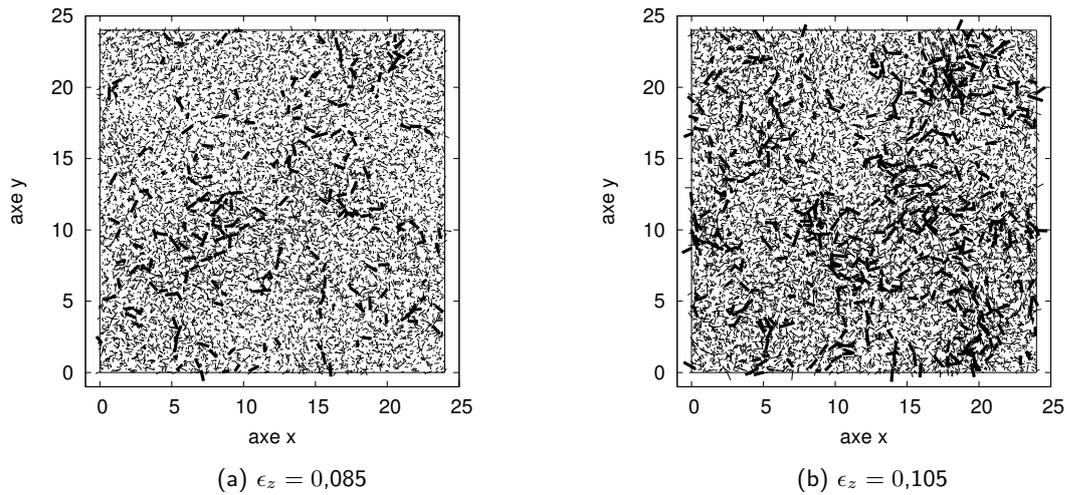
Il est intéressant de constater que le maximum de  $\tau_{oct}$ , corrélativement le minimum de  $P_{na}$ , est atteint pour une valeur de  $\epsilon_z$  apparemment égale à la valeur  $\epsilon_Y$  représentative du seuil de plasticité pour



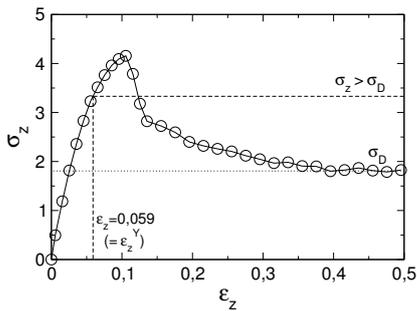
**Fig. 5.37:** Champ de déplacements non-affines projeté suivant l'axe  $z$  d'un état déformé appartenant au domaine linéaire élastique ( $\epsilon_z = 0,002$ ). Les traits représentent les vecteurs de déplacement non-affine  $\mathbf{u}_{na}^a(\epsilon_z)$  pour chaque particule  $a$ . Exemple montré pour un fondu vitreux ( $T = 0,2$ ) composé de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 100$ .



**Fig. 5.38:** Champ hétérogène à la fin de la première étape du processus de cavitation caractérisé dans la figure 5.36 par un maximum de  $\tau_{oct}$  et un minimum de  $P_{na}$  à un taux de déformation  $\epsilon_z = \epsilon_Y = 0,059$ . Les traits épais correspondent aux 50% des déplacements non-affines les plus importants. Ceux-ci sont encore plus décorrélés qu'il n'y paraît, car le champ représenté est une projection suivant l'axe  $z$ . Exemple montré pour un fondu vitreux ( $T = 0,2$ ) composé de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 100$ .



**Fig. 5.40:** Corrélation croissante des déplacements non-affines lors de la seconde étape du processus de cavitation. La figure (a) correspond à un état de déformation intermédiaire de cette seconde étape, alors que la figure (b) représente l'état très instable juste avant la cavitation. Les champs des déplacements non-affines sont projetés selon l'axe  $z$  et les traits épais correspondent aux 50% des déplacements non-affines les plus importants. Exemple montré pour un fondu vitreux ( $T = 0,2$ ) composé de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 100$ .



**Fig. 5.39:** Mise en évidence du dépassement de la contrainte  $\sigma_D$  pour l'état où  $\tau_{\text{oct}}$  est maximal lors d'une traction triaxiale, justifiant ainsi l'impossibilité d'un écoulement plastique à partir de cet état. Exemple montré pour un fondu vitreux ( $T = 0,2$ ) composé de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 100$ .

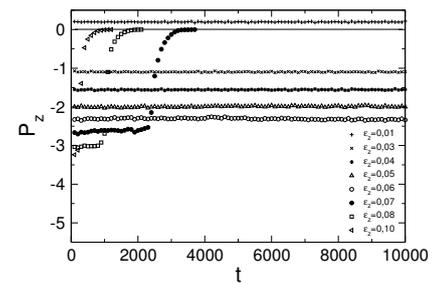
l'élongation uniaxiale. Cependant, dans le cadre triaxial, le système ne peut pas s'écouler plastiquement à partir de l'état correspondant à cet extremum, car les zones fortement déformées y sont probablement trop isolées. Cela peut se justifier par une approche plus énergétique; on peut en effet voir dans la figure 5.39 que la valeur  $\sigma_z$  caractéristique de l'état considéré est assez sensiblement supérieure à la contrainte  $\sigma_D$  représentative de l'écoulement plastique qui, comme cela a déjà pu être noté, n'est que très légèrement inférieure à la valeur  $\sigma_Y$  du seuil de plasticité lorsqu'il n'y a pas de cavitation. Par conséquent, il semble qu'en raison des conditions imposées lors d'une traction triaxiale le seuil d'écoulement plastique peut être franchi sans donner lieu à des bandes de cisaillement, un peu à l'image, pouvons-nous dire, du phénomène de transition vitreuse où la température de cristallisation d'un fondu peut être dépassée par un refroidissement suffisamment rapide. Néanmoins, comme l'état d'écoulement plastique est le moins défavorable en terme de contraintes pour les systèmes soumis à de fortes sollicitations mécaniques (indépendamment du fait qu'il finit par conduire à un durcissement suivi d'une rupture), il est légitime de penser que l'état intermédiaire correspondant au maximum de  $\tau_{\text{oct}}$  va se réorganiser sous l'effet de la traction de façon à pouvoir finir par s'écouler. Cela passe forcément par une relaxation des contraintes, qui va être permise par la formation d'une, et puis de plusieurs cavités.

On observe ainsi dans la figure 5.36, de part l'augmentation de  $P_{\text{na}}$  dans une seconde étape (notée II) de son évolution, que cette formation de cavité est "préparée" à partir de l'état intermédiaire par un réarrangement du système lors de la déformation, régi par une cor-

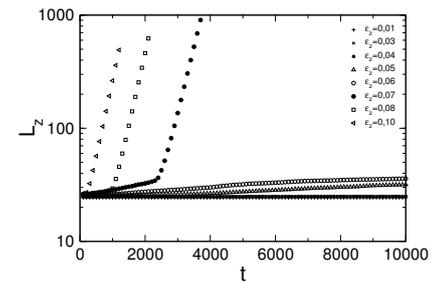
relation de plus en plus importante des déplacements non-affines de forte amplitude. Il est notable que cette corrélation, également illustrée dans la figure 5.40, s’accompagne d’une diminution de  $\tau_{\text{oct}}$ , ou en d’autres termes à un écart moins important entre les contraintes  $\sigma_z$  et  $\{\sigma_x, \sigma_y\}$ . De plus, il est important de préciser que les différents états déformés, représentés par leurs taux de déformation  $\epsilon_z$ , obtenus lors de cette étape de réarrangements sont tous instables. En effet, nous avons soumis certains de ces états à des relaxations isobares anisotropes avec un tenseur de pression cible du barostat correspondant à l’opposé du tenseur de contrainte instantanée<sup>12</sup> obtenu lors d’une déformation jusqu’à un taux  $\epsilon_z$  donné (paramètre de couplage au barostat de valeur 0,0001). Nous pouvons observer dans la figure 5.41 que dès que la valeur de  $\epsilon_z$  est supérieure à 0,06 ( $\approx 0,059$ ), le système “explose” (la taille de boîte tend vers l’infinie et la pression vers 0). A partir de ces observations, nous pouvons émettre la suggestion que la cavitation se produit à l’instant où le système arrive à un niveau d’instabilité trop important, caractérisé par un champ de forts déplacements non-affines très corrélés (figure 5.40(b)), ce qui se traduit d’un point de vue contrainte par une valeur  $\sigma_H$  maximale (dépendant de  $\tau_{\text{oct}}$ ), comme nous l’avons vu dans la partie précédente.

La formation de la cavité permettant une certaine stabilisation du système via une relaxation des contraintes est caractérisée par le début de la dernière étape des évolutions de  $P_{\text{na}}$  et de  $\tau_{\text{oct}}$  lors d’une traction triaxiale, notée III dans la figure 5.36. Si  $\tau_{\text{oct}}$  continue simplement à décroître sans changement de comportement notable dans un premier temps,  $P_{\text{na}}$  chute subitement en raison de l’apparition d’un vide entraînant une forte hétérogénéité dans le système. En effet, cela est reflété dans la figure 5.42, où de très importants déplacements non-affines instantanés de direction radiale permettant le développement de la cavité sont mis en évidence, le contour de la cavité étant assimilé par convention personnelle à la courbe d’isodensité de valeur 0,2.

Il convient d’expliquer la méthode d’obtention de ce contour de cavité. En fait, à l’aide de l’analyse des densités locales détaillée précédemment, il est possible de déterminer assez précisément, si l’analyse est effectuée de façon relativement fine, les coordonnées du lieu de cavitation. Ainsi, une fois la hauteur de cavitation  $z^c$  connue, nous avons calculé le profil de densité sur une tranche d’échantillon d’épaisseur 5 uLJ centrée en  $z^c$  via l’analyse de la densité des sous-boîtes comprises dans cette tranche. Ensuite, nous avons déterminé les courbes d’isodensité à partir de ce profil et admis, vu la largeur de la tranche, qu’une cavité se confond avec une zone de densité inférieure à 0,2. Précisons également que le champ de déplacements non-affines instantanés



(a) Pression instantanée

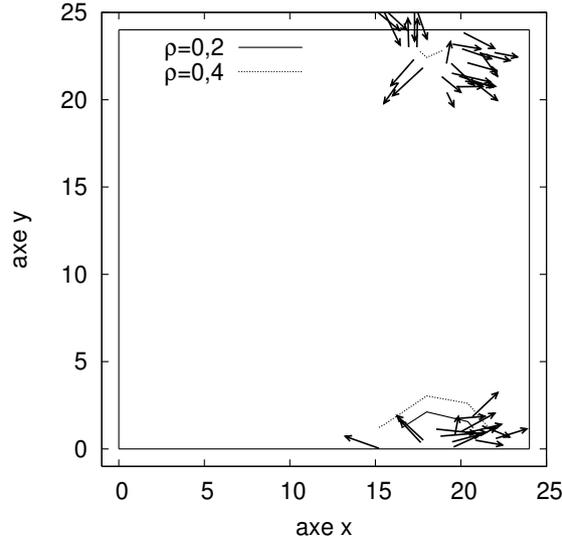


(b) Taille de boîte

**Fig. 5.41:** Relaxation isobare anisotrope à partir de différents états déformés obtenus par traction triaxiale jusqu’au taux  $\epsilon_z$  correspondant. La relaxation se fait sous un tenseur cible  $\underline{\mathbf{P}}_0$  anisotrope égal à l’opposé du tenseur  $\underline{\boldsymbol{\sigma}}_{\text{inst}}$  atteint au taux  $\epsilon_z$ . Les évolutions de  $P_z$  (a) et de  $L_z$  (b) obtenues montre des signes d’instabilité dans le système dès  $\epsilon_z = 0,05$ , mais l’instabilité ne devient effective que pour des valeurs de  $\epsilon_z > 0,06$ . Exemple montré pour un fondu vitreux ( $T = 0,2$ ) composé de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 100$ .

<sup>12</sup>Nous rappelons que la composante sur un axe cartésien  $i$  du tenseur de contrainte instantanée vaut  $\sigma_i - 1$  selon l’équation (5.1) ( $\sigma_i$  correspondant à la contrainte de réponse principalement étudiée dans ce chapitre).

**Fig. 5.42:** Déplacements non-affines instantanés à un taux  $\epsilon_z = 0,11$  de direction radiale permettant la croissance de la cavité immédiatement après sa formation ( $\epsilon_z^c = 0,106$ ). Les courbes d'isodensité, pour lesquelles on admet que  $\rho = 0,2$  correspond au contour d'une cavité, sont calculées sur une tranche d'échantillon de largeur 5  $\mu\text{LJ}$  centrée sur la hauteur  $z^c$  de formation de la cavité ( $z^c \approx 6,6$  dans cet exemple). Les importants déplacements non-affines sont représentés selon une projection suivant l'axe  $z$ , mais "pointent" radialement dans les trois directions de l'espace. Exemple montré pour des systèmes de chaînes flexibles de longueur  $M = 100$  à  $T = 0,2$ .



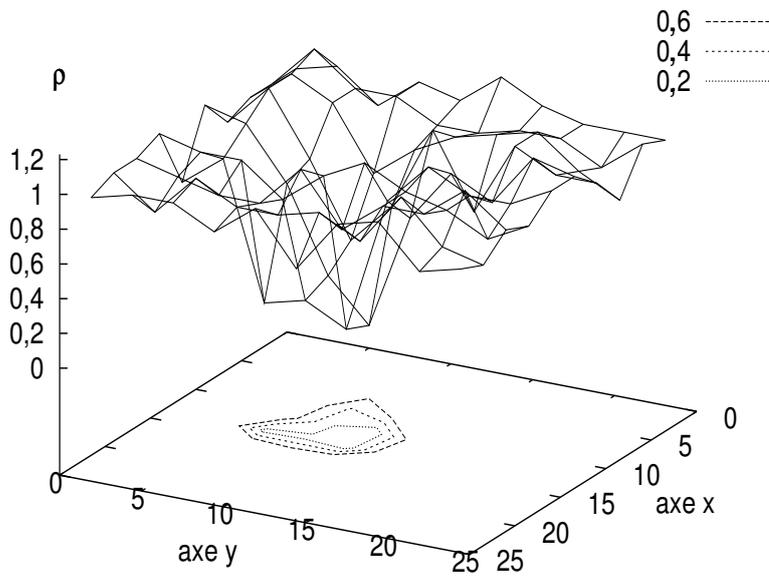
$\tilde{\mathbf{u}}_{\text{na}}(\epsilon_z)$  est défini selon

$$\tilde{\mathbf{u}}_{\text{na}}(\epsilon_z) = \mathbf{u}_{\text{na}}(\epsilon_z + d\epsilon_z) - \mathbf{u}_{\text{na}}(\epsilon_z - d\epsilon_z), \quad (5.25)$$

où  $d\epsilon_z$  est pris égal à 0,005.

Il est important de remarquer en confrontant les figures 5.40(b) et 5.42 que la cavité se forme *logiquement* dans la zone où les déplacements non-affines conduisant à la cavitation sont les plus corrélés. Nous pouvons noter que pour le système CG vitreux pris comme exemple pour ces deux figures la cavité se forme en bord de boîte; ceci n'est pas un artefact dû aux conditions périodiques 3D des simulations, car comme le montre la figure 5.43 pour un autre système CG vitreux la formation de la cavité en bord de boîte n'est pas systématique. Ainsi, il peut être pensé que l'endroit où les déplacements non-affines vont majoritairement se corrélérer dépend fortement de l'histoire du fondu, et qu'une prédiction de cet endroit ne semble pas évidente.

