Possibilités actuelles du calcul des constantes élastiques de polymères par des méthodes de simulation atomistique

F. Dal Maso, F. Benkemoun, H. Toulhoat

▶ **To cite this version:**

F. Dal Maso, F. Benkemoun, H. Toulhoat. Possibilités actuelles du calcul des constantes élastiques de polymères par des méthodes de simulation atomistique. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1997, 52 (6), pp.625-641. 10.2516/ogst:1997063 . hal-02079136

HAL Id: hal-02079136
https://ifp.hal.science/hal-02079136

Submitted on 25 Mar 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

copyright C 1997, Institut Français du Pétrole

POSSIBILITÉS ACTUELLES DU CALCUL DES CONSTANTES ÉLASTIQUES DE POLYMÈRES PAR DES MÉTHODES DE SIMULATION ATOMISTIQUE

F. DAL MASO, J. BENKEMOUN et H. TOULHOAT

Institut français du pétrole[1]

Les propriétés élastiques des phases amorphe et cristalline pures de polymères semi-cristallins ne sont en général pas mesurables directement avec les moyens physiques habituels. Il est donc nécessaire de recourir à des méthodes de calcul numérique. Cet article décrit certaines de ces méthodes, fondées sur des modélisations atomistiques, ainsi qu'une évaluation des implémentations actuelles. Il est montré que la méthode proposée par Zehnder *et al.* (1996) fournit les meilleurs résultats, au prix d'un temps long de calcul, dû à la dynamique moléculaire. Néanmoins, aucune de ces méthodes n'est vraiment utilisable simplement au jour le jour, car elles requièrent des moyens importants de calcul.

CURRENT POSSIBILITIES OF THE COMPUTATION OF ELASTIC CONSTANTS OF POLYMERS USING ATOMISTIC SIMULATIONS

Elastic properties of pure crystalline and amorphous phases of a semicrystalline polymer are usually not directly measurable by usual physical means. It therefore is necessary to resort to numerical computing methods. This paper describes some of these methods, based on atomistic simulations, as well as an assessment of current implementations. It is shown that the method proposed by Zehnder *et al.* (1996) gives the best results, at the expense of long computing time, due to molecular dynamic simulation. Nevertheless none of these methods are really usable on a daily basis, since there are demanding important computing capabilities.

POSIBILIDADES ACTUALES DEL CÁLCULO DE LAS CONSTANTES ELÁSTICAS DE POLÍMEROS POR MÉTODOS DE SIMULACIÓN ATOMÍSTICA

Las propiedades elásticas de las fases amorfa y cristalina puras de polímeros no son, por lo general, posibles de medir directamente por aplicación de los medios físicos habituales. Por consiguiente, es preciso recurrir a los métodos de cálculo digital. Se describen en este artículo algunos de estos métodos, fundados en las modelizaciones atomísticas, así como una evaluación de las implementaciones actuales. Se muestra que el método propuesto por Zehnder y sus colaboradores (1996), es aquel que permite obtener los mejores resultados cambio de un lapso de tiempo

(1) 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil Malmaison Cedex - France

sumamente dilatado, debido a la dinámica molecular. No obstante, no son utilizables realmente ninguno de estos métodos, sencillamente y al día, puesto que requieren importantes medios de cálculo.

INTRODUCTION

La définition d'un modèle micromécanique des polymères semi-cristallins s'effectue en trois étapes. Elle commence par une certaine vision, simplifiée, du matériau en différentes phases, puis par l'attribution de lois de comportement locales pour chacune des phases et enfin par le calcul des propriétés mécaniques d'un volume élémentaire représentatif de ce matériau.

Pour mener à bien cette définition, il est nécessaire de disposer d'informations mécaniques et physiques précises sur le polymère. Ces informations peuvent être obtenues de plusieurs manières. Les mesures physico-chimiques et mécaniques sont les plus directes et les plus fiables de ces manières. Par défaut, des données bibliographiques peuvent convenir. Malgré tout, il arrive souvent que certaines données ne puissent être obtenues par les techniques d'analyse ou de mesure disponibles. Ainsi en est-il, dans la majorité des cas, des constantes élastiques des phases cristallines et amorphes pures des polymères semi-cristallins. Les techniques numériques offrent alors tout leur potentiel.

Cet article présente un travail visant à évaluer les possibilités actuelles des méthodes de simulation atomistique pour calculer les constantes élastiques des phases cristallines et amorphes de plusieurs polymères semi-cristallins. Les modules développés par le logiciel Molecular Simulations Inc. (MSI) ont été à la base de ce travail. Un développement annexe a dû être réalisé pour analyser des données selon une théorie non prévue dans ce logiciel. Après un exposé des bases théoriques utilisées pour les simulations, les modèles moléculaires de deux polymères semi-cristallins, le polyéthylène et le polyamide 11, sont présentés. Les résultats des calculs sur ces polymères sont ensuite détaillés.

1 MÉTHODES DE CALCUL DES CONSTANTES ÉLASTIQUES PAR DES MODÈLES ATOMISTIQUES

1.1 Bases théoriques des modélisations

1.1.1 Formulation thermodynamique de l'élasticité

Le premier principe de la thermodynamique décrit la conservation de l'énergie. Dans l'hypothèse des petites déformations, il s'exprime localement (par unité de volume) par :

$$\rho \frac{de}{dt} = \underline{\underline{\sigma}} : \frac{d\underline{\underline{\varepsilon}}^{tot}}{dt} + r - \mathrm{div}\,\mathbf{q} \qquad (1)$$

où ρ désigne la masse volumique, e l'énergie interne spécifique, $\underline{\underline{\varepsilon}}^{tot}$ le tenseur de déformation totale, r la densité volumique de production de chaleur interne et **q** la chaleur reçue de l'extérieur. L'opérateur d/dt indique la dérivée particulaire et l'opérateur : le produit tensoriel contracté sur deux indices.

Le second principe postule que la production d'entropie est toujours supérieure à la chaleur reçue divisée par la température. Localement (par unité de volume), ce principe s'écrit :

$$\rho \frac{ds}{dt} + \mathrm{div}\frac{\mathbf{q}}{T} - \frac{r}{T} \geq 0 \qquad (2)$$

où s est l'entropie spécifique.

En combinant les deux principes et en introduisant l'énergie libre spécifique ψ = e – Ts, on obtient l'inégalité de Clausius-Duhem (Lemaître et Chaboche, 1985) :

$$\underline{\underline{\sigma}} : \frac{d\underline{\underline{\varepsilon}}^{tot}}{dt} - \rho\left(\frac{d\psi}{dt} + s\frac{dT}{dt}\right) - \mathbf{q} \cdot \frac{\mathbf{grad}\,T}{T} \geq 0 \qquad (3)$$

La méthode de l'état local (par exemple, Y. Berthaud et D. Baptiste, 1995) postule que l'état thermomécanique d'un système en un point et un instant donnés est complètement défini par la connaissance d'un certain nombre de variables qui ne dépendent que du point considéré à l'instant considéré. En utilisant cette méthode, l'état thermomécanique est entièrement contenu dans le potentiel thermodynamique, ici l'énergie libre spécifique. Le choix des variables dépend du phénomène observé. En élasticité, elles consistent uniquement en la température et la déformation totale, elle-même se réduisant à la déformation élastique. On obtient :

$$\psi = \psi\left(\underline{\underline{\varepsilon}}, T\right) \text{ soit } \frac{d\psi}{dt} = \frac{\partial \psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} : \frac{d\underline{\underline{\varepsilon}}}{dt} + \frac{\partial \psi}{\partial T}\frac{dT}{dt} \qquad (4)$$

Dans le cas d'une déformation élastique à température constante et uniforme, et en remarquant que l'inégalité de Clausius-Duhem doit être vérifiée pour toute vitesse de déformation, on obtient :

$$\underline{\underline{\sigma}} - \rho \frac{\partial \psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} = 0 \qquad (5)$$

Pour obtenir une formulation linéaire de l'élasticité, il suffit de choisir comme potentiel thermodynamique une forme quadratique définie positive des composantes du tenseur des déformations, soit :

$$\psi = \frac{1}{2\rho}\underline{\underline{\varepsilon}} : \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{\varepsilon}} \qquad (6)$$

$\underline{\underline{C}}$ est un tenseur du 4e ordre, dont les composantes sont les coefficients d'élasticité. En introduisant cette expression de ψ dans l'équation (5), on retrouve la loi de Hooke généralisée. Les coefficients d'élasticité peuvent donc être obtenus à partir de l'énergie libre spécifique :

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \rho \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varepsilon_{ij}\,\partial \varepsilon_{kl}} \qquad (7)$$

1.1.2 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire résout les équations classiques du mouvement pour un système de n atomes en interaction soumis à un champ de force (Gelin, 1994).

