

Modélisation de la croissance et étude des propriétés élastiques des agrégats de sphérolites

F. DETREZ^a, N. AUFFRAY^a, C.T. NGUYEN^a, L. CHEVALIER^a

a. Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Échelle, MSME UMR 8208
CNRS, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France
fabrice.detrez@u-pem.fr

Résumé :

Les matériaux polymères semi-cristallins jouent un rôle essentiel dans l'industrie. La modélisation et la prédiction des microstructures polymères ont des intérêts environnementaux et économiques évidents. Dans cette étude, on construit une modélisation à l'échelle mésoscopique des agrégats de sphérolites. La croissance des sphérolites est simulée par un modèle de champs de phases et par un automate cellulaire. La nucléation des sphérolites est modélisée en utilisant le concept de temps de nucléation locale aléatoire. Les paramètres cinétiques de la nucléation et du taux de croissance des cristaux sont identifiés à partir de données expérimentales sur le PESU. Les microstructures générées sont utilisées pour étudier l'anisotropie élastique à l'échelle mésoscopique.

Abstract :

Semicrystalline polymer materials play an essential role in the industry. The modeling and prediction of polymer microstructures has obvious environmental and economic interests. In this study, a mesoscale modeling of spherulite pattern formation is constructed. For this purpose, the spherulite growing is modeled by a multi-phase fields model and by a cellular automaton. The spherulite nucleation is modeled using the concept of random local nucleation time. The kinetics parameters of nucleation and crystal growth rate are identified from PESU experimental data. The generated microstructures are used to study the elastic anisotropy at the mesoscopic scale.

Mots clefs : Cristallisation, Sphérolite, Nucléation, Modèle numérique, Élasticité anisotrope

Introduction

Dans le but de prédire le comportement macroscopique des polymères semi-cristallins à partir de l'échelle atomique, il est nécessaire de pouvoir générer des microstructures sphérolitiques. L'objectif de ce travail est de construire un outil numérique efficace pour générer des Volumes Élémentaires Représentatifs (VER) remplis de sphérolites. La nouveauté du travail se situe dans l'introduction du concept de temps de nucléation pour modéliser la nucléation hétérogène. Le temps de nucléation est un temps associé à

chaque élément de volume élémentaire définissant à quel instant il y aura nucléation. L'apport majeur de ce concept est de rendre les simulations numériques plus performantes. Dans les études sur la nucléation de sphérolites, il existe deux approches : la première décrivant les résultats d'essais calorimétriques par des modèles de type Avrami [1] et la seconde se basant sur les observations de microscopie optique [2, 3]. Nous choisissons d'adopter la deuxième approche comme point de départ, car elle fournit directement la vitesse de croissance de sphérolites et la fréquence de germination.

Les résultats des simulations (2D) de croissance de sphérolites fournissent l'orientation des cristallites, ϕ , en tout point de l'espace. Or le comportement élastique est anisotrope à l'échelle des lamelles cristallines. Donc nous utilisons l'angle ϕ pour définir le comportement élastique en chaque point du VER. À l'aide de cette modélisation, nous étudions l'anisotropie du comportement homogénéiser en fonction de la taille du VER.

Modélisation de la croissance et de la nucléation

Dans ce travail, nous partons des résultats expérimentaux de Okui et al. [3] qui identifient pour différentes températures les paramètres du modèle cinétique de Turnbull & Fisher [4] pour le PESU. Ce modèle donne la vitesse de croissance de sphérolites, $G(T)$, en fonction de la température T :

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_g}{RT}\right), \quad \text{avec } \Delta F_g = K_g \frac{T_m^0}{T_m^0 - T} \quad (1)$$

ainsi que le taux de nucléation $I(T)$ en fonction de la température T

$$I(T) = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_i}{RT}\right), \quad \text{avec } \Delta F_i = K_i \left(\frac{T_m^0}{T_m^0 - T}\right)^2 \quad (2)$$

où ΔF_g et ΔF_i correspondent aux barrières énergétiques relatives à la nucléation secondaire et la nucléation primaire respectivement ; ΔE_g et ΔE_i sont les barrières d'énergie modélisant la viscosité du fondu ; T_m^0 la température de fusion du cristal ; G_0 et I_0 des paramètres matériaux et R la constante des gaz parfait.