Il peut aussi être ajouté que le fait que la cavité apparaisse à l'endroit où la corrélation des déplacements non-affines est la plus importante semble en bon accord avec l'hypothèse, couramment admise sans avoir été réellement démontrée [49, 82], que s'il y a cavitation dans un fondu polymérique vitreux ou caoutchoutique, celle-ci se produit dans la région du système où les contraintes locales sont maximales. En effet, une étude ultérieure concernant le calcul de ces contraintes à l'aide du formalisme de fluctuation appliqué à l'échelle locale, qui a déjà été utilisé pour des systèmes non déformés dans [173], pourra probablement établir que leurs valeurs maximales sont bien obtenues dans la zone où la corrélation du champ non-affine est la plus prononcée. Précisons néanmoins qu'en raison de l'instabilité montrée par les systèmes fortement déformés lorsqu'on les soumet à une relaxation isobare au tenseur de contrainte instantanée correspondant au taux de déformation atteint (figure 5.41), le formalisme de fluctuation devra en fait être



**Fig. 5.43:** Profil de densité et courbes d'isodensité correspondantes dans la tranche de cavitation centrée en  $z^c = 19,8$  peu de temps ( $\epsilon_z = 0,115$ ) après l'apparition du vide ( $\epsilon_z^c = 0,106$ ). L'exemple est donné pour un système CG de chaînes flexibles de longueur  $M = 512$  à  $T = 0,2$ , et met en évidence que la première cavité ne se forme pas systématiquement à un des bords de la boîte de simulation.

mis en oeuvre sur des configurations provenant d'une charge très lente, et de taux de déformation centrés sur les différentes valeurs de  $\epsilon_z$  pour lesquelles les contraintes locales sont recherchées, c'est-à-dire majoritairement autour de  $\epsilon_z^c$ .

Nous pouvons remarquer dans la figure 5.36 qu'à partir d'une certaine valeur de  $\epsilon_z$  le taux de participation non-affine se met à réaugmenter dans une seconde phase de l'étape III. Ce point correspond plus que probablement au début de l'ouverture de la craquelure obtenue par croissance de la cavité sous l'effet continu de la traction triaxiale. En effet, nous avons déjà mentionné précemment le fait que les craquelures lorsqu'elles existent se propagent, tout comme c'est le cas pour les bandes de cisaillement, par écoulement plastique dans tout le système, et que de plus ce dernier nécessite, comme nous avons pu l'établir, un champ de forts déplacements non-affines très corrélés, représenté par une grande valeur de  $P_{na}$ .

En ce qui concerne la valeur constante de  $\tau_{oct}$  observée parallèlement à l'évolution de  $P_{na}$ , signalons qu'elle dénote tout simplement le fait que le plateau caractéristique de l'écoulement plastique, pour lequel il a déjà été mentionné que les contraintes principales sont constantes, est atteint.

Il est aussi intéressant de noter dans la figure 5.36 que l'entraînement en écoulement plastique, contrairement au processus de cavitation, semble dépendre de la nature du système et de l'hétérogénéité, probablement quelque peu reliée à son histoire, qui a dû y être introduite pour permettre la cavitation ; on peut ainsi observer un léger effet

de la longueur des chaînes et surtout de la taille de l'échantillon. L'effet de la longueur  $M$  est surtout observable par le biais de fluctuations autour d'une valeur de  $\tau_{\text{oct}}$  restant similaire pour les différents systèmes. Cette similarité suggère néanmoins que la grandeur  $\sigma_D$  représentative de l'écoulement plastique soit caractéristique d'un modèle donné, paraissant confirmer ainsi la proposition établie précédemment d'un lien avec la grandeur  $\sigma_H^c$ , représentative de la formation de la première cavité. De plus, le fait que la valeur de  $\sigma_D$  soit caractéristique d'un modèle donné permet de comprendre l'effet de la taille de l'échantillon sur  $P_{\text{na}}$ . On conçoit en effet que pour un système de modèle donné, plus le volume au sein duquel les déformations plastiques doivent être répartis de façon homogène pour s'écouler plastiquement sous une contrainte  $\sigma_D$  est grand, plus un taux de participation non-affine élevé s'impose.

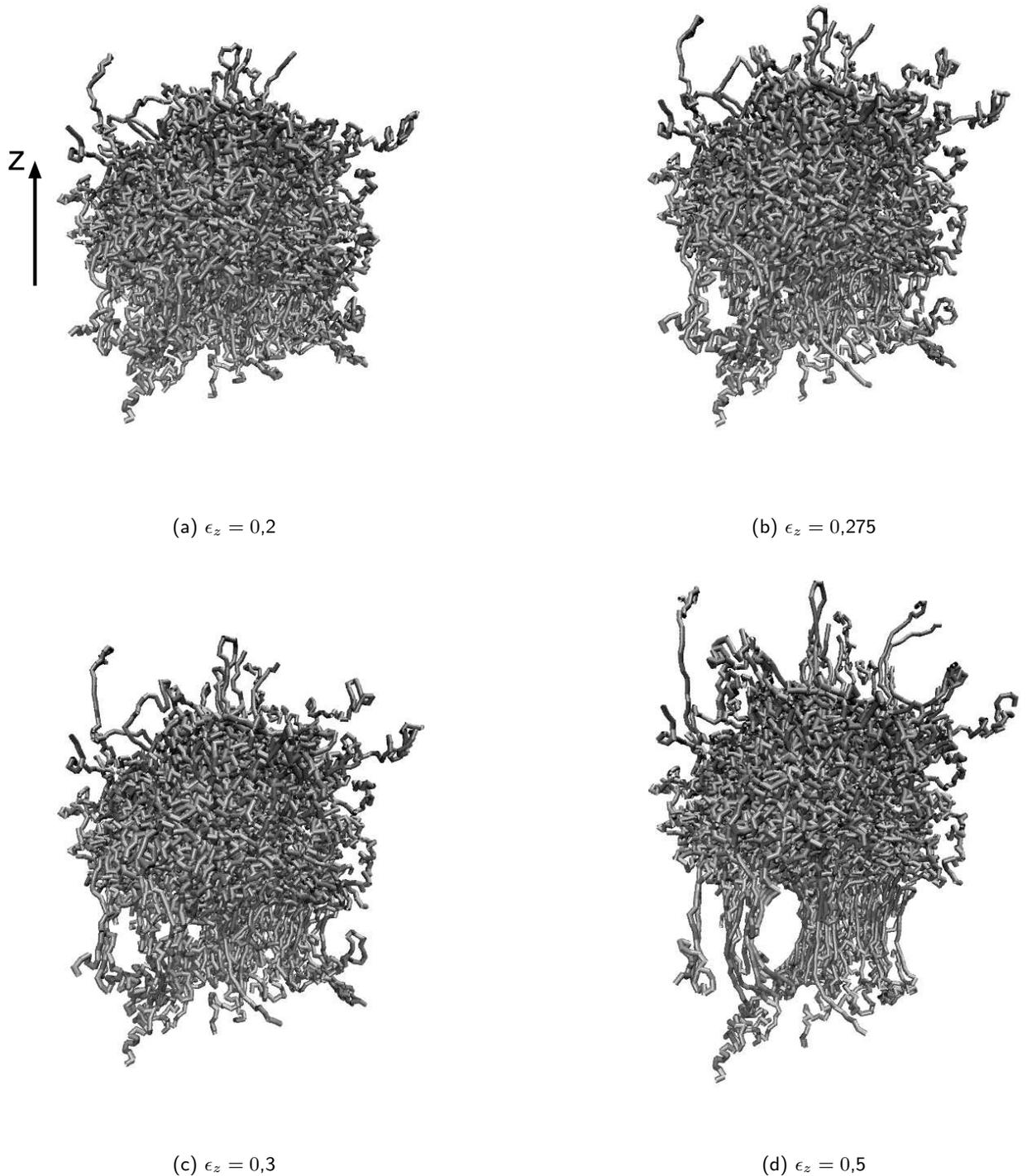
## 5.2.4 Propagation des craquelures

### 5.2.4.1 Aspects mécanistique et structural

Il a déjà été fréquemment mentionné tout au long de ce chapitre que lors d'une traction, préférentiellement multiaxiale, une craquelure est assujettie à s'ouvrir le long de l'axe de déformation et à se propager perpendiculairement à celui-ci sous l'effet de la contrainte  $\sigma_D$  représentative de l'écoulement plastique. Le modèle de Taylor [82], ou d'Argon [148] selon les ouvrages, est relativement bien admis quant à l'explication de la propagation des craquelures dans un fondu vitreux sollicité. Il est basé sur l'instabilité de l'interface entre le polymère et l'air occupant les vides créés, conduisant en raison d'un gradient de contrainte à un sommet de craquelure ondulé sous forme de "ménisque instable". Celui-ci a tendance à se propager vers la matière quasiment non déformée (on rappelle ici que lors d'une déformation par craquelures pure la variation volumique du système est presque entièrement attribuable aux vides formés) par un effet analogue à la capillarité [89], et va ainsi laisser des fibrilles derrière lui.

Nous pouvons voir dans la figure 5.44 que les simulations de tractions triaxiales appliquées à nos modèles CG rendent bien compte de l'ouverture des craquelures selon l'axe de déformation par le biais d'une propagation perpendiculaire à celui-ci. Néanmoins, en raison de la petite taille de la boîte de simulation, il n'est pas possible d'étudier la propagation du sommet de la craquelure selon le modèle précédent, basé sur une explication macroscopique<sup>13</sup>. De plus, de part la périodicité  $3D$  des simulations, parler d'un sens de propagation de craquelure n'est valable qu'au tout début de celle-ci ; ainsi, on sent bien à partir des figures 5.44(a), 5.44(b) et 5.44(c) que la propagation se fait initialement de la gauche vers la droite pour le système CG vitreux pris comme

<sup>13</sup>Le volume élémentaire choisi, i.e. la boîte de simulation, n'est pas représentatif pour ce phénomène, car il est en particulier trop petit pour reproduire convenablement la concentration de contrainte existant au sommet de la craquelure [82].



**Fig. 5.44:** Propagation des craquelures dans un système CG vitreux soumis à une traction triaxiale (chaînes flexibles de longueur  $M = 100$  à  $T = 0,2$ ). Les craquelures s'ouvrent le long de l'axe de déformation  $z$  par le biais d'une propagation perpendiculaire à celui-ci. Tant que le taux de déformation  $\epsilon_z$  reste suffisamment faible de sorte que l'ouverture de la craquelure reste relativement petite, un sens de propagation, de la gauche vers la droite ici, semble pouvoir être observé (figures (a), (b) et (c)); ce sens de propagation disparaît pour des grandes ouvertures en raison du passage de zones de vide d'un côté à l'autre de la boîte par périodicité  $3D$ .



**Fig. 5.45:** Alignement par rapport aux vides des chaînes constituant les fibrilles. Exemple montré pour la configuration déformée de taux  $\epsilon_z = 2$  d'un système composé de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 100$  soumis à une traction triaxiale à  $T = 0,2$ .

exemple, mais on peut observer dans la figure 5.44(d) que dès que l'ouverture devient suffisamment grande une partie du vide qui était situé en bord de boîte à gauche va se retrouver à droite (cela commence d'ailleurs déjà à se voir dans la figure 5.44(c)), annihilant ainsi toute notion de sens de propagation. On conçoit aussi que ce double-sens de propagation va pouvoir conduire à des coalescences de zones de vide, ce qui n'est a priori pas prévu par le modèle de Taylor.

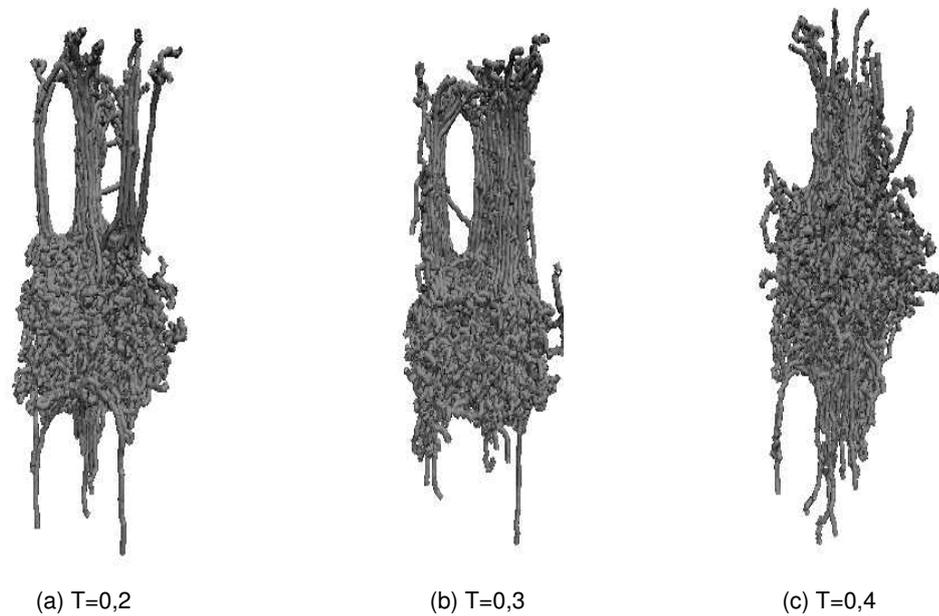
Malgré cet inconvénient propre à la simulation, il est manifeste que l'allure des fibrilles pouvant être observées expérimentalement par microscopie électronique à transmission [82, 141] est bien reproduite. Nous pouvons particulièrement bien observer dans la figure 5.45, de façon sensiblement meilleure que pour la figure 5.44 où les taux de déformation  $\epsilon_z$  appliqués ne sont pas encore assez importants, l'alignement le long des vides des chaînes constituant les fibrilles. Il peut être noté sur ce dernier exemple la très faible présence de liens interfibrillaires, appelés *cross-tie fibrils* en anglais. Nous verrons un peu plus loin que le nombre de ces liens peut être modifié selon les modèles CG utilisés ainsi que des conditions de déformation, et que de plus ils jouent un rôle important en ce qui concerne la propagation des craquelures, où plus justement en ce qui concerne la fin de cette propagation et la transformation des craquelures en fissures.

Il est aussi intéressant de remarquer dans la figure 5.46 que les fibrilles semblent d'autant plus fines que la température à laquelle la traction s'effectue est basse. Cela se justifie par le fait que si les particules devant constituer les fibrilles possèdent une certaine mobilité, elles auront tendance à se regrouper afin de minimiser l'énergie de surface, qui est relativement coûteuse en raison de l'instabilité interfaciale polymère–air déjà évoquée.

