

## Simulation par dynamique moléculaire de la déformation élastique et plastique de polyéthylènes semi-cristallins

Bernard Monasse, Séverine Queyroy & Olivier Lhost\*

*Ecole des Mines de Paris, \*Innovene  
Centre de Mise en Forme des Matériaux, \* Centre de Recherche  
Rue Claude Daunesse BP 207 06904 Sophia-Antipolis, \* rue de Ransbeek, Bruxelles (Belgique)  
bernard.monasse@ensmp.fr*

### Résumé :

*La déformation plastique d'un polyéthylène semi-cristallin est simulée par dynamique moléculaire. Les molécules sont décrites avec tous les atomes pour pouvoir décrire les phases cristalline et amorphe. Dans ce modèle, deux molécules de haute masse molaire participent à la formation de ces deux phases amorphe, avec des conditions triplement périodiques. C'est un des premiers modèles physiquement couplés qui inclut les propriétés d'organisation moléculaire connus. Une traction est appliquée perpendiculairement aux lamelles à vitesse de traverse imposée. Le mode de déformation des phases amorphe et cristalline, ainsi que l'évolution de la force, sont analysés en fonction de la déformation microscopique. Cette analyse permet de préciser les détails d'organisation de la phase amorphe compatibles avec les prédictions de comportement rhéologique. De plus, dans tous les cas apparaît un phénomène de cavitation dans la phase amorphe dont l'origine est alors expliquée.*

### Abstract :

*The plastic deformation of a semi-crystalline polyethylene is predicted by molecular dynamics method. A full-atom model is able to predict the correct amorphous and crystalline phase. Two high molecular weight molecules are involved in these two phases with 3D-periodic conditions. This is one of the first fully coupled model including the main features of the molecular organization. A tensile experiment is applied on the molecular system perpendicular to the lamellae surface under a constant rate. The mechanism of deformation inside the amorphous and crystalline phases, and the force evolution, are detailed as a function of microscopic deformation. This analysis is able to check the effect of details of molecular structure in the amorphous phase on the solid-state rheology. Moreover, a cavitation appears very early in the amorphous phase for all the simulations*

**Mots-clefs : Dynamique moléculaire ; polyéthylène ; déformation plastique**

### 1 Introduction

La structure moléculaire des polymères et leurs conditions de cristallisation influent fortement sur l'organisation semi-cristalline et le comportement mécanique résultant à l'état solide. Leur comportement rhéologique dépend beaucoup de l'organisation du polymère mais également du chemin de déformation (traction, compression, cisaillement ...). La structure sphérolitique se forme spontanément à la suite de cristallisations en condition statique. Au cours d'une traction la déformation est hétérogène au sein du sphérolite et débute en zone équatoriale par rapport à la direction de traction, pour ensuite se propager vers les zones polaires [1]. Ce processus de déformation sera différent suivant les modes de sollicitation, ce qui explique la différence de rhéologie. Des modèles moléculaires ont permis de reproduire les principales différences de comportement rhéologique en considérant des modèles mécaniques de la phase cristalline et de la phase amorphe [2]. Ils ont permis de démontrer que l'échelle moléculaire est pertinente pour prédire ce comportement rhéologique complexe. Ce sont des modèles découplés, traitant

indépendamment les phases cristalline et amorphe, à l'échelle mésoscopique, où la phase cristalline est décrite par des plans de glissement, caractérisés par des scissions critiques résolues, et la phase amorphe par des haltères élastiques à extensibilité finie (haltères de Langevin) [2]. Un modèle moléculaire où les chaînes participent aux deux phases est nécessaire pour prévoir un calcul couplé de la déformation de la phase amorphe et de la phase cristalline. Il doit donc décrire l'organisation moléculaire initiale des phases cristalline et amorphe. Les molécules seront décrites par un modèle tous atomes aussi bien dans la phase amorphe et la phase cristalline, ce qui laisse tous les degrés de liberté au système moléculaire. La simulation est réalisée par dynamique moléculaire, après construction du modèle stabilisé, pour l'essai de traction. Ce modèle permet de prédire le mode de déformation ainsi que la rhéologie résultante à l'échelle atomique.

