

**AIX-MARSEILLE UNIVERSITE  
ECOLE DOCTORALE (ED353)**

**THESE DE DOCTORAT D'AIX-MARSEILLE UNIVERSITE**

Spécialité :

**Mécanique Solides**

présentée par

**Thien An NGUYEN VAN**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'AIX-MARSEILLE UNIVERSITE**

Sujet de la thèse

**Sur la modélisation et la simulation du couplage  
thermo-chimio-mécanique au sein des élastomères  
chargés**

**Directeurs de thèse :**

**Dominique EYHERAMENDY-Stéphane LEJEUNES**

Soutenu le 29 Novembre 2012, devant le jury composé de :

|     |                        |                                                 |              |
|-----|------------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| M   | Jean Claude GRANDIDIER | Professeur, ISAE-ENSMA,P', Poitiers             | Rapporteur   |
| Mme | Noëlle BILLON          | Professeur, MINES ParisTech, Sophia             | Rapporteur   |
| M   | Marc MEDALE            | Professeur, IUSTI Polytech, Marseille           | Examineur    |
| M   | Laurent STAINIER       | Professeur, ECN-GEM, Nantes                     | Examineur    |
| M   | Stéphane MEO           | Maître de conférence, Polytech'Tours-LMR, Tours | Examineur    |
| M   | Adnane BOUKAMEL        | Directeur, EHTP, Casablanca                     | Examineur    |
| M   | Dominique EYHERAMENDY  | Professeur, ECM-LMA, Marseille                  | Directeur    |
| M   | Stéphane LEJEUNES      | Ingénieur de recherche, LMA, Marseille          | Co-directeur |



**AIX-MARSEILLE UNIVERSITE  
ECOLE DOCTORALE (ED353)**

**THESE DE DOCTORAT D'AIX-MARSEILLE UNIVERSITE**

Spécialité :

**Mécanique Solides**

présentée par

**Thien An NGUYEN VAN**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'AIX-MARSEILLE UNIVERSITE**

Sujet de la thèse

**Sur la modélisation et la simulation du couplage  
thermo-chimio-mécanique au sein des élastomères  
chargés**

**Directeurs de thèse :**

**Dominique EYHERAMENDY-Stéphane LEJEUNES**

Soutenue le 29 Novembre 2012, devant le jury composé de :

|     |                        |                                                 |              |
|-----|------------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| M   | Jean Claude GRANDIDIER | Professeur, ISAE-ENSMA,P', Poitiers             | Rapporteur   |
| Mme | Noëlle BILLON          | Professeur, MINES ParisTech, Sophia             | Rapporteur   |
| M   | Marc MEDALE            | Professeur, IUSTI Polytech, Marseille           | Examineur    |
| M   | Laurent STAINIER       | Professeur, ECN-GEM, Nantes                     | Examineur    |
| M   | Stéphane MEO           | Maître de conférence, Polytech'Tours-LMR, Tours | Examineur    |
| M   | Adnane BOUKAMEL        | Directeur, EHTP, Casablanca                     | Examineur    |
| M   | Dominique EYHERAMENDY  | Professeur, ECM-LMA, Marseille                  | Directeur    |
| M   | Stéphane LEJEUNES      | Ingénieur de recherche, LMA, Marseille          | Co-directeur |



A mon père, Nguyen Van Bao  
A ma mère, Tran Thi Tho  
A ma famille,....



# Remerciements

Je tiens, tout d'abord, à remercier Mme. Noëlle BILLON et M. Jean-Claude GRANDIDIER qui ont bien voulu accepter d'être les rapporteurs de ce mémoire. Je voudrais également remercier M. Marc MEDALE, M. Laurent STAINIER et M. Stéphane MEO, d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je voudrais remercier mon ancien directeur de thèse, Adnane BOUKAMEL qui m'a fait confiance et m'a permis de poursuivre ce travail intéressant.

Je tiens à adresser ma très vive gratitude à mes directeurs de thèse, Dominique EYHERAMENDY et Stéphane LEJEUNES, pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont accordé tout au long de ce travail. Leur aide (scientifique ou non) et leurs précieux conseils ont fortement contribué à la bonne réalisation de ce travail. En plus, Dominique EYHERAMENDY m'a beaucoup aidé pour l'obtention d'un financement auprès de l'Ambassade de France au Vietnam pour mon Master. Il m'a offert l'opportunité de poursuivre mes aventures scientifiques en France dans le domaine de la recherche. Pour Stéphane, d'une constante gentillesse, toujours disponible pour apporter de l'aide aux membres de l'équipe dans la résolution de leurs problèmes informatiques, il est pour moi un véritable exemple à suivre dans le travail.

Je voudrais remercier mes professeurs qui ont m'ont apporté leur soutien durant ma scolarité. En particulier, M. Cung LE, que je remercie pour sa confiance et de m'accueillir dans son équipe d'enseignement-recherche de l'Université de Danang, Vietnam. Ses conseils et ses aides ont été très importants pour orienter mes études et obtenir les financements auprès de l'Ambassade de France pour mon séjour en France.

Milles merci à mes amis, tous les membres de l'équipe Méthodes Numérique du LMA avec qui j'ai partagé des moments toujours très conviviaux durant cette thèse.

Je tiens à remercier mes parents pour m'avoir énormément encouragé et soutenu pendant la réalisation de cette thèse. Ils m'ont apporté et m'apporteront toujours un soutien indéfectible.

Je voudrais assurer Trang de mes sentiments profonds, elle m'a beaucoup encouragé et soutenu, particulièrement dans les moments difficiles de ce travail.



# Résumé

## **Sur la modélisation et la simulation du couplage thermo-chimio-mécanique au sein des élastomères chargés.**

Dans ce travail prospectif, nous proposons une modélisation intégrant un couplage thermo-chimio-mécanique pour les élastomères chargés et dissipatifs. En se basant sur les résultats et les observations de la littérature, nous avons développé un cadre thermodynamique général et proposé trois modèles phénoménologiques de comportement. Nos outils principaux sont la thermodynamique des processus irréversibles, la notion d'états intermédiaires, les matériaux standards généralisés. Une variable interne correspondant au degré de réticulation est introduite. L'évolution de cette variable prend en compte une influence thermique et mécanique à travers la pression hydrostatique. Il s'agit d'une des originalités de cette approche. Ce travail se place dans le cadre général des grandes transformations. Un schéma numérique de résolution monolithique des équations bilan par éléments finis est proposé. Ce schéma tient compte de l'hypothèse de faible compressibilité du matériau par un choix judicieux de relations faibles entre inconnues et par le choix des approximations pour ces dernières. La résolution en temps est traitée par un schéma d'Euler implicite associé à une technique de linéarisation de Newton-Raphson. Un modèle orienté objet du matériau thermo-chimio-mécanique est proposé et implémenté en langage Java dans le code FEMJava. Quelques exemples de simulation illustrent le potentiel de ces modèles en reproduisant de manière qualitative des observations expérimentales.

Mot-clés : Couplages multi-physiques, comportement thermo-chimio-mécanique, grandes déformations, processus irréversibles, orienté objet, Java.



# Abstract

## **Modelization and simulation of the thermo-chemo-mechanical behavior of filled rubber**

In this prospective study, we propose a new thermo-chemo-mechanical coupled model for dissipative filled rubber. This work is based on experimental observations and results from the literature. In this context, we have developed three phenomenological constitutive laws within a generic thermodynamical framework.

The models enters the category of the thermodynamics of irreversible processes. Intermediate states are taken into account in the model which is build within the generalized standard materials framework.

The degree of cure is introduced as an internal variable. The evolution of this variable takes into account the thermal influence and the mechanical influence via the hydrostatic pressure. This is one of the features making this model original. A finite strains approach is considered. A finite element model is applied to the global problem. A monolithic solution scheme is built based on an implicit Euler scheme associated to a of Newton-Raphson linearization technique. This scheme takes into account the weak compressibility of the material condition through, first, a judicious choice of weak relations between unknowns, and second, an adequate choice of approximations for the unknowns of problem to enforce the stability of the numerical scheme. An object-oriented model for the constitutive equations of the thermo-chemo-mechanical model is proposed and is implemented in Java into the FEMJava code. Some simulations illustrate the high potential of these models in qualitatively reproducing these experimental observations.

**Keywords :** Multi-physics, thermo-chemo-mechanical behavior, finite strains, irreversible process, object-oriented, Java.



# Table des matières

## Table des matières

### Glossaire

### Introduction

## CHAPITRE 1

|                                                                   |          |
|-------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>Généralité sur les élastomères</b>                             | <b>5</b> |
| 1.1. Domaines d'applications des produits à base élastomère ..... | 9        |
| 1.1.1. Rôles et conditions d'utilisation .....                    | 9        |
| 1.1.2. Quelques exemples d'applications .....                     | 10       |
| 1.2. Description physico-chimique du matériau .....               | 11       |
| 1.2.1. La matrice élastomérique .....                             | 12       |
| 1.2.1.1. Bref aperçu de la composition et structure chimique..... | 12       |
| 1.2.1.2. La densité de réticulation .....                         | 14       |
| 1.2.1.3. La température et l'état de la matière.....              | 16       |
| 1.2.1.4. La cristallisation .....                                 | 18       |
| 1.2.2. Les charges .....                                          | 19       |
| 1.2.2.1. Charges inactives .....                                  | 20       |
| 1.2.2.2. Charges actives.....                                     | 20       |
| 1.2.2.3. Interaction Charges-Gomme .....                          | 21       |
| 1.3. La vulcanisation .....                                       | 21       |
| 1.3.1. Vulcanisation au soufre .....                              | 22       |
| 1.3.2. Vulcanisation au peroxyde .....                            | 24       |
| 1.3.3. Caractérisation du procédé de vulcanisation .....          | 24       |
| 1.3.3.1. Analyse chimique.....                                    | 25       |
| 1.3.3.2. Analyse thermique .....                                  | 25       |

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1.3.3.3. Analyse mécanique.....                                 | 26 |
| 1.3.4. Les facteurs influant le procédé de vulcanisation.....   | 27 |
| 1.3.4.1. Le système de vulcanisation.....                       | 27 |
| 1.3.4.2. La température.....                                    | 28 |
| 1.3.4.3. La pression hydrostatique.....                         | 28 |
| 1.3.5. Les effets du procédé de vulcanisation.....              | 29 |
| 1.3.5.1. Retrait chimique.....                                  | 29 |
| 1.3.5.2. Autres effets.....                                     | 30 |
| 1.4. Comportement thermo-mécanique.....                         | 32 |
| 1.4.1. Elastomères non chargés ou faiblement chargés.....       | 32 |
| 1.4.1.1. Elasticité non-linéaire entropique.....                | 32 |
| 1.4.1.2. Inversion thermo-élastique.....                        | 34 |
| 1.4.2. Elastomères chargés.....                                 | 34 |
| 1.4.2.1. Viscoélasticité.....                                   | 34 |
| 1.4.2.2. Viscoplasticité.....                                   | 36 |
| 1.4.2.3. Auto-échauffement.....                                 | 36 |
| 1.4.2.4. Effet Payne.....                                       | 38 |
| 1.4.2.5. Effet Mullins.....                                     | 39 |
| 1.4.2.6. Endommagement sous chargement monotone.....            | 40 |
| 1.4.2.7. Endommagement sous chargement cyclique en fatigue..... | 40 |
| 1.5. Conclusion.....                                            | 41 |

## **CHAPITRE 2**

|                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Etat de l'art du couplage Thermo-Chimio-Mécanique</b>                         | <b>43</b> |
| 2.1. Thermocinétique.....                                                        | 45        |
| 2.1.1. Modélisation de la vulcanisation.....                                     | 45        |
| 2.1.1.1. Modèles de cinétique mécanistiques.....                                 | 45        |
| 2.1.1.2. Modèles de cinétique empiriques ou phénoménologiques.....               | 48        |
| 2.1.2. Simulation du procédé de vulcanisation par un modèle thermo-chimique..... | 49        |
| 2.2. Modélisation thermo-mécanique dans les élastomères.....                     | 50        |
| 2.2.1. Modèle du couplage thermo-élastique entropique.....                       | 51        |
| 2.2.2. Modèle du couplage thermo-mécanique avec dissipation mécanique.....       | 51        |
| 2.3. Couplage thermo-chimio-mécanique.....                                       | 53        |

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| 2.3.1. Modèles en petites déformations..... | 54 |
| 2.3.2. Modèles en grandes déformations..... | 63 |
| 2.4. Conclusions .....                      | 67 |

### **CHAPITRE 3**

#### **Un modèle du couplage thermo-chimio-mécanique pour les élastomères 69**

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1. Cadre thermodynamique .....                                        | 71  |
| 3.1.1. Description d'avancement de réaction .....                       | 71  |
| 3.1.2. Cinématique .....                                                | 72  |
| 3.1.3. Principes thermodynamiques et hypothèses.....                    | 75  |
| 3.1.4. Loi de comportement .....                                        | 77  |
| 3.1.5. Lois complémentaires .....                                       | 79  |
| 3.1.6. Conservation de la masse .....                                   | 80  |
| 3.1.7. L'équation de la chaleur .....                                   | 81  |
| 3.2. Lois de comportement TCM pour les élastomères .....                | 83  |
| 3.2.1. Un modèle simple basé sur Kelvin-Voigt .....                     | 84  |
| 3.2.1.1. Loi de comportement mécanique .....                            | 84  |
| 3.2.1.2. Loi de comportement chimique .....                             | 85  |
| 3.2.1.3. Loi de comportement thermique .....                            | 87  |
| 3.2.2. Loi de comportement basée sur un modèle de Bingham .....         | 88  |
| 3.2.2.1. Loi de comportement mécanique .....                            | 88  |
| 3.2.2.2. Loi de comportement chimique .....                             | 90  |
| 3.2.2.3. Loi de comportement thermique .....                            | 91  |
| 3.2.3. Loi de comportement basée sur un modèle de Bingham-Maxwell.....  | 91  |
| 3.2.3.1. Loi de comportement mécanique .....                            | 92  |
| 3.2.3.2. Loi de comportement chimique .....                             | 94  |
| 3.2.3.3. Loi de comportement thermique .....                            | 95  |
| 3.2.4. Admissibilité thermodynamique des paramètres du modèle.....      | 95  |
| 3.2.5. Equations bilan.....                                             | 97  |
| 3.3. Identification des paramètres thermo-mécaniques.....               | 98  |
| 3.4. Evaluation des modèles sur des tests élémentaires .....            | 102 |
| 3.4.1. Cisaillement harmonique sous rayonnement thermique .....         | 102 |
| 3.4.2. Tests oedométriques adiabatiques sous rayonnement thermique..... | 106 |
| 3.5. Conclusion .....                                                   | 113 |

|                                                                               |            |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>CHAPITRE 4</b>                                                             |            |
| <b>Simulation du couplage thermo-chimio-mécanique</b>                         | <b>115</b> |
| 4.1. Introduction .....                                                       | 117        |
| 4.2. Formulation variationnelle multi-champs .....                            | 117        |
| 4.2.1. Position du problème en configuration mixte.....                       | 117        |
| 4.2.2. Forme faible du problème.....                                          | 119        |
| 4.3. Discrétisation de la forme faible.....                                   | 120        |
| 4.3.1. Principe de linéarisation .....                                        | 120        |
| 4.3.2. Discrétisation temporelle et linéarisation du problème couplé.....     | 121        |
| 4.3.3. Discrétisation spatiale par la méthode des éléments finis .....        | 126        |
| 4.4. Intégration locale de la loi complémentaire mécanique .....              | 130        |
| 4.5. Implémentation numérique.....                                            | 132        |
| 4.5.1. Condensation statique .....                                            | 132        |
| 4.5.2. Implémentation logicielle .....                                        | 133        |
| 4.6. Applications numériques .....                                            | 137        |
| 4.6.1. Flux normal de chaleur nul aux bords .....                             | 137        |
| 4.6.2. Température imposée et flux normal nuls .....                          | 140        |
| 4.7. Conclusions .....                                                        | 142        |
| <b>Conclusions et Perspectives</b>                                            | <b>143</b> |
| <b>Table des figures.....</b>                                                 | <b>147</b> |
| <b>Table des tableaux.....</b>                                                | <b>153</b> |
| <b>Bibliographie .....</b>                                                    | <b>155</b> |
| <b>ANNEXE A Calcul des tenseurs d'élasticité.....</b>                         | <b>165</b> |
| <b>ANNEXE B Calcul des variations des variables internes mécaniques .....</b> | <b>177</b> |

# Glossaire

## Convention d'écritures

|               |                                                                                                                                  |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\mathbf{x}$  | Vecteur                                                                                                                          |
| $\mathbf{A}$  | Tenseur d'ordre 2                                                                                                                |
| $\mathbb{A}$  | Tenseur d'ordre 4                                                                                                                |
| $\mathcal{V}$ | Espace fonctionnel                                                                                                               |
| $\mathbf{1}$  | Tenseur identité d'ordre 2 $\mathbf{1}_{ij} = \delta_{ij}$ avec $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$ , $\delta_{ij} = 1$ , si $i = j$ |
| $\mathbb{I}$  | Tenseur identité d'ordre 4 $\mathbb{I}_{ijkl} = \delta_{ik} \delta_{jl}$                                                         |
| $\mathbb{P}$  | Tenseur déviatorique d'ordre 4 $\mathbb{P}_{ijkl} = \delta_{ik} \delta_{jl}$                                                     |

## Mesures des déformations d'un domaine solide continu

|                          |                                                                                                                                                                                                                     |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\mathbf{X}$             | Position d'un point matériel dans la configuration non-déformée.                                                                                                                                                    |
| $\mathbf{x}$             | Position d'un point matériel dans la configuration déformée.                                                                                                                                                        |
| $\mathbf{u}$             | Champ de déplacement.                                                                                                                                                                                               |
| $\mathbf{F}$             | Gradient de la déformation $\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{X}} + \mathbf{I}$                                                                                                              |
| $J$                      | Variation locale de volume $J = \det \mathbf{F}$                                                                                                                                                                    |
| $\mathbf{C}$             | Tenseur de CAUCHY-GREEN droit $\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \mathbf{F}$                                                                                                                                                |
| $\mathbf{B}$             | Tenseur de CAUCHY-GREEN gauche $\mathbf{B} = \mathbf{F} \mathbf{F}^T$                                                                                                                                               |
| $\mathbf{U}, \mathbf{R}$ | Tenseur droit de déformation pure et tenseur des rotations, proviennent de la décomposition polaire de $\mathbf{F}$ , tels que : $\mathbf{F} = \mathbf{R} \mathbf{U}$ . On a également $\mathbf{C} = \mathbf{U}^2$  |
| $\mathbf{V}, \mathbf{R}$ | Tenseur gauche de déformation pure et tenseur des rotations, proviennent de la décomposition polaire de $\mathbf{F}$ , tels que : $\mathbf{F} = \mathbf{V} \mathbf{R}$ . On a également $\mathbf{B} = \mathbf{V}^2$ |

## Mesures des déformations d'un domaine solide continu

|                            |                                                                                                |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>E</b>                   | Tenseur GREEN-LAGRANGE $\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{I})$                     |
| <b>L</b>                   | Tenseur eulérien des vitesses de déformation $\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}}\mathbf{F}^{-1}$    |
| <b>D</b>                   | Tenseur taux de déformation eulérien $\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T)$     |
| <b><math>\Pi</math></b>    | Premier tenseur des contraintes de PIOLA-KIRCHHOFF                                             |
| <b>S</b>                   | Deuxième tenseur des contraintes de PIOLA-KIRCHHOFF                                            |
| <b><math>\sigma</math></b> | Tenseur des contraintes de CAUCHY                                                              |
| <b><math>\tau</math></b>   | Tenseur des contraintes de KIRCHHOFF $\boldsymbol{\tau} = \det(\mathbf{F})\boldsymbol{\sigma}$ |

## Quantités physiques

|                |                                                                                  |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| $\rho_0$       | Masse volumique mesurée dans la configuration non-déformée                       |
| $\rho$         | Masse volumique mesurée dans la configuration déformée ( $\rho = J^{-1}\rho_0$ ) |
| $\Phi$         | Dissipation                                                                      |
| $\Psi$         | Energie libre de HELMHOLTZ définie par unité de masse                            |
| $\theta_{ref}$ | Température absolue (°K) à l'état de référence                                   |
| $\theta$       | Champ de température absolue (°K)                                                |
| $\xi$          | Champ du degré de réticulation                                                   |
| $\xi_{ref}$    | Champ du degré de réticulation à l'état de référence                             |

## Algèbre tensoriel

|                  |                                                                                                                                                                                 |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\mathbf{A}^T$   | Transposé du tenseur                                                                                                                                                            |
| $\mathbf{A}^D$   | Déviateur de $\mathbf{A}$ , tel que : $\mathbf{A}^D = \mathbf{A} - \frac{1}{3}tr(\mathbf{A})\mathbf{I}$                                                                         |
| $tr(\mathbf{A})$ | Trace de $\mathbf{A}$ , tel que : $tr(\mathbf{A}) = A_{ii}$ (dans la notation EINSTEIN)                                                                                         |
| $\otimes$        | Produit de tensoriel des tenseurs d'ordre 2, tel que $\mathbb{A} = \mathbf{B} \otimes \mathbf{C}$ s'écrit en notation indicielle $A_{ijkl} = B_{ij}C_{kl}$                      |
| :                | Produit doublement contracté dans le cas de deux tenseurs d'ordre 2 $c = \mathbf{A} : \mathbf{B}$ s'écrit en notation indicielle $c = A_{ij}B_{ij}$ (dans la notation EINSTEIN) |
| $\odot$          | Produit de tensoriel des tenseurs d'ordre 4, tel que $(A \odot B)_{ijkl} = A_{imkl} \odot B_{mj}$                                                                               |
| $\oplus$         | Produit de tensoriel des tenseurs d'ordre 2, tel que $(A \oplus B)_{ijkl} = A_{ik}B_{lj}$                                                                                       |
| $\otimes$        | Produit de tensoriel des tenseurs d'ordre 2, tel que $(A \otimes B)_{ijkl} = A_{il}B_{kj}$                                                                                      |

$\nabla$  Gradient dans la configuration non-déformée

$\nabla_x$  Gradient dans la configuration déformée

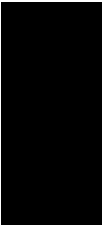
$\nabla^s$  Gradient symétrique dans la configuration non-déformée  $\nabla^s = \frac{1}{2}(\nabla + \nabla^T)$

## Fonctionnel

$\langle \bullet \rangle$  Crochets de Macaulay  $\langle f \rangle = \begin{cases} f & \text{si } f \geq 0 \\ 0 & \text{si } f < 0 \end{cases}$

$[\bullet]$  Fonction de Heaviside  $[f] = \begin{cases} 1 & \text{si } f \geq 0 \\ 0 & \text{si } f < 0 \end{cases}$





---

# Introduction

Les élastomères chargés sont des matériaux aujourd'hui largement utilisés dans le monde industriel, le domaine de la santé, le domaine des loisirs,... Ils sont utilisés de manière générale en raison de leurs caractéristiques mécaniques liées soit à leur grande déformabilité soit à leur capacité dissipative. Ils sont par exemple largement utilisés dans des structures soumises à des vibrations visant à dissiper de l'énergie (amortisseur) et/ou à guider des mouvements dans certaines directions. On trouve par exemple ce type de matériau dans les structures lamifiées des moyeux de rotor d'hélicoptère.

Dans ce contexte d'utilisation, les structures sont souvent soumises à des sollicitations mécaniques qui entraînent de grandes déformations, alliées dans certains cas à des sollicitations thermiques ou autres très fortes. La question de la durée de vie du matériau devient alors une composante essentielle pour la conception des structures et l'élaboration du matériau.

Dans le travail de [Grandcoin, 2008], une étude sur la fatigue des élastomères chargés a été menée dans le but de modéliser le comportement dissipatif et endommageable. L'effet Mullins n'est pas considéré dans ce travail où seul le comportement cyclique à long terme est considéré. Ainsi, il a été remarqué dans un essai de fatigue sous sollicitation mécanique en cisaillement à température contrôlée, le module dynamique du matériau augmentait au cours des 100000 premiers cycles, avant de décroître comme on pouvait s'y attendre en raison de l'apparition d'endommagement. Ce phénomène de rigidification dans les premiers cycles de chargement provient vraisemblablement d'un processus de post-réticulation (re-cuisson du matériau) qui s'initie dans les premiers cycles de chargement en raison de l'auto-échauffement. Cette réaction est activée au cours du chargement mécanique à cause du comportement dissipatif de celui-ci. En effet, lors de l'élaboration de matériaux élastomériques, les manufacturiers contrôlent le processus de cuisson de façon à livrer un matériau qui développe des propriétés mécaniques optimales au cours de son cycle de vie. Le matériau est en général livré non complètement réticulé. Cette observation tend à montrer, d'une part, l'importance des phénomènes chimiques lors de l'utilisation des matériaux élastomériques, et d'autre part, la nécessité de tenir compte des couplages entre physiques : mécanique, thermique et chimique. Ainsi, la modélisation du comportement du matériau

nécessite la prise en compte du couplage entre ces phénomènes afin d'assurer la sécurité et la fiabilité des structures.

Dans notre étude, nous nous intéressons à la modélisation du comportement des matériaux élastomériques chargés intégrant les phénomènes thermo-chimio-mécaniques et leurs couplages. L'objectif à long terme de ce modèle de couplage thermo-chimio-mécanique est de prédire l'évolution du comportement du matériau dans la phase d'utilisation en prenant en compte les phénomènes thermique et chimique (dilatation thermique, retrait chimique). A notre connaissance, il existe peu de modèles de couplage thermo-chimio-mécanique pour ce type de matériau.

Le modèle que nous proposons est basé sur une approche phénoménologique. Nous nous plaçons dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles en grandes transformations. D'un point de vue chimique, nous ne considérons que l'influence du degré de réticulation et de son évolution au cours du temps en fonction des autres physiques du problème (mécanique, thermique). Cette vision simplifiée du matériau réel nous permet d'espérer atteindre une description plus fine du matériau, et de décrire ainsi certains phénomènes observés. Les effets de retrait chimique, dilatation thermique et la contrainte de faible compressibilité sont pris en compte. Le gradient de déformation est décomposé en une partie chimique, une partie thermique, une partie mécanique. D'un point de vue général, les paramètres matériaux de notre modèle peuvent dépendre des différentes physiques. Cela nous amène donc à considérer un modèle fortement couplé. Une des originalités de ce modèle est la prise en compte de la mécanique dans l'évolution du procédé chimique.

Une formulation variationnelle multi-champ est proposée pour résoudre les équations bilans de manière couplée. Un schéma éléments finis classique est utilisé pour cette résolution numérique. Ce cadre numérique du modèle matériau est complexe. Les outils de simulation classiques bien qu'ils permettent une intégration de formulations aussi complexes de façon plus ou moins aisée n'offre pas la flexibilité que nous souhaitons pour un outil de simulation prospectif. Ainsi, afin de palier à cette difficulté, nous implémentons cette formulation du comportement multi-champ à physiques multiples dans un code orienté objet en Java, FEMJava développé au LMA.