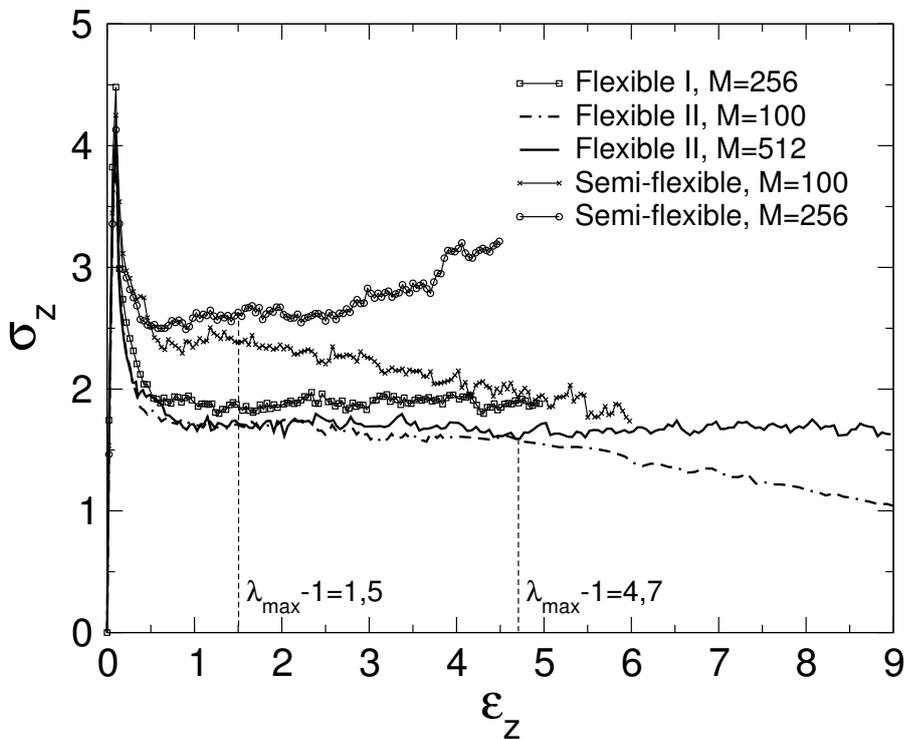
#### 5.2.4.2 Courbe de charge et taux d'extension maximal

La figure 5.47 montre les courbes de charge résultant de tractions triaxiales de très forte amplitude ( $\epsilon_z$  pouvant aller jusqu'à 9) appliquées aux trois types de systèmes CG possibles (modèle flexible I, modèle flexible II et modèle semi-flexible), de façon à les faire passer par les trois étapes successives que sont la formation de la première cavité (pic vitreux), l'écoulement plastique et le durcissement ; on peut d'ores et déjà noter que ce dernier n'est apparemment pas observé pour les modèles flexibles. Nous pouvons constater que, comme nous l'avons mentionné dans la partie 5.2.3, la valeur de la contrainte au plateau d'écoulement plastique  $\sigma_D$  semble effectivement être caractéristique d'un modèle donné, malgré de légères fluctuations provenant de la différence des longueurs de chaîne.

Il est intéressant d'observer le fait que  $\sigma_D$  est plus importante pour le modèle semi-flexible que pour les modèles flexibles, alors que sa valeur de  $\sigma_H^c$  était inférieure à celle du modèle flexible I. Cette tendance, s'inscrivant dans la continuité de la relaxation moins importante des



**Fig. 5.46:** Effet de la température sur la structure des fibrilles. Exemple montré pour la configuration déformée de taux  $\epsilon_z = 0,5$  d'un système composé de chaînes CG flexibles de longueur  $M = 256$  soumis à une traction triaxiale.



**Fig. 5.47:** Courbes de charge obtenues lors de tractions triaxiales de très forte amplitude pour les différents modèles CG étudiés (à  $T = 0,2$ ). Les trois stades successifs que sont la cavitation (pic vitreux), l'écoulement plastique et le durcissement ou la rupture (selon les systèmes) peuvent être observés. Le passage de l'écoulement plastique au durcissement ou à la rupture permet d'identifier le taux d'extension maximal  $\lambda_{\max}$  (équation (5.26)) en sachant que  $\epsilon_z = \lambda_z - 1$ .

contraintes après cavitation pour les chaînes semi-flexibles notée dans la figure 5.35, semble suggérer que les interactions non-liées ne tiennent plus le rôle prépondérant comme lors de la cavitation<sup>14</sup>. Il est en effet bien accepté que pour l’allongement des fibrilles ce rôle prépondérant est joué par la densité des enchevêtrements [82]. Ainsi, plus il y a de points d’enchevêtrement dans un système, i.e. plus la longueur  $M_e$  est petite, plus l’énergie volumique à fournir pour déformer les contraintes topologiques afin de permettre la propagation d’une craquelure conduisant à des fibrilles alignées le long de vides est importante. Autrement dit,  $\sigma_D$  est d’autant plus grande que  $M_e$  est petite, ce qui est bon accord avec nos résultats puisque nous rappelons que  $M_e \approx 22$  pour le modèle semi-flexible et 70 pour le modèle flexible I. De plus, d’après la figure 5.47 et la dépendance  $\sigma_D(M_e)$  venant d’être supposée, il semblerait également que la diminution de la partie attractive du potentiel non-lié se caractérise par une augmentation de  $M_e$ , puisqu’il peut en effet être remarqué que  $\sigma_D$  (modèle flexible I)  $>$   $\sigma_D$  (modèle flexible II).

Il est en fait possible d’obtenir une estimation plus quantitative de  $M_e$  par le biais du passage de l’écoulement plastique au durcissement, correspondant en fait à l’étape où les chaînes vont se désenchevêtrer ou se rompre pour finalement aboutir à la rupture du matériau [65, 82]. On peut concevoir que passage s’effectue ainsi lorsque les brins enchevêtrés ont atteint leur extension maximale dans les fibrilles. Le taux d’extension  $\lambda_z = 1 + \epsilon_z$  caractéristique, noté  $\lambda_{\max}$ , est donc égal au rapport entre la longueur finale,  $M_e l_0$ , d’un brin enchevêtré et sa longueur initiale égale au diamètre du tube créé par les contraintes topologiques à l’état non déformé, dont l’expression est donnée par l’équation (2.17). Ainsi  $\lambda_{\max}$  s’écrit selon

$$\lambda_{\max} = \left( \frac{l_0}{l_K} M_e \right)^{1/2}. \quad (5.26)$$

On peut voir dans la figure 5.47 que seul le système de chaînes semi-flexibles de longueur  $M = 256$  montre réellement un durcissement permettant l’identification de  $\lambda_{\max}$ . Cependant, des considérations théoriques suggèrent que dès que  $M$  est trop légèrement supérieure à  $M_e$  l’étape de durcissement n’est pas observé, et que par conséquent le système se rompt fragilement dès que  $\lambda_{\max}$  est atteint [82]. Ce phénomène est apparemment observé pour nos systèmes CG de chaînes de longueur  $M = 100$ , pour lesquels on peut voir qu’à partir d’un certain taux de déformation  $\epsilon_z$  la contrainte de réponse  $\sigma_z$  tend vers 1, où en d’autres termes d’après l’équation (5.1), que la pression instantanée tend vers 0, caractérisant ainsi la rupture du système. On admet généralement de ce fait que  $M$  doit être supérieure à  $2M_e$ , ou plus selon les systèmes, pour

<sup>14</sup>On conçoit néanmoins que ces interactions n’en deviendront pas pour autant négligeables, vu les réarrangements mis en jeu lors d’une croissance de craquelure.

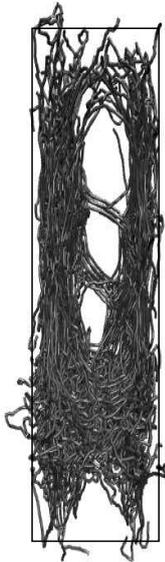
que le durcissement puisse avoir lieu. Des simulations numériques ont effectivement pu confirmer cette hypothèse [13]. D'autres simulations, ayant assez précisément étudié le passage de l'écoulement plastique au durcissement, ont conduit à la suggestion que  $\lambda_{\max}$  ne dépend que du modèle étudié [127]. Comme cela s'inscrit parfaitement dans la continuité de l'existence mise en avant dans ce travail d'une valeur spécifique  $\sigma_D$  pour un modèle donné, nous allons suivre cette proposition afin de pouvoir identifier  $\lambda_{\max}$  pour le modèle semi-flexible et pour le modèle flexible II (les simulations n'ayant pas encore pu être achevées pour le modèle flexible I).

Les valeurs de  $\lambda_{\max}$  obtenues sont approximativement égales à 5,7 et 2,5 respectivement pour les modèles flexible II et semi-flexible. En se rappelant que  $l_0 = 0,967$  et que  $l_K = 3,25$  pour le modèle semi-flexible, on obtient une valeur de  $M_e \approx 21$ , en très bon accord avec la valeur de 22 trouvée via l'analyse des chemins primitifs (partie 2.5.1). En supposant que la valeur de  $l_K$  pour le modèle flexible II est en première approximation égale à la valeur de 1,66 du modèle flexible I, nous obtenons une valeur de  $M_e \approx 96$ , soit une valeur assez sensiblement supérieure à celle de 70 trouvée par l'analyse des chemins primitifs pour le modèle flexible I. Ce résultat confirme les considérations précédentes sur la valeur de  $\sigma_D$ , qui avaient laissé suggérer que le fait d'utiliser un potentiel non-lié moins attractif pour définir le modèle CG flexible conduisait à une valeur de  $M_e$  plus importante. Néanmoins, comme nous avons établi dans la partie 2.4.2 que les propriétés statiques des deux modèles flexibles sont tout de même légèrement différentes, et que nos déterminations de  $M_e$  via l'analyse des chemins primitifs, ainsi que celles de la référence [151], ont mis en évidence une corrélation inverse entre  $M_e$  et  $l_K$ , il serait bon d'utiliser la valeur exacte de  $l_K$  correspond au modèle flexible II pour déterminer  $M_e$  à partir de l'équation (5.26). Une autre possibilité est d'effectuer une analyse des chemins primitifs à partir d'un fondu de chaînes CG suffisamment longues. C'est cette méthode que nous avons retenue et appliquée à un système CG de chaînes flexibles II de longueur  $M = 512$ . Cette analyse confirme l'estimation faite à partir de la valeur de  $l_K$ , puisqu'elle conduit à  $M_e \approx 95$ . Cette très grande valeur montre en particulier que les chaînes CG flexibles II de longueur  $M = 100$  sont à peine enchevêtrées, justifiant par là d'autant plus la rupture des systèmes qu'elles constituent, lorsque le taux d'extension  $\lambda_{\max}$  est franchi lors d'une traction triaxiale (figure 5.47).

Il est bon d'apporter une justification quant à l'absence de durcissement dans le cas des chaînes flexibles, alors qu'il peut être observé pour les chaînes semi-flexibles. Pour cela, il est important de préciser le fait déjà mentionné qu'expérimentalement les essais de traction conduisent rapidement à la rupture en présence de défauts dans l'échantillon. Ainsi, lors d'une propagation éventuelle de craquelures au sein de celui-ci, toute imperfection dans les fibrilles peut entraîner une rup-



(a) Modèle flexible



(b) Modèle semi-flexible

**Fig. 5.48:** Comparaison de la structure des fibrilles au taux d'extension  $\lambda_{\max}$  pour des systèmes CG vitreux ( $T = 0,2$ ) de chaînes flexibles (exemple donné pour le modèle II) et semi-flexibles. Les taux d'extension  $\lambda_{\max}$  valent respectivement 5,7 et 2,5. Les contours représentent la boîte de simulation.

ture passant le plus souvent par un durcissement, et cela bien avant le taux d'extension maximal  $\lambda_{\max}$  [82]. Cependant, lorsque les craquelures sont nombreuses et bien stables, elles permettent de dissiper une grande quantité d'énergie contribuant à augmenter la résistance du matériau à la rupture, ce qui se traduit en particulier par un durcissement très faible comme celui montré pour le PS choc dans la figure 5.18.

L'influence du nombre de craquelures, i.e. de la proportion vide-matière, a pu être montrée de fort belle manière par Imai et Brown, qui en modifiant le gaz environnant lors d'essais de traction appliqués au PCTFE (poly(chlorotrifluoroéthylène)) à 77 K ont réussi à faire varier la quantité de craquelures se développant au sein du matériau [75]. Il est ressorti que la propagation de très nombreuses craquelures, obtenue dans le cas de diazote pur, se caractérise par un plateau d'écoulement plastique apparent sans durcissement, alors que l'absence de craquelures (hélium pur) conduit à une rupture fragile très rapide. Cette observation suggère ainsi que le durcissement doit effectivement être relativement peu prononcé dans nos systèmes CG sollicités par traction triaxiale, car la proportion vide-matière est très conséquente au taux d'extension  $\lambda_{\max}$  où les craquelures sont (presque) totalement ouvertes, comme peut le mettre en évidence la figure 5.48.

Cependant, cela ne permet pas de justifier la différence de comportement entre les modèles flexible et semi-flexible, puisque lors d'une traction triaxiale la variation volumique imposée est la même pour les deux types de système CG. Nous pensons que cette différence peut en fait être attribuée à la structure des fibrilles, où l'alignement des chaînes semble plus rigoureux et la présence de liens interfibrillaires moins forte pour les chaînes flexibles, offrant ainsi une stabilité plus importante aux craquelures (figure 5.48). En effet, il est bien accepté expérimentalement que s'il y a une imperfection dans les fibrilles celle-ci se traduit par une concentration locale des contraintes, qui va être transmise d'une fibrille à l'autre via les liens interfibrillaires [82]. Par conséquent, il peut être suggéré qu'il en va de même pour les systèmes CG étudiés, où une transmission latérale des contraintes va pouvoir conduire à un durcissement pour les systèmes de chaînes semi-flexibles, contrairement à ce qui se passe pour les systèmes de chaînes flexibles pour lequel il n'y quasiment pas de liens interfibrillaires. Il pourrait ainsi être intéressant de tenter d'établir dans une étude ultérieure une relation plus quantitative entre le taux d'alignement des chaînes, pouvant être représenté par le biais du paramètre d'ordre  $S$  des chaînes par rapport à l'axe de déformation (correspondant aussi à l'axe des craquelures), et la force du durcissement. Précisons de plus que l'absence de liens interfibrillaires pour les modèles CG flexibles n'est certainement pas systématique, et dépend probablement beaucoup de l'histoire de l'échantillon, et des conditions de déformation auxquelles celui-ci est soumis. Ainsi, des simulations numériques mettant en jeu des modèles flexibles proches des nôtres ont par exemple pu obtenir des fibrilles très

interconnectées entre elles lors de tractions triaxiales "originelles" (où l'on rappelle que les côtés de la taille de boîte perpendiculaires à l'axe de déformation sont gardés constants), à l'aide d'une vitesse de déformation plus de vingt fois supérieure à celle de  $2,5 \times 10^{-3}$  que nous avons utilisée [127].



# Conclusion

Cette thèse consiste en l'étude de la transition vitreuse et de l'état vitreux de polymères denses amorphes par le biais de simulations de modèles coarse-grained (CG). Nous nous sommes attachés à rendre plus précise la compréhension des processus intermoléculaires intervenant lors des phénomènes de transition vitreuse "vue du solide" et de cavitation, ainsi qu'à établir l'habileté des modèles CG à décrire de tels comportements expérimentaux. Nous allons dans un premier temps résumer ici les principaux résultats obtenus, avant de proposer des perspectives de recherche pouvant permettre de les bonifier.