## 2 Définition du modèle moléculaire

La définition physique de ces modèles moléculaires constitue une difficulté intrinsèque. En effet, ils doivent respecter l'ensemble des paramètres physiques connus et de paramètres moléculaires rarement décrits dans la bibliographie. En premier lieu il s'agit de définir la masse molaire du polyéthylène qui a été fixée à 108 656 g/mol, valeur courante pour un polyéthylène haute densité. Il faut choisir ensuite le domaine représenté à l'intérieur du sphérolite. Les expériences montrent que ce sont les zones équatoriales d'un sphérolite qui se déforment le plus tôt, dans le cas d'une traction dans une direction polaire. Cette zone est simulée par une superposition de lamelles cristallines parallèles séparées par de la phase amorphe soumises à une traction dans une direction normale aux plans, tel un millefeuilles. Le taux de cristallinité est connu, nous le fixerons à 75%, classique pour un polyéthylène linéaire cristallisé en laboratoire en condition isotherme. L'épaisseur des lamelles de 9 nm fixe l'épaisseur des domaines de phase amorphe à environ 3 nm. Tous les segments carbonés en conformation zig-zag planaire dans la phase cristalline sont dirigés dans l'épaisseur, normale au plan des lamelles. Ils sont organisés dans un cristal en phase orthorhombique, de paramètres de maille :  $\mathbf{a} = 0,74$  nm,  $\mathbf{b} = 0,493$  nm,  $\mathbf{c} = 0,254$  nm [3]. 72 groupements  $\text{CH}_2$  sont nécessaires pour définir un segment dont la longueur correspond à l'épaisseur d'une lamelle cristalline. Enfin, nous savons que chacune des molécules participant aux phases amorphes et cristallines ont un rayon de giration proche de celui d'une pelote statistique.

Mis à part ces données bien établies, restent nombres de paramètres moléculaires nécessaires pour construire un modèle moléculaire d'un polymère semi-cristallin. Les segments sortant d'un cristal peuvent participer à plusieurs types d'arrangements dans la phase amorphe :

- produire un repliement serré, comportant environ 3 motifs monomère, qui fait rentrer la molécule directement dans le même cristal,
- participer à une boucle lâche, comportant beaucoup plus de motifs monomères que les repliements serrés,
- former un segment de molécule lien, reliant deux lamelles cristallines parallèles,
- deux boucles lâches issues de deux cristaux en vis-à-vis peuvent former un enchevêtrement.

Les molécules lien et les enchevêtrements joignent physiquement les cristaux par l'intermédiaire des liaisons covalentes moléculaires, alors que les repliements n'y contribuent pratiquement pas. La connaissance des fractions de chacune de ces contributions est donc a priori très importante pour connaître le mode de déformation de cet ensemble semi-cristallin et sa réponse mécanique. La fraction de chaque contribution a été déduite de méthodes de Monte-Carlo [4-6]. Elle dépend directement des mécanismes de cristallisation. Certains auteurs soutiennent que la fraction de chaînes liens est importante, sans valeur publiée mais qui pourraient s'approcher de 0,5, [4] alors que d'autres annoncent des taux très faibles, inférieur à 0,1 [5-6]. La fraction d'enchevêtrements n'est pas prédite. La réponse mécanique résultant de si

grands écarts de molécules lien devrait a priori être significative. La bibliographie prévoit que les repliements serrés doivent préférentiellement être organisés dans des plans parallèles, du fait du mécanisme de croissance cristalline [7]. Par contre, pratiquement aucun article n'analyse la distribution spatiale de ces événements dans le plan séparant les phases cristalline et amorphe alors que celle-ci peut avoir une incidence sur les mécanismes de déformation de chaque phase. Enfin, nous ne connaissons pas a priori la longueur des segments de molécules lien ou leur distribution. Seule une référence prédit une distribution large de longueur de ces segments [6]. Les molécules doivent respecter toutes ces conditions pour former un domaine semi-cristallin. Nous devons rajouter des contraintes supplémentaires propres à la modélisation moléculaire. Nous avons choisi de décrire les molécules avec tous les atomes (all-atoms description) et non un modèle de type coarse-grained, à atomes équivalents, pour avoir une prédiction physique des deux phases. Le modèle de Dynamique Moléculaire utilise une condition de triple périodicité. Pour empêcher des artefacts de répliques il faut que les dimensions latérales du domaine soient supérieures aux plus grandes distances d'interaction simulées : interactions de van der Waals avec un cutoff de 1 nm. Les dimensions **A** et **B** doivent également être des multiples des paramètres de maille cristallines **a** et **b**. Nous avons retenu suivant la direction **C** deux alternances de phases cristalline et amorphe et donc un domaine dont les dimensions sont : **A** = 3,7 nm, **B** = 3,944 nm et **C** = 26 nm. Il est formé avec deux molécules de même masse molaire  $M = 108\,656$  g/mol et comporte donc 46 570 atomes.