Au cours des simulations de dynamique moléculaire, un système passe par plusieurs conformations de telle sorte que différentes parties de l'espace accessible aux molécules peuvent être explorées. La possibilité de trouver les conformations est l'une des utilisations les plus importantes de la technique. En fournissant plusieurs mécanismes de contrôle de la température et de la pression des systèmes calculés, la dynamique moléculaire permet aussi de générer des ensembles statistiques à partir desquels peuvent être calculées des propriétés énergétiques, thermodynamiques, structurales et dynamiques.

La principale limite de cette technique est le temps de calcul requis. Schématiquement, l'algorithme de résolution des équations du mouvement se réduit à un processus en deux étapes : les forces sont supposées constantes pendant un petit intervalle de temps ; les déplacements et les vitesses des atomes sont ajustés en fonction de ces forces. Ce processus est répété aussi longtemps que nécessaire. Pour obtenir des résultats réalistes, il faut que le pas de temps soit choisi judicieusement. Ainsi, il doit être inférieur à la plus petite des périodes de vibration des liaisons du système, afin de suivre correctement le mouvement des atomes. La plus petite période de vibration correspond à la vibration en extension d'une liaison avec un atome d'hydrogène (ex. : C–H, N–H) ; la fréquence associée est de l'ordre

de $10^{14}s^{-1}$. Par conséquent, le pas de temps doit être de l'ordre de la femtoseconde (10^{-15} s). Ainsi, pour simuler les mouvements des atomes pendant une nanoseconde, le processus de résolution des équations doit être répété un million de fois. En supposant que ce processus nécessite une seconde de calcul, cela revient à 278 heures de calcul continu !

1.2 Méthode pour les cellules cristallines de MSI

Le module « Polymer-Crystal Cell » de MSI est fondé sur le calcul, à l'équilibre mécanique, de l'énergie potentielle d'un système d'atomes dont les positions sont connues. Ce calcul utilise une expression d'un champ de force, choisie par l'utilisateur parmi celles disponibles et peut se résumer à :

$$U_{sys}^{pot} = \sum U(i) \tag{8}$$

L'énergie potentielle du système est égale à la somme des contributions de chaque terme d'interaction décrit par le champ de force. Cette expression analytique est continûment dérivable par rapport aux coordonnées des atomes et, par suite, des déformations.

À l'équilibre, la production d'entropie est nulle et l'équation (7) devient :

$$C_{ijkl} = \rho \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varepsilon_{ij}\, \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 U_{sys}^{pot}}{\partial \varepsilon_{ij}\, \partial \varepsilon_{kl}} \tag{9}$$

où V_0 représente le volume de la cellule cristalline à l'état non déformé.

La dépendance en température de ce modèle n'intervient que par la densité du polymère, fournie par l'utilisateur.

1.3 Méthode pour les polymères amorphes de MSI

Cette méthode est fondée sur les travaux de Theodorou et Suter (1985). L'idée de base est de disposer d'une représentation d'un polymère amorphe à l'équilibre « mécanique », c'est-à-dire par rapport au champ de force décrivant les interactions interatomiques. Le fait que le polymère soit amorphe implique que cette représentation à l'équilibre n'est qu'une des configurations possibles du polymère. Il est donc indispensable de procéder à un certain nombre de simulations et d'effectuer la moyenne des résultats obtenus.

Theodorou et Suter ont montré que l'énergie libre pouvait être assimilée à l'énergie potentielle du système d'atomes. Pour cela, ils ont montré que la contribution entropique due au changement de conformation est négligeable, de même que la contribution des vibrations des liaisons le long de la chaîne. L'estimation des contraintes Σ et des constantes élastiques C du polymère amorphe dans une configuration donnée à l'équilibre mécanique revient donc à :

$$\Sigma = \left.\frac{\partial U_{sys}^{pot}}{\partial \varepsilon}\right|_T \quad \text{et} \quad C = \left.\frac{\partial \Sigma}{\partial \varepsilon}\right|_T = \left.\frac{\partial^2 U_{sys}^{pot}}{\partial \varepsilon^2}\right|_T \tag{10}$$

Bien qu'il soit possible d'utiliser l'expression de l'énergie potentielle, le logiciel MSI part des expressions des contraintes et des déformations pour calculer les constantes élastiques d'un polymère amorphe. Dans ce logiciel, un polymère amorphe est représenté dans une cellule périodique de forme parallélépipède, décrit par trois vecteurs **a**, **b**, **c**. À l'état déformé, ces vecteurs deviennent $\mathbf{a_0}$, $\mathbf{b_0}$, $\mathbf{c_0}$. Le tenseur des déformations peut s'exprimer par :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2}\left[(\mathbf{h}_0^T)^{-1}\mathbf{h}^T\mathbf{h}(\mathbf{h}_0)^{-1} - \underline{\underline{1}}\right] \tag{11}$$

où $\mathbf{h}_0$ et $\mathbf{h}$ représentent les matrices formées des vecteurs colonnes $\{\mathbf{a_0}, \mathbf{b_0}, \mathbf{c_0}\}$ et $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$ respectivement. Le tenseur des contraintes est estimé en utilisant l'expression du Viriel :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -\frac{1}{V_0}\left[\sum_{i=1}^{i=n} m_i \mathbf{v_i} \cdot \mathbf{v_i}^T + \sum_{i<j} \mathbf{r_{ij}} \cdot \mathbf{f_{ij}}^T\right] \tag{12}$$

où m_i, $\mathbf{v_i}$ sont la masse et la vitesse de l'atome i, $\mathbf{r_{ij}}$ le vecteur reliant l'atome i à l'atome j et $\mathbf{f_{ij}}$ la force exercée par l'atome j sur l'atome i.

Ainsi que pour le modèle des cellules cristallines, la dépendance en température n'intervient qu'indirectement, par la densité du système à l'état non déformé fournie par l'utilisateur.

1.4 Méthode de Parinello et Rahman

Parinello et Rahman (1982) sont partis du principe qu'à partir des fluctuations d'une fonction représentative de l'espace des phases d'un système, il était

possible de déterminer certaines propriétés du système. Ce principe étant établi, ces auteurs ont développé une formulation particulière d'un Lagrangien pour le calcul par dynamique moléculaire des déformations à contrainte constante.

L'énergie élastique U_{el} d'un système soumis à un champ de contrainte anisotrope est :

$$U_{el} = V_0 \ \mathrm{Tr}(\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}}) \tag{13}$$

où V_0, $\underline{\underline{\sigma}}$, $\underline{\underline{\varepsilon}}$ sont respectivement le volume à l'état non déformé, le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations. On peut montrer que la probabilité ω d'avoir une fluctuation donnée de volume, dans les conditions de l'équation (13) est proportionnelle à :

$$\omega \propto \exp\left[-\frac{\beta}{2}\left(\Delta T \Delta S + V_0 \ \mathrm{Tr}(\underline{\underline{\Delta\sigma}} : \underline{\underline{\Delta\varepsilon}})\right)\right] \tag{14}$$

où S est l'entropie et $\beta = 1/kT$.

De plus, on a :

$$\Delta S = C_\varepsilon \ \frac{\Delta T}{T} - V_0 \ \mathrm{Tr}\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \underline{\underline{\Delta\varepsilon}}\right) \tag{15}$$

avec C_ε capacité calorifique à déformation constante. En introduisant l'équation (15) dans l'équation (14), il vient la relation suivante, à contrainte, enthalpie et nombre de particules constants :

$$\left\langle \Delta\varepsilon_i \ \Delta\varepsilon_k \right\rangle_{\underline{\underline{\sigma}},H,N} = \frac{kT}{V_0}\left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \sigma_k}\right)_a \tag{16}$$

l'indice a indiquant adiabatique. En remarquant que

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \sigma_k}\right)_a = \left(\frac{1}{C_{ki}}\right)_a$$

l'équation (16) devient :

$$\left\langle \Delta\varepsilon_i \ \Delta\varepsilon_k \right\rangle_{\underline{\underline{\sigma}},H,N} = \frac{kT}{V_0} C^{-1}_{ki_a} \tag{17}$$

Les constantes élastiques adiabatiques (à entropie constante) peuvent donc être déterminées à partir des fluctuations moyennes des déformations de la cellule périodique. Celles-ci peuvent être obtenues à partir des résultats d'une dynamique moléculaire. Le tenseur de déformations au cours de la dynamique moléculaire est décrit par l'équation (11), dérivée du Lagrangien $\mathcal{L}$ modifié pour passer d'un état de contrainte hydrostatique (p) à anisotrope ($\underline{\underline{\sigma}}$) :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\sum m_i \ \frac{d\mathbf{s}_i^T}{dt}\mathbf{G}\frac{d\mathbf{s}_i}{dt} - U_{sys}^{pot} + \frac{1}{2} W \ \mathrm{Tr}\left(\frac{d\mathbf{h}^T}{dt}.\frac{d\mathbf{h}}{dt}\right) - pV \tag{18}$$

proposé par Parinello et Rahman, pour lequel :

$\mathbf{h} = \{\mathbf{a}(t), \ \mathbf{b}(t), \ \mathbf{c}(t)\}$ matrice formée des vecteurs décrivant la cellule périodique du système, eux-mêmes fonction du temps

$r_i = \mathbf{h}s_i$ position de la particule i

$\mathbf{G} = \mathbf{h}^T\mathbf{h}$

W, « masse associée », définie par l'utilisateur, qui contrôle les vitesses des mouvements de la cellule.