Ce mémoire est constitué de 4 chapitres. Dans le premier chapitre, nous décrivons les principales caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques des élastomères réticulés à partir de la littérature. Nous abordons trois points : la composition physico-chimique, le procédé d'élaboration, et le comportement thermomécanique.

Le deuxième chapitre traite de l'état de l'art des modèles du couplage dans les élastomères et plus généralement dans les polymères. La première partie fait un état de l'art des modèles de thermocinétiques qui permettent de décrire les phénomènes de réticulation au sein des

élastomères (ou de certains polymères). Dans la seconde partie, nous nous intéressons aux couplages thermomécaniques en grandes transformations. Dans la dernière partie, des modèles plus récents de couplage thermo-chimio-mécanique sont présentés.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation du cadre thermodynamique consistant et général pour décrire le couplage thermo-chimio-mécanique. En utilisant ce cadre, trois modèles sont proposés. Sur des exemples simples, nous montrons les capacités de chaque modèle à prendre en compte les couplages.

Le dernier chapitre est consacré à la description du modèle numérique. Nous présentons la formulation variationnelle multi-champ. Nous proposons une implémentation de la formulation dans un code éléments finis orienté objet en langage Java. Quelques simulations permettent d'illustrer le potentiel des modèles proposés.



# Généralité sur les élastomères

Ce chapitre a pour objet de présenter les principales caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques des élastomères réticulés en se basant sur des observations ou des interprétations issues de la littérature. Cette présentation s'articule autour de la description de la composition, de la mise en œuvre et du comportement thermomécanique de ces matériaux. Nous nous attachons plus particulièrement aux différents couplages et à leurs effets.

## PLAN DE CHAPITRE 1 GENERALITE SUR LES ELASTOMERES

**CHAPITRE 1****Généralité sur les élastomères**

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. Domaines d'applications des produits à base élastomère.....   | 9  |
| 1.1.1. Rôles et conditions d'utilisation .....                     | 9  |
| 1.1.2. Quelques exemples d'applications .....                      | 10 |
| 1.2. Description physico-chimique du matériau .....                | 11 |
| 1.2.1. La matrice élastomérique.....                               | 12 |
| 1.2.1.1. Bref aperçu de la composition et structure chimique ..... | 12 |
| 1.2.1.2. La densité de réticulation.....                           | 14 |
| 1.2.1.3. La température et l'état de la matière .....              | 16 |
| 1.2.1.4. La cristallisation .....                                  | 18 |
| 1.2.2. Les charges .....                                           | 19 |
| 1.2.2.1. Charges inactives.....                                    | 20 |
| 1.2.2.2. Charges actives .....                                     | 20 |
| 1.2.2.3. Interaction Charges-Gomme.....                            | 21 |
| 1.3. La vulcanisation.....                                         | 21 |
| 1.3.1. Vulcanisation au soufre .....                               | 22 |
| 1.3.2. Vulcanisation au peroxyde .....                             | 24 |
| 1.3.3. Caractérisation du procédé de vulcanisation .....           | 24 |
| 1.3.3.1. Analyse chimique .....                                    | 25 |
| 1.3.3.2. Analyse thermique.....                                    | 25 |
| 1.3.3.3. Analyse mécanique.....                                    | 26 |
| 1.3.4. Les facteurs influant le procédé de vulcanisation.....      | 27 |
| 1.3.4.1. Le système de vulcanisation .....                         | 27 |
| 1.3.4.2. La température .....                                      | 28 |
| 1.3.4.3. La pression hydrostatique.....                            | 28 |
| 1.3.5. Les effets du procédé de vulcanisation .....                | 29 |
| 1.3.5.1. Retrait chimique .....                                    | 29 |
| 1.3.5.2. Autres effets.....                                        | 30 |
| 1.4. Comportement thermo-mécanique .....                           | 32 |

---

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| 1.4.1. Elastomères non chargés ou faiblement chargés.....        | 32 |
| 1.4.1.1. Elasticité non-linéaire entropique .....                | 32 |
| 1.4.1.2. Inversion thermo-élastique.....                         | 34 |
| 1.4.2. Elastomères chargés .....                                 | 34 |
| 1.4.2.1. Viscoélasticité .....                                   | 34 |
| 1.4.2.2. Viscoplasticité.....                                    | 36 |
| 1.4.2.3. Auto-échauffement.....                                  | 36 |
| 1.4.2.4. Effet Payne .....                                       | 38 |
| 1.4.2.5. Effet Mullins .....                                     | 39 |
| 1.4.2.6. Endommagement sous chargement monotone.....             | 40 |
| 1.4.2.7. Endommagement sous chargement cyclique en fatigue ..... | 40 |
| 1.5. Conclusion .....                                            | 41 |



## **1.1. Domaines d'applications des produits à base élastomère**

### **1.1.1. Rôles et conditions d'utilisation**

Les élastomères sont largement utilisés dans l'industrie principalement pour leur capacité à subir de larges déformations et/ou à dissiper de l'énergie. On les retrouve dans de nombreux secteurs industriels tels que l'aéronautique, l'automobile, le secteur alimentaire, le bâtiment, le médical, etc.

En fonction des utilisations visées, les caoutchoutiers peuvent jouer sur la composition et la mise en œuvre des matériaux afin d'optimiser certaines propriétés comme : le module élastique (statique et dynamique), l'angle de perte (déphasage entre contrainte et déformation qui caractérise l'amortissement), la capacité calorifique, la tenue à la fatigue, l'inertie chimique, la tenue à la température, la résistance à la fatigue, etc...

Ces matériaux peuvent être mis en formes de différentes façons et on peut les retrouver dans des pièces technologiques complexes (par exemple les butées lamifiées utilisées dans l'aéronautique) ou des pièces plus simples de grandes séries (les joints par exemple). Néanmoins, pour simplifier nous distinguons les deux catégories suivantes :

- Les pièces élastiques, qui peuvent servir de liaison mécanique ou faire office de joint. Elles sont la plupart du temps soumises à un chargement mécanique multiaxial, statique et/ou dynamique et subissent d'autres chargements dus à l'environnement : température variable, agression chimique, etc. Ces pièces peuvent dissiper de l'énergie mais les caractéristiques élastiques demeurent essentielles.
- Les pièces dissipatives, qui ont pour rôle de dissiper de l'énergie mécanique en général des vibrations, sous forme de chaleur. En règle générale elles sont conçues pour subir un chargement mécanique plus simple que les précédentes : le plus souvent du cisaillement. Les caractéristiques d'amortissement sont bien entendu prépondérantes et ce dans une gamme de fréquences et d'amplitudes qui est souvent large. Comme les précédentes elles sont soumises à l'environnement.

Hormis quelques exceptions, les pièces en élastomères sont conçues avec l'objectif de garantir une certaine durée de vie tout en assurant une stabilité des propriétés thermiques, mécaniques et chimiques dans le temps. Ceci représente une contrainte supplémentaire car ce matériau est relativement sensible aux phénomènes de vieillissement, qu'il soit dû à des chargements thermiques, chimiques ou autres. Enfin, certaines pièces sont étroitement liées à la sécurité du système dans lequel elles s'intègrent (on peut penser par exemple aux pneus d'un véhicule). On voit donc que le cahier des charges d'une pièce en élastomère est tout aussi exigeant que

pour des pièces métalliques, composites ou céramiques mais avec une plus grande complexité d'optimisation des caractéristiques du matériau car celui-ci va bien souvent fonctionner dans un régime au mieux d'élasticité non-linéaire et au pire de dissipation fortement couplé avec une sensibilité importante à l'environnement.

### 1.1.2. Quelques exemples d'applications

On peut lister de nombreux exemples d'applications de produits en élastomère : on a notamment les pneus, les silentblochs, les supports moteurs, les différents joints (portières,...), les balais d'essuie glace dans l'industrie automobile ; les pipelines, et autres pièces d'étanchéités pour l'industrie pétrolière ; les plots antisismiques pour le bâtiment ; les D.I.A.S., les protections thermiques de face dans l'industrie spatiale, etc.

La complexité évoquée au paragraphe précédent a conduit le monde académique à s'emparer de sujets de recherches directement liés à des applications ou des pièces particulières. Le Tableau 1-1 donne un aperçu de quelques exemples rencontrés dans la littérature.

| Domaine          | Application                                        | Auteurs                      |
|------------------|----------------------------------------------------|------------------------------|
| Aéronautique     | Amortisseur de trainée ou Adaptateur de fréquences | Brackbill [2000]             |
|                  | Butée lamifié                                      | Boukamel [2000]              |
|                  |                                                    | Martinez [2005]              |
|                  |                                                    | Grandcoin [2008]             |
|                  |                                                    | Lejeunes [2002]              |
| Automobile       | Suspensions Pneumatique                            | Abouchita [2003]             |
|                  |                                                    | Boukamel [1988]              |
|                  |                                                    | Golden [1999]                |
|                  |                                                    | Rousseau [2002]              |
| Offshore, bateau | Etanchéité, pipe                                   | Le Saux [2010]               |
| Prêt à porter    | Semelles de chaussure                              | Robisson [2000]              |
| Travaux publics  | Plots antisismiques                                | Burtscher et Dorfmann [2004] |

Tableau 1-1 : Exemples de domaines d'application des élastomères.

Le LMA a développé des liens particuliers avec l'industrie aéronautique et notamment Eurocopter. La Figure 1-1 présente quelques pièces technologiques utilisées dans les rotors

d'hélicoptères. Ces pièces peuvent faire office de palier élastique comme la butée lamifiée de force centrifuge (pièces de droite sur la figure) qui relie la pôle au moyeu rotor et qui est chargée de reprendre des efforts de compression (majoritairement statiques) dus à la force centrifuge tout en permettant une articulation en cisaillement et en flexion pour permettre le réglage du pas (dynamique), les mouvements de battement et de trainée (dynamique). Les adaptateurs de fréquences (pièces de gauche sur la figure) servent eux à limiter les oscillations dues à la trainée qui peuvent en particulier entraîner une instabilité globale de l'hélicoptère au sol. Ces pièces fonctionnent en cisaillement et le Tableau 1-2 résume leurs conditions de chargement.

| Paramètres de sollicitation     | Domaine                                        |
|---------------------------------|------------------------------------------------|
| Fréquence                       | $<30\text{Hz}$                                 |
| Température                     | $-55^{\circ}\text{C} < T < 70^{\circ}\text{C}$ |
| Amplitude statique « moyenne »  | $<25\%$                                        |
| Amplitude dynamique « moyenne » | $<25\%$                                        |
| Amplitude statique « maxi »     | $<40\%$                                        |
| Amplitude dynamique « maxi »    | $<40\%$                                        |

Tableau 1-2 : Enveloppe des chargements thermo-mécaniques pour l'adaptateur de fréquence

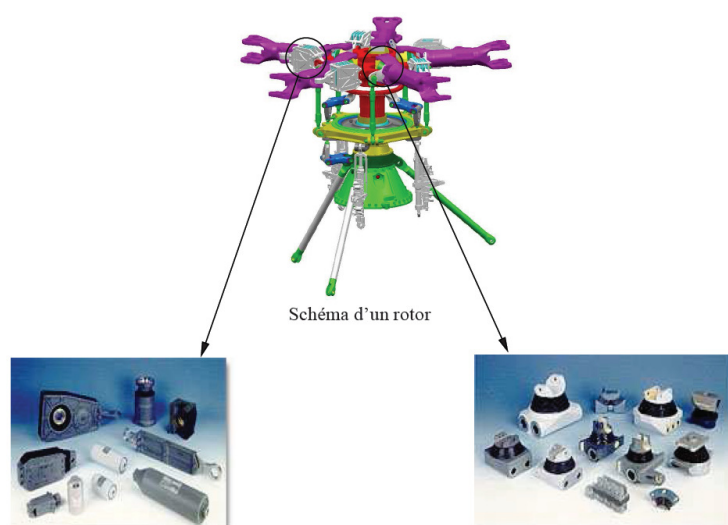


Figure 1-1 : Les pièces constituantes en élastomère utilisées dans un hélicoptère

## 1.2. Description physico-chimique du matériau

Les élastomères peuvent être vus comme un milieu multiphasique pouvant être appréhendé à différentes échelles (voir par exemple la Figure 1-2). Pour simplifier, on prendra comme hypothèse que la composition peut être décrite de la manière suivante : une gomme

élastomérique (à base synthétique ou naturelle) et des additifs (charges actives ou inactives, autres additifs). Les caractéristiques de chaque phase jouent bien entendu un rôle important mais leurs interactions jouent un rôle essentiel. De plus, le procédé de fabrication influence à la fois la microstructure et les interactions entre chacune des phases. Pour tenter de comprendre leur comportement il est donc important de regarder chacun de ces aspects.

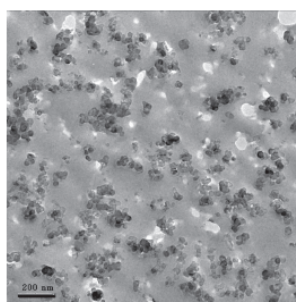


Figure 1-2 : Exemple de microstructure d'un matériau élastomère observée par microscope électronique à transmission. La matrice est en gris et les charges sont en noir (d'après [Jean, 2009]).

### 1.2.1. La matrice élastomérique

La matrice ou gomme élastomérique est constituée par de longues chaînes macromoléculaires, enchevêtrées et liées entre-elles par des liaisons de différentes natures. Ce matériau peut-être très sensible à la température et se présenter sous différentes formes ou états (vitreux, caoutchoutique ou fluide très visqueux). Il peut parfois changer de structure en fonction des sollicitations qu'il subit et passer d'une structure amorphe à une structure cristalline, on parle alors d'élastomère cristallisable.

#### 1.2.1.1. Bref aperçu de la composition et structure chimique

La matrice élastomérique est un haut polymère dont les caractéristiques sont fortement dépendantes de sa composition chimique et de sa structure macromoléculaire.

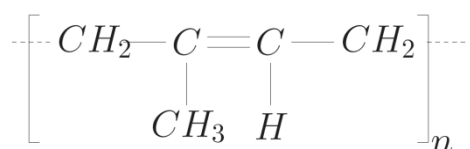


Figure 1-3 : Isoprène  $\text{C}_5\text{H}_8$

La composition chimique de la base élastomérique peut être très diverse en fonction des applications visées. La chaîne polymérique est constituée par un assemblage structuré de monomères élémentaires. Par exemple, le caoutchouc naturel (NR) qui est extrait de l'Hévéa

Brasilinsis, est constitué par un hydrocarbure,  $(C_5H_8)_n$  appelé isoprène (*cf.* Figure 1-3). Ce caoutchouc est formé par des chaînes macromoléculaires linéaires de monomères isoprènes.

Les élastomères synthétiques sont obtenus en synthétisant et en assemblant différents monomères élémentaires par liaisons covalentes. Lorsque ceux-ci sont tous identiques dans la chaîne polymérique on parle d'homopolymères et dans le cas contraire de copolymères (on distingue aussi les copolymères à blocs des copolymères alternés ou encore statistiques). Sans entrer dans les détails de la composition chimique de chaque catégorie d'élastomères, on peut classer les élastomères les plus courants par type et nature comme le montre dans Tableau 1-3.

| Type d'utilisation | Nom usuel                   | Sigle | Nature de l'élastomère                                                   | Propriétés les plus remarquables                                       |
|--------------------|-----------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Usages généraux    | Caoutchouc naturel          | NR    | Polymère de l'isoprène                                                   | Bonne propriété mécanique                                              |
|                    | SBR                         | SBR   | Copolymère de butadiène et de styrène                                    |                                                                        |
|                    | Polyisoprène de synthèse    | IR    | Polymère de l'isoprène                                                   |                                                                        |
|                    | Polybutadiène               | BR    | Polymère de butadiène                                                    | Très bonne résistance à l'abrasion                                     |
| Usages spéciaux    | EPDM                        | EPDM  | Terpolymère de l'éthylène, du propylène et d'un termonomère (diène)      | Excellente résistance au vieillissement                                |
|                    | Butyle                      | IIR   | Copolymère d'iso-butylène et d'isoprène                                  | Très bonne résistance au vieillissement et étanchéité aux gaz          |
|                    | Néoprène ou polychloroprène | CR    | Polymère de chloroprène                                                  | Bonne résistance au vieillissement et aux huiles                       |
|                    | Nitrile                     | NBR   | Copolymère de butadiène et de nitrile acrylique                          | Très bonne résistance aux hydrocarbures et faible perméabilité aux gaz |
|                    | Thiokol                     | T     | Polymère de sulfure d'éthylène                                           | Excellente résistance à certain l'huile                                |
|                    | Hypalon                     | CSM   | Polyéthylène chlorosulfoné                                               | Remarquable tenue à l'ozone                                            |
|                    | Silicone                    | Q/MQ  | Polymère complexe dont le squelette est composé de silicium et d'oxygène | Haute résistance à la chaleur et au froid                              |
|                    | Elastomère fluoré           | FM    | Copolymère fluoré                                                        | Exceptionnelle résistance à la chaleur et aux huiles.                  |

Tableau 1-3 : Catégorie de élastomère matrice ([Martinez, 2005]).

### 1.2.1.2. La densité de réticulation

A l'état cru, les chaînes macromoléculaires sont enchevêtrées les unes avec les autres et le matériau peut être vu comme une « pelote statistique » (cf. Figure 1-4). Ces chaînes sont liées les unes aux autres par des liaisons faibles de type Van der Waals ou par des points d'enchevêtrement qui sont des sortes de « nœuds coulissants » entre deux macromolécules.

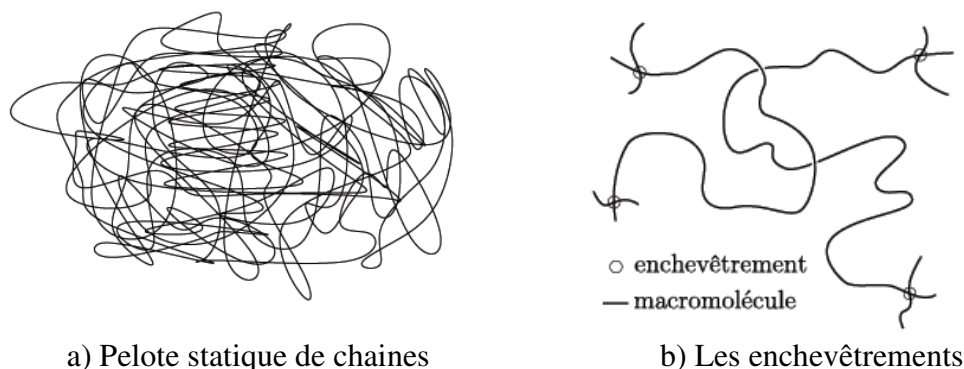


Figure 1-4 : Structure macromoléculaire de l'élastomère cru

L'enchevêtrement de macromolécules, évoqué précédemment, contribue en partie à la cohésion de l'ensemble mais n'est pas suffisant pour donner de bonnes propriétés mécaniques au matériau. En effet, une sollicitation mécanique sur un élastomère cru induit un glissement irréversible de ces chaînes. Il en résulte des propriétés mécaniques faibles, instables dans le temps. La Figure 1-5 montre par exemple le résultat d'un essai de traction uni-axiale cyclique réalisé à température ambiante sur un caoutchouc naturel cru (donc constituée uniquement de macromolécules enchevêtrées). Nous constatons un comportement mécanique médiocre, avec notamment une raideur très faible et des déformations « permanentes » très importantes.

Les élastomères crus, qu'ils soient naturels ou synthétiques, ne sont donc pas utilisés directement dans les applications industrielles à cause de leur faible résistance à la déformation ainsi que leur forte sensibilité thermique et chimique.

Charles Goodyear a découvert en 1939 la vulcanisation qui permet d'améliorer considérablement les caractéristiques du matériau. Sans rentrer dans les détails de ce procédé qui sera explicité dans la suite de ce chapitre, on peut le résumer comme suit : ce procédé consiste à créer les liaisons chimiques ou pontages entre les chaînes macromoléculaires. Ces ponts sont activés en présence d'un catalyseur, par exemple de soufre dans le cas du NR, et d'un apport d'énergie suffisant pour activer les réactions chimiques de vulcanisation (le plus souvent il s'agit d'un cycle thermique). Ces liaisons permettent de former un réseau tridimensionnel qui va limiter le glissement relatif irréversible sous des sollicitations mécaniques tout en préservant la grande déformabilité du matériau si ce nombre de liaisons ne

devient pas trop important. Même si la vulcanisation se distingue en certain points de la réticulation des polymères, ces deux procédés partagent les mêmes objectifs et par abus de langage, dans la suite du document, on parlera d'élastomères réticulés.

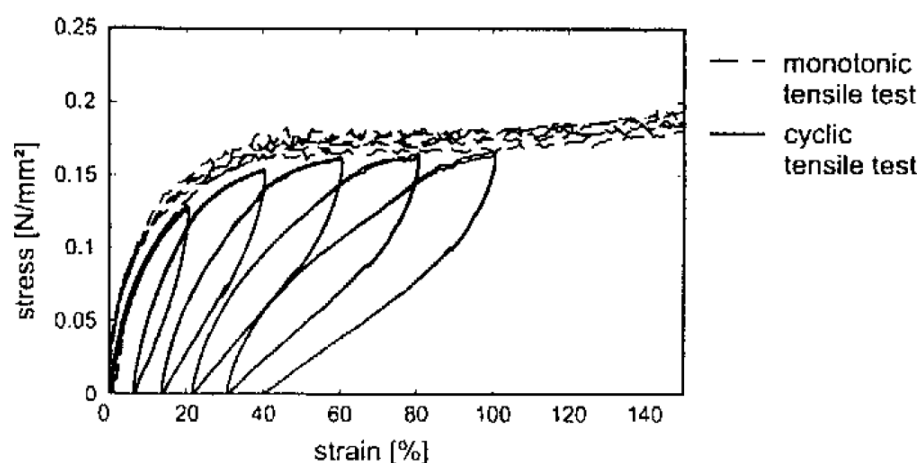


Figure 1-5 : Essais de traction cyclique et monotone pour caoutchouc naturel cru [M. Kaliske et al., 2010]

Les caractéristiques de l'élastomère réticulé dépendent à la fois du nombre de pontages formés mais aussi des caractéristiques de ces liaisons chimiques. Le nombre de liaisons est caractérisé par la densité ou taux de réticulation. La Figure 1-7 présente une schématisation de l'évolution de certaines caractéristiques en fonction du taux de réticulation. Si ce taux est trop faible, le matériau se comporte comme un fluide très visqueux, et s'il est trop important, le matériau devient alors élastique fragile et la rupture survient pour de faibles niveaux de déformation. Les caractéristiques de l'élastomère n'évoluent pas de manière homogène avec le taux de réticulation, par exemple, le module dynamique s'accroît alors que la résistance à fatigue et à déchirement montrent un optimum. Suivant l'application visée, on cherche donc à optimiser le taux de réticulation du matériau en fonction du cahier des charges fixé. Enfin, le type de liaisons conditionne également les caractéristiques de matériau (le Tableau 1-4 présente les liaisons associées à certain système de vulcanisation). Par exemple, les liaisons chimiques C-C donnent de meilleures propriétés mécaniques à haute température et une meilleure résistance au vieillissement thermique que d'autre type de liaisons chimiques en soufre [Basfar et al., 2002]. De plus, pour les systèmes de vulcanisation en soufre, les ponts monosulfures (ponts courts) offrent une meilleure tenue au vieillissement thermique, des déformations permanentes plus faibles sous sollicitations cycliques et une meilleure stabilité à la réversion (dépolymérisation). Les ponts polysulfures (ponts longs) permettent une meilleure résistance au déchirement et diminuent l'amortissement dynamique (par rapport aux ponts courts).

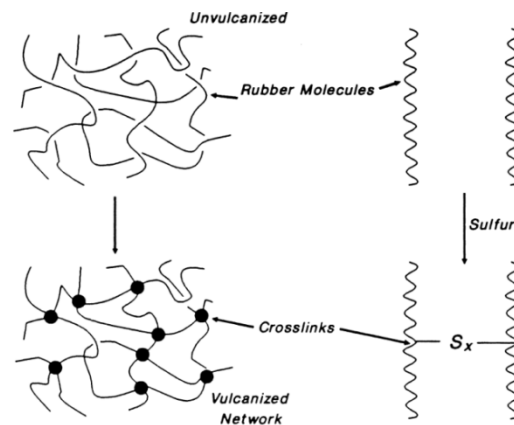
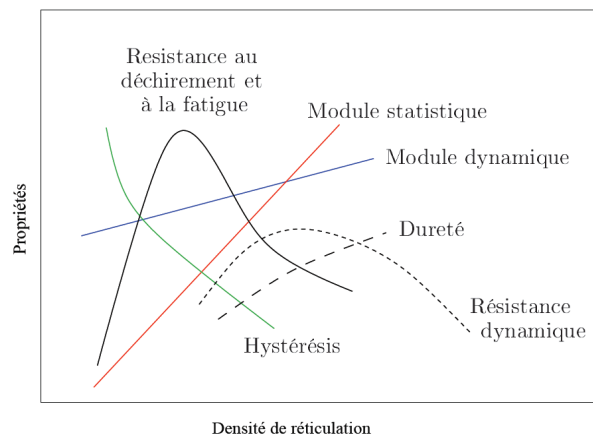


Figure 1-6 : Structure macromoléculaire de l'élastomère réticulé en soufre

Figure 1-7 : Evolution des propriétés du matériau en fonction de la densité de réticulation  
[Mark et al., 2005]

| Type of system | Sulphur/accelerator ratio | Type of crosslinks                 | Type of crosslink | Bond dissociation energy (kJ/mol) |
|----------------|---------------------------|------------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| Conventional   | >2                        | -S <sub>x</sub> , cyclic sulphides | C-C               | 346                               |
| Semi EV        | ~1-2                      | C-S <sub>2</sub> -C, C-S-C         | C-S-C             | 272                               |
| EV             | <0.3                      | C-S-C, C-S <sub>2</sub> -C, C-C    | CS-SC             | 270                               |

Tableau 1-4 : Types de liaisons chimiques correspondent à chaque system de vulcanisation  
([Bellander, 1998]).

**Remarque :** le taux de réticulation ou le type de liaison chimique dépendent à la fois les conditions de mise en œuvre, par exemple la température [Loo, 1974; R. L. Fan et al., 2001; Ghosh et al., 2003], la pression hydrostatique [Bellander, 1998].