La construction d'un modèle moléculaire a été réalisée avec le logiciel Hyperchem. Il comporte plusieurs étapes (Fig. 1):

- Création d'un cristal avec des molécules en conformation zig-zag planaire d'épaisseur 9 nm,
- Superposition de deux cristaux identiques (fig. 1a),
- Création d'un tableau de connectivités pour décrire le passage des deux molécules par tous les sites aux interfaces en respectant les critères exposés plus haut,
- Création des repliements serrés, suivant des plans parallèles, puis des boucles lâches sans orientation privilégiée à partir des surfaces cristallines (figs. 1b 1c),
- Création des molécules liens de longueur fixée sur les mêmes surfaces (fig. 1d),
- Relaxation de la phase amorphe, par Dynamique Moléculaire (fig. 1e),
- Couplage des phases amorphes et cristallines.
- Relaxation de l'ensemble du système par Dynamique Moléculaire.

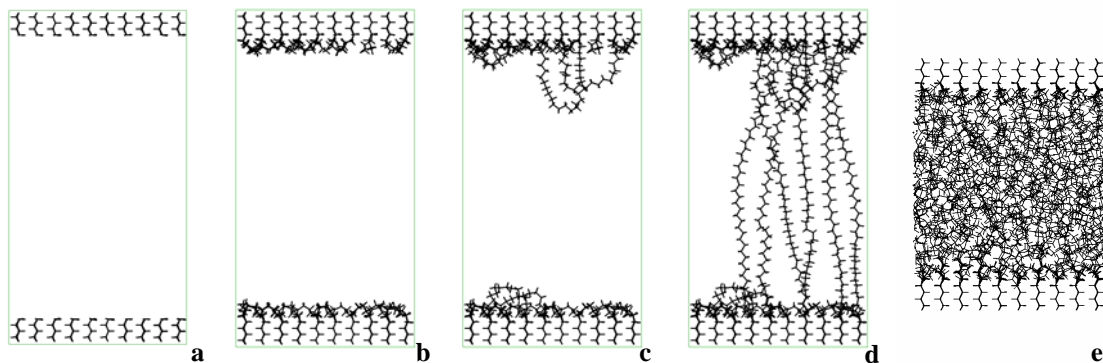


Figure 1: Création de la phase amorphe : a, surfaces cristallines ; b, repliements serrés ; c, repliements lâches ; d, molécules-lien ; e, relaxation par Dynamique Moléculaire

Trois modèles ont été créés dans lesquels nous avons fait varier les deux paramètres les moins bien connus : la fraction de molécules-lien et leur distribution de longueur, nous n'avons pas fait intervenir d'enchevêtrements (Tableau 1).

système	1	2	3
% molécule-lien	43	17	43
distribution molécules-lien	étroite	étroite	large

Tableau 1 : variation de pourcentage de molécules-lien et de leur distribution de longueur entre les trois modèles moléculaires étudiés

Les modèles ainsi créés sont stables globalement et aussi bien dans les phases cristalline qu'amorphe. Nous avons étudié l'évolution de l'énergie du système en Dynamique Moléculaire à température ambiante qui s'est stabilisée à un minimum d'énergie interne. La phase cristalline relaxée est toujours orthorhombique avec des paramètres de maille qui ont peu évolué  $\mathbf{a} = 0,73$  nm,  $\mathbf{b} = 0,4841$  nm,  $\mathbf{c} = 0,2514$  nm. Les caractéristiques du modèle de Dynamique moléculaire seront exposées dans le prochain chapitre.