1.5 Méthode de Gusev, Suter et Zehnder

Gusev, Suter et Zehnder (1996) ont remarqué que la méthode de Parinello et Rahman produisait des résultats fortement dépendants de la durée de la dynamique moléculaire, avec en particulier un problème de convergence des valeurs.

Ces auteurs ont montré que, dans la limite des petites déformations, il était possible de remplacer le terme kT/V_0 de l'équation (17) par un terme de corrélation entre les fluctuations des contraintes et des déformations $\left\langle \Delta\sigma_i \ \Delta\varepsilon_n \right\rangle$, pour donner :

$$C_{ik_a} = \sum_{n=1,6} \left\langle \Delta\sigma_i \ \Delta\varepsilon_n \right\rangle \left\langle \Delta\varepsilon_n \ \Delta\varepsilon_k \right\rangle^{-1} \tag{19}$$

À l'équilibre thermique, en comparant les équations (17) et (19), il vient la relation suivante :

$$\left\langle \Delta\sigma_i \ \Delta\varepsilon_k \right\rangle = \frac{kT}{V_0}\delta_{ik} \tag{20}$$

Les valeurs des fluctuations de contrainte sont calculées par la formule du Viriel (12). La relation (20) décrit une condition de stabilité des fluctuations des déformations ; ainsi, elle permet de vérifier si les valeurs des constantes élastiques calculées à partir des déformations par la méthode de Parinello et Rahman convergent en fonction de la durée de simulation.

2 CONSTRUCTION ET VALIDATION DE MODÈLES MOLÉCULAIRES COHÉRENTS

La première étape d'une modélisation moléculaire est la construction du système moléculaire, représentant

au mieux le polymère réel. Actuellement, il n'est pas possible dans les modules de MSI de simuler un ensemble mixte cristal-amorphe. On doit donc réaliser à part des modélisations du polymère amorphe et du polymère cristallin.

2.1 Le polyéthylène cristallin (PE)

Deux représentations du polyéthylène cristallin ont été utilisées. La première correspond à une maille cristalline orthorhombique de PE, avec les paramètres suivants obtenus après minimisation de son énergie potentielle :

a = 7,16 Å	$\alpha = 90°$
b = 4,91 Å	$\beta = 90°$
c dépend de la longueur des chaînes	$\gamma = 90°$

La deuxième représentation a été fournie par Zehnder à l'*IFP* et correspond à celle qu'il a utilisé pour le calcul des constantes élastiques (Zehnder *et al.*, 1996). Dans ce cas, le polyéthylène cristallin est modélisé par une cellule cristalline contenant 48 segments de chaînes de 24 CH_2 en conformation trans, dans une maille orthogonale. Du fait de la périodicité de la cellule cristalline, les chaînes ont une longueur infinie. Pour minimiser l'énergie de cette cellule et obtenir des conformations de chaînes plus adaptées à leur environnement, une dynamique moléculaire de 150 000 femtosecondes a été réalisée par Zehnder *et al*. Le résultat est la cellule montrée en figure 1.

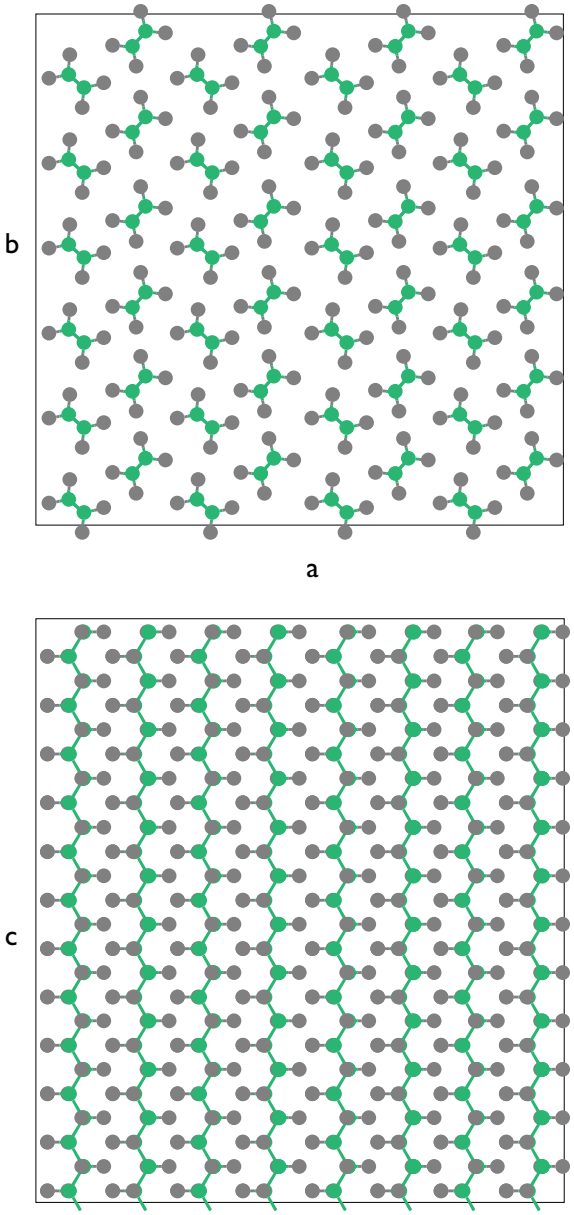

Figure 1

Cellule cristalline de polyéthylène, telle que fournie par Zehnder.

Crystalline cell of polyethylene, as given by Zehnder.

2.2 Le polyamide 11 (PA 11)

L'unité de base ayant servi à la formation des cellules cristallines et amorphes du polyamide 11 est représentée sur la figure 2. Cette unité de répétition a été optimisée du point de vue de la répartition des charges partielles portées par chaque groupement, et particulièrement aux extrémités de l'unité, afin de conduire à des chaînes représentatives après polymérisation.

2.2.1 Le polyamide 11 cristallin

Une représentation cristallographique du polyamide 11 cristallin a pu être mise en évidence par diffraction des rayons X, par Slichter (1958). La maille proposée est triclinique et ne comporte qu'une chaîne par maille (fig. 3). Les paramètres de maille sont les suivants :

a = 4,9 Å	$\alpha = 49°$
b = 5,4 Å	$\beta = 77°$
c = 14,9 Å	$\gamma = 63°$

Des modifications à cette maille ont été apportées par Newman *et al*. (1977), afin que les atomes d'hydrogène soient mieux arrangés. Ainsi, le plan constitué par les atomes de carbone de la chaîne de PA 11 forme un angle de 20° par rapport à la projection de l'axe a, ainsi que l'on peut le voir sur la figure 4. En conséquence de cet arrangement, la longueur de la maille en c est légèrement réduite.

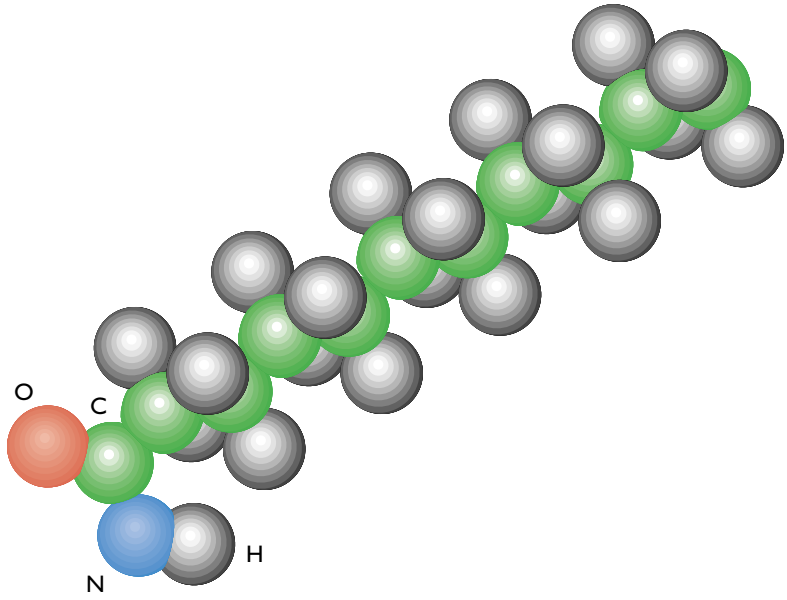

Figure 2

Unité de répétition du polyamide 11 définie dans MSI.

Repeat unit of polyamide 11 as defined in MSI.