### 1.2.1.3. La température et l'état de la matière

Les élastomères ont un comportement qui est fortement dépendant à la température, il existe quatre états de la matière pour ces hauts polymères : état vitreux, état de transition vitreuse, état caoutchoutique et état d'écoulement. En général, à l'ambient, les élastomères sont à l'état caoutchoutique. La température de transition vitreuse (notée  $T_g$ ) désigne le passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux et peut-être caractérisée en observant l'évolution du module dynamique ou de l'angle de perte. La Figure 1-8 en présente un exemple, et l'on peut distinguer les quatre états évoqués précédemment :

- L'état vitreux : pour  $T$  inférieure à  $T_g$ , l'élastomère présente une grande rigidité et un comportement fragile.
- L'état de transition : autour de  $T_g$ , le rapport énergie d'agitation thermique sur énergie d'interaction moléculaire augmente, les macromolécules glissent et tournent alors plus facilement entre elles. Le matériau passe de l'état quasi-fragile à un état de grande déformabilité.
- L'état caoutchoutique : les élastomères présentent une grande déformabilité et un comportement visqueux.
- L'état d'écoulement : bien qu'encore solide, l'élastomère se comporte comme un fluide non-newtonien quasi-incompressible fortement visqueux.

La température de transition vitreuse des élastomères varie de  $-10^\circ\text{C}$  à  $-120^\circ\text{C}$  selon leur composition chimique, leur microstructure et selon la densité de réticulation comme le montre la Figure 1-9 (pour plus de détails voir : [Youssef, 2003; DiBenedetto, 1987; J. Kim et al., 2002; Loo, 1974; Chiou et Schoen, 2002; Liu et al., 2009; Tonpheng et al., 2011; Maes et al., 1995; Legrand et Bellenger, 2001]). Cette température est une caractéristique fondamentale du matériau qui va conditionner son domaine d'utilisation.

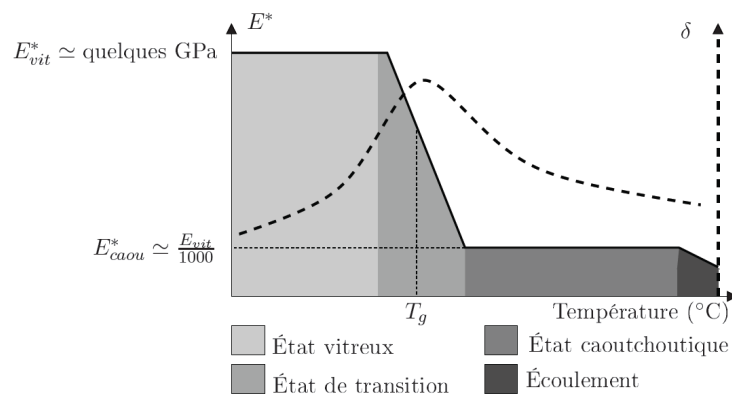


Figure 1-8 : Evolution du module dynamique et de l'angle de perte en fonction de la température

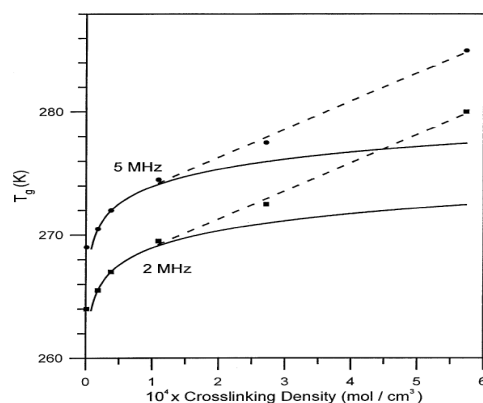


Figure 1-9 : Température de transition vitreuse en fonction du taux de réticulation pour SBR [Youssef, 2003]

#### 1.2.1.4. La cristallisation

A l'état initial, la plupart des élastomères sont amorphes, il n'y a pas d'organisation déterminée du réseau polymérique suivant des directions particulières. Cependant, certains élastomères ont la capacité de cristalliser sous contraintes, on observe alors l'apparition de structures cristallines, comme le schématise la Figure 1-10. Ce changement de structure est dit renforçant car les élastomères cristallisables présentent une plus grande résistance à la fatigue et au déchirement. En effet la réorganisation du réseau dans des directions privilégiées, fonctions du chargement, permet de relaxer localement les contraintes. Ce phénomène peut-être réversible et dissipatif, en effet lorsque l'on relâche les contraintes la température de fusion de la phase cristalline diminue, les chaînes retrouvent une organisation amorphe et l'on mesure un très faible taux de cristallinité à contrainte nulle.

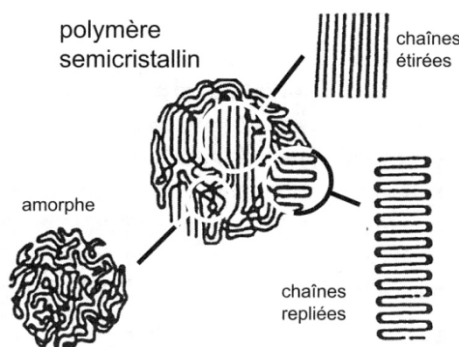


Figure 1-10 : Morphologie d'un élastomère semi-cristallin [Marchal, 2006]

La Figure 1-11, illustre le phénomène de cristallisation/fusion observé lors d'un cycle de traction par des mesures de diffractions aux rayons X conjointement à la mesure de la contrainte mécanique en fonction de la déformation pour un élastomère cristallisable. Il est communément admis que ce phénomène présente un couplage très fort avec la température et

dans une moindre mesure est influencé par le taux de réticulation. Etant donné que ce phénomène n'est pas propre à tous les élastomères nous ne nous y intéresserons plus dans la suite du document, et nous renvoyons le lecteur aux travaux de [Toki et al., 2000; Trabelsi et al., 2004], [Trabelsi et al., 2004], [Marchal, 2006; Gehman et al., 1950].

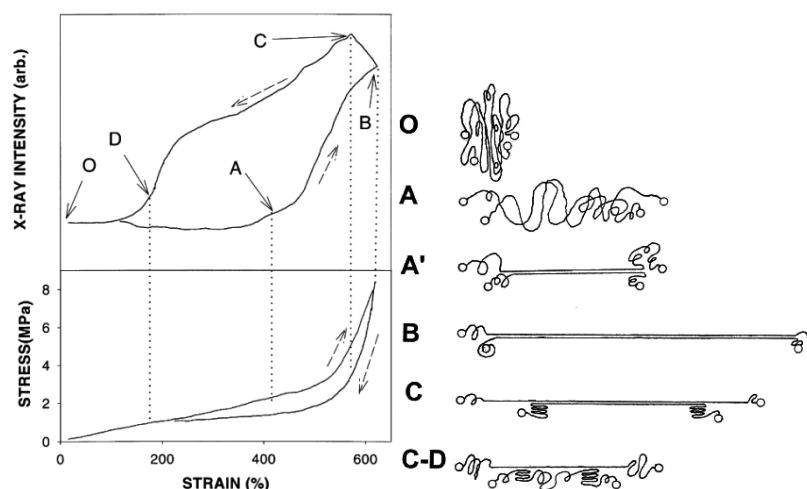


Figure 1-11 : Mécanisme de cristallisation de l'élastomère sous sollicitation mécanique  
[Toki et al., 2000]

### 1.2.2. Les charges

Outre la gomme, un élastomère comporte différents additifs qui sont ajoutés lors de la mise en œuvre (la Figure 1-12 donne un aperçu des constituants de bases d'un élastomère). Dans la suite, on distingue les charges qui permettent de jouer sur les caractéristiques du matériau, qu'on nommera charges actives, de celles qui utilisées en vue d'améliorer par exemple le procédé de fabrication, qu'on nommera charges inactives.



Figure 1-12 : Composition d'un mélange de caoutchouc [Koscher, 2003]

### 1.2.2.1. Charges inertes

On peut lister les charges suivantes :

- Les accélérateurs, qui agissent conjointement avec l'agent de vulcanisation, tels que les dithiocarbamates, les thiurames, les thiazoles, les dérivés des amines ou les thiourées qui permettent de rendre le processus plus efficace (diminution du temps de vulcanisation et quantité d'agent de vulcanisation à introduire plus limitée notamment).
- Les activateurs, généralement des oxydes métalliques (en particulier les oxydes de zinc), associés à des acides gras (acide stéarique, laurique ou palmidique) afin de faciliter leur solubilisation avec l'élastomère. La combinaison d'un activateur, d'un accélérateur et d'un acide gras conduit finalement à un complexe réagissant avec le soufre et initiant le processus de vulcanisation.
- Les plastifiants permettent essentiellement de faciliter le glissement entre les chaînes et les différentes opérations de mise en forme et de mélangeage. Ils améliorent aussi la dispersion des charges et diminuent la température de mélangeage. Un plastifiant peut être soit à base d'huile minérale, soit à base de produits d'origine animale ou de synthèse.
- Les agents de protection permettent de maintenir le plus possible l'élastomère en bon état en évitant la dégradation précoce. La nature du milieu (température, rayonnement, etc) est la plupart du temps à l'origine d'une altération et/ou d'un vieillissement de l'élastomère. Des antioxydants et antiozonants sont utilisés pour palier aux attaques de l'ozone et de l'oxygène. Les élastomères sont aussi sensibles au rayonnement ultraviolet. De ce fait, les conditions de stockage nécessitent certaines précautions.

### 1.2.2.2. Charges actives

Ces charges sont ajoutées principalement pour piloter les caractéristiques mécaniques du matériau tel que la raideur et l'amortissement et jouent bien entendu un rôle non négligeable sur d'autres paramètres tels que la résistance à la fatigue, la conductivité thermique, la capacité calorifique, etc. Les plus couramment employées sont les noirs de carbone et les silices. Le choix du type de charges dépend de la compatibilité avec l'élastomère de base. La dépendance des caractéristiques mécaniques au type et au taux de charge est complexe car elle est le résultat des interactions charge/charge et charge/matrice mais aussi des paramètres propres à la charge. On peut lister, entre autres, les paramètres suivants :

- La taille des particules, généralement comprise entre 10 à 100 nm
- La structure qui est liée directement à la taille de charge. Du fait de l'interaction charge/charge, on observe une aggrégation ou une agglomération de ces particules qui forme donc des structures de différentes tailles (typiquement de 50 à 500 nm pour les agrégats et supérieur au micron pour les agglomérats). La structure finale est elle fortement liée à l'opération de malaxage (cf. Figure 1-13).

- La surface spécifique est la surface disponible de charge en mise contact avec la matrice de l'élastomère
- L'activité chimique de surface qui détermine les interactions entre les charges et la matrice élastomérique.

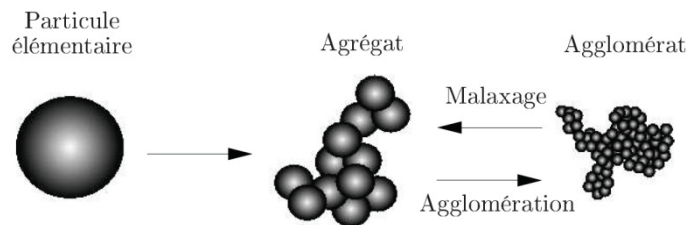


Figure 1-13 : Les différents échelles de taille de charge [Leblanc, 2002]

### 1.2.2.3. Interaction Charges-Gomme

La nature de l'interaction charge-gomme est complexe à appréhender et nous savons au final peu de choses si ce n'est qu'elle joue un rôle très important dans les phénomènes de dissipation dus à une sollicitation mécanique. L'aspect multi-échelles de la problématique représente une difficulté majeure : une chaîne polymérique peut faire jusqu'à  $1\mu\text{m}$  alors que les charges sont inférieures à  $100\text{nm}$ .

Néanmoins, nous savons qu'après la vulcanisation les caractéristiques de la matrice au voisinages des charges n'ont rien à voir avec celles exemptes de charges. Il existe une fine couche d'élastomère (de 2 à 5 nm dans le cas des noirs de carbones, voir [Heinrich et al., 2002] qui entoure les charges et que l'on appelle élastomère lié. Cet élastomère est à l'ambient à l'état vitreux et peut donc changer d'état au moindre échauffement ce qui va grandement modifier l'interaction de la gomme avec les agglomérats. De plus, à ces échelles, on observe aussi la présence de vides ou de cavités qui peuvent coalescées autour des charges, modifiant également l'interaction gomme/charges.

## 1.3. La vulcanisation

Comme évoqué précédemment la vulcanisation est un procédé propre aux élastomères qui vise à créer des ponts entre les chaînes macromoléculaires qui s'organisent en un réseau tridimensionnel. Ce procédé peut-être vu comme un cas particulier de la réticulation des polymères (ou polymérisation) car les deux procédés partagent les mêmes objectifs : la création d'un réseau tridimensionnel à l'aide de ponts de réticulation. Ils diffèrent cependant en de nombreux points : la réticulation dans les polymères est activée quasi instantanément et se poursuit jusqu'à stabilisation, pour les élastomères on observe la plupart du temps un comportement en trois phases (*cf.* Figure 1-14): une phase d'induction ou le taux de

réticulation n'évolue quasiment pas, une phase de cuisson suivit d'une phase de maturation ou le taux de réticulation peut encore évoluer.

Il existe de nombreux systèmes de réticulation pour les élastomères et les caractéristiques des liaisons obtenues dépendent des agents de vulcanisation. Les plus couramment utilisés sont le soufre ou le peroxyde, même si l'on commence à voir apparaître de nouvelles méthodes comme la vulcanisation avec rayons gamma, ondes ultrasoniques, à haute température et à haute pression (voir [Bellander, 1998; Tonpheng et al., 2011])... Ces nouvelles méthodes sont essentiellement développées dans un souci environnemental ou pour des utilisations très spécifiques.

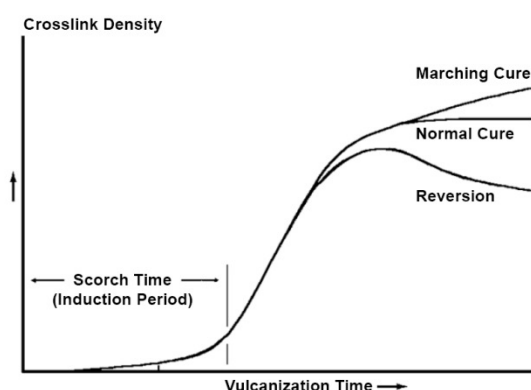


Figure 1-14 : Evolution schématique de la densité de réticulation au cours du procédé.

Le procédé de vulcanisation est activé en apportant de l'énergie sous la forme de chaleur, de radiation, de rayon UV. La température imposée dans ce procédé se compose de deux étapes. D'abord, ce matériau est chauffé jusqu'à la température de réticulation (environ 100-190°C). Les réticulations sont créées dans cette phase. Pour éviter ou diminuer les effets de réversion (cf. Figure 1-14), on refroidit ensuite ce matériau à la température ambiante.

Toutefois, ces pièces sont soumises aussi à des chargements mécaniques (la pression hydrostatique) au cours de l'étape mise en forme. Ainsi la pression peut affecter la vitesse et le taux de réticulation qui peut augmenter ou diminuer lors de vulcanisation [Bellander, 1998].

### 1.3.1. Vulcanisation au soufre

Il s'agit de la toute première méthode de vulcanisation et qui reste certainement la plus utilisée de nos jours. Elle n'est utilisable que pour les élastomères non-saturés. Le soufre est ajouté en fin de malaxage puis le mélange subit un cycle thermique avec une température maxi comprise entre 140°C et 200°C. Pour pouvoir mieux contrôler la vulcanisation, des accélérateurs ou des retardateurs sont ajoutés dans ce mélange. En fonction de la quantité de

soufre et d'accélérateurs, on distingue trois types de système de vulcanisation : le système conventionnel (CV), les systèmes semi-efficaces (SEV) et les systèmes efficaces (EV). Chaque système donne différents types de liaisons en soufre (*cf.* Figure 1-15) ce qui conduit à différentes caractéristiques du produit final.

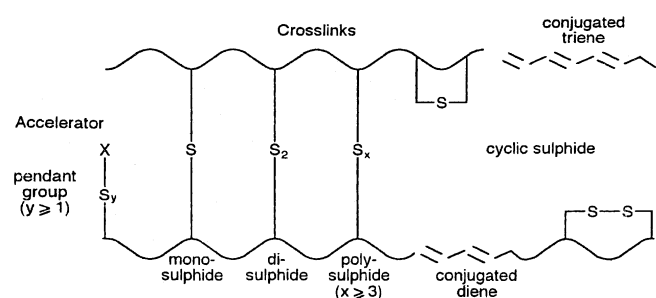


Figure 1-15 : Différents types de liaison de la vulcanisation en soufre [Mark et al., 2005]

Ces différences s'expliquent par l'énergie de rupture des liaisons en soufre. Dans le système EV, la plupart des liaisons sont mono-soufre ou di-soufre. Le produit final du système EV a la meilleure résistance à la chaleur et au vieillissement. Le système CV conduit, lui, à de bonnes propriétés mécaniques par rapport aux autres systèmes.

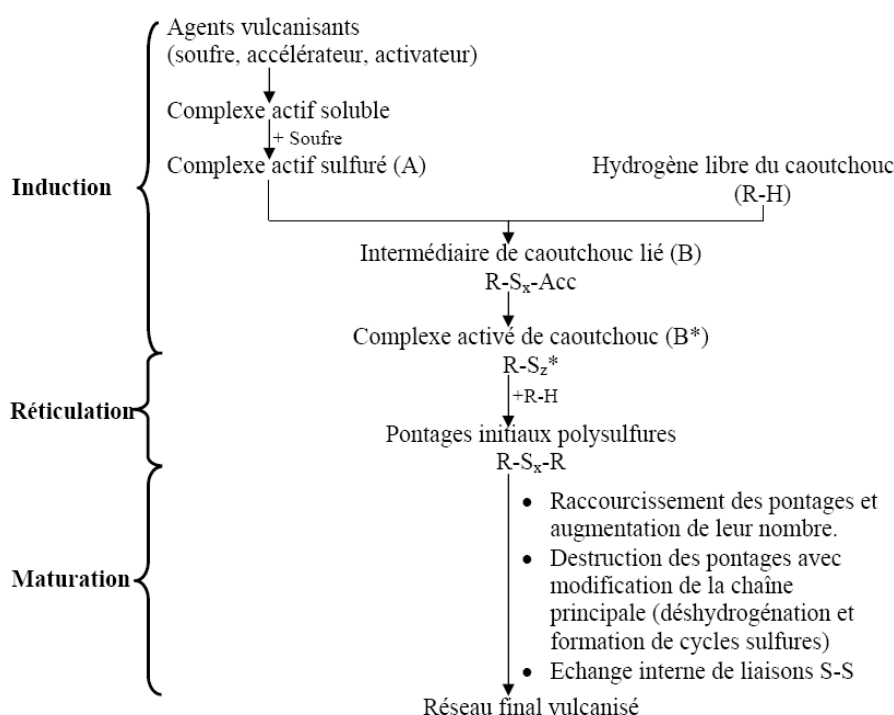


Figure 1-16 : Schéma général de la vulcanisation au soufre du caoutchouc naturel [Dimier, 2003]

Le procédé de vulcanisation au soufre est très complexe car de nombreux produits sont formés. Le nombre de réactions et les mécanismes en jeux restent encore une question discutée dans littérature. On peut néanmoins considérer le schéma réactionnel général présenté à la Figure 1-16 et qui a été proposé par [Morrison et Porter, 1984]. Il se résume comme suit :

- Le système de vulcanisation (A) se compose d'un élastomère brut, d'un agent de pontage (le soufre), d'un système activateur (acide stéarique plus oxyde de zinc) et d'un accélérateur N-cyclohexyl-benzothiazole-2-sulfénamide (le CBS).
- L'étape d'induction correspond à la chimie des agents vulcanisants avec ouverture du cycle à huit atomes de soufre. Un intermédiaire de caoutchouc lié (B) est formé et se dissocie en un complexe activé de caoutchouc ( $B^*$ ).
- Durant l'étape de réticulation, le complexe activé ( $B^*$ ), qui porte un radical libre, est très réactif avec la double liaison portée sur les chaînes de caoutchouc. En attaquant la double liaison, le complexe activé de caoutchouc relie deux chaînes de caoutchouc entre elles et va ainsi former des pontages à plusieurs atomes de soufre [Ghosh et al., 2003] : mono-soufre, di-soufres ou poly-soufres.

Lors de l'étape de maturation, des réarrangements interviennent au sein de ces pontages via des réactions secondaires. Le nombre de ponts polysulfures croît rapidement puis diminue pendant la maturation. Le nombre de ponts mono et disulfures est faible durant la réticulation puis croît ensuite [Dimier, 2003].

### 1.3.2. Vulcanisation au peroxyde

Les peroxydes organiques sont utilisés pour la réticulation des caoutchoucs qui ne peuvent être réticulés par du soufre, comme par exemple : les caoutchoucs fluorocarbonés, les silicones et les caoutchoucs éthylène-propylène. Ils entraînent une formation des réticulations de carbone-carbone stables (voir [Dluzneski, 2001]).

Les radicaux libres du peroxyde attaquent les chaînes de l'élastomère en lui soustrayant des atomes d'hydrogènes. Ces chaînes se combinent en formant un réseau réticulé de haute masse moléculaire. Ce type de pontage conduit à une bonne résistance à la chaleur et au vieillissement thermique mais à une plus faible résistance à la fatigue et au déchirement. Une post-cuisson (une cuisson à l'extérieur du moule) est parfois nécessaire pour ce type de système.

### 1.3.3. Caractérisation du procédé de vulcanisation

L'évolution de la cinétique de vulcanisation s'accompagne de trois grandes caractéristiques : un dégagement de chaleur, des changements de propriétés physiques, la formation ou la disparition de groupements chimiques [Dimier, 2003]. Donc, il existe trois manières pour

suivre l'état d'avancement des réactions de vulcanisation : l'analyse thermique, l'analyse chimique, et l'analyse mécanique.

### 1.3.3.1. Analyse chimique

Les méthodes chimiques utilisées pour la caractérisation de l'état de vulcanisation sont basées sur la taille des molécules (Chromatographie d'Exclusion Stérique : SEC), sur les fonctions chimiques présentées (Spectrométrie Infra Rouge :FTIR) [Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2007], sur le tirage des espèces chimiques [Dimier, 2003] ou sur les mesures de taux de gonflement de la matière dans un solvant [El Labban, 2008].

Dans les premières méthodes, le signal détecté pour chaque espèce qui est corrélé à sa concentration en fonction du temps permet de comprendre les mécanismes des réactions chimiques. Cependant, ces méthodes ne sont pas sensibles aux transformations structurales et ne renseignent pas sur la quantité de chaleur dégagée.

Les mesures de taux de gonflement permettent de mesurer indirectement l'état de vulcanisation. En effet, les élastomères crus sont solubles dans certains solvants mais les pontages créés rendent le vulcanisa insoluble.

### 1.3.3.2. Analyse thermique

L'analyse thermique consiste à enregistrer la réponse en flux de chaleur ou en température du matériau soumis à une source de chaleur ou à un refroidissement. La vulcanisation s'accompagne d'un dégagement de chaleur car ses réactions sont exothermiques. On peut donc utiliser la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) pour caractériser la cinétique en fonction du temps ou de la température [Kolesnikova et al., 2007].

D'après [El Labban, 2008], le principe de mesure consiste à chauffer deux enceintes contenant chacune une capsule de petite taille. L'une contient l'échantillon (environ 10mg) et la seconde, appelée « référence », est vide. On enregistre un signal proportionnel à la différence de puissance fournie entre l'échantillon et la référence pour les maintenir à la même température tout au long d'un cycle de température prédéfini.

On définit le taux d'avancement de réaction en faisant l'hypothèse que le flux de chaleur est proportionnel au taux d'avancement  $\alpha$  de réaction :

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_T} \quad (1-1)$$

Ou  $Q(t)$  est l'enthalpie générée à l'instant  $t$  et  $Q_T$  est l'enthalpie totale (cf. Figure 1-19).

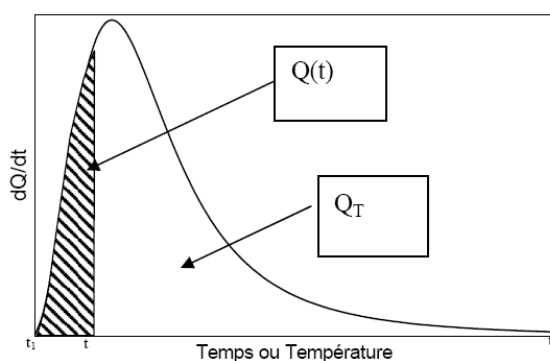


Figure 1-17 : Pic exothermique lors de la réaction chimique [Dimier, 2003]

Cette technique n'est pas toujours intéressante au cause du faible dégagement de chaleur pour certains systèmes de vulcanisation et certains élastomères.

### 1.3.3.3. Analyse mécanique

L'analyse mécanique pour caractérisation de la vulcanisation est basée sur une mesure des propriétés mécaniques, qui dépendent de l'évolution de l'avancement de réaction et de la transformation structurale.

La mesure de la déformation permanente à la traction (DRT) ou à la compression (DRC) en sont des exemples. Au début de la vulcanisation, les élastomères bruts présentent un comportement plastique. Durant la vulcanisation, le comportement devient plus élastique : la déformation permanente diminue en fonction de la vulcanisation.

L'augmentation de longueur des chaines macromoléculaires va induire une augmentation de la viscosité. En plus, la ramification et la réticulation entre les chaines macromoléculaires va changer la rigidité du matériau. Dans [S. R White et al., 2002], le comportement viscoélastique est analysé sur un large gamme de température et à différents taux de réticulation. Des tests de flexion trois points sont utilisés pour analyser le comportement mécanique. Dans [Y. K. Kim et Scott R White, 1996], les auteurs utilisent un DMA pour analyser la dépendance à la température et au taux de réticulation afin de déterminer le comportement viscoélastique du matériau. Enfin, les rhéomètres sont largement utilisé pour caractériser les propriétés mécaniques (voir [O'Brien et al., 2001], [Van Assche et al., 2002]). Cet appareil permet de mesurer le module dynamique et le module de perte des élastomères. On trouve des rhéomètres à rotor oscillant (ODR) et à chambre oscillante (MDR) [Deiber et al., 1995]. Les courbes obtenues sont normalisées et sont assimilables à:

$$\alpha = \frac{G(t) - G_0}{G_{\max} - G_0} \quad (1-2)$$

où  $G(t)$ ,  $G_0$  sont les modules élastiques à l'instant  $t$ , à temps initial et  $G_{\max}$  est la valeur maximale. On obtient typiquement le résultat présenté sur la Figure 1-18.

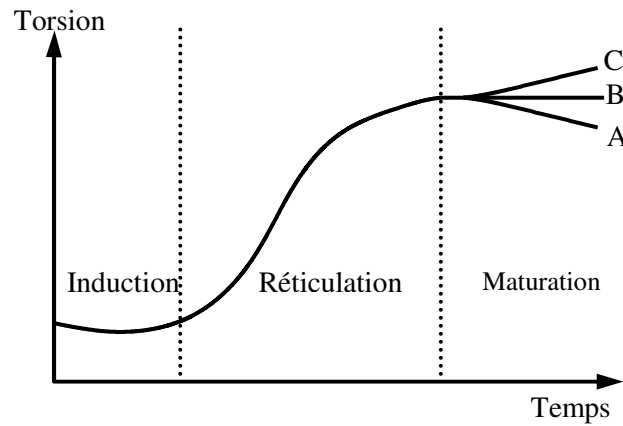


Figure 1-18 : Courbe typique de cuisson déterminée par ODR

Dans l'étape d'induction, le nombre de point de réticulation ne change pas ou très peu, le moment de torsion est donc quasiment constant. Ensuite, dans l'étape de réticulation, la rigidité augmente avec l'augmentation de réticulation. Enfin, dans l'étape de maturation, il existe trois possibilités de réticulation. La courbe (A) a une diminution du module en fonction du temps : il s'agit d'une réversion qui traduit une dégradation des réticulations formées dans l'étape précédente. La courbe (B) correspond à l'obtention d'un équilibre qui caractérise un nombre constant de réticulations. La courbe (C) correspond à une rigidification qui indique la poursuite des réactions de vulcanisation.