### 3 Méthode et traction par Dynamique Moléculaire

Les simulations de Dynamique Moléculaire ont été réalisées avec le logiciel DL\_POLY [8] qui a été adapté pour effectuer des tractions dans la direction C. L'ensemble thermodynamique est un ensemble NPT (Gibbs) pour la relaxation et un ensemble N $\sigma$ T ( $\sigma$  tenseur des contraintes) pour les essais de traction. N est le nombre d'atomes, P la pression (1 bar) et T la température (27°C = 300K) réglés par un thermostat et un barostat de Berendsen, avec des constantes de temps respectivement de 0,5 et 10 ps. Le champ de force est de type Dreiding [9] modifié par Dehault pour mieux reproduire la phase cristalline [10]. Le potentiel d'interactions comporte les contributions suivantes pour décrire les liaisons et interactions:

- Liaison :  $V(r) = 1/2 k_B(r-r_0)^2$   $k_B=700 \text{ kcal.mol}^{-1}\text{Å}^{-2}$  et  $r_{oCC}=0,153$  nm,  $r_{oCH}=0,109$  nm (1)
- Angle de valence :  $V(\theta) = 1/2 k_\theta[\cos(\theta)-\cos(\theta_0)]^2$   $k_\theta=112.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ,  $\theta_0=109.47^\circ$  (2)
- Angle de torsion :  $V(\phi) = k_\phi[1+\cos(m\phi-\delta)]$   $k_\phi=0.17 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ,  $m=3$  and  $\delta=0$  (3)
- van der Waals  $V(r) = C_e \exp(-r/\rho) - C_6/r^6$   $C_{eCC}=6740.34 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ,  $C_{eCH}=5609.57 \text{ kcal.mol}^{-1}$   
 $C_{eHH}=1473 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ;  $C_{6CC}=780.99 \text{ kcal.mol}^{-1}\text{Å}^6$ ,  $C_{6CH}=134.38 \text{ kcal.mol}^{-1}\text{Å}^6$ ,  $C_{6HH}=26.10 \text{ kcal.mol}^{-1}\text{Å}^6$ ;  $\rho_{CC}=0.3571$ ,  $\rho_{CH}=0.2857 \text{ Å}$ ,  $\rho_{HH}=0.2778 \text{ Å}$  (1)

Les interactions de van der Waals sont tronquées à 1 nm. Le pas de temps pour la résolution est 1 fs ( $10^{-15}$  s) et la vitesse de traction est généralement de 0,1 nm/ps ce qui donne une vitesse de déformation initiale de  $4.10^9 \text{ s}^{-1}$ . Les essais de traction avec les trois modèles différant par la fraction de molécules lien et leur distribution de longueur montrent le même type de déformation globale (fig. 2).

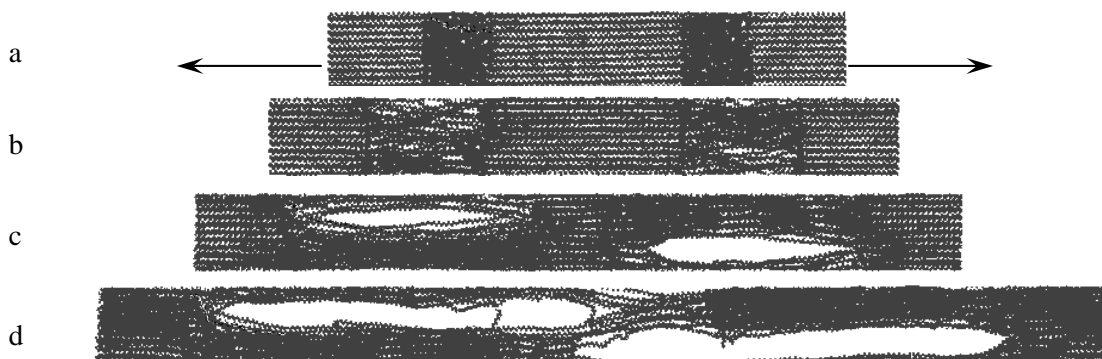


Figure 2: Evolution du système semi-cristallin au cours du temps ; a, état initial ; b,  $\lambda = 0.2$ ; c,  $\lambda = 0.5$ ; d,  $\lambda = 1$

Dans tous les modèles la phase amorphe se déforme avant la phase cristalline (entre figs. 2a et 2b) puis la phase cristalline est progressivement détruite. Ce phénomène sera analysé après plus en détail. A cette échelle, la nanocavitation dans la phase amorphe est le phénomène le plus remarquable. Elle apparaît dès les premiers stades de la déformation et son apparition est inéluctable à pression atmosphérique. Au cours de la traction les dimensions latérales, suivant **A** et **B**, n'évoluent pratiquement pas dans le cristal et donc dans la phase amorphe, par contre la phase amorphe s'allonge suivant la direction **C** et sa densité diminue donc, ce qui se traduit par l'apparition de nanocavités (fig. 2b) qui vont croître pour finir par coalescer (figs. 2c, 2d).