## Principaux résultats

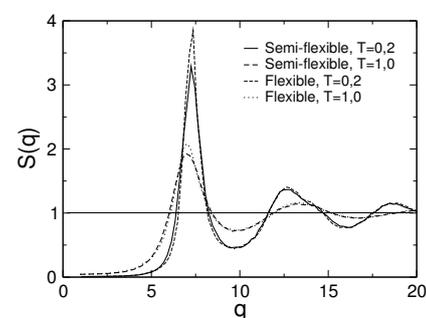
### Méthodologie numérique

Outre les bases de la Dynamique Moléculaire et une justification de l'emploi des modèles CG pour l'obtention de simulations efficaces, les différents types de simulation ainsi que les différentes grandeurs physiques permettant l'étude des phénomènes de transition vitreuse et de cavitation sont introduits. Plus particulièrement, le calcul par le formalisme de fluctuation des propriétés mécaniques caractéristiques de l'état vitreux est présenté.

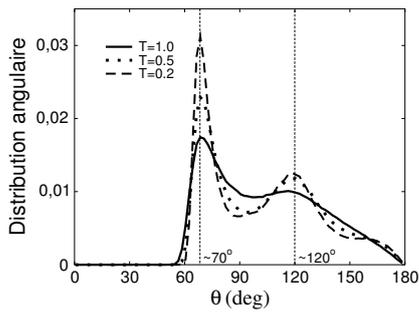
### Modèles CG

Deux modèles ont été utilisés pour reproduire le comportement des polymères amorphes lors des phénomènes considérés, l'un *flexible* et l'autre *semi-flexible*, obtenu à partir du modèle flexible "de base" par ajout d'un potentiel angulaire défavorisant les petites valeurs d'angles de liaison. Les deux modèles permettent de conduire à des systèmes denses amorphes (figure c.1) et isotropes (comme le met en évidence un paramètre d'ordre quasi nul), mais avec des comportements néanmoins sensiblement distincts.

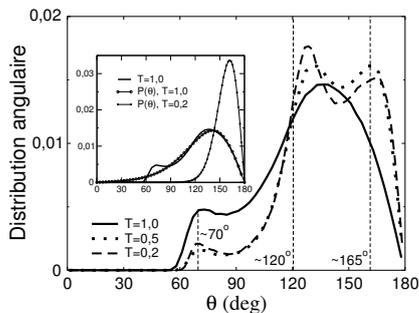
La structure des systèmes de chaînes flexibles est entièrement régie par les interactions non-liées, majoritairement d'origine intermoléculaire mais de contribution intramoléculaire non négligeable, se traduisant par un repliement des chaînes conduisant à des conformations particulières permettant de minimiser l'énergie, caractérisées par deux angles de liaison principaux autour de  $70^\circ$  et  $120^\circ$  (figure c.2). Le rôle



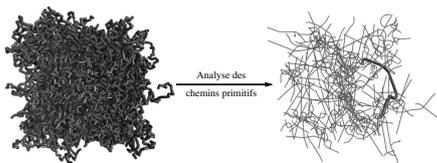
**Fig. c.1:** Caractérisation de la structure amorphe des systèmes obtenus à partir des deux modèles CG étudiés.



**Fig. c.2:** Distribution angulaire représentant les conformations des chaînes flexibles. La structure intrachaîne caractérisée par deux angles principaux à  $70^\circ$  et  $120^\circ$  n'est pas modifiée sous l'influence de  $T$ , mais devient simplement mieux définie.



**Fig. c.3:** Distribution angulaire caractérisant la structure des chaînes semi-flexibles. A haute température, la distribution angulaire des chaînes suit quasiment celle prévue par le potentiel angulaire seul. Lorsque  $T$  diminue, le potentiel non-lié devient moins négligeable et une partie des valeurs angulaires reste "piégée" à  $130^\circ$ , signe d'un compromis entre les potentiels non-lié et angulaire, dont la valeur de l'angle le plus probable augmente continuellement.



**Fig. c.4:** Analyse des chemins primitifs permettant la détermination de la longueur d'enchevêtrement  $M_e$ .

prépondérant joué par les interactions intermoléculaires se traduit par une dépendance quasi nulle de la flexibilité des chaînes, et donc également de la structure intrachaîne devenant simplement mieux définie, avec la température.

La rigidité des chaînes semi-flexibles est caractérisée par l'obtention de grands angles de liaison sous l'influence du potentiel angulaire (figure c.3). A haute température, la structure d'un système de chaînes semi-flexibles est presque exclusivement contrôlée par le potentiel angulaire, le potentiel non-lié apportant une contribution négligeable. Ce comportement se traduit par le fait que les chaînes semi-flexibles, contrairement aux chaînes flexibles, sont bien décrites à haute température par le modèle des chaînes en rotation libre (CRL). Lors d'une contraction thermique d'un fondu, les interactions non-liées tendent à devenir moins négligeables et les chaînes moins rigides que prévu par le potentiel angulaire seul, dont l'angle le plus probable correspondant se déplace continuellement vers des valeurs supérieures.

L'influence d'une diminution de la pression et du caractère attractif du potentiel non-lié (modèle flexible uniquement pour ce dernier point) sur les propriétés statiques des systèmes est également traitée. Les deux effets conduisent à une définition moindre des couches des premiers voisins, qui est représentée par des maxima moins prononcés sur les facteurs de structure statique et distributions angulaires. Néanmoins, le comportement qualitatif des systèmes ne s'en trouve pas modifié ; cela suggère en particulier la possibilité d'utiliser un potentiel non-lié de rayon de coupure plus faible pour économiser du temps de calcul lors de simulations mettant en jeu de grands systèmes, comme cela est nécessaire pour l'étude du phénomène de cavitation et de la croissance des cavités formées.

La description des modèles CG est achevée par la détermination de leurs longueurs d'enchevêtrements  $M_e$ . Pour cela, un algorithme spécifique permettant la réduction des chaînes en leurs chemins primitifs a été appliqué à des fondus liquides équilibrés (figure c.4). Il en résulte que la longueur d'enchevêtrement est inversement corrélée à la flexibilité des chaînes. Le passage d'un comportement dynamique décrit par la théorie de Rouse à celui décrit par la théorie de reptation lorsque la longueur des chaînes constitutives d'un système polymérique devient supérieure à la longueur d'enchevêtrement est correctement reproduit par nos simulations. De plus, la diminution de la mobilité des particules avec celle de la température à l'origine de la transition vitreuse, ainsi que celle avec la rigidité des chaînes sont également mises en évidence.

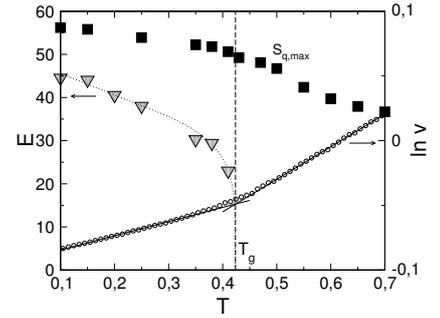
## Transition vitreuse

A l'image de ce qui se fait en pratique, la température de transition vitreuse  $T_g$  d'un fondu CG est déterminée à partir d'une reproduction des expériences similaires de dilatométrie ou calorimétrie, par suivi de l'évolution des propriétés mécaniques de l'état vitreux et aussi par le

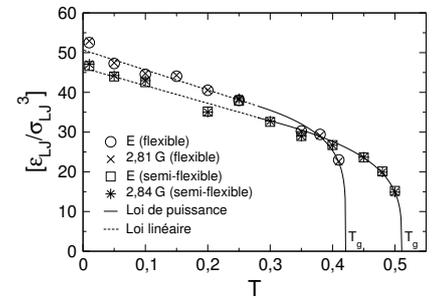
biais des propriétés structurales, consistant à suivre l'évolution sur le facteur de structure du pic maximal correspondant à la couche des premiers voisins, qui augmente sans cesse lorsque la température diminue mais de façon moins prononcée après la vitrification. Les différentes méthodes conduisent à des valeurs de  $T_g$  en bon accord les unes avec les autres (figure c.5).

Nous nous sommes intéressés plus précisément à la transition vitreuse "vue du solide", bien reproduite par les simulations, en analysant la chute des valeurs du module de Young  $E$ , caractéristique de l'état vitreux, conduisant à l'obtention de  $T_g$ . L'évolution de  $E$  est bien décrite par une décroissance linéaire pour l'état profondément vitreux, associée lorsque la température augmente à une loi de puissance s'annulant en  $T_g$  (figure c.6). Le fait que  $E$  soit une grandeur collective, essentiellement régie par le potentiel non-lié, est mis en évidence par la quasi indépendance de ses valeurs en longueur de chaîne  $M$  à très basse température, ainsi que par la faible influence du potentiel angulaire n'entraînant dans la même zone de température qu'une très légère diminution des valeurs correspondant au modèle semi-flexible par rapport à celles du modèle flexible. La décomposition de  $E$  en coefficients de Lamé permet d'établir que son évolution en fonction de la température est uniquement dûe à la contribution de  $\mu$ , égal au module de cisaillement  $G$  par définition ; cela se traduit plus précisément par une relation  $E \sim 3G$  en bon accord avec l'expérience (figure c.6). La décomposition supplémentaire, possible de part la spécificité du formalisme de calcul, des coefficients de Lamé en terme de Born et en terme de fluctuation, correspondant aux relaxations internes non-affines, montre de plus que c'est le terme de fluctuation qui impose la forme des dépendances en température de  $\lambda$  et  $\mu$ , le terme de Born ne faisant que décroître linéairement avec celle-ci (figure c.7). Si ce comportement est valable pour tous les systèmes étudiés, les valeurs des différents termes dépendent de leurs singularités et conduisent finalement à la valeur de  $E$  plus faible pour le modèle semi-flexible que pour le modèle flexible à très basse température, ainsi qu'à la dépendance de  $T_g$  avec la longueur et la rigidité des chaînes.

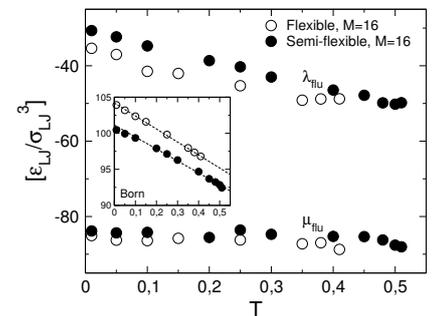
Ces effets de chaîne sont étudiés dans une approche "vue du liquide" de la transition vitreuse à partir de  $T_g$  déterminées par dilatométrie. L'augmentation de la valeur de  $T_g$  avec la rigidité des chaînes, bien connue expérimentalement, est ainsi retrouvé. En ce qui concerne l'effet de la longueur de chaîne, une relation de Flory  $T_g \propto 1/M$  avec un changement de pente au voisinage de l'inverse de la longueur d'enchevêtrement est suggérée, une relation de type Kanig n'étant néanmoins pas à exclure (figure c.8). Ces relations sont retrouvées à partir de la théorie du volume libre ; l'hypothèse "volume libre constant" n'est pas vérifiée dans le cas des chaînes CG courtes, alors qu'elle semble être une bonne approximation pour des chaînes CG devenant très longues. Il est montré en outre qu'une approche entropique de type Gibbs et DiMarzio ne permet pas de décrire la dépendance  $T_g(M)$  établie par



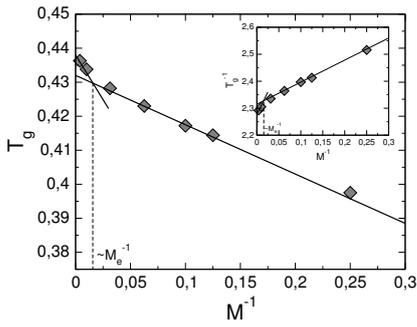
**Fig. c.5:** Consistance des trois méthodes permettant la détermination de  $T_g$ . Les valeurs de  $S_{q,max}$  sont multipliées par 14 pour améliorer la clarté de la figure. Exemple montré pour un système de chaînes flexibles de longueur  $M = 16$  à  $P = 1,0$ .



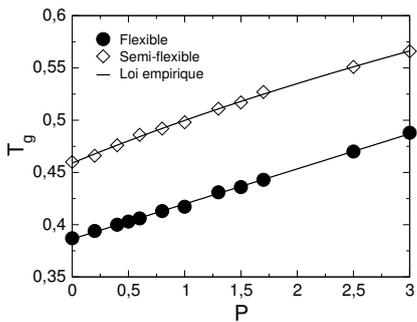
**Fig. c.6:** Equivalence du comportement de  $E$  et  $G$  lors du phénomène de transition vitreuse caractérisée par la relation  $E \sim 3G$ . La chute des modules est bien représentée par une décroissance initiale linéaire associée à une loi de puissance s'annulant en  $T_g$ . Exemple montré pour des systèmes de chaînes de longueur  $M = 16$  à  $P = 1,0$ .



**Fig. c.7:** Décomposition des coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$  en termes de Born (graphes insérés) et de fluctuations ( $\lambda_{Born}$ ,  $\mu_{Born}$ ) au cours d'une évolution en fonction de la température. Exemple montré pour des systèmes de chaînes de longueur  $M = 16$  à  $P = 1,0$ .



**Fig. c.8:** Dépendance  $T_g(M)$  : une relation de type Flory avec une rupture de pente correspondant à  $M_e^{-1}$  est suggérée, mais une relation de type Kanig où  $T_g^{-1} \propto M^{-1}$ , avec une rupture de pente au même point, est également possible (graphe inséré). Données provenant de l'étude de systèmes de chaînes flexibles à  $P = 1,0$ .



**Fig. c.9:** Influence de la pression sur la valeur de  $T_g$ . L'évolution  $T_g(P)$  est bien représentée par des lois empiriques de type Andersson et Andersson. Etude effectuée pour des systèmes de chaînes de longueur  $M = 10$ .

les simulations.

L'influence de la pression sur la valeur de  $T_g$  est également traitée. Il est mis en évidence qu'une forte pression entraîne une augmentation de  $T_g$  et qu'une relation empirique de type Andersson et Andersson représente correctement les évolutions  $T_g(P)$  obtenues pour les deux modèles CG (figure c.9). La concavité supérieure affichée par la courbe décrivant l'évolution correspondant au modèle semi-flexible est en bon accord avec ce qui est généralement observé pour les polymères réels.

## Mapping

L'obtention pour nos modèles CG de différentes valeurs adimensionnées (coefficient de Poisson et autres) similaires à celles de polymères réels laisse suggérer qu'il est possible de dépasser le cadre de la bonne reproduction qualitative des résultats expérimentaux par nos simulations numériques pour aboutir à une vision quantitativement correcte, et cela malgré la faible résolution des chaînes simulées. Un protocole de conversion des valeurs numériques en valeurs expérimentales est proposé : la correspondance entre unités Lennard-Jones et unités du Système International est effectuée via la mise en équivalence des longueurs d'entassement numérique et expérimentale pour la longueur, des températures de transition vitreuse pour l'énergie et des distances bout-à-bout au carré ou des densités pour le nombre de monomères par particule CG, i.e. pour l'unité de masse.

Il est mis en évidence d'après ce mapping qu'un même modèle CG ne saurait convenir pour la représentation de tout polymère réel. Nous introduisons pour attribuer un modèle CG à un polymère donné une valeur adimensionnée  $A_{RM}$  égale au rapport de la longueur de Kuhn sur la longueur d'entassement, tenant ainsi compte à la fois de la flexibilité des chaînes et de l'entassement des particules dans un système. Nous suggérons qu'un polymère réel sera d'autant mieux représenté par un modèle CG que les valeurs expérimentale et numérique de  $A_{RM}$  concordent. Diverses grandeurs physiques réelles sont reproduites selon ce principe à partir des résultats des simulations. Nous montrons néanmoins qu'un tel mapping n'a pas pour vocation de déterminer de façon très précise ces grandeurs physiques et que seul un bon ordre de grandeur peut être envisagé.