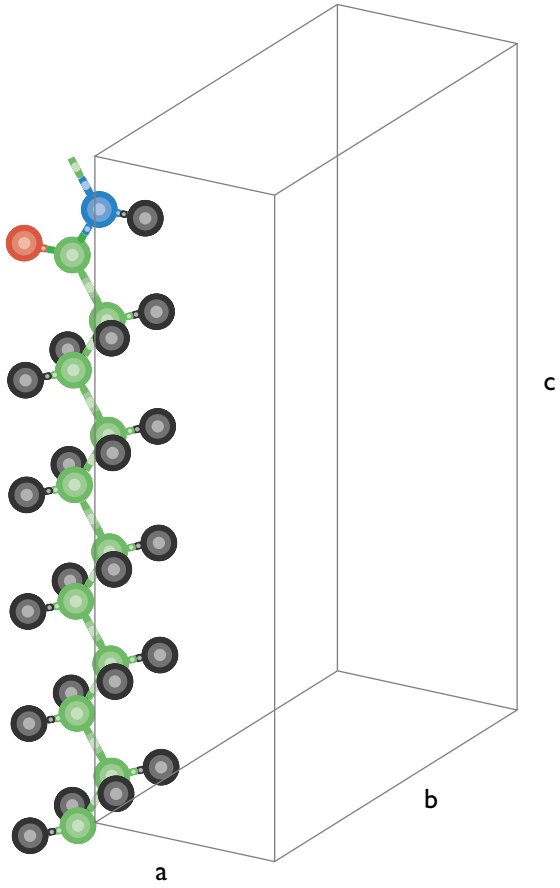

Figure 3

Maille cristalline du polyamide 11 proposée par Slichter.

Crystalline cell of polyamide 11, proposed by Slichter.

Dans la maille de Slichter, les groupements C=O et N–H de deux chaînes voisines ne sont pas directement en vis-à-vis ; un décalage selon l'axe c est constaté. Cette situation est encore plus marquée avec la maille modifiée par Newman *et al.* Les liaisons hydrogène sont dans les deux cas de faible intensité.

Cette situation nous a conduits à proposer une version modifiée de la maille de Slichter, afin d'améliorer la position des groupements C=O et N–H. Cette maille est formée à la base de deux mailles de Slichter, dont une des chaînes est translatée de 0,5 Å selon l'axe c. Une minimisation de l'énergie a été menée afin d'optimiser la position des atomes dans cette maille et de vérifier la stabilité de ses paramètres. Le tableau 1 indique les paramètres de maille avant et après minimisation. La figure 5 montre la maille après minimisation.

TABLEAU 1

Paramètres de maille du PA 11 avant et après minimisation de l'énergie

Cell parameters PA 11, before and after minimization of energy

	Avant minimisation	Après minimisation
a	9,8 Å	9,46 Å
b	5,4 Å	5,35 Å
c	15,22 Å	15,18 Å
α	49 °	52,2 °
β	77 °	80,4 °
γ	63 °	63,5 °

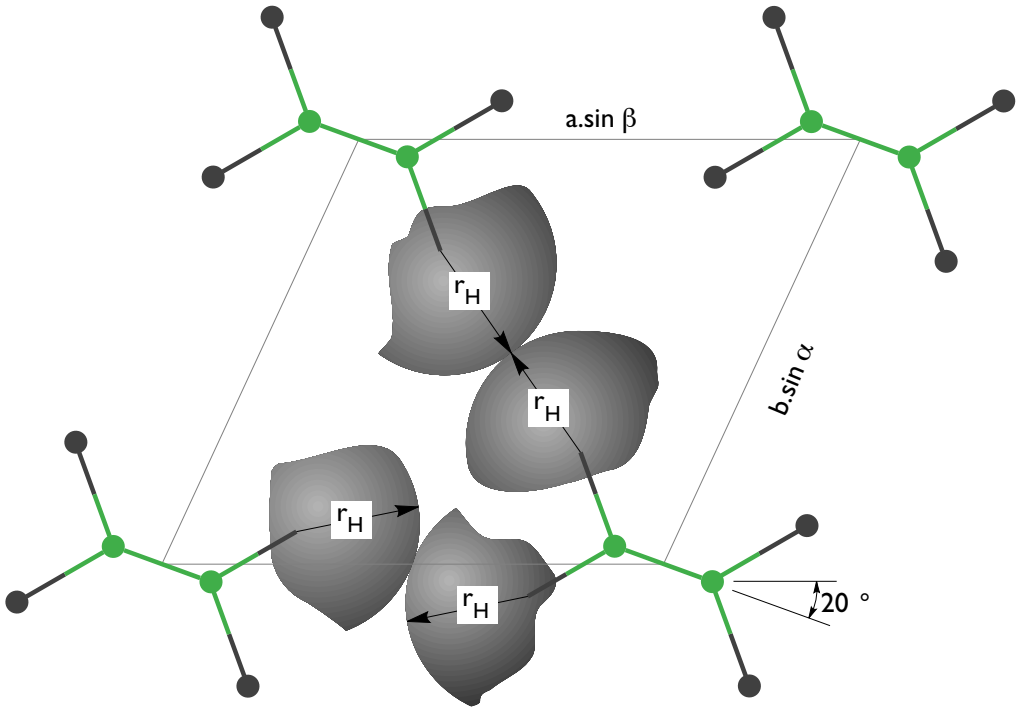

Figure 4

Modification de la cellule cristalline du polyamide 11 apportée par Newman *et al.*
Change in the crystalline cell of polyamide 11, brought about by Newman et al.

La validation de cette maille a été effectuée en comparant le spectre expérimental de diffraction des rayons X et ceux simulés par MSI des mailles de Slichter et du modèle à deux chaînes. Ces spectres sont représentés en figure 6. On remarque que l'accord entre expérience et modèle est aussi satisfaisant dans le cas de la maille de Slichter que dans celui du modèle à deux chaînes, avec une meilleure description de l'ensemble des raies (010)+(110) au détriment de la raie (100).

2.2.2 Le polyamide 11 amorphe

La représentation d'un polymère amorphe ne peut qu'être statistique et la réalisation d'un modèle ne constitue en fait qu'une possibilité parmi toutes les configurations possibles.

Dans MSI, la démarche de création d'une cellule amorphe comprend plusieurs étapes : création de l'unité de répétition avec groupes représentatifs de charges partielles, entrée du nombre d'unités de répétition dans la chaîne (*polymérisation*) et de la masse volumique cherchée (ou de la taille de la cellule). Le logiciel se charge alors de calculer la taille de la cellule cubique (ou de l'axe laissé libre) et de placer les atomes dans cette cellule par une procédure de Monte-Carlo, en respectant les conditions de périodicité. Enfin, la dernière étape consiste à minimiser l'énergie potentielle de la cellule.

Plusieurs réalisations ont été effectuées, avec 5, 30 et 60 unités de répétition par chaîne. La masse volumique entrée en donnée est 1,01 g/cm^3, valeur trouvée en littérature. La figure 7 représente une maille de PA 11 avec une chaîne à 5 unités de répétition.

L'accord entre spectres de diffraction des rayons X expérimental et simulés est globalement bon, que ce soit avec les cellules à 30 ou à 60 unités de répétition (figure 8). L'écart constaté aux plus petits angles provient de la limite intrinsèque au mode de calcul de l'intensité diffusée et de la taille finie de la cellule amorphe.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION DES CALCULS DES CONSTANTES ÉLASTIQUES

Disposant de modèles moléculaires cohérents, le calcul des constantes élastiques par les méthodes

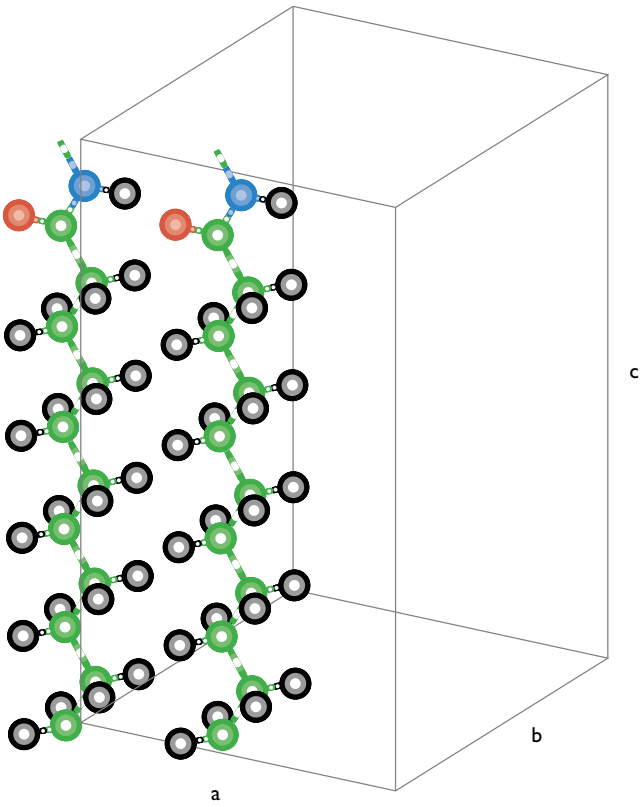

Figure 5

Maille cristalline à deux chaînes du polyamide 11.