Le taux de nucléation $I(T)$ permet de générer aléatoirement les temps de nucléation associé à chaque cellule de l'automate cellulaire. La vitesse de croissance $G(T)$ combinée à l'ensemble des temps de nucléation sont les entrées du modèle de l'automate cellulaire qui fournit le taux de cristallinité locale en fonction du temps ainsi que l'orientation champ des cristallites, ϕ en chaque point de l'espace (voir par exemple Figure 1).

Modélisation du comportement élastique

L'outil de génération d'agrégat sphérolitique est utilisé pour générer aléatoirement des VER de plusieurs taille. Le comportement élastique anisotrope de l'empilement de lamelles cristalline phase amorphe s'exprime dans la base associé aux lamelles par

$$C = \begin{pmatrix} 7.6 & 5.6 & 0 \\ 5.6 & 14.1 & 0 \\ 0 & 0 & 1.18 \end{pmatrix} \quad (\text{GPa}) \quad (3)$$

Ces valeurs correspondent aux valeurs obtenues par homogénéisation périodique d'un bi-couche cristal amorphe de PET à 25°C avec une fraction volumique de cristal de 50%. Les paramètres des phases amorphes et cristallines proviennent des travaux de thèse F. Bédoui [5].

Le comportement élastique en chaque point du VER est obtenue en tournant la matrice C d'un angle ϕ . Le problème élastique qui en découle est résolu par la méthode des éléments finis. En utilisant la démarche développé dans [6], les propriétés homogénéisées sont obtenues pour trois types de conditions aux limites (KUBC, LUBC et périodique) en faisant une étude statistique pour plusieurs dimensions de VER.

Résultats

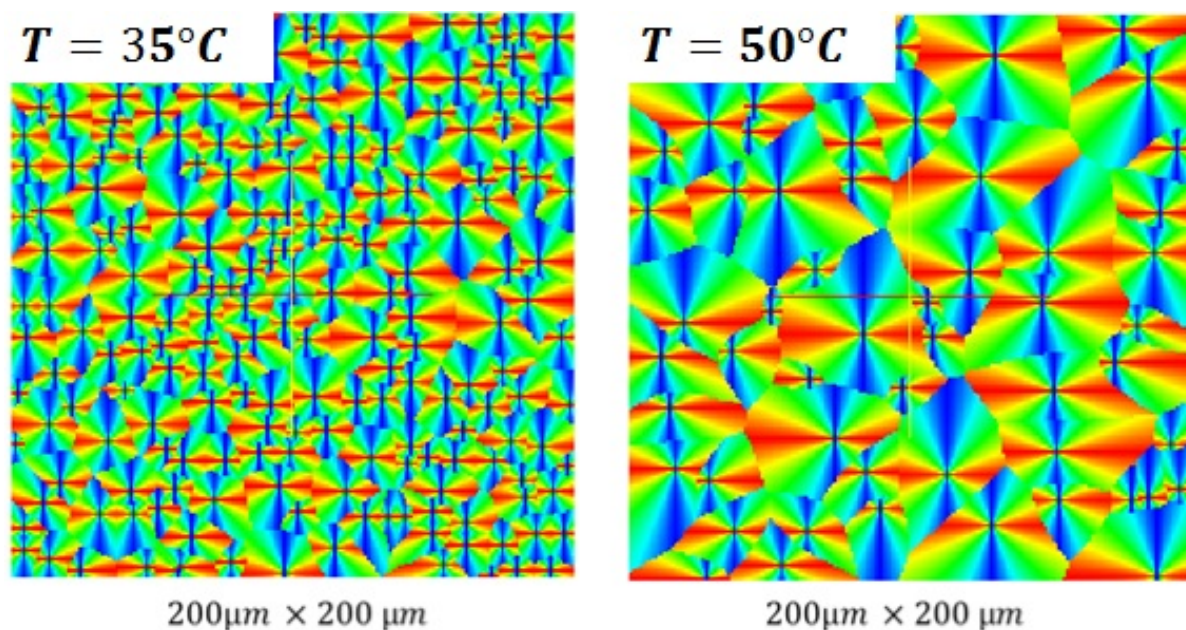


FIGURE 1 – Exemples de microstructures obtenues pour deux températures. Le contraste est dû à l'orientation des lamelles, ϕ dans les sphérolites. (L'ensemble des résultats est présenté à l'aide du logiciel Paraview [11])