## Déformations sous $T_g$

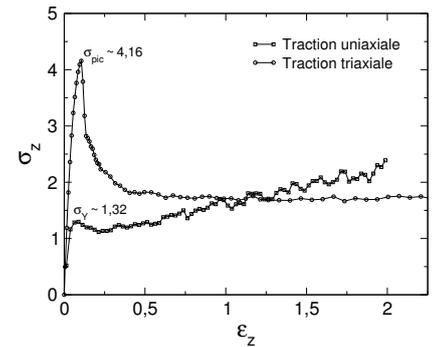
Deux échelles de sollicitation mécanique d'axisymétrie  $z$  de fondus CG vitreux sont traitées. Les déformations de faible amplitude permettent d'identifier précisément le domaine linéaire élastique et de déterminer les propriétés  $E$  et  $K$  représentatives de ce domaine (à l'instar de toutes les grandeurs directement reliées aux coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$ ). Les valeurs de  $E$  ainsi obtenues confirment celles déterminées par le formalisme de fluctuation, qui ont contribué à l'étude de la transition

vitreuse “vue du solide”.

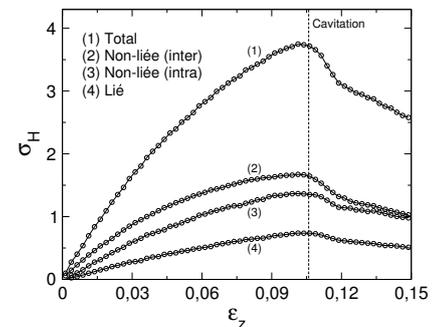
Les courbes de charge obtenues pour des fondus CG vitreux soumis à des tractions uniaxiale et triaxiale de grande amplitude reproduisent avec satisfaction les trois étapes successives observées expérimentalement, qui sont le passage par un pic vitreux, l’écoulement plastique et le durcissement (figure c.10). A l’aide d’une analyse locale des densités, nous montrons que l’important pic vitreux caractérisant la traction triaxiale ne correspond pas à un seuil de plasticité comme c’est le cas pour la traction uniaxiale, mais à un seuil de cavitation. Cela confirme la nécessité, phénoménologiquement connue, d’imposer une contrainte hydrostatique limite pour pouvoir faire apparaître une cavité dans un fondu vitreux. Il est mis en évidence que cette contrainte limite est indépendante de la longueur de chaîne et du volume élémentaire représentatif choisi, mais que la contribution d’une composante de cisaillement permet de la faire diminuer. Une discussion au sujet des différents critères permettant de rendre compte de cette diminution est établie, mais nous nous contentons simplement d’affirmer par le biais de nos propres simulations que pour un système donné le taux de déformation et la contrainte hydrostatique à la cavitation sont inversement corrélés.

Une décomposition de la contrainte de réponse d’un système vitreux à une traction triaxiale met en évidence le rôle prépondérant joué par les interactions non-liées, avec une tendance légèrement plus prononcée pour les interactions intermoléculaires, lors du processus de cavitation (figure c.11). Ainsi, un mécanisme basé sur ces interactions non-liées est proposé. Il est tout d’abord montré que les interactions non-liées qui correspondent aux déformations plastiques se manifestent différemment de celles représentant les déformations élastiques, et donnent lieu à de forts déplacements non-affines. Il est alors établi que lors d’une traction triaxiale le champ de déplacements non-affines existant dans un échantillon vitreux est trop hétérogène par rapport à celui trouvé lors d’une traction uniaxiale pour pouvoir conduire à un écoulement des déformations plastiques dans tout le système. Comme l’état d’écoulement plastique est le moins défavorable en terme de contraintes pour un état fortement déformé, nous proposons que sous l’influence de la traction le système va se réorganiser afin de pouvoir finir par s’écouler. Ce réarrangement s’effectue par le biais d’une corrélation de forts déplacements non-affines jusqu’à aboutir à un état trop instable (figure c.12), représenté par une contrainte hydrostatique limite, où une cavité se forme, permettant ainsi une relaxation des contraintes. Celle-ci s’accompagne de la croissance de la cavité en craquelure et se poursuit jusqu’à ce que le plateau d’écoulement plastique soit atteint.

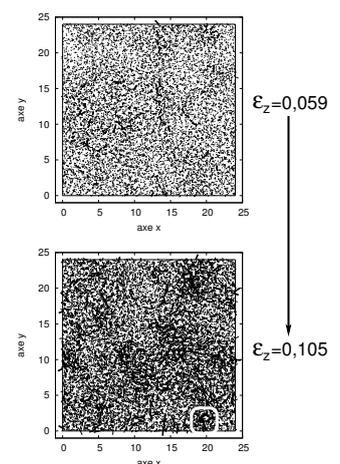
La propagation des craquelures s’effectuant sous la contrainte  $\sigma_D$  représentative de l’écoulement plastique est également abordée. Nous montrons en particulier que l’allure des fibrilles observée expérimentalement est correctement reproduite (figure c.13). De plus, il est observé que la contrainte  $\sigma_D$  est caractéristique d’un modèle CG donné, et que



**Fig. c.10:** Courbes de charge obtenues pour des tractions uniaxiale et triaxiale d’axisymétrie  $z$  appliquées à un fondu CG vitreux. L’absence de durcissement et l’importante contrainte  $\sigma_{pic}$  obtenues dans le cas triaxial suggèrent un phénomène différant de la plasticité caractérisé par la contrainte  $\sigma_Y$  et établie par traction uniaxiale : la cavitation.



**Fig. c.11:** Prépondérance du rôle des interactions non-liées lors du processus de cavitation ayant lieu pour un système CG vitreux soumis à une traction triaxiale.



**Fig. c.12:** Corrélation des déplacements non-affines de forte amplitude (traits épais) conduisant à la cavitation : l’état déformé de taux  $\epsilon_z = 0,105$  précède immédiatement la formation de la cavité, qui se forme dans la zone la plus corrélée (contour blanc).



**Fig. c.13:** Allure des fibrilles obtenues pour un fondu CG vitreux soumis à une traction triaxiale. L'alignement par rapport aux vides des chaînes constituant les fibrilles reproduit correctement les observations expérimentales.

sa valeur ne semble pas être principalement régie par les interactions non-liées mais plutôt par la densité d'enchevêtrements. Il est ainsi mis en évidence que  $\sigma_D$  est inversement corrélée à la longueur d'enchevêtrement. Cette dernière est aussi quantitativement déterminée à partir des courbes de charge, le passage de l'écoulement plastique au durcissement correspondant au taux d'extension maximal des brins enchevêtrés dans les fibrilles. Les valeurs de  $M_e$  obtenues sont en bon accord avec celles déterminées via l'analyse des chemins primitifs.

## Perspectives

Notre étude met en évidence l'aptitude des simulations de modèle CG à rendre compte des aspects phénoménologiques de la transition vitreuse. Il serait néanmoins souhaitable d'approfondir certaines des suggestions que nous avons pu émettre, afin d'en renforcer leurs poids. Ainsi, pour confirmer la dépendance  $T_g(M^{-1})$  linéaire par morceaux avec un changement de pente s'effectuant aux alentours de  $M_e^{-1}$ , il s'avère nécessaire de déterminer des  $T_g$  supplémentaires pour des systèmes constitués de chaînes de longueurs non traitées dans ce travail (plus particulièrement dans le cas où  $M > M_e$ ), que soit pour le modèle flexible ou semi-flexible. Il serait d'ailleurs bon de vérifier si ce comportement peut être retrouvé pour d'autres modèles de chaînes, pouvant par exemple être obtenus par une modification du potentiel angulaire ou par l'introduction éventuelle d'un potentiel de torsion, et si dans ces cas-là une approche entropique de type Gibbs et DiMarzio reste inappropriée. Il est en effet intéressant de clarifier ce point, car si une description linéaire par morceaux semble toujours être possible, l'approche entropique est fréquemment utilisable (et utilisée) pour décrire la dépendance  $T_g(M^{-1})$  sur toute la gamme des longueurs de chaîne dans le cas de polymères réels (pour des chaînes suffisamment longues la relation la plus utilisée reste néanmoins celle de Flory) [101].

En ce qui concerne les évolutions des propriétés mécanique  $E$  et structurale  $S_{q,\max}$  permettant de déterminer  $T_g$ , nous émettons la possibilité qu'elles puissent être décrites pour des températures très légèrement inférieures à  $T_g$  par des relations basées sur la MCT. Ces relations étant a priori prévues pour des zones de température situées juste au-dessus de  $T_g$  [58, 60], il serait indiqué de certifier la validité de notre assertion par le biais de nouvelles simulations devant permettre d'aboutir à une meilleure description des évolutions de  $E$  et  $S_{q,\max}$  pour  $T \lesssim T_g$ .

Nos résultats apportent également quelques éléments nouveaux sur la nature des processus intervenant dans les phénomènes de transition vitreuse "vue du solide" et de cavitation. Ainsi, nous mettons en évidence que la chute de  $E$  lorsque  $T$  augmente vers  $T_g$  est essentiellement associée aux relaxations internes non-affines représentées par le terme de fluctuation du coefficient de Lamé  $\mu$ . On pourrait poursuivre cette

étude en identifiant quelle est la part des contributions intra et intermoléculaires des interactions non-liées donnant lieu aux relaxations non-affines, afin d'expliquer les singularités de comportement près de  $T_g$  qui conduisent à la dépendance de cette dernière avec la longueur et la rigidité des chaînes. On s'attend ainsi, par exemple, à des contributions intermoléculaires similaires mais intramoléculaires différentes lorsqu'on passe du modèle flexible au modèle semi-flexible, à l'image de ce qui est observé pour le processus de cavitation (figure 5.35). Les différentes contributions pourront s'obtenir par la décomposition du terme de fluctuation, mais il faudra être conscient que la somme des composantes liées et non-liées, intra et intermoléculaires, ainsi obtenues ne sera pas explicitement égale à ce terme, qui est non-additif; cela n'empêchera pas néanmoins d'analyser l'importance relative des différentes composantes déterminées.

Dans le même contexte de modification du formalisme de fluctuation originel, une implémentation permettant le calcul des contraintes à l'échelle locale serait très utile; comme déjà indiqué dans la partie 5.2.3, elle confirmerait probablement que lors du phénomène de cavitation la première cavité se forme effectivement dans la région la plus instable du système déformé.

Il serait également intéressant dans le cadre des fortes sollicitations mécaniques d'établir une connection plus approfondie entre nos résultats et ceux pouvant provenir d'une analyse mécanique des milieux continus. Nous suggérons en effet dans la partie 5.2.3 une certaine corrélation entre les conditions de formation et de croissance de cavité, respectivement déterminées par nos simulations et par analyse mécanique. Une possibilité pour certifier cette assertion serait de reproduire pour les grandeurs représentatives de la formation de cavité la courbe paramétrique dite de cavitation obtenue par croissance de cavité. Une autre méthode, peut-être plus innovante, serait d'utiliser la loi de comportement intrinsèque d'un fondu CG vitreux établie en traction uniaxiale comme donnée d'entrée pour la Méthode des Elements Finis. Celle-ci pourrait alors reproduire la croissance d'une cavité dans un matériau continu, de comportement intrinsèque identique à celui du fondu CG, soumis à une traction triaxiale. La courbe de charge correspondante pourrait alors être comparée avec celle obtenue par déformation triaxiale du système CG, et à partir de là, une conclusion sur la concordance entre les deux types d'approche établie.



# Liste des tableaux

i.1	Principales applications des polymères thermoplastiques . . . . .	1
1.1	Notation de Voigt . . . . .	26
2.1	Systèmes simulés pour la caractérisation des modèles CG . . . . .	36
3.1	Effet de l'échelle de temps sur la valeur de $T_g$ . . . . .	68
3.2	Matrice des coefficients élastiques typiquement obtenue via le formalisme de fluctuation . . . . .	78
3.3	Module de Young $E$ pour différentes températures $T$ . . . . .	79
3.4	Paramètres de la régression extrapolant l'évolution $E(T)$ . . . . .	81
3.5	Paramètres de la loi de régression basée sur la MCT décrivant $E(T)$ près de $T_g$ . . . . .	82
3.6	Coefficients de Lamé $\lambda$ et $\mu$ à différentes températures $T$ . . . . .	84
3.7	Paramètres des régressions décrivant l'évolution $S_{q,max}(T)$ . . . . .	91
3.8	Comparaison des valeurs de $T_g$ obtenues pour des systèmes CG à partir des différentes méthodes étudiées . . . . .	91
3.9	Paramètres de la loi de régression basée sur la MCT décrivant $S_{q,max}(T)$ près de $T_g$ . . . . .	91
3.10	Dilatométrie pour le modèle flexible : paramètres de régression des branches et $T_g$ résultante . . . . .	92
3.11	Dilatométrie pour le modèle semi-flexible : paramètres de régression des branches et $T_g$ résultante . . . . .	92
3.12	Paramètres de régression des courbes de dilatométrie pour des chaînes flexibles de longueur $M > M_e$ . . . . .	94
3.13	Températures de transition vitreuse obtenues par dilatométrie pour des chaînes flexibles de longueur $M > M_e$ . . . . .	94
3.14	Excès de volume libre $V_e$ en fonction de $T$ pour les deux modèles CG . . . . .	100
3.15	Comparaison des valeurs de $K$ de la relation $T_g(M)$ de Flory obtenues par estimation théorique ou par régression . . . . .	103
3.16	Pente de la relation de Kanig reliant linéairement $T_g^{-1}$ et $M^{-1}$ . . . . .	104
3.17	Forces de transition vitreuse isobare de polymères expérimentaux . . . . .	108
3.18	Dilatométrie sous différentes pressions pour le modèle flexible : paramètres de régression des branches et $T_g$ résultante . . . . .	110
3.19	Dilatométrie sous différentes pressions pour le modèle semi-flexible : paramètres de régression des branches et $T_g$ résultante . . . . .	110
3.20	Diminution de la force de transition vitreuse en fonction de la pression . . . . .	111
3.21	Paramètres pour les modèles CG de la relation empirique décrivant $T_g(P)$ . . . . .	112
4.1	Données expérimentales $T_g(M)$ pour trois polymères de faible poids moléculaire . . . . .	116
4.2	Paramètres de la relation de Flory $T_g(M^{-1})$ adimensionnée pour des polymères réels et CG . . . . .	116
4.3	Longueur d'entassement $p$ pour des fondus CG à l'état liquide . . . . .	119
4.4	Conversion des paramètres LJ en unités SI pour dix polymères réels . . . . .	121

4.5	Valeurs quantitatives $E_{SI}$ après conversion de la valeur numérique pour dix polymères réels selon le modèle CG attribué . . . . .	123
4.6	Valeurs expérimentales de $A_{RM}$ à $T = 413$ K. . . . .	123
4.7	Valeurs quantitatives $(\alpha_{liq} - \alpha_{vit})_{SI}$ après conversion de la valeur numérique pour cinq polymères réels selon le modèle CG attribué . . . . .	126
4.8	Valeurs quantitatives de $c_T$ après conversion de la valeur numérique pour cinq polymères réels selon le modèle CG attribué . . . . .	127
5.1	Comparaison des valeurs du module $K$ obtenues par compression ou d'après sa relation avec $E$ . . . . .	142
5.2	Systèmes CG utilisés pour l'étude de l'influence de la longueur de chaîne et de la taille de boîte sur le critère de cavitation . . . . .	159
5.3	Conditions caractéristiques de cavitation pour cinq tractions différentes d'un système CG . . . . .	161