Two-chain model of crystalline cell of polyamide 11.

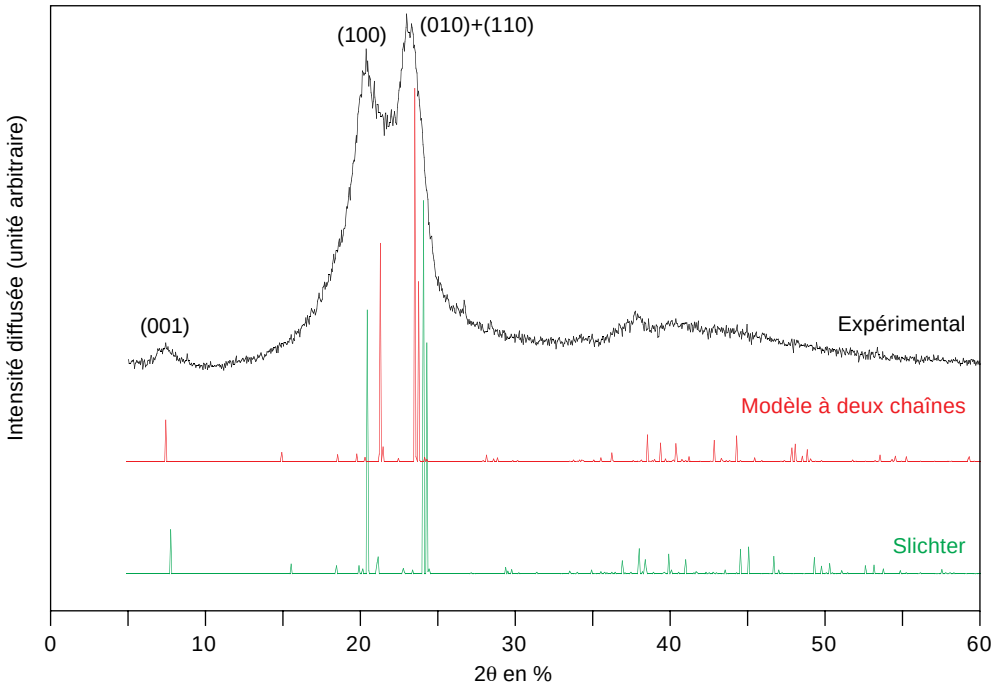

Figure 6

Spectres de diffraction des rayons X du polyamide 11, expérimental (cristal + amorphe) et simulés (cristal seul).

X-ray diffraction spectra of polyamide 11, experimental (crystal + amorphous) and simulated (crystal only).

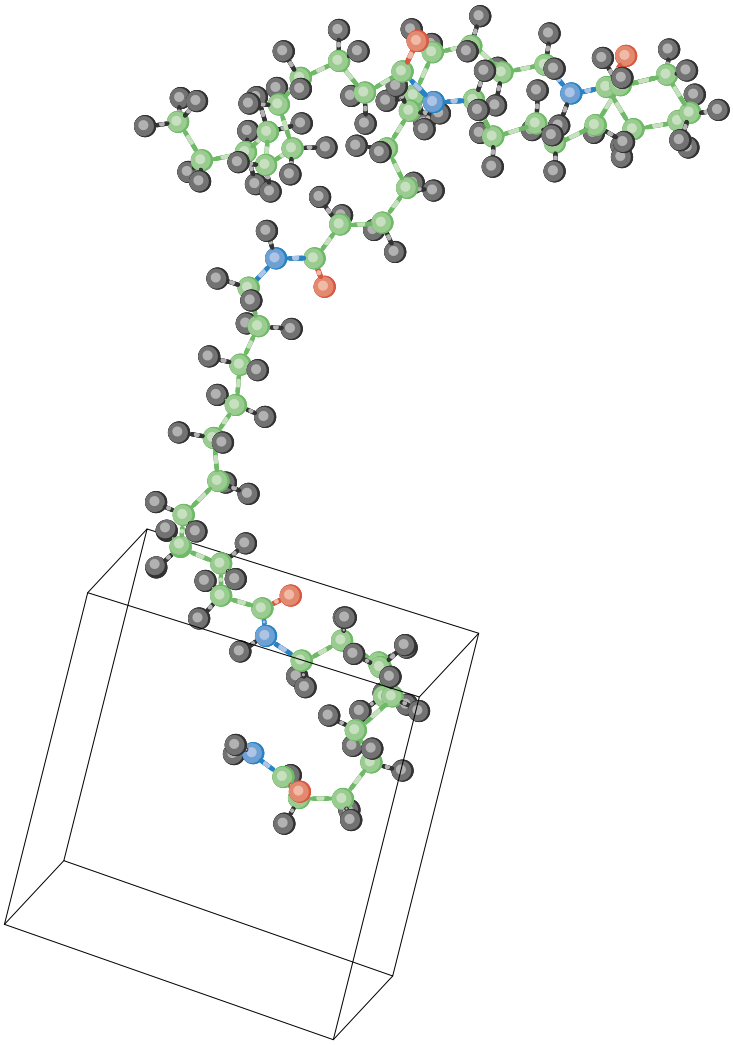

Figure 7

Exemple de cellule de polyamide 11 amorphe, avec une chaîne à 5 unités de répétition.
Example of an amorphous cell of polyamide 11, based on a 5 repeat unit chain.

présentées précédemment peut être réalisé. La méthode de Parinello et Rahman et celle de Gusev, Suter et Zehnder ont nécessité un développement informatique afin de pouvoir exploiter les résultats fournis par la dynamique moléculaire effectuée dans MSI.

3.1 Méthode pour les cellules cristallines de MSI

Les paramètres de maille ayant servi pour la construction des cellules cristallines du polyéthylène et du polyamide 11 provenaient de mesures à 20 °C. Les constantes élastiques calculées sont donc également des valeurs à 20 °C.

Par cette méthode, les constantes élastiques obtenues pour le polyéthylène cristallin sont les suivantes (à partir de la maille orthorhombique) :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 11,9 & 6,3 & 1,7 & 0 & 0 & 0 \\ 6,3 & 11,8 & 3,2 & 0 & 0 & 0 \\ 1,7 & 3,2 & 251,2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3,4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1,8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5,6 \end{pmatrix} \text{GPa}$$

Ces résultats sont qualitativement et quantitativement satisfaisants. La matrice est symétrique mais non isotrope, reflétant notamment la raideur plus importante du polymère dans la direction des chaînes (C_{33}).

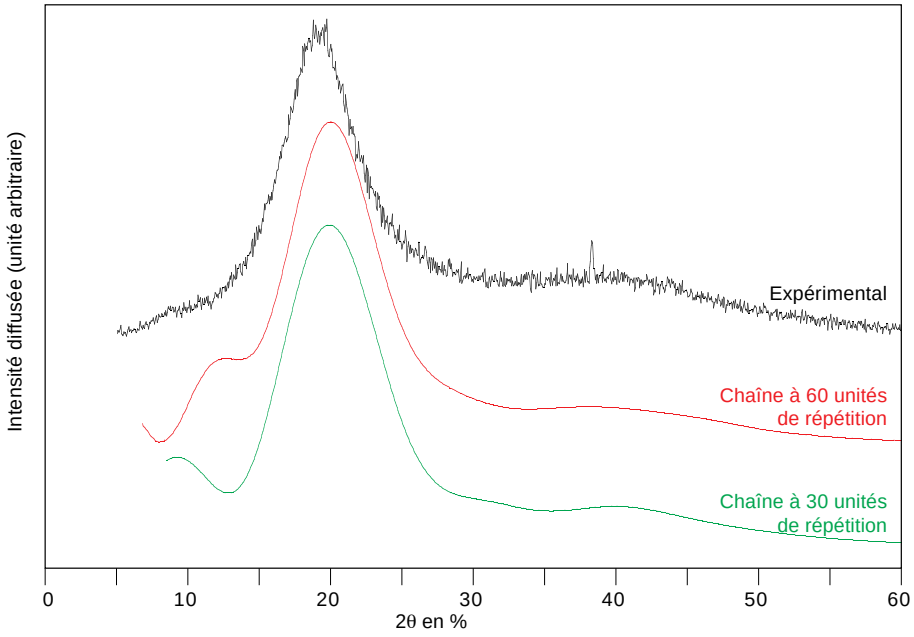

Figure 8

Spectres de diffraction des rayons X du PA 11, expérimental (fondu) et simulés (amorphe).
X-ray diffraction spectra of polyamide 11, experimental (melt) and simulated (amorphous).