### 1.3.4. Les facteurs influant le procédé de vulcanisation

#### 1.3.4.1. Le système de vulcanisation

Le système de vulcanisation comporte de multiples espèces : élastomère cru, agent de vulcanisation (soufre), agents accélérateurs, agents retardants, agents activateurs, .... Le nombre de réticulations est conditionné par le taux de ces agents [S.-S. Choi, 2000].

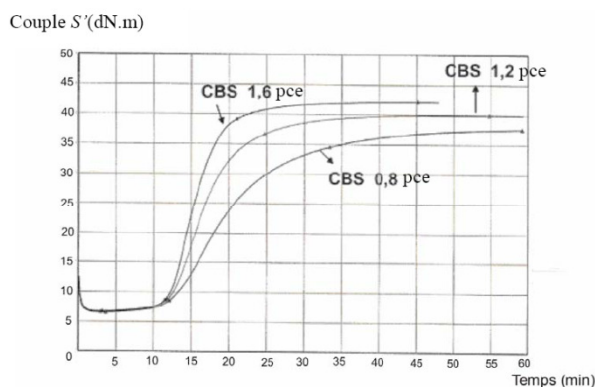


Figure 1-19 : Influence du taux d'accélérateur (CBS) sur la vulcanisation [El Labban, 2008]

### 1.3.4.2. La température

Le nombre de réticulation et le type de réticulation dépendent directement de l'histoire de chargement thermique lors de la vulcanisation. Une température élevée va augmenter la vitesse de réaction et faire apparaître une phase de réversion qui diminue le nombre de réticulation. De même un temps de chargement thermique plus long va entraîner de la réversion. La Figure 1-22 montre ces dépendances au cycle de température [Morrison et Porter, 1984; R. L. Fan et al., 2001; El Labban, 2008].

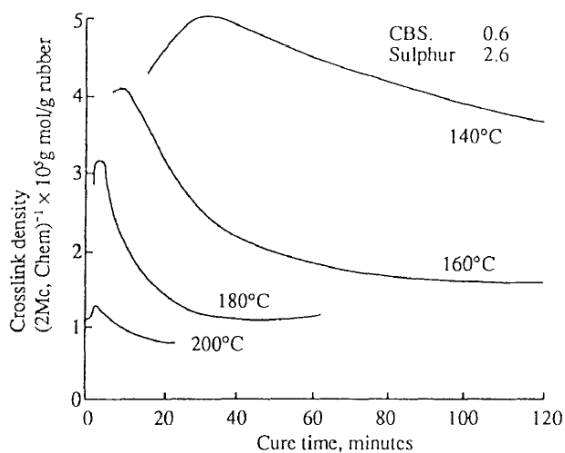


Figure 1-20 : Influence de la température sur la vulcanisation [Akiba et Hashim, 1997]

### 1.3.4.3. La pression hydrostatique

L'influence de la pression sur la vulcanisation du caoutchouc est considéré dans [Okhrimenko, 1960; Wilkinson et Gehman, 1949; Bellander, 1998; Sasuga et Takehisa, 1975]. Les auteurs mettent en évidence la contribution de la pression qui peut augmenter ou diminuer le nombre de réticulation et les caractéristiques du produit final par rapport au cas sans pression. Les propriétés de traction, de déformation permanente, module dynamique,

résistance à l'abrasion et dureté ont été mesurées, et il a été constaté que les vulcanisats formés sous une pression élevée montrent une plus faible déformation permanente et hystérésis, et ce même à densité de réticulation égale.

La réticulation avec rayon-gamma est sensible à la pression [Sasuga et Takehisa, 1975]. Il a été montré qu'avec le Cis-polybutadiène réticulé par cette méthode, on peut obtenir une augmentation de 30 fois de la densité de réticulation lorsque la pression hydrostatique est imposée à 890 MPa (on parle alors de réticulation haute pression). Les Ethylene-propylene-diene (EPPDM) et le NR présentent une dépendance à la pression mais à priori moins grande que celle du polybutadiène. L'augmentation de la densité de réticulation à cause de la pression s'explique par la variation de la mobilité moléculaire. Lorsque la pression augmente, la mobilité moléculaire diminue ce qui favorise la création de ponts de réticulation. [Bellander, 1998; Tonpheng et Andersson, 2008; Tonpheng et Andersson, 2006] ont proposé une nouvelle méthode de réticulation des élastomères à haute température (environ 200°C) et à haute pression (200-300MPa) sans utilisation d'agent de vulcanisation (HPV). Les auteurs obtiennent un taux de réticulation de 50% dans le cas du polybutadiène et à 200°C (*cf.* Figure 1-21).

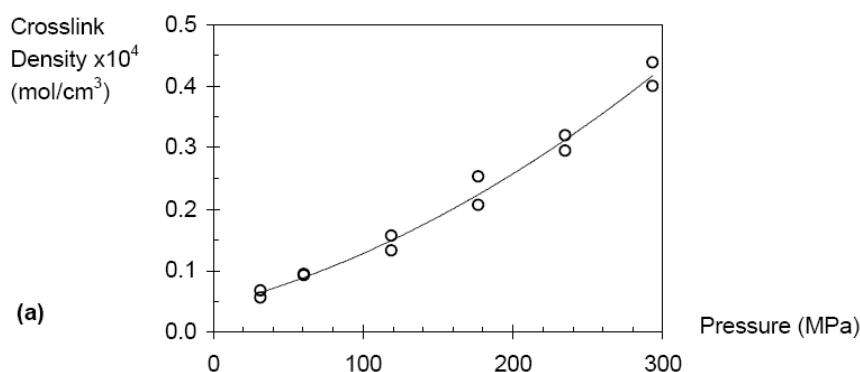


Figure 1-21 : Influence de la pression sur le nombre de réticulation pour le Polybutadiène [Bellander, 1998]

### 1.3.5. Les effets du procédé de vulcanisation

#### 1.3.5.1. Retrait chimique

On peut observer un phénomène de variation volumique des pièces en élastomères durant la vulcanisation (voir par exemple [Brady, 1992], [Kiasat et al., 2000], [B. Yagimli et A. Lion, 2011]). Cet effet est proportionnel au taux de réticulation. Ce phénomène entraîne une augmentation de la densité volumique des élastomères. Tous les polymères présentent ce phénomène. Par exemple, la Figure 1-22 montre l'évolution de la densité volumique en fonction de la température et à différents taux de réticulation (il s'agit d'un poly(acrylonitrile-co-1,3-butadiene)/dicumyl hydrogéné (HPAB), réticulé au peroxyde).

Ces phénomènes mettent clairement en évidence un couplage entre la mécanique et la chimie. Dans [C. Li et al., 2004], le retrait chimique est approximé par deux fonctions linéaires en fonction du taux de réticulation. Dans [M. Hossain, 2010], le retrait chimique est modélisé par une fonction exponentielle dépendante du temps :

$$\varepsilon^s(t) = p_1 \exp\left[-\left(\frac{p_2}{t}\right)^{p_3}\right] + p_4 \exp\left[-\left(\frac{p_5}{t}\right)^{p_6}\right] \quad (1-3)$$

où  $p_1, p_2, \dots, p_6$  sont les paramètres déterminés par des expériences

### 1.3.5.2. Autres effets

Comme évoqué précédemment, les propriétés mécaniques dépendent directement de la densité de réticulation. A faible densité de réticulation, les élastomères présentent un comportement élasto-plastique [Treloar, 2005]. A grande densité de réticulation, ils présentent un comportement hyper-élastique ou hyper-viscoélastique [André et Wriggers, 2005]. Il en va de même pour la capacité calorifique (*cf.* Figure 1-23), le coefficient de dilatation thermique, le coefficient de conductivité thermique (voir le Tableau 1-5) et la température de transition vitreuse (*cf.* Figure 1-24). Quelques tendances de variation de ces propriétés sont données dans [Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2011].

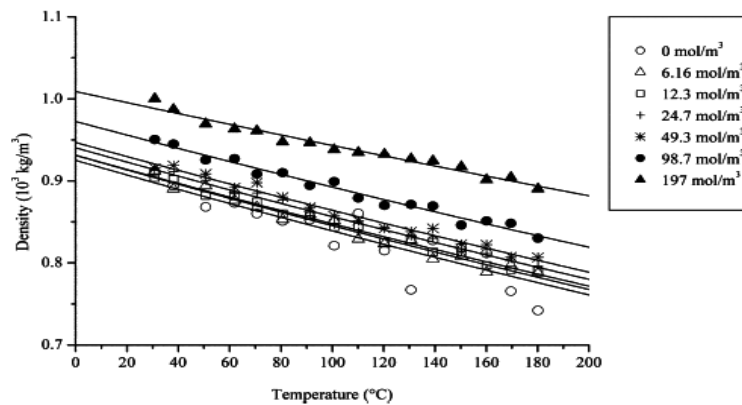


Figure 1-22 : Variation de la densité volumique avec la température et la concentration de réticulation [Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2011]

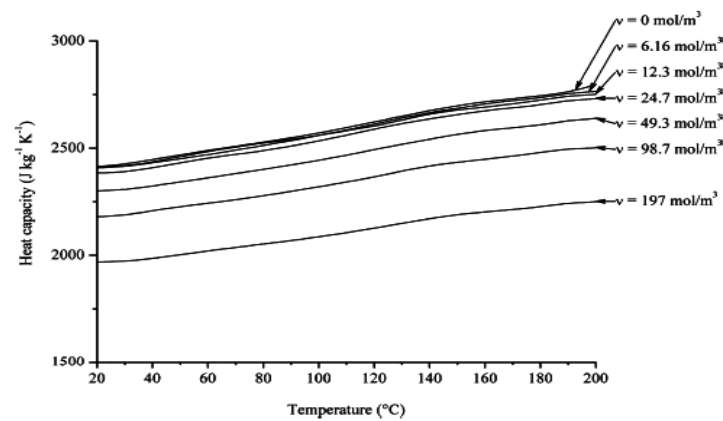


Figure 1-23 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température et de la concentration de ponts de liaison [Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2011]

| concn of cross-links (mol/m <sup>3</sup> ) | density (10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup> ) | coefficient of thermal expansion (10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 0                                          | 0.91 ± 0.01                                  | 9.8 ± 0.2                                                            |
| 6.16                                       | 0.91 ± 0.01                                  | 9.7 ± 0.2                                                            |
| 12.3                                       | 0.91 ± 0.01                                  | 9.4 ± 0.2                                                            |
| 24.7                                       | 0.92 ± 0.01                                  | 9.4 ± 0.2                                                            |
| 49.3                                       | 0.93 ± 0.01                                  | 9.1 ± 0.2                                                            |
| 98.7                                       | 0.95 ± 0.01                                  | 8.6 ± 0.2                                                            |
| 197                                        | 0.99 ± 0.01                                  | 6.7 ± 0.2                                                            |

Tableau 1-5 : Influence de la réticulation sur le coefficient de dilatation thermique

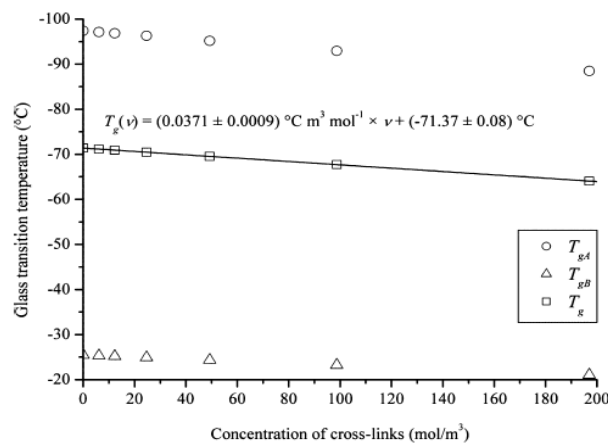


Figure 1-24 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de concentration de ponts de réticulation [Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2011]

**Remarque :**

Les propriétés de l'élastomère chargé peuvent évoluer mécaniquement, thermiquement et chimiquement en modifiant quelques paramètres du procédé de vulcanisation. Pour les mêmes compositions chimiques, on peut obtenir des élastomères avec des propriétés différentes en changeant, par exemple, le profil de température, la pression hydrostatique (voir [Bellander, 1998; Tonpheng et Andersson, 2006; Abhilash et al., 2010] ).

## **1.4. Comportement thermo-mécanique**

Dans cette partie, nous nous attachons aux généralités qui concernent le comportement thermomécanique des élastomères vulcanisés chargés ou non-chargés.

### **1.4.1. Elastomères non chargés ou faiblement chargés**

#### **1.4.1.1. Elasticité non-linéaire entropique**

Les élastomères vulcanisés peuvent supporter une très grande déformation d'une façon quasi-réversible parfois jusqu'à 700% grâce aux caractéristiques spécifiques de leurs microstructures. Une courbe de traction uni-axiale à rupture représente un comportement fortement non-linéaire élastique (*cf.* Figure 1-25). Cette courbe se compose en trois régions correspondant à l'élongation. La première région caractérise un comportement élastique linéaire pour une déformation inférieure à 10%. Ensuite, nous constatons un adoucissement du comportement associé au désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires. Cette adoucissement est suivi d'un fort raidissement qui dénote la limite d'extensibilité des chaînes macromoléculaires et/ou éventuellement de la cristallisation de ces chaînes. Pour les élastomères, on peut constater que l'énergie de déformation est directement liée à la variation de l'entropie (*cf.* Figure 1-25). On parle alors d'élasticité entropique.

Pour modéliser ce type de comportement il existe principalement deux approches : les modèles phénoménologiques et les modèles basés sur la physique statistique. L'approche phénoménologique cherche à reproduire les données expérimentales d'un point de vue purement mathématique. Elle consiste à proposer une fonction d'énergie libre qui reproduise le comportement macroscopique du matériau. Les modèles phénoménologiques les plus utilisés sont : Mooney (1940), Mooney-Rivlin (Rivlin, 1948), Ogden (1972) et Gent (1996). La deuxième approche s'appuie sur la loi de Boltzmann qui lie l'entropie à une fonction de probabilité d'états d'une chaîne macromoléculaire. En changeant la densité de probabilité (gaussienne ou non-gaussienne) et en intégrant l'entropie de la chaîne sur un réseau de chaîne plus ou moins complexes on peut obtenir une expression de l'énergie libre d'un élastomère (Treloar, 1943, 1975; Arruda et Boyce, 1993). Ces modèles peuvent également prendre en compte des contraintes topologiques pour décrire l'influence des chaînes les unes par rapport aux autres, le lecteur est invité à se référer à la thèse de [Marckmann, 2004].

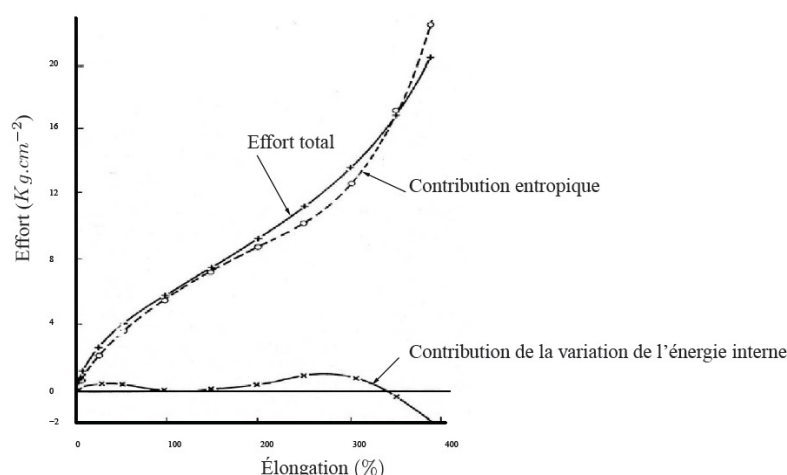


Figure 1-25 : Contribution de l'entropie et de l'énergie interne à la force de traction en fonction de l'élongation [Treloar, 2005]

La Figure 1-26 montre les effets de l'addition de charges sur le comportement en traction à rupture (en régime statique). D'un point de vue mésoscopique, les charges apparaissent comme des nœuds qui rendent difficile l'étirement des chaînes macroscopiques lors d'une sollicitation, engendrant ainsi une augmentation de la rigidité globale. Les deux approches de modélisation précédentes restent valables dans ce cas.

Dans la plupart des cas de chargements, les variations de volumes sont faibles mais peuvent être dans certains cas non négligeables. Ainsi, par la suite nous supposons que le comportement des élastomères est faiblement-compressible ou quasiment-incompressible et nous utiliserons un cadre de modélisation adapté à cette hypothèse (voir par exemple [Lejeunes et al., 2011]).

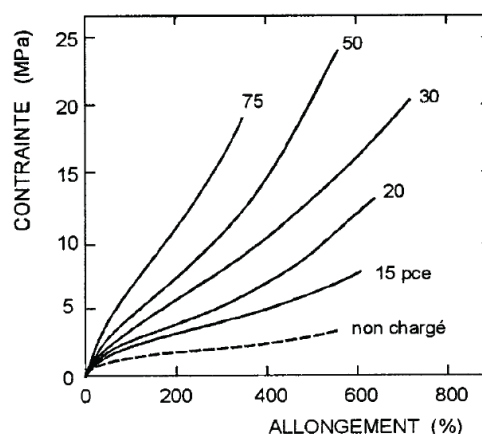


Figure 1-26 : Effet du taux de charge sur la rigidité d'un élastomère

### 1.4.1.2. Inversion thermo-élastique

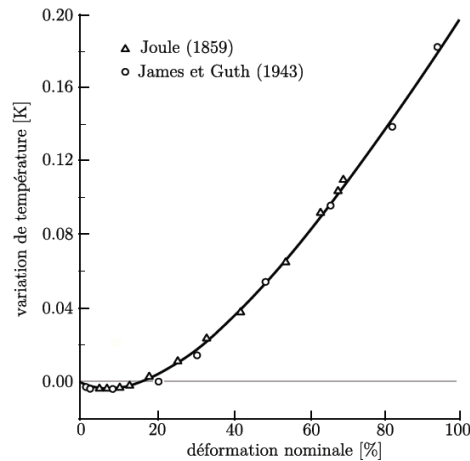


Figure 1-27 : Effet d'inversion thermo-élastique lors d'essai de traction

Le phénomène de l'inversion thermique est montré en Figure 1-27 a été découvert par Joule. A faible taux d'élongation, la température décroît puis la tendance s'inverse et l'on a une croissance monotone de la température comme prévue par l'élasticité entropique. Cet effet est encore une signature du fort couplage thermomécanique dans les élastomères : à faible niveau de déformation l'énergie de dilatation thermique peut prendre le pas sur l'énergie de déformation et conduire à une diminution de la température si les conditions d'essais imposent une très faible variation de volume. Dans la seconde partie de la courbe, les chaînes se réorientant, l'entropie diminue et la température est donc augmentée dans ce matériau.

## 1.4.2. Elastomères chargés

### 1.4.2.1. Viscoélasticité

Le comportement mécanique des élastomères chargés dépend de la température, de l'amplitude du chargement mais également de l'histoire du chargement. On peut trouver dans la littérature de très nombreux travaux expérimentaux sur ce sujet (on peut citer par exemple [Mullins, 1948], [Lion, 1996], [Robisson, 2000]). Pour un chargement dynamique cyclique, on trouve par exemple dans [Martinez, 2005] une comparaison de la réponse du mécanique d'un silicone chargé et non-chargé. On remarque une augmentation de la raideur dynamique et de l'angle de perte (dissipation) sur la comparaison des réponses stabilisées (*cf.* Figure 1-28).

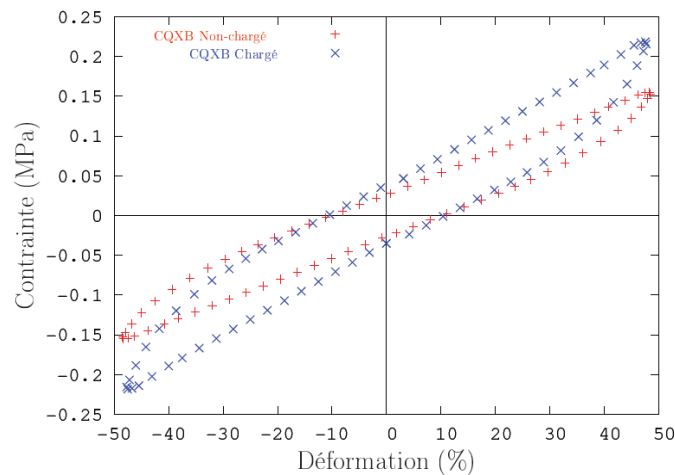


Figure 1-28 : Evolution du comportement cyclique suivant des matériaux chargé ou non-chargé [Martinez, 2005]

D'un point de vue microscopique et de façon simpliste, les charges accentuent des mécanismes de glissements ou de frottement visqueux charges/chaines voir charges/charges. Ces phénomènes de dissipations sont très sensibles à la vitesse de sollicitation et l'on n'observe généralement pas de déformation permanente macroscopique suite à un essai de charge-décharge. On parle dans ce cas d'élastomères purement viscoélastiques.

Trois grandes approches de modélisation peuvent être utilisées pour traduire le comportement nonlinéaire viscoélastique : les approches intégrales ou à dérivées fractionnaires, les approches phénoménologiques à variables internes et les approches micro-physiques. Les approches intégrales considèrent les contraintes comme une fonction de l'histoire de déformations. Les modèles les plus utilisés sont les modèles F.L.V (Finite Linear Viscoelasticity) de [Coleman et Noll, 1961], M.F.L.V (Modified Finite Linear Viscoelasticity) de [Morman, 1988] et le modèle B.K.Z (Bernstein Kearsley Zapas) de [Bernstein et al., 1963]. Les approches à variables internes, sont basées sur la théorie de l'état associé des matériaux standards généralisés ou des relations d'ONSAGER et sur la généralisation aux grandes déformations des modèles rhéologiques. On peut citer par exemple les travaux de [Sidoroff, 1974], [Reese et S. Govindjee, 1998], [A. Boukamel, 2006]. Enfin les approches microphysiques tentent de rendre compte de chaque phase du matériau et des interactions entre ces phases, elles sont principalement basées sur des techniques d'homogénéisation non-linéaires, analytique (voir [Göktepe et Christian Miehe, 2005; Lahellec et Suquet, 2004; Castañeda, 1996]...) ou numériques ([Khédimi, 2011; Göktepe et Christian Miehe, 2005]...).

### 1.4.2.2. Viscoplasticité

Les élastomères chargés peuvent également présenter un caractère viscoplastique. On a vu précédemment que l'élastomère cru présente ce type de comportement (voir par exemple [M. Kaliske et al., 2010]). En effet, pour certains élastomères, on peut observer une faible déformation permanente qui demeure après relâchement de la sollicitation. Cette faible déformation permanente peut avoir plusieurs origines (endommagement, évolution chimique, ...), mais au final il est facile d'imaginer que d'un point de mésoscopique le glissement entre chaînes ou entre chaîne et charge lors d'une sollicitation mécanique puisse avoir une partie irréversible qui expliquerait pour partie la déformation permanente observée (ceci est certainement d'autant plus vrai que le taux de réticulation est faible).

Certains auteurs ont émis cette hypothèse et intègre de la plasticité dans leur modèles (voir [Christian Miehe et Keck, 2000; Alexander Lion, 2000; Cantournet et Desmorat, 2003], [Martinez 2005]). Certains constats expérimentaux vont également dans le sens de cette hypothèse, comme l'essai de charge alterné (avec paliers de relaxations) de la Figure 1-29, on voit clairement avec cet essais qu'une part de la dissipation n'est pas de nature viscoélastique puisque les contraintes relaxées ne se rejoignent pas en une courbe d'équilibre mais forme une hystérésis. Dans littérature, on trouve les mêmes approches que celles décrites au paragraphe précédent.

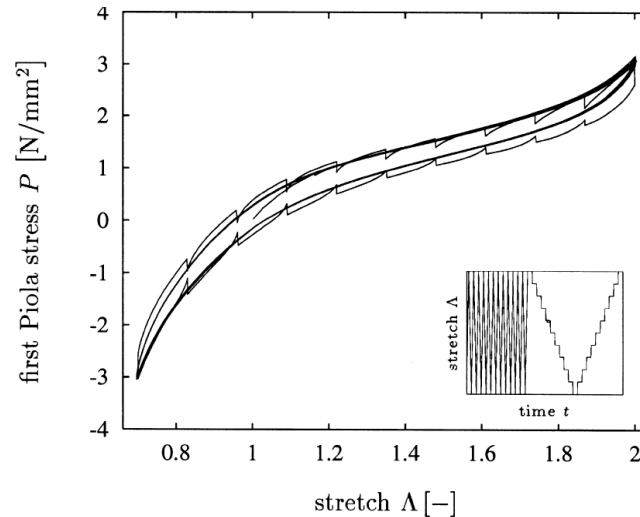


Figure 1-29 : Etude expérimentale mettant en évidence le comportement plastique de l'élastomère chargé [Christian Miehe et Keck, 2000]

### 1.4.2.3. Auto-échauffement

Les élastomères chargés présentent un comportement fortement dissipatif et un faible coefficient de conductivité thermique, une partie de l'énergie mécanique fournie va donc se

transformer en chaleur et entraîner de forte augmentation de la température au sein de ces matériaux, on parle alors d'auto-échauffement. La Figure 1-30 montre, par exemple, une courbe d'évolution de la température d'un élastomère chargé soumis à un chargement cyclique. On peut obtenir à cœur de fortes élévations de température qui peuvent être proche de celles utilisées lors de la vulcanisation. On imagine donc sans mal que cette énergie thermique puisse être utilisée pour activer de nouvelles réactions chimiques au sein du matériau.