# Table des figures

i.1	Différentes échelles de description d'une chaîne de polymère . . . . .	3
1.1	Les différentes méthodes de modélisation et échelles de longueur associées . . . .	8
1.2	Du modèle tout-atome au modèle coarse-grained . . . . .	8
1.3	Conditions périodiques . . . . .	12
1.4	Barostat de Berendsen pour des systèmes anisotropes . . . . .	16
1.5	Création d'une configuration initiale . . . . .	17
1.6	Protocole de refroidissement et de réchauffement continu d'un système . . . . .	19
1.7	Protocole de simulation d'une trempe . . . . .	20
1.8	Protocole commun des différentes simulations de déformation . . . . .	21
1.9	Coefficient caractéristique de Flory en fonction de la longueur des chaînes . . . .	27
1.10	Taille d'une chaîne de polymère . . . . .	28
2.1	Allure d'une chaîne CG . . . . .	34
2.2	Potentiels d'interaction du modèle flexible . . . . .	35
2.3	Potentiel angulaire du modèle semi-flexible . . . . .	36
2.4	Evolution de la densité en fonction de la longueur de chaîne pour des fondus CG liquides . . . . .	37
2.5	Evolution du volume particulaire en fonction de la longueur de chaîne pour des fondus CG liquides . . . . .	37
2.6	Facteurs de structure statique de fondus CG amorphes à différentes températures	39
2.7	Facteurs de forme pour deux zones différentes de valeurs de $q$ . . . . .	39
2.8	Comparaison des facteurs de structure statique pour deux modèles de chaînes flexibles différents . . . . .	41
2.9	Distributions angulaires des chaînes flexibles dans un fondu et configuration correspondante à haute température . . . . .	42
2.10	Conformation locale triangulaire d'une chaîne . . . . .	42
2.11	Conformation locale d'une chaîne en losange déformé . . . . .	43
2.12	Evolution du coefficient caractéristique de Flory $C_M$ en fonction de $M$ pour des fondus liquides de chaînes flexibles . . . . .	44
2.13	Distributions angulaires des chaînes semi-flexibles dans un fondu et configuration correspondante à haute température . . . . .	45
2.14	Evolution du coefficient caractéristique de Flory $C_M$ en fonction de $M$ pour des fondus liquides de chaînes semi-flexibles . . . . .	46
2.15	Evolution de $R_g^2$ en fonction de $T$ pour les modèles flexible et semi-flexible . . . .	47
2.16	Comparaison des facteurs de structure pour les deux modèles CG étudiés . . . .	48
2.17	Comparaison des facteurs de forme pour les deux modèles CG étudiés . . . . .	48
2.18	Description des segments statistiques anisotropes pour les chaînes semi-flexibles	48
2.19	Modèles de description possibles pour des chaînes semi-flexibles . . . . .	49
2.20	Evolution de $P_2$ en fonction de $T$ pour les modèles flexible et semi-flexible . . . .	50
2.21	$P_2$ en fonction de $R_g^2/M$ pour les chaînes flexibles et semi-flexibles . . . . .	50
2.22	Influence de la pression sur les évolutions de $R_g^2$ et $\rho$ en fonction de $T$ pour les deux modèles étudiés . . . . .	52

2.23	Influence de la pression sur les facteurs de structure des modèles CG . . . . .	52
2.24	Influence de la pression sur les distributions angulaires pour les deux modèles CG	53
2.25	Allure comparée des deux potentiels non-liés étudiés . . . . .	54
2.26	Influence du potentiel non-lié sur les propriétés statiques de fondus CG de chaînes flexibles . . . . .	55
2.27	Contraintes topologiques dans des fondus de chaînes enchevêtrées . . . . .	56
2.28	Caractérisation du tube de reptation . . . . .	56
2.29	Configuration initiale et configuration finale obtenue après application de l'algorithme d'analyse des chemins primitifs . . . . .	57
2.30	Déplacement carré moyen $g_0$ pour des systèmes CG composés de chaînes enchevêtrées et non enchevêtrées . . . . .	59
2.31	Correspondance entre les temps d'entrée en régime de diffusion libre et de décorrélation du vecteur bout-à-bout . . . . .	59
2.32	Effet d'une diminution de température sur l'évolution $g_0(t)$ . . . . .	60
2.33	Effet de la rigidité des chaînes sur l'évolution $g_0(t)$ . . . . .	61
3.1	Formules chimiques et stéréorégularité du polypropylène . . . . .	64
3.2	Dépendance $\eta(T)$ lors de la transition vitreuse . . . . .	64
3.3	Evolution de la viscosité d'un liquide selon sa classification d'Angell . . . . .	64
3.4	Evolution du volume ou de l'enthalpie lors d'une transition vitreuse . . . . .	65
3.5	Evolution en fonction de $T$ de la différence d'entropie entre des liquides surfondus et leurs cristaux stables correspondants . . . . .	66
3.6	Evolutions de $v$ et $e^{\text{nl}}$ lors de simulations de dilatométrie et de "calorimétrie" .	70
3.7	Représentation schématique de l'évolution de $C_P(T)$ lors d'une DSC . . . . .	70
3.8	Cycle refroidissement-réchauffement et effet d'une modification de $\Gamma$ . . . . .	72
3.9	Représentation schématique de la variation de $E$ et $G$ en fonction de $T$ . . . . .	75
3.10	Variation du module de stockage $E'$ et de $\tan \delta$ en fonction de $T$ pour un polymère amorphe . . . . .	75
3.11	Influence du nombre de configurations $cf$ pour le calcul des coefficients élastiques	77
3.12	Equivalence des ensembles $NVT$ et $NPT$ pour le calcul des coefficients élastiques	77
3.13	Fonction de corrélation d'orientation de différents systèmes . . . . .	77
3.14	Probabilité de distribution des valeurs d'un coefficient élastique . . . . .	78
3.15	Evolution du module de Young en fonction de $T$ pour les deux modèles CG . .	81
3.16	Loi de régression basée sur la MCT pour décrire $E(T)$ près de $T_g$ . . . . .	83
3.17	Evolution des coefficients de Lamé en fonction de $T$ pour les deux modèles CG	85
3.18	Faible dépendance en $T$ du coefficient de Poisson et de la densité de systèmes CG vitreux . . . . .	85
3.19	Similarité de comportement des modules $E$ et $G$ lors de la transition vitreuse .	86
3.20	Contribution du terme de Born aux coefficients de Lamé . . . . .	86
3.21	Contribution des relaxations internes non-affines aux coefficients de Lamé . . .	87
3.22	Calcul de $S_{q,\text{max}}$ pour un fondu vitreux . . . . .	89
3.23	Evolution de $S_{q,\text{max}}$ en fonction de $T$ pour les deux modèles CG . . . . .	90
3.24	Régression de $S_{q,\text{max}}(T)$ près de $T_g$ par une loi basée sur la MCT . . . . .	91
3.26	Loi phénoménologique de Kanig pour les deux modèles CG . . . . .	93
3.25	Loi phénoménologique de Flory pour les deux modèles CG . . . . .	94
3.27	Point d'inflexion dans l'évolution de $T_g$ en fonction de $M^{-1}$ . . . . .	95
3.28	Tentative de description de la dépendance $T_g(M)$ par des relations de type Gibbs et DiMarzio . . . . .	96
3.29	Déplacement carré moyen $g_0$ pour des systèmes liquides de chaînes flexibles non enchevêtrées . . . . .	99
3.30	Déplacements carrés moyens $g_1$ et $g_4$ pour des systèmes liquides de chaînes flexibles non enchevêtrées . . . . .	99

3.31	Déplacement carré moyen $g_1$ pour des systèmes liquides de chaînes flexibles non enchevêtrées . . . . .	99
3.32	Volume spécifique $v$ en fonction de $M^{-1}$ à différentes températures atteintes par refroidissement . . . . .	100
3.33	Etapes du traitement théorique sur le volume spécifique pour établir la relation $T_g(M)$ de Flory . . . . .	101
3.34	Relation phénoménologique suivie par le volume spécifique à $T_g$ . . . . .	101
3.35	Point d'inflexion dans l'évolution de $T_g^{-1}$ en fonction de $M^{-1}$ . . . . .	104
3.36	$T_g$ et rigidité intrinsèque de la chaîne . . . . .	105
3.37	Motifs du PIB et du PDMS . . . . .	105
3.38	Comparaison des longueurs de liaison Si–O et C–C déterminées par des calculs semi-empiriques et ab-initio pour des molécules organiques “analogues” . . . . .	106
3.39	$T_g$ et groupes latéraux rigides . . . . .	106
3.40	Comparaison des courbes de dilatométrie isobare pour les deux modèles CG . . . . .	107
3.41	Force de transition vitreuse en fonction de la longueur de chaîne pour les deux modèles CG . . . . .	108
3.42	Différentes courbes de dilatométrie isobare pour les deux modèles CG . . . . .	109
3.43	Evolution de la force de transition vitreuse avec $P$ pour les deux modèles CG . . . . .	111
3.44	Evolution $T_g(P)$ pour les deux modèles CG étudiés . . . . .	112
4.1	Loi phénoménologique de Flory adimensionnée pour des polymères réels et CG . . . . .	116
5.1	Représentation schématique de la transformation d'une craquelure en fissure lors d'un phénomène de rupture . . . . .	132
5.2	Composantes du champ de contraintes lors d'une traction triaxiale axisymétrique d'un échantillon vitreux de chaînes CG flexibles . . . . .	134
5.3	Cycles de traction–recouvrance pour des fondus CG vitreux . . . . .	135
5.5	Influence du type de déformation sur la zone élastique linéaire . . . . .	136
5.4	Evolution du taux de déformation en fonction du temps de récupération . . . . .	136
5.6	Courbe de charge et évolution des dimensions de l'échantillon lors d'une traction uniaxiale . . . . .	137
5.7	Influence du potentiel non-lié sur la charge des modèles CG flexibles . . . . .	140
5.8	Relation vérifiée dans le domaine linéaire par les contraintes de réponse d'un échantillon soumis à une déformation triaxiale . . . . .	140
5.9	Evolution du volume lors de simulations de compressions pour un système CG flexible vitreux . . . . .	142
5.10	Localisation du VER pour des éprouvettes caractéristiques d'un essai de traction . . . . .	144
5.11	Définitions de la déformation vraie et de la contrainte vraie dans une éprouvette de traction . . . . .	144
5.12	Courbes expérimentales contrainte vraie–déformation vraie de divers polymères à température ambiante . . . . .	145
5.13	Influence du chemin de déformation sur la loi intrinsèque de comportement des polymères vitreux . . . . .	146
5.14	Influence de la température sur le comportement intrinsèque du polycarbonate . . . . .	146
5.15	Courbes de charge obtenues par simulation pour des tractions uniaxiale et triaxiale appliquées à un système vitreux de chaînes CG flexibles . . . . .	147
5.16	Influence de la température sur les courbes de charge de fondus vitreux de chaînes CG flexibles soumis à une traction triaxiale . . . . .	149
5.17	Influence du thermostat lors d'une traction triaxiale d'un système CG vitreux . . . . .	149
5.18	Déformation volumique associée à la charge de deux polymères réels . . . . .	150
5.19	Déformation volumique de systèmes CG flexibles vitreux ( $T = 0,2$ ) soumis à des tractions . . . . .	150
5.20	Configurations obtenues à $\epsilon_z = 0,5$ pour des systèmes CG flexibles vitreux soumis à des tractions uniaxiale et triaxiale . . . . .	151

5.21	Coexistence de bandes de cisaillement et de craquelures dans un échantillon de polycarbonate déformé en traction . . . . .	152
5.22	Comparaison schématique des critères phénoménologiques de plasticité et de cavitation et exemple expérimental . . . . .	153
5.23	Influence de la taille des sous-boîtes sur la probabilité de distribution de densité	156
5.24	Analyse des densités locales au cours d'une traction triaxiale d'un système CG vitreux . . . . .	157
5.25	Agrandissement autour du pic vitreux de la courbe de traction triaxiale d'un système CG . . . . .	157
5.26	Equivalence $\sigma_H - \sigma_{pic}$ en terme de condition de cavitation . . . . .	158
5.27	Indépendance en $M$ et en taille de boîte du critère de cavitation . . . . .	159
5.28	Evolution des dimensions de l'échantillon et courbe de charge lors d'une traction "rendue triaxiale" . . . . .	160
5.29	Influence de la modification des conditions de traction triaxiale sur les grandeurs caractérisant la cavitation . . . . .	161
5.30	Evolution de $\epsilon_z^c$ en fonction de l'inverse de $\sigma_H^c$ pour un système CG . . . . .	161
5.31	Modélisation de la courbe de charge obtenue en traction uniaxiale pour un système CG . . . . .	162
5.32	Courbes paramétriques dites de cavitation obtenues par analyse mécanique . . . . .	163
5.33	Comparaison des évolutions $\sigma_{cav}(\epsilon_{cav})$ obtenues par analyse mécanique et par simulation . . . . .	164
5.34	Décomposition de l'évolution du tenseur hydrostatique obtenue lors d'une traction triaxiale appliquée à un système vitreux de chaînes CG flexibles . . . . .	165
5.35	Influence des potentiels non-lié et angulaire lors du phénomène de cavitation . . . . .	166
5.36	Evolution de la contrainte octaédrique et du taux de participation non-affine lors de tractions appliquées à des systèmes CG . . . . .	168
5.37	Champ de déplacements non-affines d'un état déformé appartenant au domaine linéaire élastique . . . . .	169
5.38	Champ hétérogène de déplacements non-affines à la fin de la première étape du processus de cavitation . . . . .	169
5.40	Corrélation croissante des déplacements non-affines lors de la seconde étape du processus de cavitation . . . . .	170
5.39	Dépassement de la contrainte $\sigma_D$ lors d'une traction triaxiale . . . . .	170
5.41	Relaxation isobare anisotrope à partir de différents états déformés obtenus par traction triaxiale . . . . .	171
5.42	Déplacements non-affines instantanés de direction radiale permettant la croissance de la cavité formée . . . . .	172
5.43	Profil de densité et courbes d'isodensité correspondantes dans la tranche de cavitation . . . . .	173
5.44	Propagation des craquelures dans un système CG vitreux soumis à une traction triaxiale . . . . .	175
5.45	Alignement par rapport aux vides des chaînes constituant les fibrilles . . . . .	176
5.46	Effet de la température sur la structure des fibrilles . . . . .	177
5.47	Courbes de charge obtenues lors de tractions triaxiales pour les différents modèles CG étudiés . . . . .	177
5.48	Comparaison de la structure des fibrilles au taux d'extension $\lambda_{max}$ pour les modèles CG flexible et semi-flexible . . . . .	180
c.1	Caractérisation de la structure amorphe des systèmes obtenus à partir des deux modèles CG étudiés . . . . .	183
c.2	Distribution angulaire représentant les conformations des chaînes flexibles . . . . .	184
c.3	Distribution angulaire caractérisant la structure des chaînes semi-flexibles . . . . .	184
c.4	Analyse des chemins primitifs permettant la détermination de la longueur d'enchevêtrement . . . . .	184
c.5	Consistance des trois méthodes permettant la détermination de $T_g$ . . . . .	185