Les constantes élastiques du PA 11 cristallisé, modélisé par la cellule à deux chaînes sont les suivantes :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 16,8 & 8,5 & 3,7 & -1,2 & -1 & -1,4 \\ 8,5 & 21,6 & 7,1 & -2,7 & -1,5 & -5 \\ 3,7 & 7,1 & 241,3 & -1,4 & 1,1 & -1 \\ -1,2 & -2,7 & -1,4 & 3,7 & -1 & 1 \\ -1 & -1,5 & 1,1 & -1 & 1,6 & 1,2 \\ -1,4 & -5 & -1 & 1 & 1,2 & 3,1 \end{pmatrix} \text{ GPa}$$

Bien que des résultats expérimentaux de référence sur les constantes élastiques du PA 11 cristallisé soient impossibles à obtenir, cette matrice des constantes élastiques a une forme relativement satisfaisante dans le sens où la constante élastique dans la direction des chaînes est beaucoup plus importante que les autres constantes (241,3 GPa). Les termes thoriquement nuls de cette matrice ne sont pas retrouvés par le calcul.

Il est difficile de conclure sur la pertinence du calcul en l'absence de données expérimentales. Toutefois, les valeurs sont très dépendantes des groupes de charges partielles ; il convient de bien définir l'unité de répétition. De plus, l'existence de liaisons hydrogène dans le PA 11 entraîne une difficulté supplémentaire.

3.2 Méthode pour les polymères amorphes de MSI

Cette méthode n'a été testée qu'avec le polyamide 11 amorphe, avec des cellules composées de 5, 30 et 60 unités de répétition de même masse volumique (1,01 g/cm^3). Pour observer l'effet (fictif) d'une augmentation de la température, la masse volumique a été modifiée à 0,7 g/cm^3 et 0,9 g/cm^3 dans le cas de la chaîne à 30 unités de répétition. Le nombre de configurations pour une même chaîne, toutes choses égales par ailleurs, a été changé afin de vérifier l'influence de l'aspect statistique des configurations. De même, l'influence du volume de la cellule à masse volumique constante, ou, ce qui revient au même, du nombre de chaînes par cellule, a également été étudié.

Le tableau 2 résume les résultats obtenus, exprimés en termes de module de traction E, de cisaillement G et de compression hydrostatique K.

La première remarque sur ces résultats est la grande disparité obtenue entre les différentes valeurs des modules, certains étant même négatifs !

Le nombre de configurations joue un rôle décisif dans la pertinence du résultat. Ainsi, deux calculs avec 3 configurations dans le cas de la chaîne à 5 unités de

TABLEAU 2

Modules de traction E, de cisaillement G et de compression hydrostatique K du PA 11 amorphe en fonction de différents paramètres de modélisation

Influence of different parameters on tensile modulus E, shear modulus G and bulk modulus K of amorphous PA 11

Unités de répétition	Masse volumique (g/cm^3)	Volume de la cellule ($Å^3$)	Nombre de configurations	**E (GPa)**	G (GPa)	K (GPa)
5	1,01	1510	1	**29,6**	11,0	31,7
5	1,01	1510	3	**32,4**	12,7	23,7
5	1,01	1510	3	**5,12**	1,9	7,7
5	1,01	1510	9	**4,6**	1,7	5,9
5	1,01	1510	20	**3,6**	1,3	7,6
5	1,01	12 081	6	**5,5**	3,8	1,2
30	1,01	9044	3	**5,7**	2,1	7,5
30	1,01	9044	3	**5,5**	2,0	6,8
30	0,7	13 050	1	**– 8,6**	– 5,3	– 2,1
30	0,7	13 050	3	**– 8,9**	– 2,1	2,3
30	0,9	10 150	3	**7,6**	2,7	11,6
30	1,01	72 354	3	**110,0**	40,1	142,1
30	1,01	9044	12	**8,5**	2,8	– 35,9
60	1,01	18 085	1	**– 0,4**	– 0,1	– 76,5
60	1,01	18 085	3	**18,5**	12,3	4,1

NB : Pour information, le module expérimental à 20 °C du PA 11 semi-cristallin est voisin de 1,2 GPa.

répétition conduisent à des résultats très différents. En fait, il faut un nombre important de configurations (au moins 20) pour obtenir un résultat significatif. Le temps de simulation devient alors extrêmement long.

3.3 Méthodes de Parinello et Rahman et de Gusev, Suter et Zehnder

Ces deux méthodes utilisent les mêmes données fournies par la dynamique moléculaire ; seul le traitement des données diffère, ce qui conduit *in fine* à un critère de convergence des résultats.

Ces méthodes ont été appliquées au polyéthylène cristallin (cellule de Zehnder) et au polyamide 11 amorphe.

3.3.1. Paramètres principaux des simulations

Le champ de force PCFF, spécialement développé par MSI pour la simulation des polymères, a été choisi pour décrire les interactions entre les atomes. Les dynamiques moléculaires ont été réalisées à contrainte imposée avec un thermostat de Nosé Hoover fixé à 300 K. Les équations du mouvement ont été intégrées avec l'algorithme de Verlet, de pas fixé à 0,5 fs. Le paramètre de Parinello-Rahman (masse fictive W) a été choisi à 20 unités atomiques et la variable de Nosé a été maintenue à 250 000 kcal/(mol.fs)[14] pour toutes les simulations, en faisant varier le « q_ratio » ou paramètre multiplicatif.

Le module « Discover 300 » de MSI donne les trajectoires de chacun des atomes de la cellule au cours d'une dynamique moléculaire, ainsi que les variations des paramètres de la cellule en fonction du temps de simulation. Ces données ont été analysées selon les deux méthodes, avec le module de post-traitement spécifiquement écrit.

Pour le calcul du tenseur des déformations (cf. équation 11), la matrice de référence $\mathbf{h_0}$ ne correspond pas aux paramètres de la cellule initiale. Il s'est avéré impératif de référer les déformations aux caractéristiques d'une cellule moyenne, définie en moyennant **h** sur l'intervalle de temps correspondant à la partie la plus stable de la simulation. Cela s'explique par l'écart à une configuration d'énergie minimum dans les premiers temps de la simulation, et en particulier avec la cellule initiale.

3.3.2 Polyéthylène cristallin

Une simulation de 170 000 fs sur la cellule de PE cristallin de Zehnder a été réalisée pour obtenir les matrices de constantes élastiques suivantes :

Méthode de Parinello et Rahman :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 3,8 & 2,8 & 3,2 & -0,1 & 0 & -0,2 \\ 2,8 & 5,0 & 4,5 & 0 & 0,1 & -0,3 \\ 3,2 & 4,5 & 237,4 & -0,1 & -0,2 & 0,3 \\ -0,1 & 0 & -0,1 & 1,2 & 0,1 & 0 \\ 0 & 0,1 & -0,2 & 0,1 & 0,9 & 0 \\ -0,2 & -0,3 & 0,3 & 0 & 0 & 1,7 \end{pmatrix} \text{ GPa}$$

Méthode de Gusev, Suter et Zehnder :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 4,0 & 3,1 & 6,7 & 0 & 0,1 & -0,2 \\ 3,2 & 5,5 & 8,5 & -0,1 & 0,1 & -0,4 \\ 2,8 & 3,9 & 206,8 & -0,1 & -0,2 & 0,3 \\ -0,1 & 0 & -0,2 & 1,3 & 0,1 & 0 \\ 0 & 0,1 & -0,4 & 0,1 & 0,9 & 0 \\ -0,3 & -0,4 & -0,5 & 0 & 0 & 1,8 \end{pmatrix} \text{ GPa}$$

L'évolution des paramètres de taille de la cellule, des constantes élastiques calculées (termes diagonaux) et le critère de convergence avec la durée de simulation sont respectivement représentés sur les figures 9 à 11.

Les fluctuations de taille de la cellule, selon l'axe c, sont très inférieures à celles dans les autres directions (fig. 9) ; cela se traduit par une constante élastique C_{33} plus élevée (fig. 10). La figure 11 indique qu'il y a bien convergence entre les deux méthodes, avec une stabilité des résultats après 50 000 fs. Les constantes élastiques calculées sont donc des valeurs qui ne dépendent pas d'un écart à une conformation moyenne des chaînes. On peut ajouter que la formule de Gusev, Suter et Zehnder est stable beaucoup plus rapidement que celle de Parinello et Rahman. Toutefois, la méthode de Gusev, Suter et Zehnder semble sous-estimer la valeur de la constante élastique dans la direction des fibres, selon les résultats obtenus par Zehnder.

3.3.3 Polyamide 11 amorphe

Une dynamique moléculaire avec les mêmes paramètres que ceux adoptés pour le polyéthylène a été effectuée sur une cellule amorphe de PA 11 à 30 unités de répétition et de 1,01 g/cm^3 de masse volumique. La durée de simulation a été fixée à 420 000 fs.