La figure 1 présente un exemple de microstructures obtenues à deux températures. Nous observons que la taille des sphérolites est inversement proportionnelle à la vitesse de nucléation. De plus, on constate que les frontières entre les sphérolites ne sont pas des lignes droites ce qui est caractéristique d'une nucléation hétérogène.

La figure 2 montre le champ de contrainte équivalent de von Mises pour des chargements en elongation et en cisaillement. Nous pouvons voir l'apparition de bandes de cisaillement inclinées approximativement à 45° et qui passent préférentiellement par le cœur des sphérolites ou par les interfaces entre les sphérolites.

Conclusion

Dans cette étude, nous avons développé un automate cellulaire pour construire des microstructures réalistes. Il permet de reproduire les effets de la température sur la taille de sphérolites et sur la cinétique de

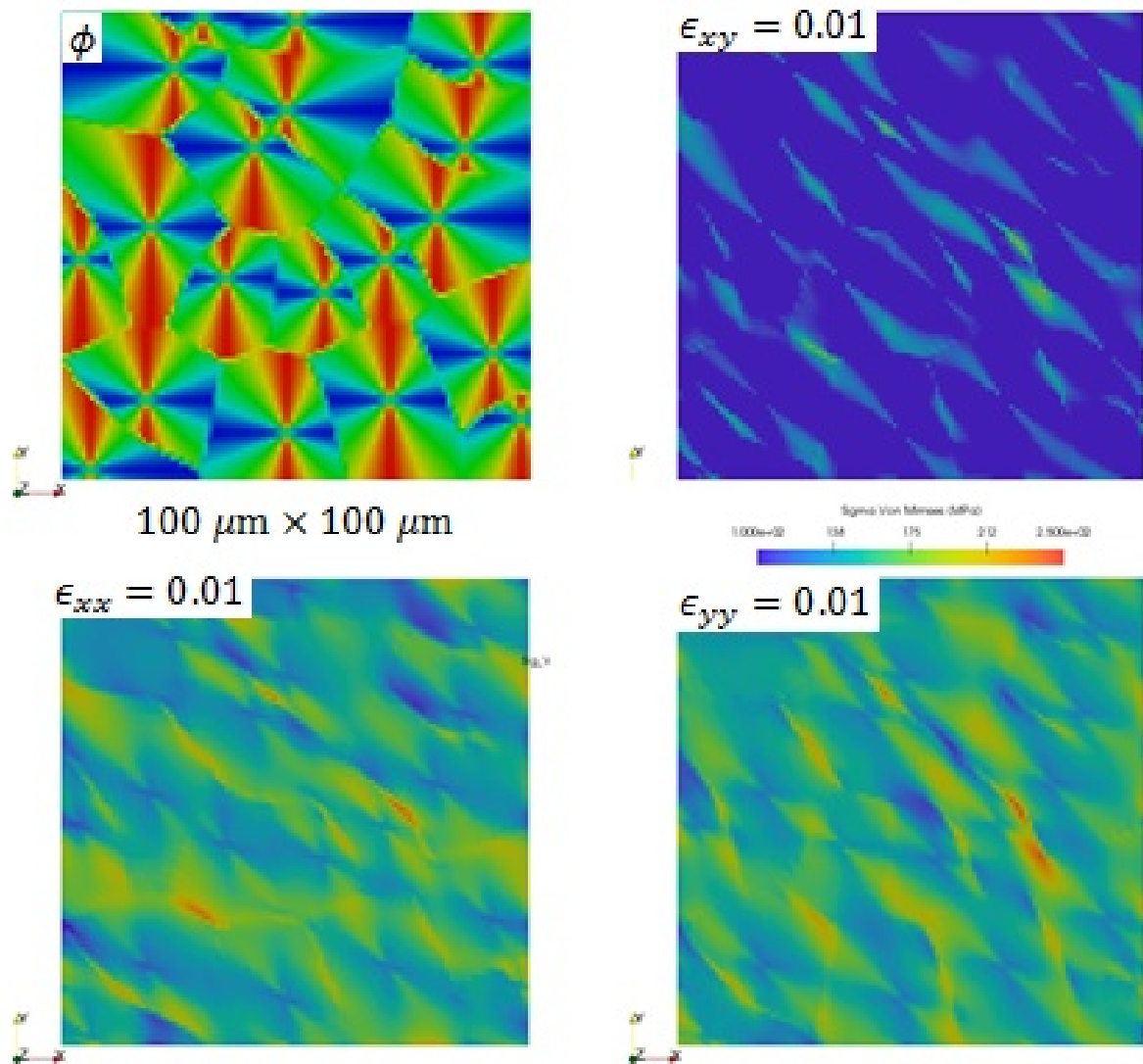


FIGURE 2 – (a) Champs d'orientation des cristallites ϕ , (b) champ de contrainte équivalente de von Mises pour une déformation macroscopique de cisaillement avec des conditions aux limites périodiques et pour une elongation suivant x (c) puis suivant y (d).

cristallisation. L'efficacité de cet outil numérique provient du concept de temps de nucléation. En effet, la création de VER ayant plusieurs milliers de sphérolites est facilement atteignable.

Une modélisation du comportement élastique a été proposée où l'anisotropie locale est définie grâce à l'orientation des cristallites, ϕ , obtenue à l'issue des simulations de croissance des sphérolites.

L'une des perspectives de ces travaux est de comparer nos résultats sur l'influence de la taille des VER avec ceux issus des travaux expérimentaux de corrélations d'images obtenues par microscopie électronique à balayage *in situ* [7]. Une autre perspective serait de comparer les propriétés homogénéisées à celles obtenues par les méthodes d'homogénéisation par champs moyen [5, 8, 9, 10].

Remerciement