---

c.6	Comportement équivalent de $E$ et $G$ lors du phénomène de transition vitreuse .	185
c.7	Décomposition des coefficients de Lamé $\lambda$ et $\mu$ au cours d'une évolution en fonction de la température . . . . .	185
c.8	Dépendance $T_g(M)$ . . . . .	186
c.9	Influence de la pression sur la valeur de $T_g$ pour les deux modèles CG étudiés .	186
c.10	Courbes de charge obtenues pour des tractions uniaxiale et triaxiale appliquées à un fondu CG vitreux . . . . .	187
c.11	Prépondérance du rôle des interactions non-liées lors du processus de cavitation	187
c.12	Corrélation des déplacements non-affines de forte amplitude conduisant à la cavitation . . . . .	187
c.13	Allure des fibrilles obtenues lors d'une traction triaxiale d'un fondu CG vitreux	188



# Bibliographie

- [1] G. Adam and J.H. Gibbs, *On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids*, J. Chem. Phys **43** (1965), 139.
- [2] M. Aichele and J. Baschnagel, *Glassy dynamics of simulated polymer melts : Coherent scattering and van Hove correlation functions. Part I : Dynamics in the  $\beta$ -relaxation regime*, Eur. Phys. J. E **5** (2001), 229.
- [3] M. Aichele and J. Baschnagel, *Glassy dynamics of simulated polymer melts : Coherent scattering and van Hove correlation functions. Part II : Dynamics in the  $\alpha$ -relaxation regime*, Eur. Phys. J. E **5** (2001), 245.
- [4] G. Allen, D. Sims, and G.J. Wilson, *Internal pressures of polymers below their glass transition temperatures*, Polymer **2** (1961), 375.
- [5] M.P. Allen, *Introduction to Molecular Dynamics simulation*, Computational Soft Matter : From Synthetic Polymers to Proteins (Jülich) (N. Attig, K. Binder, H. Grubmüller, and K. Kremer, eds.), vol. 23, NIC Series, Jülich, 2004, (available from <http://www.fz-juelich.de/nic-series>), pp. 1–27.
- [6] M.P. Allen, *Liquid crystal systems*, Computational Soft Matter : From Synthetic Polymers to Proteins (Jülich) (N. Attig, K. Binder, H. Grubmüller, and K. Kremer, eds.), vol. 23, NIC Series, Jülich, 2004, (available from <http://www.fz-juelich.de/nic-series>), pp. 289–320.
- [7] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford Science, Oxford, 1987.
- [8] S.P. Andersson and O. Andersson, *Relaxation studies of poly(propylene glycol) under high pressure*, Macromolecules **31** (1998), 2999.
- [9] C.A. Angell, *Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals—strong/fragile patterns and problems*, J. Non-Cryst. Solids **131-133** (1991), 13.
- [10] C.A. Angell, *Lanscapes with megabasins : polyamorphism in liquids and biopolymers and the role of nucleation in folding and folding diseases*, Physica D **107** (1997), 122.
- [11] R. Auhl, R. Everaers, G.R. Grest, K. Kremer, and S.J. Plimpton, *Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations*, J. Chem. Phys. **119** (2003), 12718.
- [12] P. Avenas et coll., *La mise en forme des matières plastiques*, 3<sup>ème</sup> édition, Technique et Documentation, Paris, 1996.
- [13] A.R.C. Baljon and M.O. Robbins, *Simulations of crazing in polymer glasses : Effect of chain length and surface tension*, Macromolecules **34** (2001), 4200.
- [14] J.M. Ball, *Discontinuous equilibrium solutions and cavitation in nonlinear elasticity*, Phil. Trans. R. Soc. **A306** (1982), 557.
- [15] A. Barbieri, D. Prevosto, M. Lucchesi, and D. Leporini, *Static and dynamic density effects due to the finite length of polymer chains : a Molecular-Dynamics investigation*, J. Phys. : Condens. Matter **16** (2004), 6609.
- [16] J. Baschnagel, C. Bennemann, W. Paul, and K. Binder, *Dynamics of a supercooled polymer melt above the mode-coupling critical temperature : cage versus polymer-specific effects*, J. Phys. : Condens. Matter **12** (2000), 6365.
- [17] J. Baschnagel, J.P. Wittmer, and H. Meyer, *Monte Carlo simulation of polymers : coarse-grained models*, Computational Soft Matter : From Synthetic Polymers to Proteins (Jülich) (N. Attig, K. Binder, H. Grubmüller, and K. Kremer, eds.), vol. 23, NIC Series, Jülich, 2004, (available from <http://www.fz-juelich.de/nic-series>), pp. 83–140.

- [18] R.B. Beevers and E.F.T. White, *Physical properties of vinyl polymers. Part 1.—Dependence of the glass-transition temperature of polymethylmethacrylate on molecular weight*, *Trans. Far. Soc.* **56** (1960), 744.
- [19] C. Bennemann, J. Baschnagel, W. Paul, and K. Binder, *Molecular-Dynamics simulation of a glassy polymer melt : Rouse model and cage effect*, *Comp. Theo. Polym. Sci.* **9** (1999), 217–226.
- [20] C. Bennemann, W. Paul, J. Baschnagel, and K. Binder, *Investigating the influence of different thermodynamic paths on the structural relaxation in a glass forming polymer melt*, *J. Phys. : Condens. Matter* **11** (1999), 2179–2192.
- [21] C. Bennemann, W. Paul, K. Binder, and B. Dünweg, *Molecular-Dynamics simulations of the thermal glass transition in polymer melts – alpha-relaxation behavior*, *Phys. Rev. E* **57** (1998), 843–851.
- [22] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, and J.R. Haak, *Molecular simulation with coupling to an external bath*, *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 368.
- [23] J. Berthelot, *Matériaux composites—Comportement mécanique et analyse des structures*, Tec et Doc, Hermès-Lavoisier, 2005.
- [24] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University, New-York, 1954.
- [25] J. Buchholz, W. Paul, F. Varnik, and K. Binder, *Cooling rate dependence of the glass transition temperature of polymer melts : molecular dynamics study*, *J. Chem. Phys* **117** (2002), 7364.
- [26] F.J. Bueche, *Physical properties of polymers*, Interscience, New York, 1962.
- [27] R. Car and M. Parrinello, *Unified approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory*, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), 2471.
- [28] T.J. Cavanaugh, K. Buttle, J.N. Turner, and E.B. Nauman, *The study of various styrene-butadienecopolymers as compatibilizers in bulk blends of polystyrene/polybutadiene*, *Polymer* **39** (1998), 4191.
- [29] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, 1st ed., Cambridge University Press, 1995, p. 316.
- [30] M.H. Cohen and D. Turnbull, *Molecular transport in liquids and glasses*, *J. Chem. Phys* **31** (1959), 1164.
- [31] D.M. Colluci, G.B. McKenna, J.J. Filliben, A. Lee, D.B. Curliss, K.B. Bowman, and J.D. Russell, *Isochoric and isobaric glass formation : Similarities and differences*, *J. Polym. Sci. B* **35** (1997), 1561.
- [32] T.H. Courtney, *Mechanical behavior of materials*, McGraw-Hill, New York, 1990.
- [33] J.M.G. Cowie and P.M. Toporowski, *The dependence of glass temperature on molecular weight for poly ( $\alpha$ -methylstyrene)*, *Eur. Poly. J.* **4** (1968), 621.
- [34] C.F. Creton, E.J. Kramer, H.R. Brown, and C.-Y. Hui, *Adhesion and fracture of interfaces between immiscible polymers : From the molecular to the continuum scale*, *Adv. Polym. Sci.* **156** (2001), 55.
- [35] E.N. Dalal and P.J. Philipps, *Pressure dependence of the glass transition in cis-polyisoprene as studied by dielectric relaxation*, *Macromolecules* **16** (1983), 890.
- [36] P.G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1996.
- [37] P.G. Debenedetti and F.H. Stillinger, *Supercooled liquids and the glass transition*, *Nature* **410** (2001), 259.
- [38] M. Dijkstra and D. Frenkel, *Simulation study of the isotropic-to-nematic transitions of semiflexible polymers*, *Phys. Rev. E* **51** (1995), 5891.
- [39] M. Doi and S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [40] E. Donth, *The glass transition*, Springer, Berlin Heidelberg, 2001, p. 12.
- [41] C. Eaborn, *Organosilicon compounds*, Butterworths Scientific Publications, 1960.

- [42] R. Everaers, S.K. Sukumaran, G.S. Grest, C. Svaneborg, A. Sivasubramanian, and K. Kremer, *Rheology and microscopic topology of entangled polymeric liquids*, *Science* **303** (2004), 823.
- [43] P. Ewald, *Die berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*, *Ann. Phys.* **64** (1921), 253.
- [44] O. Farago and Y. Kantor, *Fluctuation formalism for elastic constants in hard-spheres-and-tethers systems*, *Phys. Rev. E* **61** (2000), 2478.
- [45] J.A. Faucher, *The dependence of glass transition temperature on molecular weight for poly(propylene oxide) and poly(butylene oxide)*, *J. Polym. Sci., Part B* **3** (1965), 143.
- [46] L.J. Fetters, D.J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, and A Zirkel, *Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties*, *Macromolecules* **27** (1994), 4639.
- [47] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Ithaca : Cornell University Press, 1953.
- [48] P.J. Flory, *Statistical mechanics of chain molecules*, Wiley, New-York, 1969.
- [49] C. Fond, *Cavitation criterion for rubber materials : a review of void-growth models*, *J. Pol. Sci. B* **39** (2001), 2081.
- [50] T.G. Fox and P.J. Flory, *Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight*, *J. Appl. Phys* **21** (1950), 581.
- [51] D. Frenkel, *Introduction to Monte Carlo methods*, Computational Soft Matter : From Synthetic Polymers to Proteins (Jülich) (N. Attig, K. Binder, H. Grubmüller, and K. Kremer, eds.), vol. 23, NIC Series, Jülich, 2004, (available from <http://www.fz-juelich.de/nic-series>), pp. 29–59.
- [52] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulations*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, 2002.
- [53] G. Fytas, T. Dorfmüller, and C.H. Wang, *Pressure- and temperature-dependent homodyne photon correlation studies of liquid o-terphenyl in the supercooled state*, *J. Phys. Chem* **87** (1983), 5041.
- [54] J.H. Gibbs and E.A. DiMarzio, *Nature of the glass transition and the glassy state*, *J. Chem. Phys.* **28** (1958), 373.
- [55] J.H. Gibbs and E.A. DiMarzio, *The glass temperature of polymer rings*, *Macromolecules* **20** (1987), 1403.
- [56] A. Gitsas, G. Floudas, and G. Wegner, *Effects of temperature and pressure on the stability and mobility of phases in rigid rod poly(p-phenylenes)*, *Phys. Rev. E* **69** (2004), 041802.
- [57] E.D. Goddard and K.P. Ananthapadmanabhan, *Interaction of surfactants with polymers and proteins*, CRC : Boca Raton, FL, 1993.
- [58] W. Götze, *Aspects of structural glass transitions*, Proceedings of the Les Houches Summer School of Theoretical Physics, Les Houches 1989, Session LI (Amsterdam) (J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, eds.), North-Holland, Amsterdam, 1991, pp. 287–503.
- [59] W. Götze and L. Sjögren, *Relaxation processes in supercooled liquids*, *Rep. Prog. Phys* **55** (1992), 241.
- [60] W. Götze and L. Sjögren, *The mode coupling theory of structural relaxations*, *Transp. Theory Stat. Phys.* **24** (1995), 801.
- [61] G.S. Grest and K.Kremer, *Molecular Dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath*, *Phys. Rev. A* **33** (1986), 3628.
- [62] A.Y. Grosberg and A.R. Khokhlov, *Statistical physics of macromolecules*, AIP Press, New-York, 1994.
- [63] A.Yu. Grosberg and A. R. Khokhlov, *Some problems of the statistical theory of polymeric lyotropic liquid crystals*, Internal report (1980).
- [64] C. G'Sell, *Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides*, *Rev. Phys. Appl.* **23** (1988), 1085.
- [65] C. G'Sell, *Lois de comportement mécanique des polymères solides*, Introduction à la mécanique des polymères (Vandoeuvre lès Nancy) (C. G'sell et J.-M. G. Haudin, ed.), INPL, Vandoeuvre lès Nancy, 1995, p. 141.

- [66] C. G'Sell, J.-M. Hiver, A. Dahoun, and A. Souahi, *Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point*, J. Mat. Sci. **27** (1992), 5031.
- [67] C. G'Sell and J.J. Jonas, *Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate*, J. Mat. Sci. **14** (1979), 583.
- [68] C. G'Sell et coll., *Nouvelles méthodes d'essais mécaniques pour la détermination des lois de comportement des polymères*, Document interne Ecole des Mines de Nancy, INPL.
- [69] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press, London, 1986.
- [70] R.N. Haward and R.J. Young, *The physics of glassy polymers*, Chapman & Hall, London, 1997.
- [71] J.S. Higgins and H.C. Benoît, *Polymers and neutron scattering*, Oxford University Press, New York, 1994.
- [72] R.W. Hockney and J.W. Eastwood, *Computer simulations using particles*, Adam Hilger, Bristol, 1988.
- [73] K.G. Honnell, J.G. Curro, and K.S. Schweizer, *Local structure of semiflexible polymer melts*, Macromolecules **23** (1990), 3496.
- [74] H.-S. Hou and R. Abeyaratne, *Cavitation in elastic and elastic-plastic solids*, J. Mech. Phys. Solids **40** (1992), 571.
- [75] Y. Imai and N. Brown, *Tensile deformation of polychlorotrifluoroethylene in He, N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> environments*, Polymer **18** (1977), 298.
- [76] V.A. Ivanov, W. Paul, and K. Binder, *Finite chain length effects on the coil-globule transition of stiff-chain macromolecules : A Monte Carlo simulation*, J. Chem. Phys **109** (1998), 5659.
- [77] S. Izumi and S. Sakai, *Internal displacement and elastic constants of the silicon Tersoff model*, JSME Int. J., Ser. A **47** (2004), 54.
- [78] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, Wiley, 1999.
- [79] G.P. Johari and E. Whalley, *Dielectric properties of glycerol in the range 0.1–10<sup>5</sup> hz, 218–357 K, 0–53 kb*, Farad. Symp. Chem. Soc. **6** (1972), 23.
- [80] G. Kanig, *Zur Theorie der Glastemperatur von Polymerhomologen, Copolymeren und weichgemachten Polymeren*, Kolloid Z. **190** (1963), 1.
- [81] H.H. Kausch et coll., *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001, chapitres 1 et 2.
- [82] H.H. Kausch et coll., *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001, chapitre 10.
- [83] H.H. Kausch et coll., *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001, chapitre 9.
- [84] H.H. Kausch et coll., *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001, chapitre 7.
- [85] W. Kauzmann, *The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures*, Chem. Rev. **43** (1948), 219.
- [86] A.R. Khokhlov and A.N. Semenov, *Liquid-crystalline ordering in the solution of long persistent chains*, Physica A **108** (1981), 546.
- [87] A.R. Khokhlov and A.N. Semenov, *Liquid-crystalline ordering in the solution of partially flexible macromolecules*, Physica A **112** (1982), 605.
- [88] A.R. Khokhlov and A.N. Semenov, *Statistical physics of liquid-crystalline polymers*, Sov. Phys. Usp. **31** (1988), 988.
- [89] E.J. Kramer and L.L. Berger, *Crazing in polymers 1*, Adv. Polym. Sci. **52/53** (1983), 57.
- [90] K. Kremer, *Entangled polymers : from universal aspects to structure property relations*, Computational Soft Matter : From Synthetic Polymers to Proteins (Jülich) (N. Attig, K. Binder, H. Grubmüller, and K. Kremer, eds.), vol. 23, NIC Series, Jülich, 2004, (available from <http://www.fz-juelich.de/nic-series>), pp. 141–168.