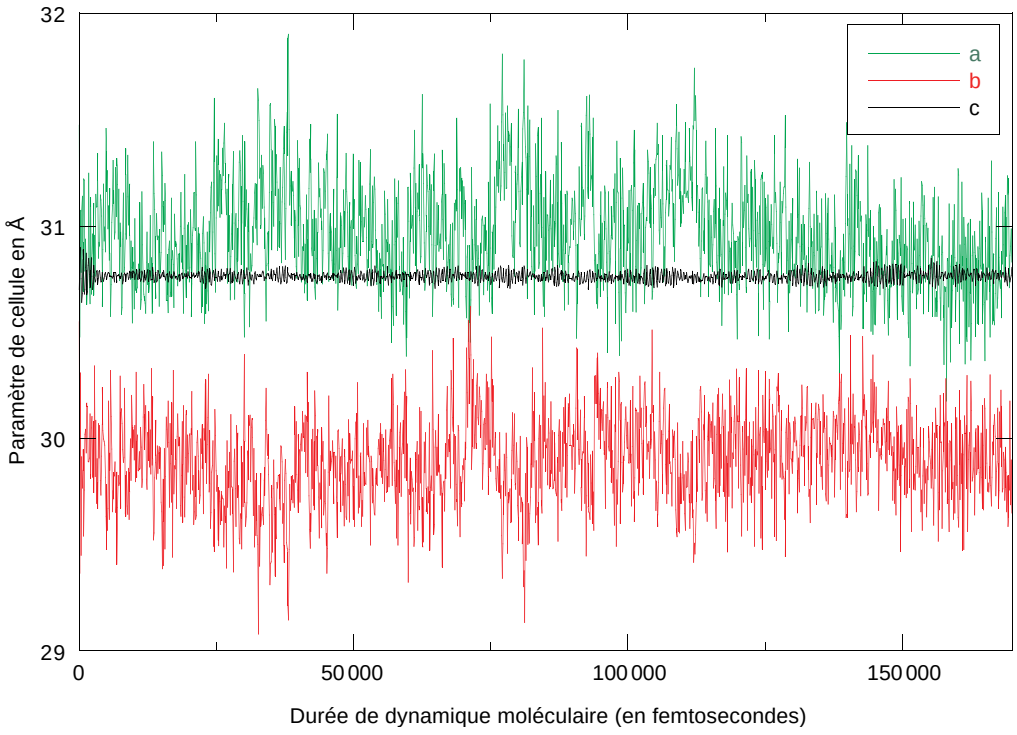

Figure 9

Évolution des paramètres a, b, c de la cellule de polyéthylène cristallin en fonction de la durée de simulation.
Evolution of a, b, and c parameters of the crystalline cell of polyethylene as a function of simulation time.

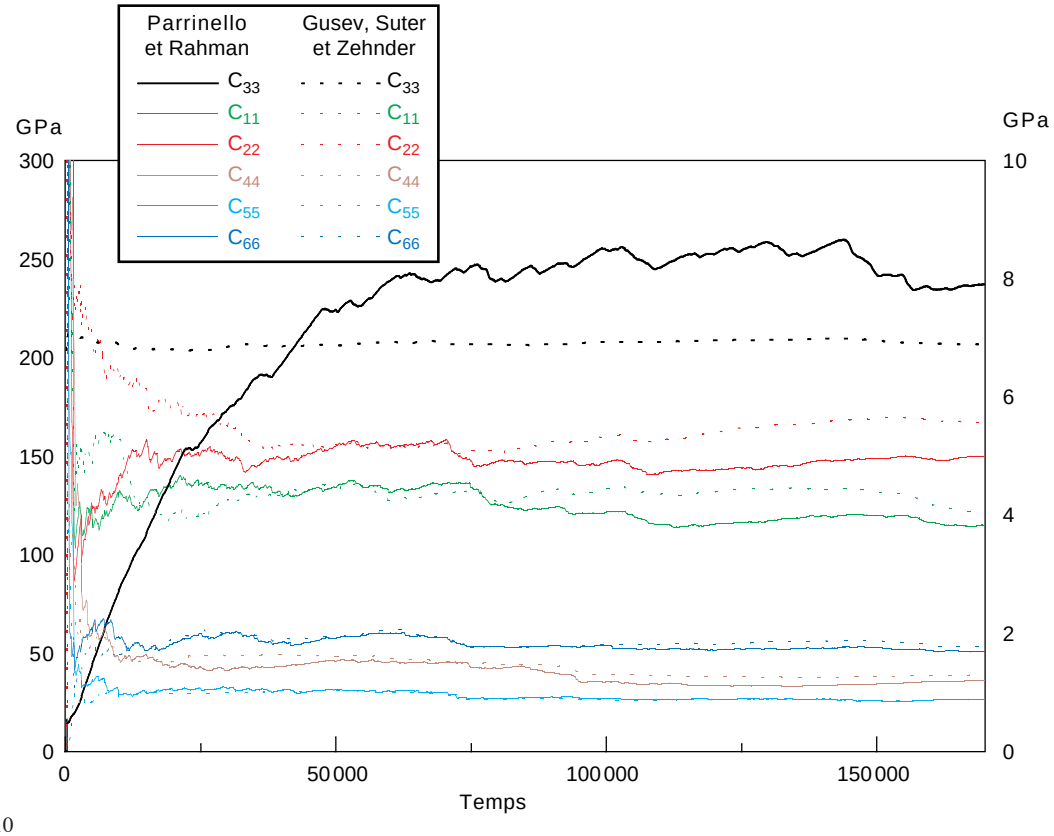

Figure 10

Termes diagonaux du tenseur des constantes élastiques de la cellule de polyéthylène cristallin.
Diagonal terms of the tensor of elastic constants of the crystalline cell of polyethylene.

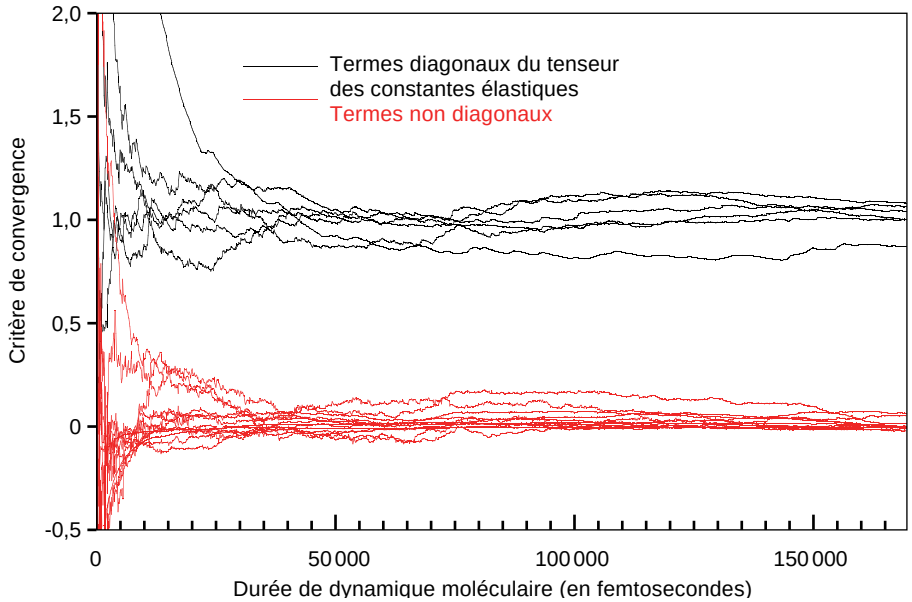

Figure 11

Critère de convergence issu des modèles de Parinello et Rahman et de Gusev, Suter et Zehnder de la cellule de polyéthylène cristallin.
Convergence criterion given by the Parinello and Rahman and Gusev, Suter and Zehnder models for the crystalline cell of polyethylene.

Les constantes élastiques déterminées sont les suivantes :

Méthode de Parinello et Rahman :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 12,9 & 9,2 & 9,0 & -0,5 & 0,1 & 0,9 \\ 9,2 & 15,6 & 9,5 & -0,1 & -0,2 & 0,5 \\ 9,0 & 9,5 & 12,0 & -0,3 & 0,0 & 0,9 \\ -0,5 & -0,1 & -0,3 & 2,3 & 0,2 & 0,1 \\ 0,1 & -0,2 & 0,0 & 0,2 & 1,9 & 0,1 \\ 0,9 & 0,5 & 0,9 & 0,1 & 0,1 & 2,4 \end{pmatrix} \text{ GPa}$$

Méthode de Gusev, Suter et Zehnder :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 4,0 & 2,2 & 2,2 & -0,2 & 0,0 & 0,2 \\ 2,6 & 4,9 & 2,6 & -0,1 & 0,0 & 0,4 \\ 2,9 & 2,9 & 4,4 & -0,2 & -0,2 & 0,4 \\ -0,5 & -0,3 & -0,3 & 1,0 & 0,1 & 0,0 \\ -0,2 & -0,2 & 0,0 & 0,0 & 0,9 & 0,0 \\ 0,1 & -0,1 & 0,1 & 0,0 & 0,0 & 1,1 \end{pmatrix} \text{ GPa}$$

Malgré un temps de simulation assez long, les deux formules n'ont pas encore convergé vers des valeurs communes (fig. 12). En particulier, le critère de convergence pour les éléments diagonaux semble stagner à la valeur de 0,5. Les deux tenseurs des constantes élastiques, bien que différents, se rapprochent bien de la forme type d'un matériau isotrope.