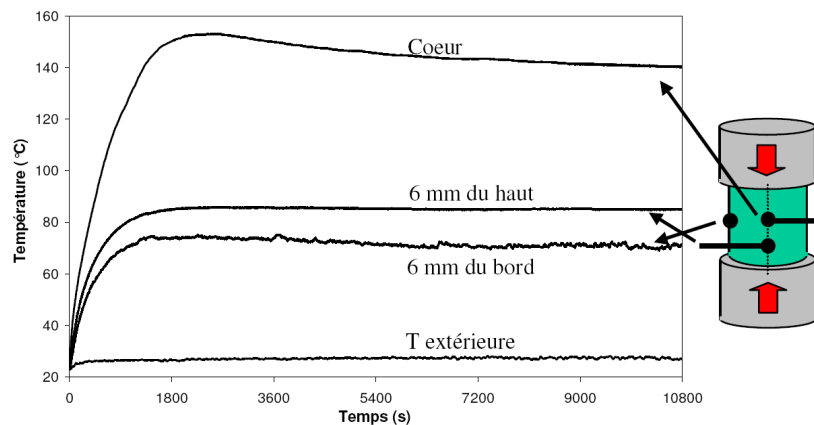


Figure 1-30 : Elévation de température due à l'auto-échauffement[Pichon, 2010]

Comme on a pu le voir précédemment, le comportement mécanique est très sensible à l'évolution de la température. La Figure 1-31, présente les évolutions de la raideur globale et de la dissipation globale d'un élastomère silicone soumis à un essai de chargement cyclique dans une enceinte adiabatique ou la température est régulée.

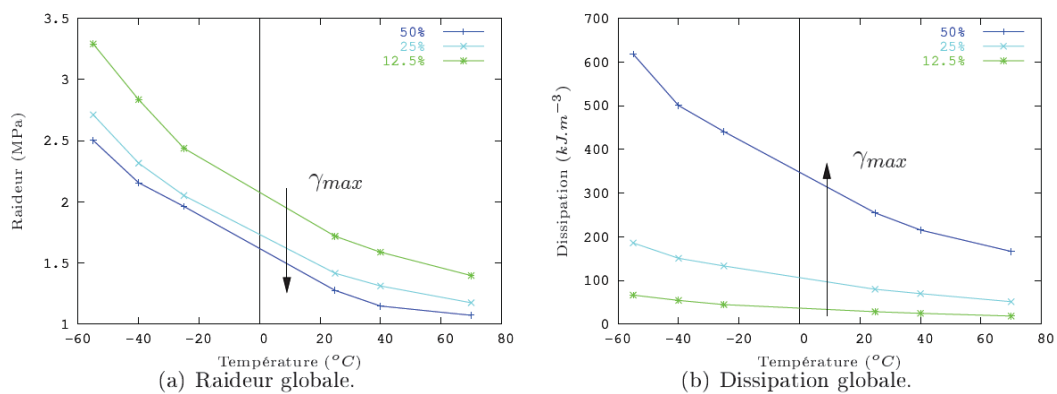


Figure 1-31 : Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la température [Grandcoin, 2008]

On retrouve bien entendu un fort raidissement lorsqu'on se rapproche de la température de transition vitreuse mais aussi une évolution non-linéaire du couplage thermo-mécanique en fonction de l'amplitude de déformation.

Il en va de même pour d'autres caractéristiques matériaux comme le module de compressibilité, le coefficient de dilatation thermique, la capacité calorifique du matériau (cf. Figure 1-32).

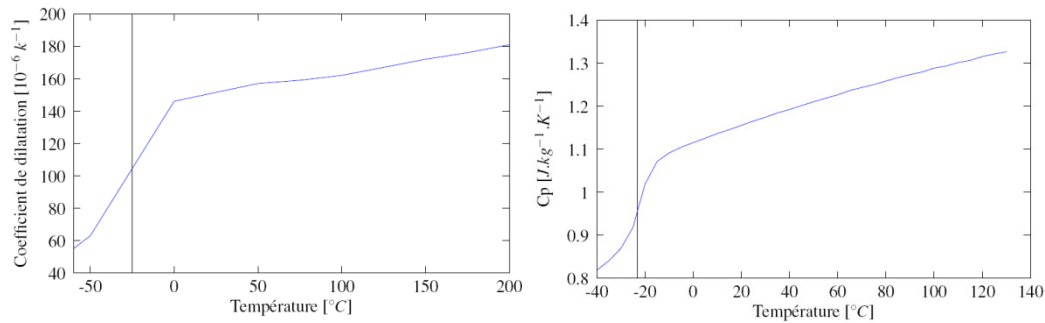


Figure 1-32 : Evolution des propriétés thermiques en fonction de la température [Vandenbroucke, 2010]

#### 1.4.2.4. Effet Payne

L'effet Payne (1971) est un phénomène de diminution de la rigidité lors d'une augmentation de la déformation dynamique d'un essai cyclique et qui est propre aux élastomères. Ce phénomène est directement lié au comportement non-linéaire des élastomères chargés. L'effet Payne est interprété par des processus de décohésion au sein des agglomérats ou de rupture du réseau de charges. Ce phénomène est dépendant du taux de charge et de type de charge comme le montre la Figure 1-33.

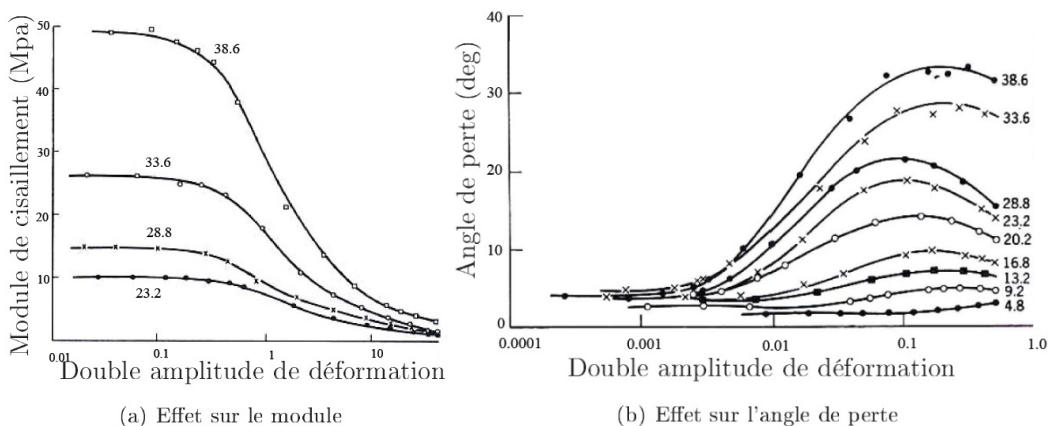


Figure 1-33 : Influence du taux de charge sur l'effet Payne [Ramier, 2004]

[Payne et al., 1972] ont montré que le taux de réticulation n'affecte pas le mécanisme de l'effet Payne (*cf.* Figure 1-34).

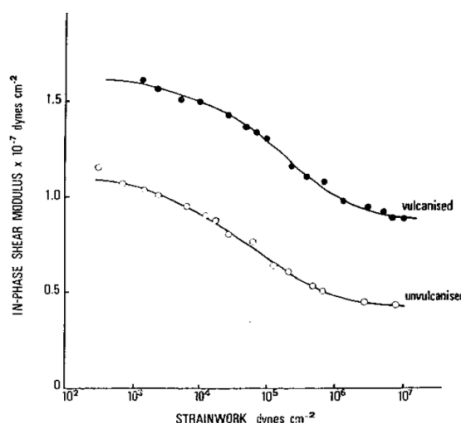


Figure 1-34 : Influence du niveau de réticulation sur l'effet Payne [Payne et al., 1972]

#### 1.4.2.5. Effet Mullins

L'effet Mullins se traduit par un adoucissement des contraintes sous chargement cyclique après une première sollicitation. La contrainte va atteindre la valeur maximum pour une déformation donnée au cours du premier cycle, puis va diminuer dans les cycles suivants et va se stabiliser au bout de quelques cycles (*cf.* Figure 1-35). On parle alors d'accommodation du comportement. Cet effet se manifeste plus ou moins fortement pour tous les élastomères chargés ou non-chargés. L'interprétation physique de ce phénomène ne fait pas l'unanimité à l'heure actuelle dans la communauté scientifique. On peut notamment lister les interprétations suivantes [Sanjay Govindjee et Juan Simo, 1991; C Miehe, 1995; Moreau, 2000] :

- Un endommagement des liaisons entre les charges/matrice ou une rupture des liaisons à faible énergie pourrait expliquer ce phénomène.
- La transformation d'une phase « dure » en une phase « molle » dans l'élastomère.
- Un glissement des chaînes d'élastomère au niveau de la surface des charges.

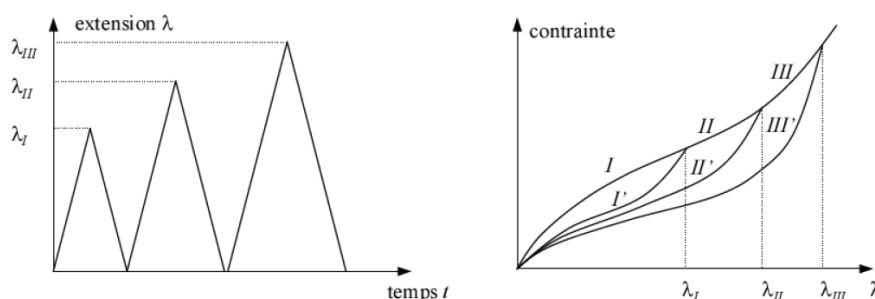


Figure 1-35 : Illustration de l'effet de Mullins

Parallèlement à cet adoucissement on peut observer aussi un phénomène de recouvrement lorsque l'on laisse reposer le matériau ou lorsque l'on le chauffe (*cf.* Figure 1-36). Après, un temps de repos suffisamment long et/ou une élévation de la température, le matériau peut recouvrer son comportement initial.

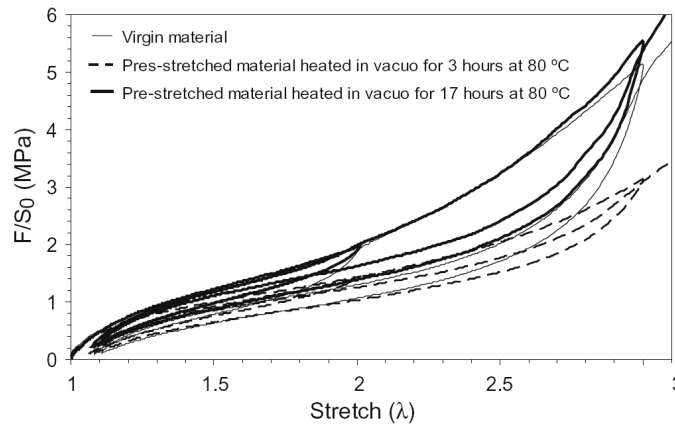


Figure 1-36 : Phénomène de recouvrement de l'effet de Mullins [Diani et al., 2009]

Cet effet est dépendant du taux de charge et semble donc lui aussi fortement couplé à la température et à la chimie du matériau (d'où l'hypothèse de changement de phase). Par exemple, dans le cas d'une vulcanisation au soufre, les réticulations créées de type poly-soufre ne sont pas stables avec la température. Elles sont facilement rompues sous des sollicitations mécaniques, thermiques [Wineman et Shaw, 2008; Wineman et Shaw, 2007].

#### 1.4.2.6. Endommagement sous chargement monotone

L'endommagement sous chargement monotone apparaît à la suite de concentrations de contraintes au niveau des charges et se traduit par le développement continu de cavitations et/ou par l'apparition de fissures. Ce type d'endommagement est fortement conditionné par la microstructure du matériau [Robisson, 2000]. Il est expliqué par deux principaux mécanismes d'endommagement :

- un mécanisme de cavitation ou de décollement au niveau des interfaces charges/matrice.
- un mécanisme de fissuration dans la matrice ou dans des inclusions.

Une synthèse des modèles utilisés pour ce type de phénomène peut se trouver dans la thèse [Grandcoin, 2008].

#### 1.4.2.7. Endommagement sous chargement cyclique en fatigue

Les micro-mécanismes de dégradations lors de chargement cyclique en fatigue sont, a priori, les mêmes que ceux observés lors de chargements monotones et en y rajoutant le rôle de la température et donc du vieillissement thermique. Le couplage entre endommagement et auto-

échauffement entraîne une diminution prononcée de la durée de vie. Ainsi, d'après [Saintier, 2001; Le Chenadec, 2008; Andriyana, 2006; Woo et al., 2009; Grandcoin, 2008], les sollicitations mécaniques ne sont pas l'unique source d'endommagement en fatigue. D'autres paramètres tels que la température, la cristallisation ou la dégradation chimique peuvent être à l'origine d'une certaine forme d'endommagement. L'influence de ces paramètres sur les cinétiques de propagation de fissures a été étudiée dans littérature. On retiendra, parmi les espèces nocives pour les élastomères, l'ozone (provoque la rupture des chaînes par clivage de la double liaison  $C=C$  [Lake, 1995; Gent, 1962]) et l'oxygène. Dans le cas de l'oxygène, plus que la simple dégradation, c'est le couplage mécanique-chimie qui prédomine [Gent, 1962]. Ainsi, il faut prendre en compte le couplage de ces paramètres pour modéliser le comportement et prédire la durée de vie du matériau en fatigue. Ces couplages peuvent également servir à caractériser l'état de fatigue du matériaux (voir par exemple [Le Saux, 2010]).

## 1.5. Conclusion

Ce chapitre à travers quelques constats expérimentaux et quelques éléments bibliographiques a tenté de résumer la complexité des phénomènes que peuvent présenter les élastomères. Nous avons tout d'abord à faire face à une complexité micro-structurale car les composants de ces matériaux sont relativement simples à caractériser indépendamment les uns des autres mais conduisent à un ensemble très complexe. Plusieurs échelles peuvent intervenir (une chaîne macro moléculaire peut aller jusqu'à  $1\mu m$ , les charges sont inférieures à  $100nm$ ) et l'on a de nouvelles phases qui peuvent intervenir et qui sont dues à la structuration du matériau (la gomme liée ou occluse par exemple). Enfin, l'ensemble des interactions entre les constituants est, à l'heure actuelle, difficile à identifier avec les moyens expérimentaux dont peut disposer la communauté scientifique. Cette complexité ne sera pas abordée dans cette thèse et nous la laissons donc de côté pour la suite.

Il y a d'autre part une complexité liée aux couplages des phénomènes chimiques et thermiques avec le comportement mécanique. On a pu voir que les caractéristiques physiques du matériau étaient directement fonction de la température, du taux de réticulation et des sollicitations appliquées (vitesse, amplitude, historique du chargement). Le couplage thermo-mécanique a déjà été largement abordé sur le plan expérimental et de la modélisation mais il faut pouvoir y ajouter le rôle de la chimie si l'on veut être capable de mieux décrire cette complexité ou réalité multi-physique du matériau. Bien entendu ce manuscrit va se focaliser dans la suite sur cet aspect.



# Etat de l'art du couplage Thermo-Chimio-Mécanique

Ce chapitre présente les principaux modèles couplés rencontrés dans la littérature pour les élastomères et plus généralement pour les polymères. La première partie concerne les modèles de thermocinétiques qui permettent de décrire les phénomènes de réticulation au sein des élastomères (ou de certains polymères). La seconde partie s'intéresse aux couplages thermomécaniques en grandes transformations. Enfin dans la dernière partie, le lecteur trouvera les modèles plus récents de couplage thermo-chimio-mécanique au sein des polymères.

## PLAN DE CHAPITRE 2 ETAT DE L'ART DU COUPLAGE THERMO-CHIMIO-MECANIQUE

### CHAPITRE 2

#### Etat de l'art du couplage Thermo-Chimio-Mécanique

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Thermocinétique .....                                                       | 45 |
| 2.1.1. Modélisation de la vulcanisation .....                                    | 45 |
| 2.1.1.1. Modèles de cinétique mécanistiques .....                                | 45 |
| 2.1.1.2. Modèles de cinétique empiriques ou phénoménologiques .....              | 48 |
| 2.1.2. Simulation du procédé de vulcanisation par un modèle thermo-chimique..... | 49 |
| 2.2. Modélisation thermo-mécanique dans les élastomères .....                    | 50 |
| 2.2.1. Modèle du couplage thermo-élastique entropique.....                       | 51 |
| 2.2.2. Modèle du couplage thermo-mécanique avec dissipation mécanique.....       | 51 |
| 2.3. Couplage thermo-chimio-mécanique .....                                      | 53 |
| 2.3.1. Modèles en petites déformations .....                                     | 54 |
| 2.3.2. Modèles en grandes déformations .....                                     | 63 |
| 2.4. Conclusions .....                                                           | 67 |

## 2.1. Thermocinétique

### 2.1.1. Modélisation de la vulcanisation

La vulcanisation est un procédé chimique propre aux élastomères qui permet d'améliorer les performances mécaniques. L'élaboration de modèles numériques pour celui-ci représente un véritable enjeu industriel. En effet, les caractéristiques mécaniques des pièces que l'on souhaite réaliser dépendent directement de ce procédé. Il s'agit donc d'être capable d'optimiser les conditions de cuisson (cinétique, température, flux de chaleur, ...) afin de mieux contrôler l'état de réticulation en fonction du cahier des charges de la pièce.

La vulcanisation est un processus complexe qui est fonction des agents choisis et des conditions de mise en œuvre (pression, température, ...). Comme nous l'avons déjà souligné, la question fondamentale des mécanismes de ce procédé est encore aujourd'hui ouverte pour certains systèmes de vulcanisation.

On trouve dans la littérature deux types de modèles de cinétique: les modèles mécanistiques et les modèles empiriques ou phénoménologiques. Les modèles mécanistiques sont obtenus par une étude des réactions chimiques intervenant dans la vulcanisation. Ces modèles sont donc basés sur des bilans d'espèces une fois le processus réactionnel déterminé. Ces modèles ont donc l'avantage de prendre en compte l'ensemble du processus et donc de permettre une optimisation a priori plus fine, mais doivent être adaptés à chaque système de vulcanisation. Les modèles empiriques sont basés sur une simple relation mathématique qui décrit la relation entre le taux d'avancement de réaction et la conversion. Ces modèles sont ensuite recalés à partir de résultats expérimentaux permettant de déterminer leurs paramètres. Ce type de modèles ne donne donc pas d'information sur le mécanisme mais est simple à utiliser dans l'industrie, et peut donc être appliqué à différents systèmes de réticulation.

#### 2.1.1.1. Modèles de cinétique mécanistiques

Les modèles mécanistiques plus connus dans littérature de vulcanisation sont [Ding et al., 1996; Ghosh et al., 2003; Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2007; Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2009].

Les modèles les plus simples se composent d'une réaction. A titre d'exemple, on peut considérer le cas d'une réaction d'ordre 1 où un réactif (A) donne un produit de vulcanisation (B) avec  $k$  vitesse de réaction :



L'influence de la température sur la vitesse de réaction est donnée par la loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp \left( -\frac{E_a}{R\theta} \right) \quad (2-2)$$

Où  $k_0$  est un facteur pré-exponentiel qui correspond à la fréquence de collision entre espèces chimiques réactives. L'énergie d'activation  $E_a$  représente l'énergie nécessaire à la formation d'un complexe activé à partir des réactifs (ou produits),  $R$  est la constante des gaz parfaits.

La conversion  $\alpha$  (ou degré de réticulation) est définie par le rapport suivant :

$$\alpha = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} \quad (2-3)$$

où  $[A]_0$  est la concentration de composant A à l'instant  $t=0$ , et  $[A]$  sa concentration à l'instant  $t$ .

De manière très simple, le taux de réticulation est donné par l'équation:

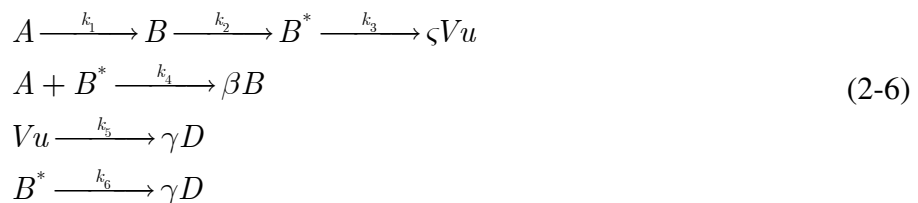
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad (2-4)$$

On peut noter une forme différente dans le cadre de la polymérisation du polyuréthane. [Cuadrado et al., 1983] ont proposé des modèles avec trois composants  $A + B \xrightarrow{k} C$ . Le taux de réticulation est donné comme suit:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^2 \quad (2-5)$$

Ces modèles, très simples, s'utilisent sur différents matériaux mais ne peuvent en aucun cas modéliser les trois phases de vulcanisation des élastomères.

Des modèles plus élaborés ont été développés pour la vulcanisation du caoutchouc naturel. Ils sont basés sur un schéma réactionnel général. Un premier modèle simple a été proposé par [Coran, 1964]. Ce modèle a ensuite été enrichi par [Ding et al., 1996] pour prendre en compte le phénomène de décroissance de la conversion (phénomène de réversion) dans l'étape maturation :



Où  $\varsigma, \alpha, \beta$  sont les coefficients stœchiométriques.

Dans le schéma (2-6), A désigne le système de vulcanisation, B une forme intermédiaire,  $B^*$  un complexe activé, Vu le vulcanisat et D un produit final après la phase réversion. Deux

réactions supplémentaires avec les vitesses de réaction  $k_5$  et  $k_6$  sont proposées pour décrire la dégradation du vulcanisat (diminution de la longueur des ponts). Par exemple, des températures élevées peuvent favoriser ce phénomène. Cependant, ce modèle ne décrit pas le phénomène d'accroissement de la conversion dans l'étape de maturation à température basse. Ce modèle est défini par six constantes de vitesse de réaction ( $k_1$ - $k_6$ ), un temps d'induction, un temps  $t_{dis}$  à partir duquel le réactif A est totalement consommé. La Figure 2-1, montre un exemple de résultats obtenus par le modèle de Coran avec soit augmentation soit diminution de la conversion en fin de réaction.

La conversion est ici décrite par :

$$\alpha = \frac{[Vu]}{[Vu]_{\infty}} \text{ et } 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (2-7)$$

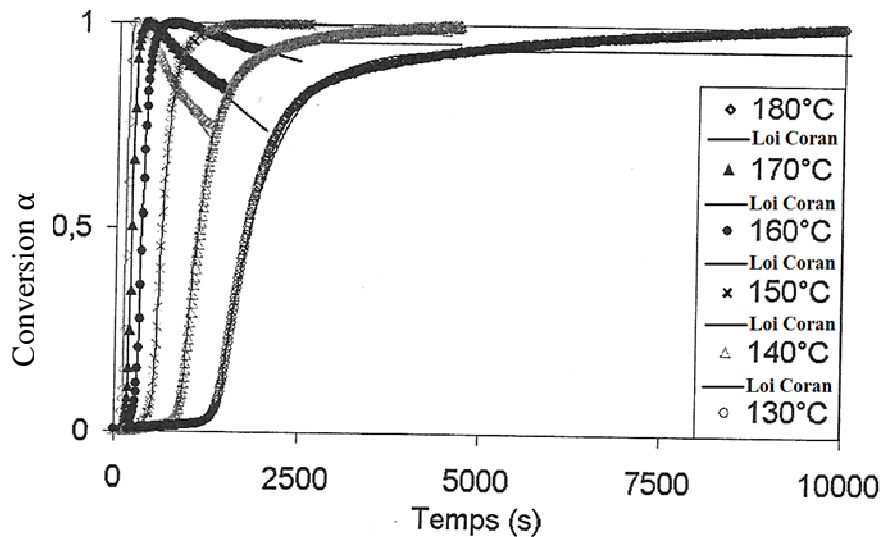


Figure 2-1 : Evolution de conversion à différentes températures [El Labban, 2008]

Plus récemment, on peut trouver dans la littérature des modèles mécanistiques encore plus complexes qui décrivent plus finement les réactions ayant lieu lors de la vulcanisation au soufre de caoutchoucs naturels ou de polybutadiènes (*cf.* Figure 2-2). Les auteurs cherchent à prendre en compte l'influence de chaque produit, et ce, dans chacune des phases de la vulcanisation : induction, cuisson et maturation. Ghosh propose un modèle de ce type comprenant 111 réactifs (voir [Ghosh et al., 2003]). Il s'agit donc de modèles relativement lourds à mettre en place et qui ne sont pas à l'heure actuelle parmi les plus utilisés dans la littérature et dans l'industrie.

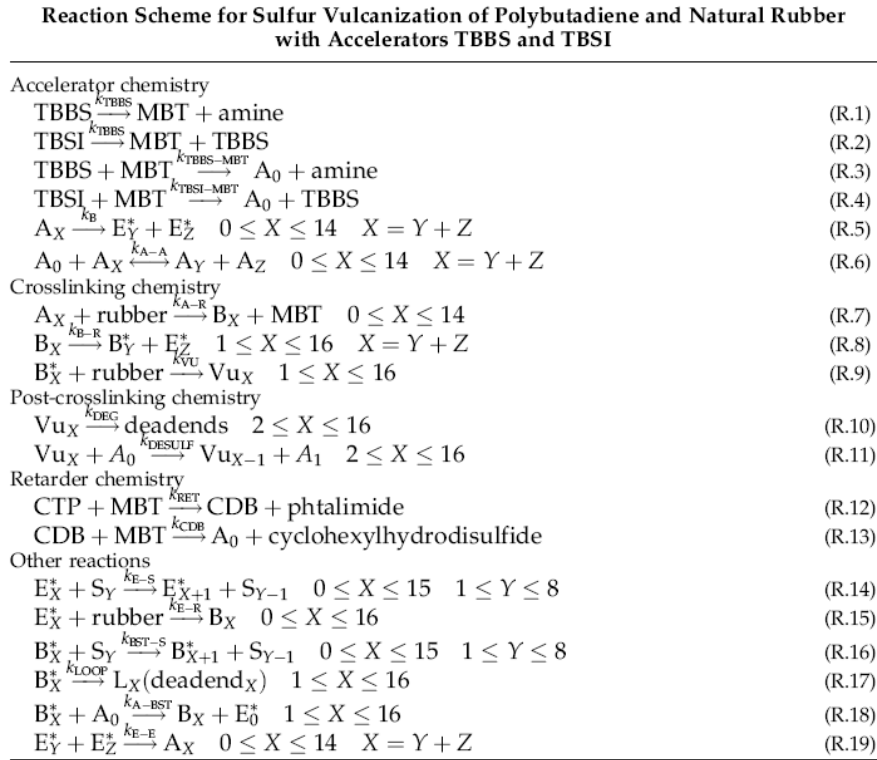


Figure 2-2 : Exemple de modèle mécanistique d'après [Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2007]

### 2.1.1.2. Modèles de cinétique empiriques ou phénoménologiques

Le modèle d'ordre  $n$  présenté par [Prime, 1973] est basé sur une équation différentielle qui décrit la relation entre l'évolution de réaction et la conversion. L'ordre de cette équation ( $n$ ) est ajustable. Ce modèle est très simple, pratique à appliquer pour modéliser le procédé de vulcanisation malgré le fait qu'il ne prenne pas en compte la phase d'induction et la phase de maturation du procédé.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (2-8)$$

Le modèle proposé par [Sourour et Kamal, 1976] est une extension du modèle auto-catalytique pour décrire les réactions consécutives. Ce modèle propose une loi de la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2-9)$$

où  $m, n$  sont l'ordre de réaction.