Les courbes de traction  $\sigma = f(\lambda)$  sont prédites par le modèle (fig. 3). Elles présentent la même évolution globale, une augmentation de la contrainte jusqu'à une déformation  $\lambda \sim 0,2$  puis une chute de contrainte suivie d'oscillations. Cette décroissance résulte de la destruction des cristaux associés à la formation des cavités (figs. 2c 2d). Le comportement en grande déformation ne sera pas considéré ici car il n'est pas représentatif de la déformation d'une structure sphérolitique, la déformation n'est alors plus limitée à la zone équatoriale. Nous concentrerons notre analyse jusqu'au pic de contrainte, caractéristique du début de destruction du cristal. Le pic de contrainte  $\sigma_{\max} = 1,9$  GPa, pour une structure comportant 43% de molécules-lien, est très élevé du fait de la très forte vitesse de déformation ( $10^9$  s<sup>-1</sup>). Des simulations à différentes vitesses de déformation ont donné un coefficient de sensibilité à la vitesse  $n = 0,088$  avec une loi puissance, très proche de la valeur trouvée expérimentalement jusqu'à  $10^{-3}$  s<sup>-1</sup>. Le raccordement entre contraintes simulée et calculée est bon, en tenant compte du rapport de vitesses de déformation. Ce résultat signifie que les simulations sont aptes à décrire un comportement viscoplastique au seuil de plasticité. Cette contrainte seuil n'est plus que de 0,8 GPa lorsque 17% de segments liens relient les cristaux. Par conséquent, une augmentation d'un facteur 2,4 de segments lien augmente d'un facteur 1,4 la contrainte seuil.

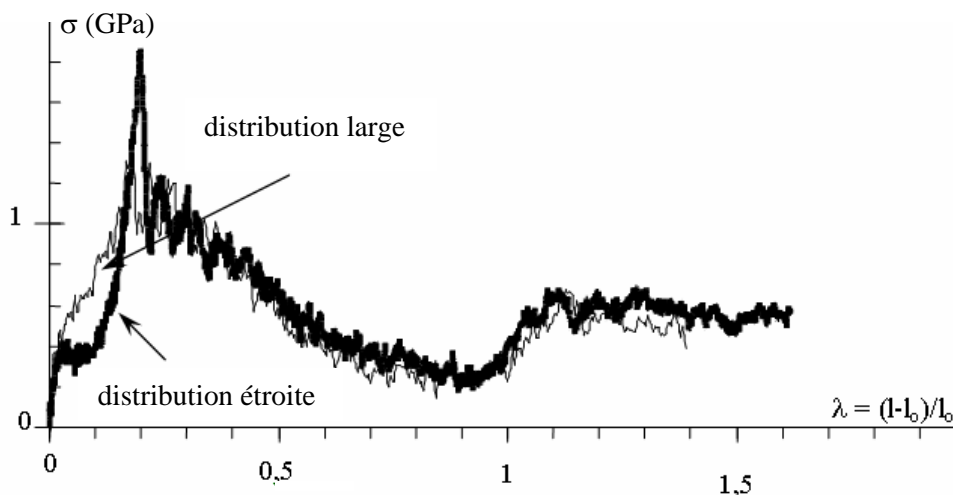


Figure 3 : prédiction de la contrainte en fonction de la déformation pour deux distributions de longueur de segments lien (43% de segments lien)

La distribution des longueurs de molécules-lien influe fortement sur les mécanismes de déformation et la rhéologie à faible déformation nominale. Pour une distribution étroite toutes les molécules-lien, de même longueur, sont étirées identiquement dans la phase amorphe jusqu'à une extension limite, à partir de laquelle la phase cristalline commence à être déformée (fig. 4). Le plateau de contrainte résulte du comportement d'haltère de Langevin (fig. 3). Une distribution large implique que les chaînes courtes initialement tendues sont déformées dès le début de l'essai et commencent à déformer localement la phase cristalline, puis ce phénomène se reproduit progressivement avec des molécules-lien de plus en plus longues. La contrainte

évolue plus régulièrement en fonction de la déformation, comme observé expérimentalement. Nous pouvons conclure que dans les polyéthylènes haute densité classiques les molécules-lien ont des longueurs largement distribuées. Par conséquent, la déformation plastique apparaît très tôt et progressivement.