Les auteurs présentent leurs remerciements à l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée pour le financement de la bourse de stage de C.T. Nguyen.

Références

- [1] E. Piorkowska, A. Galeski, J.-M. Haudin, Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions, *Progress in Polymer Science*, 31 (2006) 549–575.
- [2] K.N. Okada, M. Hikosaka, Polymer Nucleation, In *Handbook of Polymer Crystallization*, John Wiley & Sons (2013) 125–161.
- [3] N. Okui, S. Umemoto, R. Kawano, A. Mamun, Temperature and molecular weight dependencies of polymer crystallization, In *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*, Springer Berlin Heidelberg, (2007) 391–425.
- [4] D. Turnbull, J.C. Fisher, Rate of nucleation in condensed systems, *The Journal of Chemical Physics*, 17 (1949) 71–73.
- [5] F. Bédoui, Étude du comportement élastique et viscoélastique linéaire des polymères semi-cristallins par approche micromécanique. Thèse, École Nationale Supérieure des Arts et Métiers, 2005.
- [6] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, D. Jeulin, Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach, *International Journal of Solids and Structures*, 40 (2003) 3647–3679.
- [7] J. Teixeira-Pinto, C. Nadot-Martin, F. Touchard, M. Gueguen, S. Castagnet, Towards the size estimation of a representative elementary domain in semi-crystalline polymers. *Mechanics of Materials*, 95 (2016) 116–124.
- [8] F. Bédoui, J. Diani, G. Régnier, Micromechanical modeling of elastic properties in polyolefins, *Polymer*, 45 (2004) 2433–2442.
- [9] F. Bédoui, F., Diani, J., Régnier, W. Seiler, Micromechanical modeling of isotropic elastic behavior of semicrystalline polymers. *Acta Materialia*, 54 (2006), 1513-1523.
- [10] J. Diani, F. Bédoui, G. Régnier, On the relevance of the micromechanics approach for predicting the linear viscoelastic behavior of semi-crystalline poly (ethylene) terephthalates (PET), *Materials Science and Engineering : A*, 475 (2008) 229–234.
- [11] U. Ayachit, *The ParaView Guide : A Parallel Visualization Application*, Kitware (2015)