Dans le cas  $k_1=0$ , on peut retrouver la forme du modèle Piloyan. Ce modèle assure que l'évolution de réactions est nulle à la conversion nulle:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_2 \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (2-10)$$

Le modèle proposé par [Isayev et Deng, 1988] donne une évolution de conversion en fonction du temps et de la température.

$$\alpha = \frac{kt^n}{1 + kt^n} \quad (2-11)$$

Ce modèle est simple et possède trois paramètres à identifier.

Pour prendre en compte la phase d'induction dans ce modèle, le temps d'induction  $t_i$  à différentes températures dépend de la température par une loi d'Arrhenius dans le cas isotherme :

$$t_i(T) = t_0 \exp\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2-12)$$

Dans le cas an-isotherme, le temps d'induction isotherme est remplacé par un temps réduit adimensionnel  $\tilde{t}$  :

$$\tilde{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T)} \quad (2-13)$$

Des modèles de multi-réactions sont utilisés pour décrire la cinétique qui compose des réactions consécutives. Ces réactions se déroulent à des températures préférentielles. Ce modèle consiste à mettre en série les modèles précédents en utilisant un facteur de pondération pour chaque réaction :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^3 g_i k_i (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (2-14)$$

où  $g_i, n_i, \alpha_i$  sont respectivement le facteur de pondération, l'ordre de la réaction et la conversion de réaction correspondant  $i$ .

Ces modèles n'ont pas un réel sens physique mais présentent l'avantage d'avoir des paramètres ajustables. L'ajustement des paramètres se fait sur des courbes expérimentales obtenues dans un certain domaine, si bien qu'il est dangereux d'utiliser ces modèles en dehors de ces domaines d'identification. Enfin, les paramètres ajustés varient d'une formulation à l'autre.

### 2.1.2. Simulation du procédé de vulcanisation par un modèle thermo-chimique

Dans le cadre de la simulation de procédés de mise en œuvre, des modèles de couplage thermo-chimique ont été proposés afin de prédire la cinétique de vulcanisation et la

distribution de la conversion dans des structures épaisses [El Labban, 2008], [Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2007]. Ces modèles prennent en compte l'influence de la température sur les réactions de vulcanisation. La cinétique de la température est due à la chaleur dégagée par les réactions exothermiques et au phénomène de transfert thermique lors de la mise en œuvre.

Dans ces modèles, la cinétique de la température est gérée par une équation de la chaleur qui se compose d'un terme de conduction thermique et d'un autre terme d'apport de chaleur liée aux réactions. L'avancement de réaction de réticulation est donné par les lois cinétiques décrites dans le paragraphe précédent. L'influence de la température sur la réaction est décrite par la loi d'Arrhenius.

La distribution de la température et du taux de réticulation dans une pièce lors de la réticulation est étudiée par la méthode des éléments finis dans [Ghoreishy et Naderi, 2005; Ghoreishy, 2009]. Les propriétés du matériau évoluent lors de réticulation dans les moules. Cela entraîne la distorsion de la géométrie de la pièce. Les modèles cités dans ce paragraphe ne présentent pas les conséquences mécaniques de cette évolution et notamment la distribution des contraintes dans les pièces qui peuvent être à l'origine d'endommagement ou autre dans la phase d'utilisation des pièces.

## 2.2. Modélisation thermo-mécanique dans les élastomères

La modélisation en grandes déformations du couplage thermo-mécanique au sein des élastomères a démarré avec l'essor des moyens expérimentaux modernes et le développement de modèles de comportement visco-hyperélastique ou visco-hyper-plastique au milieu des années 90. On peut citer, entre autres, les travaux de : [C. Miehe, 1995; G. A. Holzapfel et J. C. Simo, 1996; Reese et S. Govindjee, 1997; A. Boukamel et al., 2001; Reese, 2003; Alexander Lion, 1997; Behnke et al., 2011]. Tout ces travaux sont basés sur le même cadre thermodynamique et se distinguent au final sur les choix de dépendance des paramètres des modèles à la température ou à la mécanique. Ainsi, certains prennent en compte la dilatation thermique, d'autres la dépendance des modules visqueux et de rigidité à la température, ... Les auteurs décomposent le gradient de déformation en parties élastiques, inélastiques et thermique. Enfin, certains auteurs ont proposé des implémentations numériques avec différentes méthodes de discrétisation et donc de couplage des équations de bilan thermiques et mécanique.

Le niveau du couplage thermo-mécanique dans ces modèles dépend des facteurs suivants :

- Prise en compte de tous les termes du couplage dans l'équation de la chaleur : la dissipation mécanique, la chaleur latente (couplage thermo-élastique)
- Prise en compte de la dépendance à la température de : capacité calorifique, conductivité thermique, coefficient de dilatation thermique,...

- Prise en compte des grandes transformations dans le problème de transfert de la chaleur
- Utilisation de différents schémas numériques pour résoudre les équations bilan : schéma couplé monolithique, schéma découplé (étagé, factorisé, ...)

### 2.2.1. Modèle du couplage thermo-élastique entropique

Des modèles du couplage thermo-élastique et l'implémentation numérique de ceux-ci sont présentés dans [C. Miehe, 1995; G. A. Holzapfel et J. C. Simo, 1996]. Le comportement non-linéaire élastique de l'élastomère, appelé élasticité entropique, est décrit par l'introduction d'une fonction énergie libre. Cette énergie libre est une fonction linéaire de la température. Le gradient de déformation se décompose en une partie purement mécanique et une partie de dilatation thermique. La partie dilatation thermique est décrite par une linéarisation d'une fonction non-linéaire de la température (voir l'équation (2-15)).

$$J_T = \exp(3\alpha_0(\theta - \theta_0)) \approx 1 + 3\alpha_0(\theta - \theta_0) \quad (2-15)$$

La plupart des auteurs adoptent la décomposition de l'énergie libre initialement proposée par [Chadwick et Creasy, 1984]. A savoir que l'énergie libre se compose d'une partie mécanique isochore, d'une partie mécanique volumique et d'une partie thermique. La partie mécanique volumique étant dépendante du coefficient de dilatation thermique, de la variation volumique, et de la température. Cependant, ces auteurs ne prennent en compte qu'une influence linéaire de la température sur les caractéristiques matériaux.

Une loi de conduction thermique classique de Fourier est choisie avec prise en compte la dépendance linéaire à la température pour la conductivité thermique qui augmente avec la diminution de la température.

Les équations constitutives sont complétées par l'équation d'équilibre et l'équation d'énergie sous la forme d'entropie. La structure de ces équations a permis de développer un schéma de résolution étagé inconditionnellement stable pour résoudre le problème du couplage thermo-élastique (voir [Armero et J. C. Simo, 1992]). La température et le déplacement sont discrétisés de la même manière. Les résultats du modèle ont montré la capacité du modèle à modéliser les phénomènes liés à l'élasticité thermo-entropique.

### 2.2.2. Modèle du couplage thermo-mécanique avec dissipation mécanique

Le modèle de [G. Holzapfel et J. C. Simo, 1996] a ensuite été étendu par [Reese et S. Govindjee, 1997; A. Lion, 1997; A. Boukamel et al., 2001; Reese, 2003] pour décrire le couplage thermo-viscoélastique en grandes déformations. Ces modèles peuvent prendre en compte les termes de dissipation mécanique dans l'équation de la chaleur pour décrire le

phénomène de l'auto-échauffement. Les différences entre ces modèles sont le comportement mécanique développé et le niveau du couplage pris en compte dans ces modèles.

[Reese et S. Govindjee, 1997; Reese, 2003] ont développé un modèle du couplage thermo-viscoélastique. Une loi d'évolution non-linéaire prenant en compte les effets thermiques pour décrire le comportement visqueux est utilisée dans ce modèle. Deux hypothèses principales sont proposées pour développer ce modèle. Le gradient de la déformation est décomposé multiplicativement en une partie thermo-élastique et une partie inélastique. L'énergie libre se décompose en une partie volumique, une partie purement thermique et une partie isochore. Cette dernière se décompose en une partie équilibre indépendante du temps et d'une partie visqueuse dépendante du temps. Afin de prendre en compte une dépendance non-linéaire de la température pour les paramètres matériaux, ces auteurs ont supposé que la capacité calorifique dépend de la température et de la déformation. La forme de l'énergie libre non-isotherme est donc liée à l'énergie libre isotherme par des fonctions non-linéaires de la température.

Un autre modèle motivé micro-physiquement est développé par [Reese, 2003]. Ce modèle se base sur la théorie des réseaux transitoires. La probabilité de distribution des chaînes macromoléculaires se base sur une répartition Gaussienne. L'entropie de chaque chaîne suit une loi de Boltzmann. La forme de l'énergie libre pour le réseau des chaînes est alors déterminée :

$$\Psi = \frac{1}{2} N k \theta f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \quad (2-16)$$

où  $N$  est le nombre des chaînes dans le volume référence;  $k$  est la constante de Boltzmann,  $\lambda_i$  sont les déformations principales,  $f$  est une fonction non-linéaire.

Le comportement viscoélastique est expliqué par des processus de formation ou de scission de chaînes dans le réseau. Un modèle continu de viscoélasticité en grandes déformations est trouvé en faisant des hypothèses sur les distributions des chaînes et sur la décomposition multiplicative du gradient de la déformation en une partie élastique et une partie inélastique. Toutefois, ce formalisme induit une dépendance linéaire des paramètres matériau à la température. Cette dépendance ne suffit pas en général à décrire le comportement du matériau.

La dissipation mécanique et la chaleur latente sont prises en compte dans l'équation de la chaleur. Dans [Meo et al., 2000; A. Boukamel et al., 2001; Billon, 2003], on suppose que seule une partie de dissipation mécanique se transforme en chaleur. Le reste de la dissipation est supposé servir à générer des modifications de la microstructure de ce matériau. Ce taux de transformation de la dissipation en chaleur est recalé par des données expérimentales.

[Meo et al., 2000; A. Boukamel et al., 2001] supposent que les propriétés mécaniques sont faiblement dépendantes de la température et ils négligent les termes du couplage thermo-mécanique dans l'équation de chaleur. Ils négligent également la dilatation thermique.

Un schéma numérique du couplage fort est proposé par [Reese et S. Govindjee, 1997; Reese, 2003]. La résolution du problème thermo-mécanique exige la résolution de la forme faible de l'équation d'équilibre et de l'équation de chaleur. Il y a seulement deux champs à discrétiser, la température et le déplacement.

Une approche étagée, traitant alternativement chacun des sous-problèmes mécanique et thermique est proposée dans [Meo et al., 2000; A. Boukamel et al., 2001; Le Chenadec, 2008]. Cette approche est basée sur le constat que les échelles de temps des problèmes thermique et mécanique sont différentes. Le problème isotherme mécanique est résolu pour quelques cycles de sollicitation mécaniques puis le problème thermique à iso-déformation est résolu ce qui entraîne une mise à jour de la température. La difficulté est d'obtenir un bon compromis entre les aspects de précision, stabilité numérique et coût de calcul.

Récemment, une approche variationnelle des problèmes couplés qui permet d'écrire les équations d'équilibre mécanique et thermique sous la forme d'un problème d'optimisation d'une fonctionnelle scalaire a été proposée par [Yang et al., 2006; Stainier et al., 2011]. Cette approche variationnelle présente notamment l'avantage de conduire à une formulation numérique à structure symétrique. Les auteurs montrent que ce formalisme offre, dans certain cas, un coût de calcul plus intéressant que l'approche classique.

## 2.3. Couplage thermo-chimio-mécanique

Le couplage thermo-chimio-mécanique dans les élastomères ou plus généralement les polymères est un sujet de recherche assez récent et on trouve peu de modèles dans la littérature. Si on étend le domaine de recherche à d'autres types matériaux, on peut s'apercevoir que cette thématique est abordée depuis quelques années pour le béton notamment. Des modèles couplés ont été proposés pour modéliser le comportement du béton lors de phénomènes de vieillissement thermique, chimique, de lixiviation ou d'hydratation. On peut se référer à [F. J. Ulm et Coussy, 1995; Coussy et F.-J. Ulm, 1996; Nguyen, 2005]. Dans le domaine des matériaux métalliques, on peut citer une étude récente de [Loeffel et Anand, 2011] qui vise à prédire le comportement des alliages en intégrant les effets de la température et de l'oxydation avec diffusion d'oxygène. Pour les polymères, les phénomènes chimiques considérés sont les phénomènes de cuisson, les phénomènes de vieillissement chimique, thermique (thermo-oxydation) [André et Wriggers, 2005; Adolf et Chambers, 2007; Rambert et al., 2006; Rabearison et al., 2009; A. Lion et Hofer, 2007; B. Yagimli et A. Lion, 2011; Liebl et al., 2011; A. Lion et M. Johlitz, 2012; Kannan et Rajagopal, 2011;

Mokarram Hossain et Paul Steinmann, 2011; Klinge et al., 2012]. Dans la suite, on distinguera les modèles en petites déformations de ceux en grandes déformations.

### 2.3.1. Modèles en petites déformations

Les modèles de couplage thermo-chimio-mécanique en petites déformations sont utilisés pour décrire le comportement en petites déformations des polymères lors de la cuisson [Rabearison et al., 2009; André et Wriggers, 2005; B. Yagimli et A. Lion, 2011; Liebl et al., 2011].

Le modèle proposé par [André et Wriggers, 2005] a pour objectif de simuler le comportement d'un caoutchouc de type EPDM lors de la mise en œuvre de pièces d'étanchéité. Ces pièces passent par des traitements thermique, chimique et mécanique durant le procédé. La vulcanisation est modélisée par un modèle de type mécanistique constitué deux réactions consécutives :



où  $A$  représente des agents de vulcanisation,  $B$  est le caoutchouc cru et  $C$  est un produit intermédiaire de la vulcanisation.  $E$  est un produit final de vulcanisation.  $m_A, m_B, m_C, m_D$  sont les coefficients stœchiométriques des réactions.

Dans le cadre de la mécanique des milieux continus, l'état de vulcanisation est décrit en introduisant deux variables internes qui sont les concentrations normalisées de  $C$  et de  $E$ :

$$\eta = \frac{[C]}{[C]_\infty} \quad ; \quad \zeta = \frac{[E]}{[E]_\infty} \quad ; \quad 0 \leq \eta, \zeta \leq 1 \quad (2-18)$$

où la concentration d'une phase  $X$  est désignée par  $[X]$ .

L'évolution de ces variables internes chimiques est donnée par le système différentiel suivant:

$$\begin{aligned} \dot{\eta} &= a(\theta)(1 - \eta - \zeta)^\alpha - \dot{\zeta} \\ \dot{\zeta} &= b(\theta)\eta^\beta \end{aligned} \quad (2-19)$$

avec  $\alpha, \beta$  sont les ordres de réactions.

La dépendance de la température de ces réactions est décrite par la loi d'Arrhenius :

$$a(\theta) = k_1 e^{-\frac{k_2}{\theta}} \quad ; \quad b(\theta) = k_3 e^{-\frac{k_4}{\theta}} \quad (2-20)$$

Les paramètres  $k_1, k_2, k_3, k_4, \alpha, \beta$  sont déterminés expérimentalement pour chaque mélange de caoutchouc à différentes températures.

Les auteurs utilisent un modèle rhéologique général qui est constitué par l'assemblage en série d'éléments viscoélastiques ou viscoplastiques (cf. Figure 2-3).

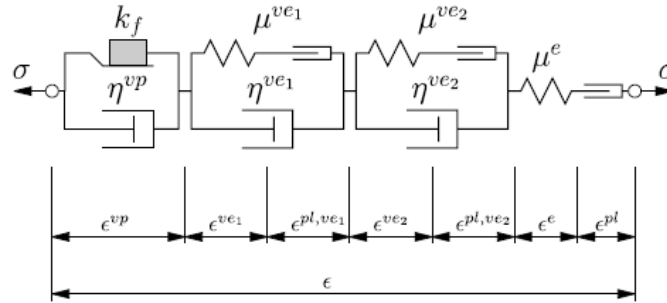


Figure 2-3 : Modèle rhéologique (d'après [André et Wriggers, 2005])

La déformation totale se décompose en une partie élastique, une partie de dilatation thermique isotrope, une partie visco-plastique, deux parties visco-élastiques et une contribution pseudo-plastique respectant l'hypothèse d'incompressibilité :

$$\varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^{th} + \varepsilon^{vp} + \varepsilon^{ve1} + \varepsilon^{ve2} + \underbrace{\varepsilon^{pl,e} + \varepsilon^{pl,ve1} + \varepsilon^{pl,ve2}}_{\varepsilon^{pl}} \quad (2-21)$$

Pour passer du comportement viscoplastique du caoutchouc à faible taux de réticulation au comportement plus viscoélastique à l'état réticulé, les auteurs utilisent une fonction seuil de type Von-Mises, seuil  $k_f$  qui dépend de l'état de cuisson ( $s^e$  est la partie déviatorique de la partie élastique des contraintes) :

$$\Phi(s^e) = \sqrt{\frac{1}{2}(s^e : s^e)} - k_f \leq 0 \quad (2-22)$$

Les auteurs font ensuite l'hypothèse qu'à déformation constante imposée, des variations de propriétés mécaniques dues à un changement du taux de réticulation ne conduisent pas à une variation de la contrainte. Pour compenser la variation de la contrainte due à la variation du taux de réticulation, ils introduisent une déformation pseudo-plastique qui permet de décrire le changement d'état à contrainte libre. L'évolution de cette déformation est fonction de la variation des propriétés mécaniques et du taux de réticulation:

$$\dot{\varepsilon}^{in,e} = \frac{\partial \mu^e}{\partial \zeta} \frac{\varepsilon^e}{\mu^e} \dot{\zeta} \quad (2-23)$$

La dépendance des paramètres du modèle à la température et au taux de réticulation est donnée par les fonctions suivantes :

$$\begin{aligned} \mu^e &= (p_1 + p_2 \zeta) f_1(\theta) \quad ; & f_1(\theta) &= (p_8 - \theta)^{p_9} \\ \mu^{ve1} &= p_{10} \mu^e \\ \mu^{ve2} &= (p_3 + p_4 \zeta) \mu^e \end{aligned} \quad (2-24)$$

$$\begin{aligned}
\eta^{ve_1} &= p_{11} f_1(\theta) \\
\eta^{ve_2} &= p_5 \mu^{ve_2} \\
\eta^{vp} &= p_{12} \mu^e \\
k_f &= -p_6 \log(1 - \zeta) f_2(\theta); & f_2(\theta) &= \frac{\theta_0}{\theta - p_7}
\end{aligned}$$

Ces paramètres sont caractérisés grâce à des tests de cisaillement et de compression. Ces tests sont réalisés pour différents états de température, de taux de réticulation et de déformation.

On peut noter dans ce papier une description détaillée des techniques expérimentales permettant l'identification des paramètres. Ces auteurs utilisent un algorithme génétique pour identifier les paramètres du matériau. Un rhéomètre est utilisé pour caractériser les propriétés mécaniques de l'échantillon au cours du procédé de vulcanisation (*cf.* Figure 2-4). Cet appareil qui fonctionne dans des conditions de température contrôlée et fixée, permet de déterminer les paramètres viscoélastiques et élastiques en fonction de la température et du taux de réticulation. Un échantillon en forme disque est mis dans la chambre. Il est puis chauffé jusqu'à une température définie. Il est ensuite sollicité en torsion dont l'angle suit une loi harmonique en fonction du temps.

$$\varphi(t) = \hat{\varphi} \sin(\omega t) \quad (2-25)$$

On mesure le moment de torsion qui dépend à l'état de vulcanisation :

$$M(t) = \hat{M}(t) \sin(\omega t + \delta(t)) \quad (2-26)$$

Où  $\hat{M}(t)$  l'amplitude du moment de torsion,  $\delta(t)$  est l'angle de phase entre l'angle et le moment de torsion. Les paramètres du modèle de comportement mécanique sont caractérisés à l'aide des fonctions  $\hat{M}(t)$ ,  $\tan \delta(t)$ .

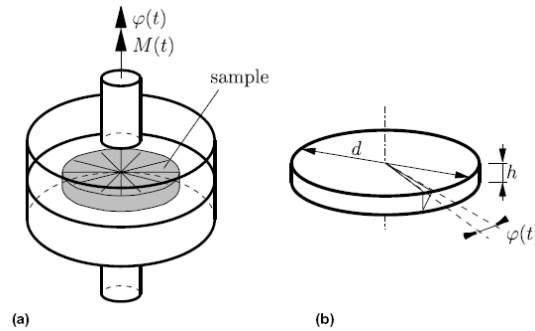


Figure 2-4 : Rhéomètre et géométrie de l'échantillon (d'après [André et Wriggers, 2005])

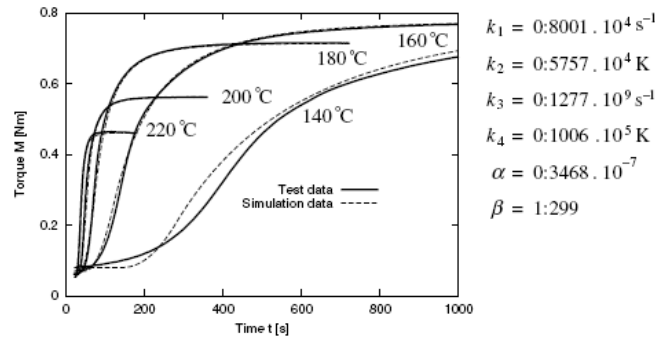


Figure 2-5 : Identification des paramètres du modèle de vulcanisation (d'après [André et Wriggers, 2005])

Le deuxième test pour identifier les paramètres restants (paramètres de viscoplasticité, paramètres viscoélastiques) est un test de compression uni-axiale dans lequel on mesure la force de réaction et la déformation résiduelle (*cf.* Figure 2-6).

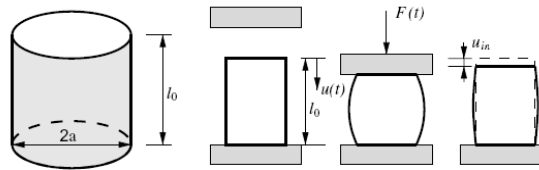


Figure 2-6 : Test de compression uni-axiale (d'après [André et Wriggers, 2005])

Dans [Liebl et al., 2011], les auteurs proposent un modèle de comportement viscoplastique pour simuler la cuisson de polymères adhésifs utilisés dans l'industrie automobile. Pour décrire l'état d'avancement de la réaction de réticulation, ils utilisent une loi de cinétique de type [Sourour et Kamal, 1976] qui est bien adaptée au cas auto-catalytique. Ils complètent ce modèle en y ajoutant une fonction empirique de diffusion du type de celle proposée dans [Fournier et al., 1996]:

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}(\theta) &= [A_1(\theta) + A_2(\theta)\alpha^m](1 - \alpha)^n f_D(\alpha) \\ f_D(\alpha) &= \frac{2}{1 + e^{\frac{\alpha - \alpha_e}{w}}} - 1 \end{aligned} \quad (2-27)$$

où les constantes du taux de réaction  $A_1(\theta)$  et  $A_2(\theta)$  dépendent de la température avec une loi d'Arrhenius,  $\alpha_e$  est le degré de cuisson final maximum,  $w$  est un paramètre du matériau qui décrit la forme de fonction diffusion. D'après [DiBenedetto, 1987],  $\alpha_e$  s'exprime comme suit:

$$\alpha_e = \frac{f(\theta) - \gamma_D}{\lambda_D} \quad (2-28)$$

$$f(\theta) = \frac{\theta + \Delta\theta - T_{g0}}{T_{g1} - T_{g0}}$$

où  $T_{g0}$  et  $T_{g1}$  sont les températures de transition vitreuse à l'état non-réticulé et à l'état totalement réticulé.

Un modèle rhéologique est proposé pour décrire le passage du comportement de l'état cru à l'état cuit.

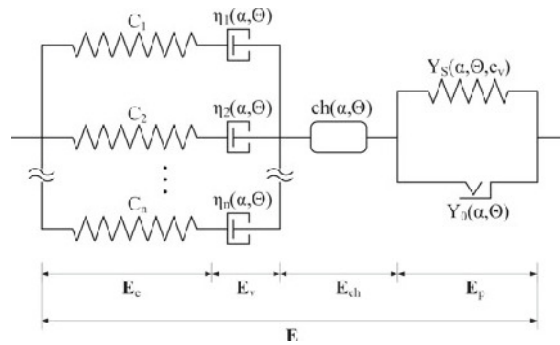


Figure 2-7 : Modèle rhéologique et décomposition de la déformation d'après [Liebl et al., 2011]

La déformation totale est décomposée en une partie de déformation thermo chimique, une partie viscoélastique et une partie visco-plastique (cf. Figure 2-7).

La déformation thermo-chimique comprend la dilatation thermique et le retrait chimique.

$$E_{ch} = \varepsilon_{ch} \mathbf{1} = \left[ (\kappa_F + \Delta\kappa\alpha)(\theta - \theta_0) + \beta\alpha \right] \mathbf{1} \quad (2-29)$$

La dilatation thermique est formulée en tenant compte du degré de cuisson :  $\kappa_F$  est le coefficient de dilatation thermique non réticulé tandis que  $\kappa_F + \Delta\kappa$  est le coefficient de dilatation thermique entièrement réticulé,  $\beta$  est le coefficient de retrait chimique.

Le comportement viscoélastique est décrit par un modèle de Maxwell généralisé à n branches. Les propriétés mécaniques du modèle Maxwell dépendent de la température et de l'état de réticulation. Les auteurs proposent de faire dépendre les temps de relaxation  $\tau_i$  des éléments Maxwell du degré de cuisson de la température comme suit :

$$\tau_i(\alpha, \theta) = \frac{\eta_i(\alpha, \theta)}{C_i} = \tau_{i0} \cdot 10^{g(\alpha-1) - h(\theta-\theta_0)} \quad (2-30)$$

Ils proposent ensuite un potentiel viscoplastique étendu pour représenter l'influence du degré de réticulation sur la fonction seuil et la déformation plastique donnée par :

$$\Phi^*(\mathbf{T}, \alpha, \theta, e_v) = -\frac{1}{3} \left[ Y_s(\alpha, \theta, e_v)^2 - a_1^* Y_0(\alpha, \theta) \text{tr}(\mathbf{T}) - a_2^* (\text{tr}(\mathbf{T}))^2 \right] + \frac{1}{2} \mathbf{T}^D : \mathbf{T}^D \quad (2-31)$$

Où  $\alpha$  est le taux de réticulation,  $\mathbf{T}$  est le tenseur de contrainte de Cauchy,  $e_v$  est la déformation viscoplastique isochore. La fonction seuil  $Y_s$  dépend du degré de réticulation, de la température et de la déformation viscoplastique.  $Y_0$  est la fonction seuil à l'état référence. Les auteurs proposent également un schéma numérique de type couplage faible pour résoudre le problème thermo-chimio-mécanique. Le bilan thermique considère seulement la conduction thermique. Les équations d'équilibres et l'évolution chimique sont résolues à température fixée.