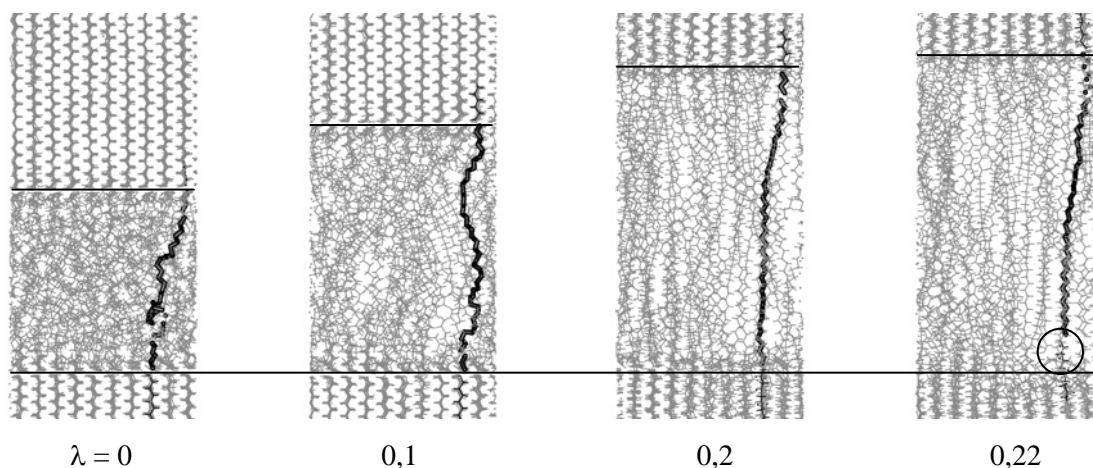


Figure 4 : Mécanisme de déformation des molécules liens dans la phase amorphe et dans la phase cristalline ; ○ début de déchaussement de segments du cristal

#### 4 Conclusions

La modélisation de la traction de polyéthylènes haute densité par Dynamique Moléculaire permet de prédire les mécanismes de déformation et la rhéologie résultante. Elle permet de conclure sur des détails microstructuraux difficilement accessibles par d'autres méthodes et de faire le lien avec le comportement mécanique macroscopique à faible déformation.

#### Références

- 1 Weynant, E., Haudin, J.M. & G'Sell, C. 1980, n-situ observation of the spherulite deformation in polybutene-1 (Modification I), *J. Mater. Sci.*, **15**, 2677-2692
- 2 G'Sell, C. & Dahoun, A. 1994 Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation, *Mater. Sci. Engin. A*, **175**, 138-199
- 3 Bunn, C.W. 1939, The crystal structure of long-chain paraffin hydrocarbons, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 482-491
- 4 Yoon, D.Y., & Flory, P.J. 1977 Small-angle neutron scattering by semicrystalline polyethylene, *Polymer*, **18**, 509-513
- 5 Guttman, C. M., DiMarzio, E. A. & Hoffman, J. D. 1981 Modelling the amorphous phase and the fold surface of a semicrystalline polymer - the Gambler's Ruin method, *Polymer*, **22**, 1466-1479
- 6 Balijepalli, S., Rutledge, G.C. 2000 Conformational statistics of polymer chains in the interphase of semi-crystalline polymers, *Comput. Theor. Polym. Sci.*, **10**, 103-113
- 7 Hoffman, J.D. & Lauritzen, J.I. 1961 Crystallization of Bulk Polymers with Chain Folding: Theory of Growth of Lamellar Spherulites, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **65A**, 297-336
- 8 Smith, W. & Forester, T.R. 1996 DL\_POLY: molecular simulation routines, The Council for the Central Laboratory of the Research Councils, Daresbury Laboratory, Warrington
- 9 Mayo, S.L., Barry, S.L., Olafson, D. & Goddard III, W.A. 1990 DREIDING: a generic force field for molecular simulations, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8897-8909
- 10 Dehaudt, E. 2001 Fusion et cristallisation des paraffines et polyéthylènes, prédiction par dynamique moléculaire, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.