



## Séminaire PIMM

Jeudi 1<sup>er</sup> juillet à 14 heures

Amphi Bézier

Arts et Métiers ParisTech, 151 bd de l'hôpital, 75013 Paris

**14h00**

**Camilo Cruz**

*Doctorant PIMM*

### **Comportement en viscoélasticité linéaire des nanotubes de carbone mono-paroi en suspension diluée : simulations par Dynamique Brownienne**

L'élaboration et mise en forme de composites renforcés par des nanotubes de carbone (NTC) requièrent une compréhension profonde de la rhéologie de leurs suspensions. Ce travail est concentré sur la modélisation de la contribution élastique des NTC mono-paroi au comportement rhéologique de leurs suspensions diluées. Dans un écoulement de cisaillement simple, ces suspensions présentent un comportement typiquement rhéofluidifiant, mais lors d'un essai dynamique, on constate des effets élastiques très significatifs. Même si quelques hypothèses existent pour expliquer cette phénoménologie, comme par exemple l'existence d'un faible réseau de nanotubes ou l'interaction électrique entre NTC fonctionnalisés, l'origine physique de cette contribution élastique reste encore un mystère scientifique. On propose un modèle mécanique équivalent qui représente le nanotube de carbone comme un système multi barre en rotation non libre (autrement dit, il existe un potentiel interne entre les barres qui empêche leur libre rotation). Ce modèle est la version discrétisé du modèle de filament semi-flexible dans le cadre de la théorie cinétique de polymères. Une approche par Dynamique Brownienne a été utilisée pour tester la performance de ce modèle physique pour la prédiction des propriétés viscoélastiques des suspensions de NTC mono-paroi. Un aspect remarquable du modèle proposé se fonde sur l'hypothèse suivante : en l'absence de forces externes le nanotube de carbone mono-paroi exhibe une structure légèrement courbé. Il semble évident que cette représentation s'éloigne de l'image idéalisée de la structure tubulaire parfaite d'un nanotube de carbone, mais elle est supportée par deux faits réels : l'observation fréquente de tortuosités dans les images de NTC prises par différents techniques de microscopie non-optique (TEM, SEM, STM, AFM) et l'existence naturelle des défauts topologiques sur la structure d'un nanotube de carbone lors de sa synthèse qui peuvent induire le changement d'orientation des plans de croissance tubulaire. Les simulations par Dynamique Brownienne de la réponse dynamique d'un tel modèle physique montrent un comportement terminal classique et l'activation de nouveaux processus de relaxation aux fréquences intermédiaires qui dépend fortement de la constante de rigidité du potentiel de flexion et de la longueur de persistance du nanotube de carbone (i.e. le nombre de barres).

**14h50**

**David Brown (David.Brown@univ-savoie.fr)**

*Professeur, Laboratoire Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques LMOPS, Université de Savoie*

### **Molecular modelling studies of nanocomposites and permeation in polymer-based systems**

This talk will present the application of classical simulation methods of molecular dynamics (MD) and Monte Carlo (MC) to polymers from studies of bulk amorphous systems through to more recent advances in the preparation of inhomogeneous systems such as composites and films.

Amorphous polymer systems present a challenge for the simulator because of the broad range of relaxation times. Although many techniques exist in the literature for preparing samples of amorphous polymers, very few have actually been verified. It will be shown here that the use of the hypothesis of Flory has allowed the development of a robust hybrid Pivot MC-MD technique which can be used to prepare polymers of arbitrary connectivity in the amorphous state. The method's reliability stems from the systematic confrontation of the results of single-chain sampling, using Pivot MC-MD, with those of brute force MD calculations of a bulk melt of oligomers of the same length, for which equilibrium can be obtained within time scales available to atomistic level simulation.

The above approach has been used to prepare polymer matrices into which have been inserted inorganic spherical nanoparticles. Results will be presented here concerning the effect of the increasing particle size on the thickness of the interphase, i.e. the perturbed zone of polymer surrounding the inclusion. The behaviour of the mass density, molecular orientation, fraction of *trans* conformers as well as dynamic properties are presented as a function of the distance from the nanoparticle surface. Long simulations have been carried out to determine the variation in the glass transition of the filled polymers as compared to the pure systems. The Young's, bulk and shear moduli have been measured using non-equilibrium methods. It is established that, within errors, the interphase thickness is independent of the size of the nanoparticle.

In a second part of the talk, studies of gas permeation in amorphous polymers will be presented. Both explicit models of polymer membranes and periodic models of the bulk have been generated. The former give detailed information concerning the initial phase of gas uptake and "skin effects" but are limited in terms of predictions of solubility by the long times required to attain equilibrium due to the slow diffusion of the penetrants. The direct introduction of penetrants into periodic systems circumvents the slow diffusion problem but introduces difficulties with respect to the determination of the external gas pressure corresponding to the imposed uptake. However, an iterative procedure, based on the equality of the chemical potential of the gas in the polymer and gas phases, can be used in order to predict loading and unloading curves. This procedure will be demonstrated in the case of carbon dioxide in three different polyimides. The utility of a Trajectory-Extending Kinetic Monte Carlo (TEKMC) method will also be illustrated. This technique, based on an analysis of the actual CO<sub>2</sub> trajectories during the MD production runs, allowed us to extend them by more than three orders of magnitude.

**15h40 Café**