Le modèle proposé par [B. Yagimli et A. Lion, 2011] est appliqué à la polymérisation des résines d'époxy. Les auteurs partent d'une décomposition de la déformation en une partie mécanique et une partie thermo-chimique. La partie thermo-chimique représente la déformation induite par le changement thermique et la transition de phase due à la réaction chimique (qui induit un retrait chimique). Ils supposent que la déformation thermo-chimique est isotrope :

$$E_{ch} = g(\theta, q) \mathbf{1} \quad (2-32)$$

où  $q$  est une variable interne qui traduit le changement de phase.

Les auteurs font ensuite l'hypothèse d'une linéarité de cette déformation en fonction de la température. Les fractions de masse de matériau cru ( $m_u$ ) et de matériau réticulé ( $m_c$ ) sont  $x_u$  et  $x_c$ . La variable interne  $q$  est définie à partir de  $x_c=q$ ,  $x_u=1-q$ . Au final, la fonction de la déformation thermo-chimique s'écrit :

$$g(\theta, q) = \Delta\beta q + \underbrace{(\alpha + \Delta\alpha q)}_{\text{coefficient de dilatation thermique}} (\theta - \theta_0) \quad (2-33)$$

Les auteurs étendent également le modèle au cas d'un mélange à 3 composants : matériau cru, matériau intermédiaire, et matériau cuit à chaque instant  $t$ . Le procédé de réticulation est modélisé par deux réactions consécutives :



Dans ce cas, ils introduisent deux variables internes  $q_2 = x_c$ ;  $q_1 = 1 - x_u$  pour caractériser les produits de réactions et adoptent la forme suivante pour la déformation thermo-chimique:

$$g(\theta, q_1, q_2) = \Delta\beta_1 q_1 + \Delta\beta_2 q_2 + (\alpha + \Delta\alpha_1 q_1 + \Delta\alpha_2 q_2) (\theta - \theta_0) \quad (2-35)$$

L'énergie libre proposée est décomposée en une partie mécanique et une partie thermo-chimique. La partie mécanique de l'énergie libre est choisie de manière classique. La partie thermo-chimique est basée sur une loi des mélanges entre époxy cru et époxy réticulé :

$$\Psi_{ch} = \Psi_{ch-u} (1 - q) + \Psi_{ch-u} q \quad (2-36)$$

[A. Lion et B. Yagimli, 2008] considèrent en plus un terme du couplage  $q(1 - q)\Psi_{ch-u-c}$  qui décrit l'interaction énergétique entre deux phases de l'environnement. Cette énergie dépend linéairement du nombre de molécules de la phase solide et de la phase liquide.

La capacité calorifique est ensuite supposée indépendante du changement de phase et de la température. Ils proposent les formes suivantes pour les cas à deux ou trois composants :

$$\Psi_{ch}(q, \theta) = c_s (\theta - \theta_0) - \theta \left( c_s \ln \left( \frac{\theta}{\theta_0} \right) + (1 - q)s_u + qs_c \right) + (1 - q)e_u + qe_c \quad (2-37)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{ch}(q_1, q_2, \theta) = & c_s (\theta - \theta_0) + e_u + (e_{im} - e_u)q_1 + (e_c - e_{im})q_2 \\ & - \theta \left( c_s \ln \left( \frac{\theta}{\theta_0} \right) + s_u + (s_{im} - s_u)q_1 + (s_c - s_{im})q_2 \right) \end{aligned} \quad (2-38)$$

où  $c_s$  est la capacité calorifique à la pression constante.  $s_u, s_{im}, s_c$  sont les entropies respectivement à l'état cru, à l'état intermédiaire et à l'état cuit.  $e_u, e_{im}, e_c$  sont les homologues de l'énergie interne.

Les équations constitutives sont ensuite déduites de l'inégalité de Clausius-Duhem, dont la cinétique de changement de phase est :

$$\dot{q} = \zeta \left( \mathbf{T} : \frac{\partial \mathbf{E}_{ch}}{\partial q} - \rho \frac{\partial \Psi_{ch}}{\partial q} \right) \quad (2-39)$$

Le multiplicateur  $\zeta$  est basé sur la loi cinétique proposée par [Sourour et Kamal, 1976] :

$$\zeta = (\mu + \nu x_B^m) x_A^m \quad (2-40)$$

où  $\mu, \nu$  des paramètres qui dépendent de la température suivant une loi de type Arrhenius. Pour identifier les paramètres de leur modèle, les auteurs utilisent des tests DSC pour la partie thermo-chimique et un rhéomètre pour déterminer l'évolution des caractéristiques mécaniques en fonction du changement de phase.

[Rambert et al., 2006] ont proposé un modèle de couplage thermo-chimio-mécanique qui intègre aussi de la diffusion dans le contexte des polymères. Ils considèrent plusieurs espèces chimiques ainsi que plusieurs réactions indépendantes. L'évolution des espèces chimiques en présence est déduite d'une loi de diffusion telle que :

$$\begin{aligned}\rho_0 \dot{Y}_i &= -Div \mathbf{J}_i^D + \Upsilon_i \\ \Upsilon_i &= \rho_0 M_i \nu_{ir} \dot{\zeta}_r\end{aligned}\quad (2-41)$$

où  $Y_i$  est la fraction massique d'espèce  $i$ ,  $\mathbf{J}_i^D$  est le flux relatif massique,  $\Upsilon_i$  le taux de masse d'espèce «  $i$  » se produit par réaction,  $\dot{\zeta}_r$  est la vitesse de réaction  $r$ .

Les variables d'état du système sont la déformation élastique  $\mathbf{E}^e$ , la température absolue  $T$ , la fraction de masse de chaque espèce  $Y_i$ . Les variables internes représentent le changement de microstructure du système. Les contributions dans le taux de variation de l'entropie sont la dissipation mécanique, la dissipation thermique, la dissipation chimique de diffusion et la dissipation due à la réaction chimique :

$$\begin{aligned}\rho_0 \dot{s}^{ext} &= -Div \mathbf{J}^s + \frac{1}{T} r \\ \rho_0 \dot{s}^{int} &= \left\{ \frac{1}{T} \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}}^{in} + \frac{\rho_0}{T} A_j \dot{\xi}_j \right\} + \nabla \left[ \frac{1}{T} \right] \mathbf{J}^T - \nabla \left[ \frac{\Delta \mu_i}{T} \right] \mathbf{J}_i^D + \frac{\rho_0}{T} a_r \dot{\zeta}_r \\ \mathbf{J}^s &= \frac{1}{T} \mathbf{J}^T - \frac{\Delta \mu_i}{T} \mathbf{J}_i^D \\ a_r &= -\mu_i \nu_{ir} M_i\end{aligned}\quad (2-42)$$

où  $\mathbf{J}^T, \mathbf{J}^s, \mathbf{J}^D$  sont le flux de la chaleur, le flux de l'entropie et le flux de diffusion respectivement.  $a_r$  est l'affinité chimique de réaction.

Le système est supposé proche de l'équilibre, et les relations entre forces et flux sont déduites des relations d'Onsager :

$$J_a = L_{ab} X_b \quad (2-43)$$

où  $J_a$  est le flux,  $X_b$  est la force,  $L_{ab}$  est un coefficient constant phénoménologique d'Onsager.

La vitesse d'avancement de la réaction est fonction de la force chimique de la réaction, d'une force mécanique, du gradient de la température, du gradient de diffusion relative et des forces chimiques d'autres réactions :

$$\dot{\zeta}_r = K_{a_r} \rho_0 a_r + K_{s a_r} : \mathbf{S} + K_{A_j a_r} \rho_0 A_j - K_{T a_r} \cdot \nabla T - K_{\mu_i a_r} \nabla \left[ \frac{\Delta \mu_i}{T} \right] + K_{a_r a_s} \rho_0 a_s \quad (2-44)$$

Une forme générale de l'énergie libre est proposée :

$$\begin{aligned}
\rho_0 \Psi(T, \mathbf{E}^e, Y_i) = & \mathbf{S}_0 : \mathbf{E}^e - \rho_0 s_0 \Delta T + \frac{\lambda}{2} (tr \mathbf{E}^e)^2 + \mu tr(\mathbf{E}^e)^2 \\
& - \frac{1}{2} \frac{\rho_0}{T_0} C_T (\Delta T)^2 - (3\lambda + 2\mu) \alpha^T tr \mathbf{E}^e \Delta T \\
& + \sum_{i=1}^C \left( \rho_0 \mu_i^0 \Delta Y_i + \frac{1}{2} C_{Y_i} \rho_0 (\Delta Y_i)^2 - (3\lambda + 2\mu) \alpha_i^D tr \mathbf{E}^e \Delta Y_i \right. \\
& \left. - C_{TY_i} \rho_0 \Delta T \Delta Y_i - \rho_0 \Delta Y_i \sum_{m=1, m \neq i}^C C_{Y_i Y_m} \Delta Y_m \right)
\end{aligned} \tag{2-45}$$

où les termes du couplage sont le coefficient de dilatation thermique  $\alpha^T$ , le coefficient de retrait chimique  $\alpha_i^D$ , un coefficient de diffusion  $C_{Y_i}$ , un coefficient du couplage thermo-diffusion  $C_{TY_i}$ .

Ce modèle prend ainsi en compte les couplages directs de la mécanique et de la thermique sur la chimie, comme par exemple, l'influence de dilatation thermique, de la diffusion, l'influence de la pression, de la température :

$$\begin{aligned}
\dot{\zeta}_r = & \underbrace{K_{a_r} \rho_0 a_r + K_{a_r s} \rho_0 a_s}_{\text{affinité chimique}} + \underbrace{\left( \Delta C_{TY_i} K_{\mu_i a_r} - K_{Ta_r} \right) \mathbf{1} \cdot \nabla T}_{\text{Affinité thermique}} \\
& - \underbrace{\left( D_{Y_i} K_{\mu_i a_r} \mathbf{1} \cdot \nabla Y_i + D_{Y_i Y_m} K_{\mu_i a_r} \mathbf{1} \cdot \nabla Y_m \right)}_{\text{diffusion}} \\
& + \underbrace{\frac{3\lambda + 2\mu}{\rho_0} \Delta \alpha_i^D K_{\mu_i a_r} \mathbf{1} \cdot \nabla (tr \mathbf{E}^e)}_{\text{pression}}
\end{aligned} \tag{2-46}$$

Ce modèle du couplage est ensuite appliquée pour modéliser le procédé de cuisson dans les résine époxy [Rabearison et al., 2009]. Le problème mécanique est décrit en petites déformations avec des paramètres mécaniques qui dépendent linéairement de la température et du degré de cuisson par une loi de mélange entre l'état réticulé et l'état cru. Le problème chimique est donné par une loi cinétique de Kamal-Sourour (2-9) avec prise en compte des phénomènes diffusifs qui ralentissent l'avancement de réaction d'origine purement chimique [Fournier et al., 1996]. L'équation de chaleur se compose d'un terme exothermique dû à la réaction chimique, d'un terme de couplage thermo-élastique et des termes de conduction thermique. La capacité calorifique, la conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique dépendent linéairement de la température et du degré de cuisson par une loi de mélange. Le retrait chimique est décrit par une fonction bilinéaire. La qualité du couplage thermo-chimique proposé est validée par une prédiction du champ de température spatial en bon accord avec les mesures par thermocouples faites au cours de la cuisson d'un bloc épais de résine. Il s'en suit une estimation en élasticité des contraintes internes développées par la cuisson.

### 2.3.2. Modèles en grandes déformations

Des modèles phénoménologiques en grandes déformations sont proposés dans le cadre thermodynamique pour décrire le couplage thermo-chimio-mécanique. On peut citer les modèles de [Loeffel et Anand, 2011; A. Lion et Hofer, 2007; Adolf et Chambers, 2007; Rambert et al., 2006; Kannan et Rajagopal, 2011].

[Adolf et Chambers, 2007] ont proposé un certain nombre d'idées concernant la modélisation et la caractérisation expérimentale des polymères (voir [Adolf et Martin, 1990; Adolf et Martin, 1996; Adolf et Chambers, 1997]). Les auteurs considèrent une variable interne scalaire pour décrire l'avancement de la réaction (noté  $x$ ). L'évolution de cette variable est déduite de la loi proposée dans [Sourour et Kamal, 1976].

L'énergie libre est développée en séries de Taylor par rapport aux invariants ( $I_E, II_E$ ) de la déformation, à la température  $T$  et à l'avancement de réaction  $x$  autour d'un état de référence sans contrainte ( $T_{ref}, x_{ref}$ ).

$$\begin{aligned} \Psi = & \Psi_{ref} + \psi_I I_E + \psi_T (T - T_{ref}) + \psi_x (x - x_{ref}) + \frac{1}{2} \psi_{II} I_E^2 \\ & + \psi_{EE} II_E + \frac{1}{2} \psi_{TT} (T - T_{ref})^2 + \frac{1}{2} \psi_{xx} (x - x_{ref})^2 \\ & + \psi_{IT} I_E (T - T_{ref}) + \psi_{Ix} I_E (x - x_{ref}) + \psi_{Tx} (T - T_{ref}) (x - x_{ref}) + \dots \end{aligned} \quad (2-47)$$

Pour un matériau viscoélastique, par exemple thermodurcissable au-delà du point de gel, l'énergie libre ne dépend désormais pas seulement de la déformation, de la température, et de l'avancement de réaction actuelle mais aussi de leurs histoires respectives :

$$\Psi = \Psi_{s=0}^{\infty} [H(t-s), T(t-s), x(t-s)] \quad (2-48)$$

où  $H$  est la déformation logarithmique de Hencky.

Les autres auteurs considèrent une déformation permanente supplémentaire pour tenir compte du couplage entre la déformation déviatorique et les réactions chimiques. Une nouvelle variable interne tensorielle  $\zeta$  est introduite pour décrire cette déformation supplémentaire.

La loi d'évolution de cette déformation est donnée comme suit :

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{\nu_+}{\mu} (\mathbf{H}_{dev} - \zeta_{dev}) \quad \frac{d\mu}{dt} = \nu_+ - \nu_- \quad (2-49)$$

où  $\nu_+, \nu_-$  sont respectivement les taux d'augmentation et de diminution du module de cisaillement  $\mu$  dus aux réactions chimiques.

L'équation (2-49) montre que la configuration de libre contrainte ne change que s'il y a une différence entre la déformation actuelle et la configuration de libre contrainte.

[A. Lion et Hofer, 2007] ont proposé une approche en grandes déformations pour simuler la réticulation de polymères. Le gradient de la déformation totale est décomposé multiplicativement en une partie mécanique, une partie thermique et une partie chimique. La partie thermique traduit les phénomènes de dilatation en fonction de la température et du degré d'avancement de réaction, la partie chimique représente l'effet de retrait chimique. Il est également supposé que les effets de dilatation thermique et de retrait chimique sont isotropes :

$$\begin{aligned} F &= F_M F_\theta F_C \\ F_\theta &= \varphi(\theta, q) \mathbf{1} \\ F_C &= g(q) \mathbf{1} \end{aligned} \quad (2-50)$$

Leurs dépendances sont données par les fonctions linéaires de la température et du taux de réticulation :

$$\begin{aligned} g(q) &= 1 + \beta_C q & \beta_C &\leq 0 \\ \varphi(\theta, q) &= 1 + \left( (1-q)\beta_{\theta f} + q\beta_{\theta s} \right) (\theta - \theta_0) & \beta_{\theta f}, \beta_{\theta s} &\geq 0 \end{aligned} \quad (2-51)$$

où  $\beta_{\theta f}, \beta_{\theta s}$  sont respectivement les coefficients de dilatation thermique du fluide (matériau cru) et solide (matériau réticulé),  $q$  représente le taux de réticulation.

L'énergie libre se compose d'une partie mécanique, d'une partie chimique et d'une partie purement thermique :

$$\begin{aligned} \psi &= - \int_{-\infty}^z \left( \mu_A(z - \zeta) \frac{d}{d\zeta} \text{tr}(e_{Mz}(\zeta)) + \mu_B(z - \zeta) \frac{d}{d\zeta} \text{tr}(E_{Mz}(\zeta)) \right) d\zeta \\ &\quad + \Phi(q, \theta) + h(\theta) \\ \dot{z} &= M \left( \cdot \right) \geq 0; \quad z = \int_{-\infty}^t M \left( \cdot \right) d\tau; \quad \zeta = \int_{-\infty}^s M \left( \cdot \right) d\tau \\ M &= 1 - q \end{aligned} \quad (2-52)$$

La partie mécanique de l'énergie libre provient d'une approche dite à intégrale héréditaire, de façon à traduire les effets viscoélastiques ou les effets d'histoire mécanique. Le deuxième terme est un terme chimique qui dépend de la température et du taux de réticulation. Enfin, le dernier terme est la partie purement thermique qui est liée à la capacité calorifique du matériau.

Une loi d'évolution du taux de réticulation est choisie de façon à respecter les deux principes thermodynamiques:

$$\dot{q} = \lambda \left( \frac{\text{tr}(T)}{3\rho_{\theta C}} \left( \frac{g'(q)}{g} + \frac{1}{\varphi} \frac{\partial \varphi(\theta, q)}{\partial q} \right) - \frac{\partial \Phi}{\partial q} \right) \quad (2-53)$$

où  $\lambda(T, q)$  est un paramètre du matériau qui dépend la température, et du taux de réticulation.

L'évolution du degré de cuisson (2-53) prend en compte l'influence de la pression hydrostatique.

L'équation de la chaleur est déduite du premier principe de la thermodynamique. La variation de la température tient donc compte de la conduction thermique, des termes de chaleur latente, de dissipations mécanique et chimique.

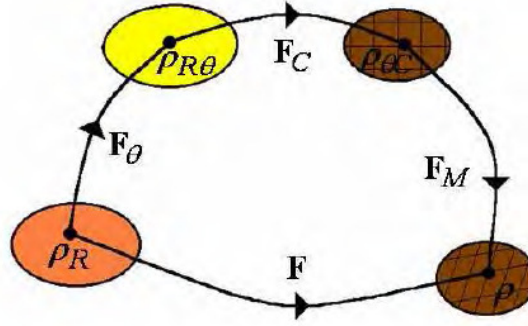


Figure 2-8 : Décomposition du gradient de la déformation d'après [A. Lion et Hofer, 2007]

Dans [Kannan et Rajagopal, 2011], les auteurs proposent un cadre thermodynamique assez général pour étudier le comportement thermo-mécanique de matériaux subissant des transformations chimiques. Ils définissent une configuration intermédiaire, dite « configuration naturelle », qui est obtenue par une relaxation de la configuration actuelle. Cette configuration naturelle peut évoluer en fonction des réactions chimiques par exemple (vulcanisation, oxydation, dégradation). Le gradient de la déformation se décompose donc multiplicativement en une partie mécanique et une partie qui dépend de l'évolution de la configuration naturelle (*cf.* Figure 2-9). Une hypothèse d'incompressibilité de la transformation totale et de la transformation de la configuration naturelle est adoptée.

Pour la chimie, les auteurs considèrent un système fermé de  $N$  espèces chimiques interagissant avec  $M$  réactions chimiques (2-54).

$$\begin{aligned} \nu_{11}S_1 + \nu_{12}S_2 + \cdots + \nu_{1N}S_N &= 0 \\ \vdots \\ \nu_{M1}S_1 + \nu_{M2}S_2 + \cdots + \nu_{MN}S_N &= 0 \end{aligned} \quad (2-54)$$

La diffusion des espèces chimiques est négligée. La conservation de la masse pour chaque réaction permet d'introduire les taux de chaque constituant. Les principes thermodynamiques fondamentaux sont formulés à partir d'un potentiel de Gibbs. Ce type de potentiel (qui est dual de l'énergie libre de Helmholtz) est plus couramment utilisé par les chimistes.

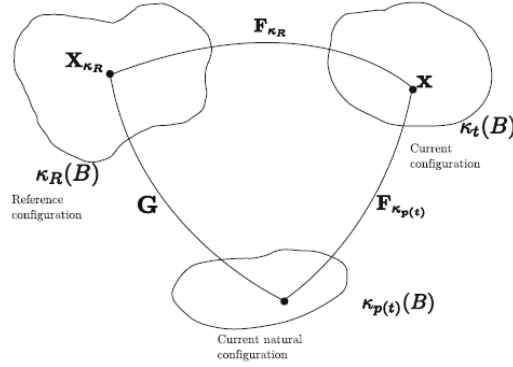


Figure 2-9 : Décomposition du gradient de la déformation d'après [Kannan et Rajagopal, 2011]

Le taux de production d'entropie chimique est supposé indépendamment positif ou nul. Il est égal à zéro si le mélange n'évolue pas. La forme de dissipation chimique est supposée quadratique :

$$\hat{\xi}_{chem}(\rho_{\kappa t}, \theta, \{n_i\}, \mathbf{S}, \{\dot{n}_i\}) = -\rho_{\kappa t} \mu_i \dot{n}_i = A_{ij} \dot{n}_j \dot{n}_i \geq 0 \quad (2-55)$$

Où  $\mu_i$  est le potentiel chimique associé au constituant  $i$ ,  $n_i$  est le nombre de moles par unité de masse du composant  $i$ ,  $A_{ij}$  est une matrice positive définitive choisie pour décrire l'influence de la déformation et de la température sur l'évolution de chaque composant chimique,  $\rho_{\kappa t}$  est la masse volumique du mélange.

L'évolution de chaque constituant est décrite par la résolution du système suivant :

$$\sum_{i=1}^{M'} \beta_{ji} \dot{n}_i = n_{M'+j} \quad j = 1, 2, \dots, N - M' \quad (2-56)$$

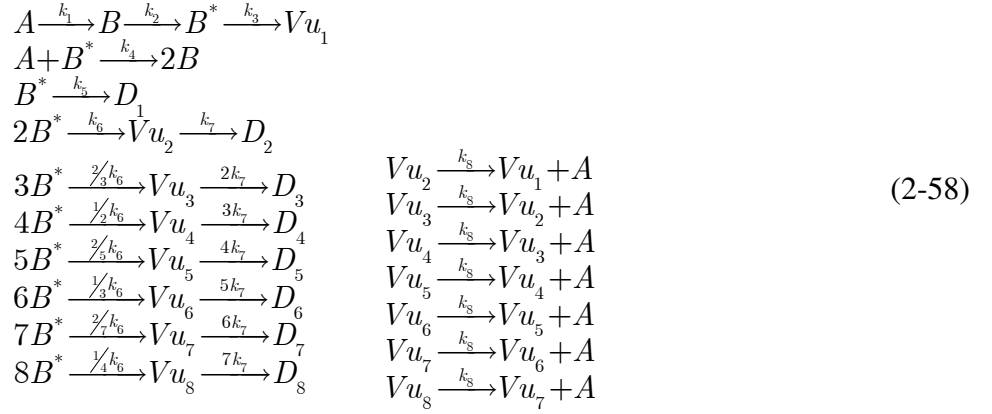
Où  $\beta_{ji}$  est un coefficient stœchiométrique.

$$\dot{n}_i = -\rho_{\kappa t} (P^{-1})_{ij} \left\{ \delta_{jr} - Y_{pj} \left( (Y P^{-1} Y^T)^{-1} \right)_{pq} (Y P^{-1})_{qr} \right\} \mu_r$$

$$Y = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1M'} & -1 & 0 & \cdots & 0 \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \cdots & \beta_{2M'} & 0 & -1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \beta_{(N-M')1} & \beta_{(N-M')2} & \cdots & \beta_{(N-M')M'} & 0 & 0 & \cdots & -1 \end{bmatrix} \quad (2-57)$$

$$P = \frac{A + A^T}{2}$$

Les auteurs appliquent ensuite ce cadre à la vulcanisation du caoutchouc. Ils proposent le schéma réactionnel suivant :



où  $k_1, \dots, k_8$  sont les constantes de vitesse des réactions,  $Vu_i, i = 1, \dots, 8$  sont les produits de vulcanisation qui contiennent  $i$  atomes de soufre dans chaque liaison chimique,  $D_i$  sont les produit inactifs,  $A$  représente le système de vulcanisation,  $B$  et  $B^*$  sont produits intermédiaires de vulcanisation, un produit intermédiaire activé de réticulation. Pour cette application, les auteurs négligent les effets de la mécanique sur la chimie.

## 2.4. Conclusions

Le problème du couplage thermo-chimio-mécanique est un problème relativement récent. A notre connaissance, il existe des modèles basés sur l'approche phénoménologique pour décrire le couplage dans des matériaux différents (polymères, bétons ou métal). La plupart des modèles sont présentés en petites perturbations. En ce qui concerne les matériaux élastomères qui présentent un comportement dissipatif, le problème du couplage thermo-chimio-mécanique est un problème fortement couplé et en grandes déformations. Des modèles du couplage pour ce matériau sont présentés dans ce chapitre ces modèles négligent certains couplages. Il faut également noter qu'il y a relativement peu de résultats expérimentaux dans la littérature pour un même matériau. Généralement, on trouve des caractérisations thermo-mécaniques ou thermo-cinétiques mais pas d'essais thermo-chimio-mécaniques. En utilisant les observations du premier chapitre et en nous inspirant des démarches proposées dans deuxième chapitre, nous allons proposer dans la suite un cadre thermodynamique général pour la modélisation thermo-chimio-mécanique.



# Un modèle du couplage thermo-chimio-mécanique pour les élastomères

Nous proposons dans ce chapitre un cadre thermodynamique consistant et général pour le couplage thermo-chimio-mécanique. Ce cadre est appliqué à trois types de comportement mécanique. A partir d'exemples homogènes, nous montrons les capacités de chaque modèle en mettant en exergue les couplages prise en compte par ces derniers.

## PLAN DE CHAPITRE 3 UN MODELE DU COUPLAGE THERMO-CHIMIO-MECANIQUE POUR LES ELASTOMERES

### CHAPITRE 3

#### Un modèle du couplage thermo-chimio-mécanique pour les élastomères

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1. Cadre thermodynamique.....                                          | 71  |
| 3.1.1. Description d'avancement de réaction.....                         | 71  |
| 3.1.2. Cinématique.....                                                  | 72  |
| 3.1.3. Principes thermodynamiques et hypothèses .....                    | 75  |
| 3.1.4. Loi de comportement .....                                         | 77  |
| 3.1.5. Lois complémentaires .....                                        | 79  |
| 3.1.6. Conservation de la masse.....                                     | 80  |
| 3.1.7. L'équation de la chaleur .....                                    | 81  |
| 3.2. Lois de comportement TCM pour les élastomères .....                 | 83  |
| 3.2.1. Un modèle simple basé sur Kelvin-Voigt.....                       | 84  |
| 3.2.1.1. Loi de comportement mécanique .....                             | 84  |
| 3.2.1.2. Loi de comportement chimique.....                               | 85  |
| 3.2.1.3. Loi de comportement thermique.....                              | 87  |
| 3.2.2. Loi de comportement basée sur un modèle de Bingham.....           | 88  |
| 3.2.2.1. Loi de comportement mécanique .....                             | 88  |
| 3.2.2.2. Loi de comportement chimique.....                               | 90  |
| 3.2.2.3. Loi de comportement thermique.....                              | 91  |
| 3.2.3. Loi de comportement basée sur un modèle de Bingham-Maxwell .....  | 91  |
| 3.2.3.1. Loi de comportement mécanique .....                             | 92  |
| 3.2.3.2. Loi de comportement chimique.....                               | 94  |
| 3.2.3.3. Loi de comportement thermique.....                              | 95  |
| 3.2.4. Admissibilité thermodynamique des paramètres du modèle .....      | 95  |
| 3.2.5. Equations bilan .....                                             | 97  |
| 3.3. Identification des paramètres thermo-mécaniques .....               | 98  |
| 3.4. Evaluation des modèles sur des tests élémentaires.....              | 102 |
| 3.4.1. Cisaillement harmonique sous rayonnement thermique.....           | 102 |
| 3.4.2. Tests oedométriques adiabatiques sous rayonnement thermique ..... | 106 |
| 3.5. Conclusion .....                                                    | 113 |

### 3.1. Cadre thermodynamique

Les modèles développés dans notre étude sont basés sur une approche phénoménologique. Le cadre thermodynamique des processus irréversibles constitue notre outil de base. Nous y associons la notion d'états intermédiaires telle que décrite dans [Sidoroff, 1974].