À partir de ces résultats, on peut estimer les coefficients de Lamé et en déduire une évaluation du module d'élasticité en traction et du module de cisaillement. Le tableau 3 indique les valeurs calculées.

TABLEAU 3

Coefficients de Lamé et modules de traction et de cisaillement du PA 11 amorphe, calculés à partir des tenseurs des constantes élastiques obtenus par dynamique moléculaire

Lamé coefficients and tensile and shear moduli of amorphous PA 11, computed by using the tensors of elastic constants obtained by molecular dynamics

	Méthode de Parinello et Rahman	Méthode de Gusev, Suter et Zehnder
λ	9	2,5
μ	2,25	1
E (GPa)	6,3	2,7
G (GPa)	2,25	1

Du fait du manque de convergence obtenue, il est impossible de choisir entre les deux méthodes. Par contre, le module en traction du PA 11 amorphe doit être inférieur à 1,2 GPa, valeur expérimentale du PA 11 semi-cristallin à 23 °C. Aucune des deux méthodes ne

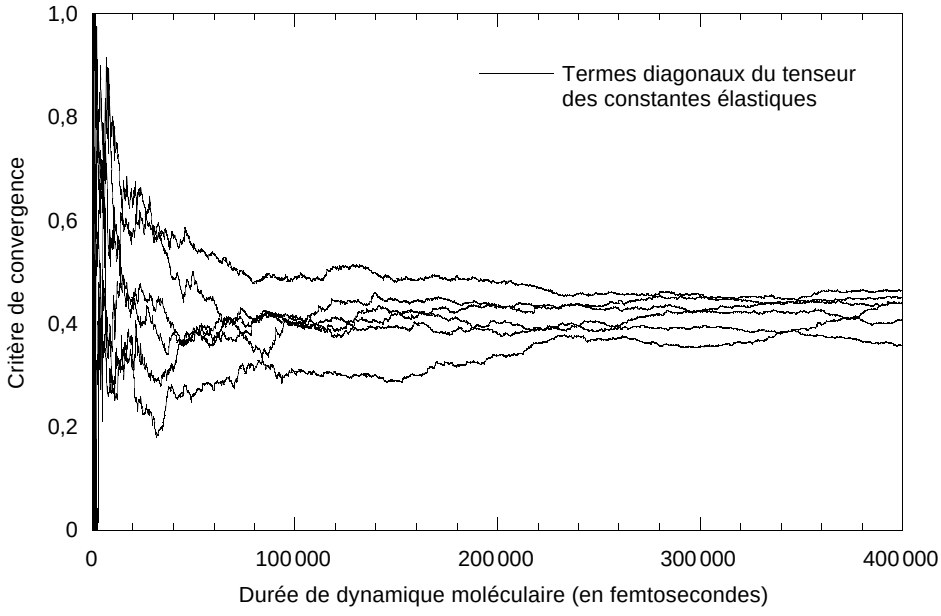

Figure 12

Critère de convergence issu des modèles de Parinello et Rahman et de Gusev, Suter et Zehnder de la cellule de polyamide 11 amorphe.
Convergence criterion given by the Parinello and Rahman and Gusev, Suter and Zehnder models for the amorphous cell of polyamide 11.

fournit une telle valeur. On peut expliquer ce résultat par le fait que les parties amorphes du polymère semi-cristallin en traction ne sont localement pas sollicitées en traction en premier lieu, mais plutôt en cisaillement ; dans ce cas, le module est plus faible et les résultats calculés seraient compatibles avec l'expérience. Une autre hypothèse serait que la durée de simulation ne serait pas suffisante pour permettre des mouvements de chaîne de grande amplitude. En utilisant le principe d'équivalence temps/température, cet effet de durée de simulation reviendrait à considérer le polymère non pas à la température désirée, mais à une température bien plus faible. Or, les modules élastiques augmentent lorsque la température diminue. Seule une dynamique moléculaire très longue permettrait de vérifier cette hypothèse ; en l'absence d'une telle simulation, on ne peut conclure plus avant.

3.4 Synthèse et discussion des résultats

La méthode pour les cellules cristallines de MSI fournit des résultats qualitativement corrects pour des temps de calcul raisonnables. Par contre, pour évaluer l'effet de la température, il est nécessaire de connaître les paramètres de la maille cristalline aux températures désirées.

La méthode pour les polymères amorphes de MSI n'est pas suffisamment stable pour être réellement utilisable aujourd'hui. En effet, les résultats dépendent beaucoup du système choisi (taille de cellule, longueur de chaîne, etc.) et surtout du nombre de configurations pour ce système. La durée de calcul devient alors très importante, pour un résultat peu fiable.

Les méthodes les plus intéressantes sont celles de Parinello et Rahman et de Gusev, Suter et Zehnder. Les résultats obtenus sur le PE cristallin montrent une bonne convergence des deux méthodes avec en particulier une bonne stabilité et une convergence rapide de la méthode de Gusev, Suter et Zehnder. Les deux méthodes appliquées au polyamide 11 amorphe conduisent à des matrices de constantes élastiques dont la forme indique un comportement isotrope. Ce résultat est qualitativement satisfaisant. Par contre, les simulations de dynamique moléculaire n'ont pas convergé et le module en traction du matériau isotrope a été estimé à 6,3 GPa pour la méthode de Parinello et Rahman et 2,7 GPa pour la méthode de Gusev, Suter et Zehnder. Dans les deux cas, le module d'élasticité calculé du PA 11 amorphe reste plus élevé que celui mesuré du polymère semi-cristallin (1,2 GPa à 23 °C). Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette différence. La première est que, lorsque le polymère semi-cristallin est soumis à une traction uniaxiale, la déformation s'effectue localement par cisaillement de la phase amorphe et le module de cisaillement calculé est voisin de 1 GPa par la méthode de Gusev, Suter et Zehnder. La deuxième hypothèse, plus valable, est que la durée de simulation de dynamique moléculaire, limitée à 420 000 femtosecondes, ne permet que des mouvements de faibles amplitudes. Cela revient à considérer artificiellement le polymère à plus basse température et par conséquent, à obtenir des modules élastiques plus élevés.

CONCLUSION

Plusieurs méthodes de modélisation moléculaire pour calculer les constantes élastiques de polymères ont été évaluées.

Deux de ces méthodes étaient disponibles directement dans le logiciel MSI, à savoir pour des cellules cristallines et pour des cellules amorphes. Les résultats obtenus sont plutôt bons dans le cas d'une cellule cristalline ; par contre, la méthode employée pour les cellules amorphes est inutilisable, car instable et trop dépendante des configurations.

Les deux autres méthodes décrites par Parinello et Rahman et par Gusev, Suter et Zehnder ont nécessité un développement informatique, en complément de la modélisation par dynamique moléculaire proposée dans MSI. Une difficulté certaine consiste en la définition de la cellule de départ, qu'elle soit amorphe ou cristalline ; le choix des paramètres de modélisation est également délicat. Une fois ces problèmes résolus, les résultats obtenus sont qualitativement corrects. La convergence des deux méthodes, qui est un indicateur de la qualité des résultats, n'est pas obtenue de manière immédiate et nécessite des durées de simulation importantes. Une analyse critique des résultats doit toujours être effectuée, même lorsque ceux-ci semblent corrects et cohérents. Par exemple, la dynamique moléculaire autorise des mouvements des molécules pendant une durée fixée ; les phénomènes observés sont-ils compatibles avec cette durée ? Cela n'est peut-être pas le cas pour les modules d'élasticité à température supérieure à quelques degrés.

Il faut retenir de cette étude que l'évaluation des constantes élastiques de polymères est possible par modélisation moléculaire mais reste difficile. Une expérience longue de ce type de logiciel et de nombreuses réalisations sont indispensables. Les temps de calcul sont toujours très longs. Toutefois, ces méthodes permettent d'obtenir des résultats qui ne pourraient pas l'être autrement dans beaucoup de cas.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient M. Zehnder (*Institut für Polymere, ETH-Zentrum*) pour les discussions et les données qui ont permis d'aller plus vite dans la réalisation de ce projet.

RÉFÉRENCES

Berthaud Y. et D. Baptiste (1995), in *Introduction à la mécanique des polymères,* éd. C. G'Sell et J.M. Haudin, Institut National Polytechnique de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy.

Gelin B.R. (1994), *Molecular modeling of polymer structures and properties*, Carl Hanser Verlag, Munich.

Lemaitre J. et J.L. Chaboche (1985), *Mécanique des matériaux solides*, Dunod, Paris.

Newman B.A., T.P. Sham et K.D. Pae (1977), *J. Appl. Phys.*, **48**, 4092.

Parinello M. et A. Rahman (1982), *J. Chem. Phys.*, **76,** 2662.

Slichter W.P. (1958), *J. Polym. Sci.*, **35**, 77.

Teodorou D.N et U.W. Suter (1986), **19**, 139.

Zehnder M.M., Gusev A.A. et U.W. Suter (1996), *Revue de l'Institut français du pétrole*, **51**, 131.

Manuscrit définitif reçu en octobre 1997