- [91] K. Kremer and G.S. Grest, *Dynamics of entangled linear polymer melts : A Molecular Dynamics simulation*, J. Chem. Phys. **92** (1990), 5057.
- [92] L. Landau et coll., *Physique théorique (tome 7) : Théorie de l'élasticité*, 2<sup>me</sup> édition, Editions Mir, 1990.
- [93] A.R. Leach, *Molecular modeling : Principles and applications*, 2<sup>nd</sup> edition, 2001.
- [94] J. Lemaitre, J.-L. Chaboche, and P. Germain, *Mécanique des matériaux solides*, Dunod, 2004.
- [95] F. Leonforte, R. Boissière, A. Tanguy, J.P. Wittmer, and J.L. Barrat, *Continuum limit of amorphous elastic bodies. III. Three dimensional systems*, Phys. Rev. B **72** (2005), 224206.
- [96] B. Lobe, J. Baschnagel, and K. Binder, *Glass transition in polymer melts : study of chain-length effects by Monte Carlo simulation*, Macromolecules **27** (1994), 3658.
- [97] J.F. Lutsko, *Generalized expressions for the calculation of elastic constants by computer simulation*, J. Appl. Phys. **64** (1988), 1152.
- [98] A.E. Mark and S.J. Marrink, *Self-organization of biomolecular systems : simulating the folding and aggregation of peptides, proteins and lipids*, Computational Soft Matter : From Synthetic Polymers to Proteins (Jülich) (N. Attig, K. Binder, H. Grubmüller, and K. Kremer, eds.), vol. 23, NIC Series, Jülich, 2004, (available from <http://www.fz-juelich.de/nic-series>), pp. 312–322.
- [99] C.A. Marsh, G. Backx, and M.H. Ernst, *Static and dynamic properties of Dissipative Particle Dynamics*, Phys. Rev. E **56** (1997), 1676.
- [100] D. Mathur and E.B. Nauman, *Impact strength in bulk PS/PB blends : Compatibilization and fracture studies*, J. Appl. Poly. Sci. **72** (1999), 1151.
- [101] G.B. McKenna, *Glass formation and glassy behavior*, Comprehensive Polymer Science, Polymer Properties (C. Booth and C. Price, eds.), vol. 2, Oxford : Pergamon, 1989, pp. 311–363.
- [102] G.B. McKenna and S.L. Simon, *The glass transition : its measurement and underlying physics*, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry (S.Z.D. Cheng, ed.), vol. 3, Amsterdam : Elsevier, 2002.
- [103] T.C.B. McLeish, *Tube theory of entangled polymer dynamics*, Adv. Phys. **51** (2002), 1379.
- [104] H. Meyer, *Structure formation and chain-folding in supercooled polymer melts. Some ideas from MD simulations with a coarse-grained model*, Polymer Crystallization : Observations, Concepts and Interpretations (Berlin) (J.-U. Sommer and G. Reiter, eds.), Lecture Notes in Physics, vol. 606, Springer, Berlin, 2003, p. 177.
- [105] H. Meyer and F. Müller-Plathe, *Formation of chain-folded structures in supercooled polymer melts examined by MD simulations*, Macromolecules **35** (2002), 1241.
- [106] C. Mijangos, M. Martinez, and J.-L. Millán, *Dependence of glass-transition temperature  $T_g$  on tacticity of poly(vinyl chloride). A preliminary study by differential scanning calorimetry*, Makromol. Chem. **3** (2003), 567.
- [107] K. Mpoukouvalas and G. Floudas, *Phase diagram of poly(methyl-p-tolyl-siloxane) : A temperature- and pressure-dependent dielectric spectroscopy investigation*, Phys. Rev. E **68** (2003), 031801.
- [108] F. Müller-Plathe, *Coarse-graining in polymer simulation : from the atomistic to the mesoscopic scale and back*, ChemPhysChem **3** (2002), 754.
- [109] P. Munk, *Introduction to macromolecular science*, John Wiley & Sons, 1989.
- [110] S. Nosé, *A unified formulation of the constant temperature Molecular Dynamics methods*, J. Chem. Phys. **81**(1) (1984), 511.
- [111] J.F. Nye, *Physical properties of crystals : Their representation by tensors and matrices*, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [112] M. Paluch, S. Pawlus, and C.M. Roland, *Pressure and temperature dependence of the  $\alpha$ -relaxation in poly(methyltolylsiloxane)*, Macromolecules **35** (2002), 7338.
- [113] G. Parisi, *The physics of the glass transition*, Physica A **280** (2000), 115.

- [114] W. Paul, *Chemically realistic computer simulations of polymer melts : equilibration issues and study of relaxation processes*, Computational Soft Matter : From Synthetic Polymers to Proteins (Jülich) (N. Attig, K. Binder, H. Grubmüller, and K. Kremer, eds.), vol. 23, NIC Series, Jülich, 2004, (available from <http://www.fz-juelich.de/nic-series>), pp. 169–193.
- [115] W. Paul, K. Binder, D.W. Heermann, and K. Kremer, *Dynamics of polymer solutions and melts. Reptation predictions and scaling of relaxation times*, J. Chem. Phys **95** (1991), 7726.
- [116] W. Paul and G.D. Smith, *Structure and dynamics of amorphous polymers : computer simulations compared to experiment and theory*, Rep. Prog. Phys. **67** (2004), 1117.
- [117] G Pezzin, F. Zilio-Grandi, and P. Sanmartin, *The dependence of the glass transition temperature on molecular weight for polyvinylchloride*, Eur. Polym. J. **6** (1970), 1053.
- [118] J.R. Ray, *Elastic constants and statistical ensembles in Molecular Dynamics*, Comput. Phys. Rep. **8** (1988), 109.
- [119] J.R. Ray and A. Rahman, *Statistical ensembles and Molecular Dynamics studies of anisotropic solids*, J. Chem. Phys **82** (1985), 4243.
- [120] G. Rehage and W. Borchard, *The physics of glassy polymers*, Wiley, New York, 1973, p. 54.
- [121] M.P. Repasky, J. Chandrasekhar, and W.L. Jorgensen, *PDDG/PM3 and PDDG/MNDO : Improved semiempirical methods*, J. Comp. Chem. **3** (2003), 567.
- [122] J.L. Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, InterEditions/CNRS Editions, 1994.
- [123] C.M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, and R. Casalini, *Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure*, Rep. Prog. Phys. **68** (2005), 1405.
- [124] J.E Roots, K.T. Ma, J.S Higgins, and V. Arrighi, *Quasielastic neutron scattering study of poly(dimethylsiloxane) at high pressure*, Phys. Chem. Chem. Phys. **1** (1999), 137.
- [125] Y. Rosenfeld and P. Tarazona, *Density functional theory and the asymptotic high density expansion of the free energy of classical solids and fluids*, Mol. Phys. **95** (1998), 141.
- [126] J. Rottler, S. Barsky, and M.O. Robbins, *Cracks and crazes : On calculating the macroscopic fracture energy of glassy polymers from molecular simulations*, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), 148304.
- [127] J. Rottler and M.O. Robbins, *Growth, microstructure, and failure of crazes in glassy polymers*, Phys. Rev. E **68** (2003), 011801.
- [128] F. Rouessac, *Analyse chimique*, Masson, 1992.
- [129] M. Rubinstein and R.H. Colby, *Polymer physics*, Oxford University Press, 2003.
- [130] A. Rudin and D. Burgin, *Effects of molecular weight and chain ends on glass transition of polystyrene*, Polymer **16** (1975), 291.
- [131] K. Samwer and Brüning R., *Glass transition on long time scales*, Phys. Rev. B **46** (1992), 11318.
- [132] K. Schmidt-Rohr and H.W. Spiess, *Multidimensional solid-state NMR and polymers*, Academic Press, 1994.
- [133] T. Schneider and E. Stoll, *Molecular Dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions*, Phys. Rev. B **17** (1978), 1302.
- [134] H. Scholze, *Glass : Nature, structure, and properties*, Springer, New York, 1991.
- [135] S. Schweizer and E.J. Saltzman, *Theory of dynamic barriers, activated hopping, and the glass transition in polymer melts*, J. Chem. Phys. **121** (2004), 1984.
- [136] F. Sciortino, W. Kob, and P. Tartaglia, *Thermodynamics of supercooled liquids in the inherent-structure formalism : a case study*, J. Phys. : Condens. Matter **12** (2000), 6525.
- [137] R. Simha and T. Somcynsky, *On the statistical thermodynamics of spherical and chain molecule fluids*, Macromolecules **2** (1969), 342.

- [138] T. Soddemann, B. Dünweg, and K. Kremer, *Dissipative Particle Dynamics : a useful thermostat for equilibrium and nonequilibrium Molecular Dynamics simulations*, Phys. Rev. E **68** (2003), 046702.
- [139] T. Somcynsky and D. Patterson, *The glass transition and the reduced temperature of polymeric liquids*, J. Polym. Sci. **62** (1962), 151.
- [140] L.H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, 2nd ed., Wiley, New York, 1992.
- [141] J.-U. Starke, G. Schulze, and G.H. Michler, *Craze formation in amorphous polymers in relation to the flow and main transition*, Acta Polym. **48** (1997), 92.
- [142] S.S. Sternstein, *Yielding in glassy polymers*, Polymeric Materials, ASM, Metals Park, Oh, 1975, p. 369.
- [143] F.H. Stillinger, *A topographic view of supercooled liquids and glass formation*, Science **267** (1995), 1935.
- [144] G. Strobl, *The physics of polymers*, Springer, Berlin Heidelberg, 1997, Chapter 5.
- [145] G. Strobl, *The physics of polymers*, Springer, Berlin Heidelberg, 1997, Appendix.
- [146] G. Strobl, *The physics of polymers*, Springer, Berlin Heidelberg, 1997, Chapter 4.
- [147] G. Strobl, *The physics of polymers*, Springer, Berlin Heidelberg, 1997, p. 237.
- [148] G. Strobl, *The physics of polymers*, Springer, Berlin Heidelberg, 1997, Chapter 8.
- [149] G. Strobl, *The physics of polymers*, Springer, Berlin Heidelberg, 1997, Chapter 7.
- [150] M.R. Stukan, V.A. Ivanov, A.Yu. Grosberg, W. Paul, and K. Binder, *Chain length dependence of the state diagram of a single stiff-chain macromolecule : Theory and Monte Carlo simulation*, J. Chem. Phys **118** (2003), 3392.
- [151] S.K. Sukumaran, G.S. Grest, K. Kremer, and R. Everaers, *Identifying the primitive path mesh in entangled polymer liquids*, J. Polym. Sci. B **43** (2005), 917.
- [152] A. Szabo and N.S. Ostlund, *Modern quantum chemistry - Introduction to advanced electronic structure theory*, McGraw-Hill Publishing Company, 1982.
- [153] K.B. Tarmyshov and F. Müller-Plathe, *Parallelizing a Molecular Dynamics algorithm on a multiprocessor workstation using OpenMP*, J. Chem. Inf. Model **45** (2005), 1943.
- [154] S. Theobald, W. Pechhold, and B. Stoll, *The pressure and temperature dependence of the relaxation processes in poly(methylmethacrylate)*, Polymer **42** (2001), 289.
- [155] D.N. Theodorou and U.W. Suter, *Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses*, Macromolecules **19** (1986), 139.
- [156] J.M. Thijssen, *Computational physics*, Cambridge, 1999.
- [157] I.G. Tironi, R. Sperb, P.E. Smith, and W.F. van Gunsteren, *A generalized reaction field method for Molecular Dynamics simulations*, J. Chem. Phys. **102** (1995), 5451.
- [158] D. Turnbull and M.H. Cohen, *Free-volume model of the amorphous phase : glass transition*, J. Chem. Phys **34** (1961), 120.
- [159] W.F. van Gunsteren and H.J.C. Berendsen, *Computer simulation of Molecular Dynamics : Methodology, applications and perspectives in chemistry*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **29** (1990), 992.
- [160] W.F. van Gunsteren and A.E. Mark, *Validation of Molecular Dynamics simulation*, J. Chem. Phys. **108** (1998), 6109.
- [161] K. Van Korkum and J.J. de Pablo, *Improved simulation method for the calculation of the elastic constants of crystalline and amorphous systems using strain fluctuations*, Phys. Rev. E **67** (2003), 011505.
- [162] D.W. van Krevelen, *Properties of polymers. Their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [163] L. Verlet, *Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*, Phys. Rev. **159** (1967), 98.
- [164] L. Verlet, *Computer experiments on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions*, Phys. Rev. **165** (1968), 201.

- [165] T. Vettorel, *Polymer cristallization by Molecular Dynamics*, Ph.D. thesis, Université Louis Pasteur Strasbourg, 2005.
- [166] T.A. Vilgis, *Glass transition temperatures of polymers. Some naive arguments*, Polymer communications **29** (1988), 327.
- [167] H. Vogel, *Das Temperatur-abhängigkeitsgesetz der Viskosität von flüssigkeiten*, Phys. Zeit. **22** (1921), 645.
- [168] R.C. Weast, *Handbook of chemistry and physics*, 67th ed., CRC Press, 1987.
- [169] H. Weber, W. Paul, and K. Binder, *Monte Carlo simulation of a lyotropic first-order isotropic-nematic phase transition in a lattice polymer model*, Phys. Rev. E **59** (1999), 2168.
- [170] J.M. Widmaier and G.C. Meyer, *Glass transition temperature of anionic polyisoprene*, Macromolecules **14** (1981), 450.
- [171] T.A. Witten, S.T. Milner, and Z.G. Wang, *In multiphase macromolecular systems*, Plenum, New York, 1989.
- [172] J.P. Wittmer, A. Tanguy, J.L. Barrat, and L. Lewis, *Vibrations of amorphous, nanometric structures : When does continuum theory apply ?*, Europhys. Lett. **57** (2002), 423.
- [173] K. Yoshimoto, T.S. Jain, K. Van Korkum, P.F. Nealey, and J.J. de Pablo, *Mechanical heterogeneities in model polymer glasses at small length scales*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004), 175501.
- [174] D. Young, *Computational chemistry : a practical guide for applying techniques to real world problems*, Wiley, 2001.
- [175] J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [176] O.C. Zienkiewicz and R.L. Taylor, *The Finite Element Methods. Volume 1 : basic formulation and linear problems*, 4th ed., McGraw-Hill, London, 1989.
- [177] O.C. Zienkiewicz and R.L. Taylor, *The Finite Element Methods. Volume 2 : solid and fluid mechanics dynamics and non-linearity*, 4th ed., McGraw-Hill, London, 1989.