**HYPOTHESE 1 :** Nous adoptons la méthode de l'état local, la connaissance en un point d'un certain nombre de variables permet de complètement déterminer l'état thermodynamique en ce point. Les dérivés par rapport au temps de ces variables n'interviennent pas dans la définition de l'état, l'évolution sera donc considérée comme une succession d'états équilibres.

Sous cette hypothèse deux types de variables sont distingués :

- Les variables d'état du système qui sont dans notre cas le gradient de la déformation  $\mathbf{F}$  et la température absolue  $\theta$ .
- Les variables internes qui sont introduites pour décrire les phénomènes irréversibles mécaniques (viscosité, plasticité, ...), et l'évolution chimique.

Dans ce cadre, les lois d'évolutions des variables internes vont découler des principes thermodynamiques.

#### 3.1.1. Description d'avancement de réaction

L'objet de notre modèle n'étant pas de décrire finement le procédé de vulcanisation, nous considérons dans la suite un schéma réactionnel général comprenant  $N$  réactants et  $M$  réactions chimiques. Ce système est fermé et nous ne considérons pas de diffusion de masse, nous avons ainsi :

$$\begin{aligned}
 \nu_{11}S_1 + \nu_{12}S_2 + \cdots + \nu_{1n}S_n + \nu_{1Vu}S_{Vu} &= 0 \\
 \nu_{21}S_1 + \nu_{22}S_2 + \cdots + \nu_{2n}S_n + \nu_{2Vu}S_{Vu} &= 0 \\
 \vdots & \\
 \nu_{m1}S_1 + \nu_{m2}S_2 + \cdots + \nu_{mn}S_n + \nu_{mVu}S_{Vu} &= 0
 \end{aligned} \tag{3-1}$$

où  $S_i$ ,  $S_{Vu}$  sont respectivement un produit intermédiaire chimique et un produit de réticulation;  $\nu_{ij}$  est un coefficient stœchiométrique de réaction de l'espèce  $j$  dans la réaction  $i$ . Il est négatif si l'espèce est un réactant de réaction, au contraire il est positif si l'espèce est produit de réaction.

On suppose ensuite que seul le taux du produit de réticulation  $Vu$  a une influence sur le comportement du matériau. La conservation de la masse pour ce mélange est donnée par :

$$m_{s_1} + m_{s_2} + \dots + m_{s_n} + m_{s_{Vu}} = m = \text{const} \quad (3-2)$$

En suivant la même démarche que [André et Wriggers, 2005; A. Lion et Hofer, 2007], nous introduisons une variable interne qui caractérise l'état d'avancement de la réaction : le degré de réticulation. Cette variable normalisée est définie comme la fraction de masse du produit de réticulation par rapport la masse totale du mélange :

$$\xi = \frac{m_{s_{Vu}}}{m}; \quad \xi \in [0,1] \quad (3-3)$$

où  $\xi = 0$  correspond à l'état cru;  $\xi = 1$  correspond à l'état totalement réticulé. Cette variable interne est supposée continue dans le milieu et donc dépendante du temps et de la position.

### 3.1.2. Cinématique

On considère le domaine  $\Omega_0$  correspondant à la configuration de référence. On suppose que cette configuration est libre de contrainte et qu'il n'y a pas de réaction chimique activée. Sous chargement thermo-mécanique complexe, cette configuration va évoluer vers la configuration actuelle  $\Omega$ . Le passage de la configuration de référence à la configuration actuelle est définie par le gradient de la transformation  $\mathbf{F}$ .

Dans le chapitre 1, nous avons fait le constat que les élastomères pouvaient être soumis à une variation de volume due à l'élévation de la température (dilatation thermique). En général, cette variation est faible pour les élastomères, si bien que la plupart des auteurs finissent par la négliger. Cependant, pour certaines applications (gomme confinée), le caractère faiblement compressible du matériau peut conduire à des niveaux de pression hydrostatique loin d'être négligeables. Conjointement à cette effet, nous avons vu que la vulcanisation pouvait induire un retrait chimique.

Dans le chapitre 2, nous avons présenté un certain nombre de modèles qui se basent sur l'introduction de configurations intermédiaires. Par exemple dans le cas de couplages thermo-mécaniques, [Lu et K. Pister, 1975; G. Holzapfel et JC Simo, 1996; A. Lion, 1997; Vujošević et Lubarda, 2002] introduisent une configuration qui traduit la transformation sous chargements thermiques en contraintes libres. [A. Lion et Hofer, 2007] ont proposé en plus une configuration supplémentaire, qui décrit l'évolution de l'état du matériau au cours des réactions chimiques. Ces approches sont générales et permettent de prendre en compte une transformation thermique ou chimique isochore. Cependant, en grandes transformations, à cause de la décomposition multiplicative, la composition de ces configurations représente un choix de modélisation (ce qui n'est pas le cas en petites perturbations). Dans un cas thermo-

chimio-mécanique plusieurs choix s'offrent à nous ce qui peut poser une difficulté conceptuelle.

Prenant en compte l'ensemble de ces constats, nous formulons l'hypothèse ou le choix suivant :

**HYPOTHESE 2 :** on suppose que le gradient de la déformation se décompose multiplicativement en une partie isochore et une partie volumique. Cette dernière se décompose ensuite en une variation de volume mécanique (la compressibilité), thermique (la dilatation) et chimique (le retrait chimique).

Cette hypothèse se formule de la manière suivante :

$$\begin{aligned}\mathbf{F} &= \bar{\mathbf{F}} J^{\frac{1}{3}} \text{ et } J = J_M J_T J_C \\ J &= \det(\mathbf{F}) \\ J_M &= \det(\mathbf{F}_M) \\ J_T &= \det(\mathbf{F}_T) \\ J_C &= \det(\mathbf{F}_C)\end{aligned}\tag{3-4}$$

où  $J_M$ ,  $J_T$ ,  $J_C$  sont respectivement la compressibilité mécanique, la dilatation thermique, le retrait chimique.  $\mathbf{F}_M$ ,  $\mathbf{F}_T$ ,  $\mathbf{F}_C$  sont respectivement les gradients de déformation mécanique, thermique et chimique.  $\mathbf{F}$ ,  $J$  sont respectivement le gradient de déformation totale et la variation volumique totale.

En considérant la dilatation isotrope thermique et le retrait isotrope chimique, la partie isochore de la déformation totale est attribuée seulement à la mécanique :

$$\bar{\mathbf{F}} = \bar{\mathbf{F}}_M \tag{3-5}$$

Pour la dilatation thermique, nous adoptons une forme classique. Cette déformation dépend linéairement de la température et d'un coefficient de dilation thermique. De manière identique, le retrait chimique choisi dépend du taux de réticulation et d'un coefficient de retrait chimique  $\beta$ . Cette dépendance est donnée par un choix de fonction non-linéaire  $g(\xi, \xi_{ref})$ . Le choix de cette fonction est présenté dans la suite du manuscrit. Nous avons ainsi :

$$\begin{aligned}J_T &= 1 + \alpha (\theta - \theta_{ref}) \\ J_C &= 1 + \beta g(\xi, \xi_{ref})\end{aligned}\tag{3-6}$$

où  $\theta_{ref}$ ,  $\xi_{ref}$  sont respectivement la température absolue et le taux de réticulation à l'état de référence.

Les choix précédents peuvent également être présentés sous l'angle des configurations intermédiaires. On peut ainsi considérer une configuration intermédiaire thermo-chimique  $\Omega_{TC}$ , une configuration intermédiaire isochore  $\Omega_M$ .

Enfin, la configuration intermédiaire  $\Omega_e$  s'obtient par la relaxation des contraintes visqueuses isochoriques. Cela correspond à une décomposition de la transformation mécanique isochore en une partie anélastique et une partie élastique :

$$\bar{\mathbf{F}}_M = \bar{\mathbf{F}}_e \bar{\mathbf{F}}_a \quad (3-7)$$

où  $\bar{\mathbf{F}}_e$  est le gradient de déformation élastique isochore;  $\bar{\mathbf{F}}_a$  est le gradient de la déformation anélastique isochore.

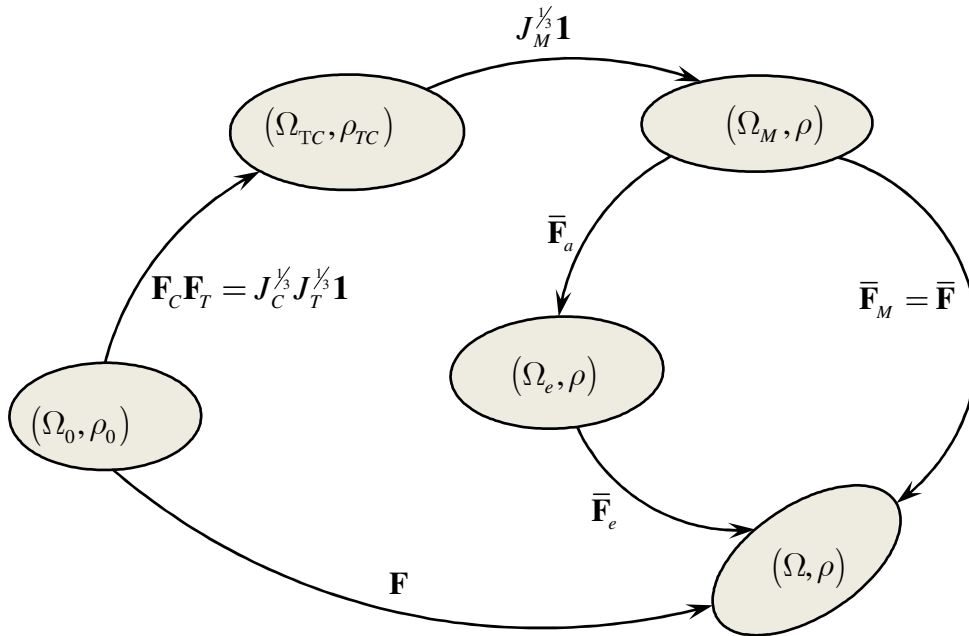


Figure 3-1 : Configurations intermédiaires

Nous pouvons résumer ces choix à l'aide de la Figure 3-1.

Nous pouvons également généraliser la décomposition élastique/anélastique, en introduisant plusieurs variables internes ou plusieurs configurations intermédiaires pour décrire un comportement de matériau, constitué de plusieurs comportements élémentaires comme par exemple de la plasticité, de la viscosité,....(cf. Figure 3-2).

$$\bar{\mathbf{F}}_M = {}^i \bar{\mathbf{F}}_e {}^i \bar{\mathbf{F}}_a \quad (3-8)$$

où  ${}^i \bar{\mathbf{F}}_e$ ,  ${}^i \bar{\mathbf{F}}_a$  sont les gradients de transformation élastiques et anélastiques respectivement correspondant à la configuration intermédiaire  ${}^i \Omega_e$ .

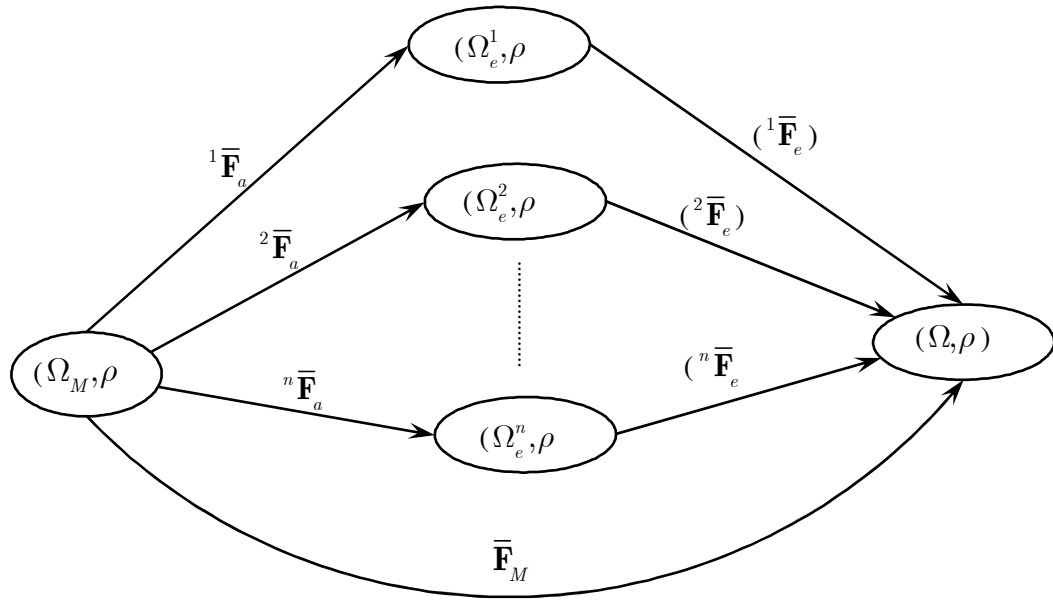


Figure 3-2 : N configurations intermédiaires pour la transformation mécanique

### 3.1.3. Principes thermodynamiques et hypothèses

Nous choisissons d'exprimer les deux principes thermodynamiques dans la configuration eulérienne.

La conservation de l'énergie du système est donnée par le premier principe thermodynamique, qui sous sa forme locale, s'écrit :

$$\rho \dot{e} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} + \rho r - \text{div} q \quad (3-9)$$

Le deuxième principe thermodynamique exprime la positivité du taux d'évolution de l'entropie du système, qui peut être nul dans le cas d'un processus réversible, sous sa forme locale ce principe peut s'écrire :

$$\rho \dot{s} \geq \frac{\rho r}{\theta} - \text{div} \frac{q}{\theta} \quad (3-10)$$

$$\rho \dot{s} - \frac{\rho r}{\theta} + \frac{1}{\theta} \text{div}(q) - \frac{1}{\theta^2} q \nabla \theta \geq 0 \quad (3-11)$$

En utilisant (3-9) et (3-11), on déduit classiquement l'inégalité de Clausius-Duhem :

$$\Phi = -\rho \left( \dot{e} - \theta \dot{s} \right) + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \frac{1}{\theta} q \nabla \theta \geq 0 \quad (3-12)$$

Nous postulons l'existence d'un potentiel thermodynamique d'énergie libre spécifique de Helmholtz dépendant des variables thermodynamiques introduites précédemment. Cette énergie est définie par une relation entre l'énergie interne et l'entropie comme suit :

$$\Psi = e - \theta s \quad (3-13)$$

Nous pouvons reformuler l'inégalité de Clausius-Duhem comme suit :

$$\Phi = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \rho \dot{\Psi} - \rho s \dot{\theta} - \frac{1}{\theta} q \nabla \theta \geq 0 \quad (3-14)$$

**Remarque :** Nous pourrions aussi utiliser une approche basée sur le potentiel de Gibbs, formulée en fonction des contraintes (voir par exemple [Kannan et Rajagopal, 2011]). Le potentiel de Gibbs peut-être déduit du potentiel de Helmholtz en utilisant une transformation de Legendre-Fenchel. Ce potentiel présente l'avantage d'être couramment utilisé par les chimistes.

**HYPOTHESE 3 :** Le matériau présente un comportement isotrope.

Cette hypothèse nous conduit à adopter une fonction isotrope scalaire pour l'énergie libre spécifique de Helmholtz. Cette énergie est fonction des variables d'états et des variables internes présentées précédemment :

$$\Psi = \Psi(\bar{\mathbf{B}}, {}^i\bar{\mathbf{B}}_e, J, \theta, \xi) \quad (3-15)$$

où  ${}^i\bar{\mathbf{B}}_e$  est le tenseur de déformation de Cauchy-Green gauche lié à la configuration intermédiaire  $i$ .

En utilisant le théorème de représentation des fonctions isotropes à valeurs scalaires, nous pouvons définir la fonction d'énergie libre spécifique à partir des invariants de la déformation :

$$\Psi = \Psi(\bar{I}_1, \bar{I}_2, J, {}^i\bar{I}_{1e}, {}^i\bar{I}_{2e}, \theta, \xi) \quad (3-16)$$

où  $(\bar{I}_1, \bar{I}_2)$  sont les invariants de  $\bar{\mathbf{B}}$  et  $({}^i\bar{I}_{1e}, {}^i\bar{I}_{2e})$  sont les invariants de  ${}^i\bar{\mathbf{B}}_e$ .

$$\begin{aligned} \bar{I}_1 &= tr(\bar{\mathbf{B}}) \\ \bar{I}_2 &= \frac{1}{2} \left( tr(\bar{\mathbf{B}})^2 - tr(\bar{\mathbf{B}}^2) \right) \\ {}^i\bar{I}_{1e} &= tr({}^i\bar{\mathbf{B}}_e) \\ {}^i\bar{I}_{2e} &= \frac{1}{2} \left( tr({}^i\bar{\mathbf{B}}_e)^2 - tr({}^i\bar{\mathbf{B}}_e^2) \right) \end{aligned} \quad (3-17)$$

### 3.1.4. Loi de comportement

La dérivation temporelle du potentiel de l'énergie libre (3-15) s'écrit :

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \bar{\mathbf{B}}} : \dot{\bar{\mathbf{B}}} + \frac{\partial \Psi}{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} : {}^i \dot{\bar{\mathbf{B}}}_e + \frac{\partial \Psi}{\partial J} \dot{J} + \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \dot{\xi} \quad (3-18)$$

On obtient les variations temporelles respectivement de  $\bar{\mathbf{B}}, {}^i \bar{\mathbf{B}}_e, J$  :

$$\begin{aligned} \dot{\bar{\mathbf{B}}} &= \mathbf{L} \bar{\mathbf{B}} + \bar{\mathbf{B}} \mathbf{L}^T - \frac{2}{3} (\mathbf{1} : \mathbf{D}) \bar{\mathbf{B}} \\ {}^i \dot{\bar{\mathbf{B}}}_e &= \mathbf{L} {}^i \bar{\mathbf{B}}_e + {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \mathbf{L}^T - \frac{2}{3} (\mathbf{1} : \mathbf{D}) {}^i \bar{\mathbf{B}}_e - 2 {}^i \bar{\mathbf{V}}_e {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o {}^i \bar{\mathbf{V}}_e^T \\ \dot{J} &= J (\mathbf{1} : \mathbf{D}) \end{aligned} \quad (3-19)$$

où  ${}^i \bar{\mathbf{V}}_e$  est la déformation pure gauche qui est déduite de la décomposition polaire du gradient de la déformation tel que  ${}^i \bar{\mathbf{F}}_e = {}^i \bar{\mathbf{V}}_e {}^i \bar{\mathbf{R}}_e$  et  ${}^i \bar{\mathbf{R}}_e$  est un tenseur orthogonal de rotation  ${}^i \bar{\mathbf{R}}_e^T {}^i \bar{\mathbf{R}}_e = \mathbf{1}$ .

Nous introduisons un tenseur taux de déformation anélastique comme suit :

$${}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o = {}^i \bar{\mathbf{R}}_e {}^i \bar{\mathbf{D}}_a {}^i \bar{\mathbf{R}}_e^T \quad (3-20)$$

Ce taux de déformation est objectif. En formulation Eulérienne, l'introduction de ce tenseur est nécessaire pour garantir l'objectivité de la loi de comportement car la décomposition de la partie isochore du gradient de la transformation en parties élastique et anélastique n'est pas unique, elle est définie à une rotation près.

En remplaçant (3-19) dans (3-18), on obtient :

$$\dot{\Psi} = 2 \left[ \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial \Psi}{\partial \bar{\mathbf{B}}} + \sum_i {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial \Psi}{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right] : \mathbf{D} - \sum_i 2 \left[ {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial \Psi}{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right] : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o + J \frac{\partial \Psi}{\partial J} \mathbf{1} : \mathbf{D} + \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \dot{\xi} \quad (3-21)$$

En utilisant (3-21), l'inégalité de Clausius-Duhem (3-14) est réécrite :

$$\begin{aligned} \Phi = & \left( \sigma - 2\rho \left( \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial \Psi}{\partial \bar{\mathbf{B}}} + \sum_i {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial \Psi}{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^D - \rho J \frac{\partial \Psi}{\partial J} \mathbf{1} \right) : \mathbf{D} + \sum_i 2\rho \left[ {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial \Psi}{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right] : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o \\ & - \left( s + \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \dot{\theta} - \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \dot{\xi} - \frac{1}{\theta} q \nabla \theta \geq 0 \end{aligned} \quad (3-22)$$

**HYPOTHESE 4 :** on suppose que la dissipation  $\Phi$  résulte uniquement de la variation de la déformation totale, de la variation des variables internes ainsi que de la conduction thermique.

Ceci conduit à la définition de l'entropie :

$$s = -\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \quad (3-23)$$

Cette hypothèse nous conduit à réécrire (3-22) sous la forme suivante :

$$\Phi = \left( \boldsymbol{\sigma} - 2\rho \left( \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial \Psi}{\partial \bar{\mathbf{B}}} + \sum_i {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial \Psi}{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^D - \rho J \frac{\partial \Psi}{\partial J} \mathbf{1} \right) : \mathbf{D} + \sum_i 2\rho \left[ {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial \Psi}{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right] : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o \quad (3-24)$$

$$-\rho \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \dot{\xi} - \frac{1}{\theta} q \nabla \theta \geq 0$$

La dissipation se met sous la forme d'une somme des produits forces/flux thermodynamiques définis dans Tableau 3-1:

$$\Phi = \boldsymbol{\sigma}_v : \mathbf{D} + \sum_i {}^i \mathcal{A}_m : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o + \mathcal{A}_\xi \dot{\xi} + \mathcal{A}_\theta q \geq 0$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \boldsymbol{\sigma}_v = \boldsymbol{\sigma} - 2\rho \left( \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial \Psi}{\partial \bar{\mathbf{B}}} + \sum_i {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial \Psi}{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^D - \rho J \frac{\partial \Psi}{\partial J} \mathbf{1} \\ {}^i \mathcal{A}_m = 2\rho {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial \Psi}{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \\ \mathcal{A}_\xi = -\rho \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \\ \mathcal{A}_\theta = -\frac{1}{\theta} \nabla \theta \end{array} \right. \quad (3-25)$$

où  $\mathcal{A}_\xi$  est l'affinité chimique pour activer les réactions chimiques,  $\mathcal{A}_\theta$  est la force thermique,  ${}^i \mathcal{A}_m$  est la force mécanique associée aux phénomènes irréversibles mécaniques.

| Force thermodynamique   | Flux thermodynamique        |
|-------------------------|-----------------------------|
| $\boldsymbol{\sigma}_v$ | $\mathbf{D}$                |
| ${}^i \mathcal{A}_m$    | ${}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o$ |
| $\mathcal{A}_\xi$       | $\dot{\xi}$                 |
| $\mathcal{A}_\theta$    | $q$                         |

Tableau 3-1 : Description des couples forces/flux thermodynamiques

La dissipation totale se décompose ainsi en trois parties : une partie mécanique, appelé dissipation intrinsèque, une partie chimique et une partie thermique

**HYPOTHESE 5 :** pour assurer la positivité de la dissipation totale, on suppose que chaque partie est positive ou nulle (voir [Germain, 1973], [Sidoroff, 1974]).

Cela s'exprime donc de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_M + \Phi_C + \Phi_T \geq 0 \\ \text{avec } \left\{ \begin{array}{l} \Phi_M = \underbrace{\sigma_v : D}_{\geq 0} + \sum_i \underbrace{{}^i \mathcal{A}_m : {}^i \bar{D}_a^o}_{\geq 0} \geq 0 \\ \Phi_C = \mathcal{A}_\xi \dot{\xi} \geq 0 \\ \Phi_T = -\frac{1}{\theta} q \nabla \theta \geq 0 \end{array} \right. \end{aligned} \quad (3-26)$$

Les relations (3-25) constituent les lois de comportement.

### 3.1.5. Lois complémentaires

En vue de formuler les lois complémentaires qui permettent de décrire l'évolution des variables internes, l'existence d'un pseudo-potentiel de dissipation est postulée. L'introduction de cette fonction est une généralisation non-linéaire des relations d'Onsager (voir [Sidoroff, 1977]). Ce pseudo-potentiel est une fonction des variables flux, à valeur scalaire, continue, convexe, positive en tout point et nulle à l'origine.

Dans le cadre des **modèles standards généralisés** [Halphen et Son Nguyen, 1975], les lois complémentaires reliant les forces thermodynamiques aux variables flux sont déduites par un principe de normalité force/flux thermodynamique. Le pseudo-potentiel de dissipation s'écrit donc sous sa forme générale:

$$\varphi(D, {}^i \bar{D}_a^o, q, \dot{\xi}) \quad (3-27)$$

En utilisant le principe de normalité on obtient :

$$\begin{aligned} \Phi_M &= \frac{\partial \varphi}{\partial D} : D + \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial {}^i \bar{D}_a^o} : {}^i \bar{D}_a^o \geq 0 \\ \Phi_C &= \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\xi}} \dot{\xi} \geq 0 \\ \Phi_T &= \frac{\partial \varphi}{\partial q} q \geq 0 \end{aligned} \quad (3-28)$$

L'hypothèse de positivité de chacune des dissipations introduites précédemment nous amène à décomposer le pseudo-potentiel en une partie purement mécanique, une partie purement thermique, et une partie purement chimique, on a ainsi :

$$\varphi(\mathbf{D}, {}^i\bar{\mathbf{D}}_a^o, q, \dot{\xi}) = \varphi_M(\mathbf{D}, {}^i\bar{\mathbf{D}}_a^o) + \varphi_C(\dot{\xi}) + \varphi_T(q) \quad (3-29)$$

Les lois complémentaires et les relations de comportements sont déduites à partir de :

$$\begin{aligned} \sigma_v &= \frac{\partial \varphi_M(\mathbf{D}, {}^i\bar{\mathbf{D}}_a^o)}{\partial \mathbf{D}} \\ {}^i\mathcal{A}_m &= \frac{\partial \varphi_M(\mathbf{D}, {}^i\bar{\mathbf{D}}_a^o)}{\partial {}^i\bar{\mathbf{D}}_a^o} \\ \mathcal{A}_\xi &= \frac{\partial \varphi_C(\dot{\xi})}{\partial \dot{\xi}} \\ \mathcal{A}_\theta &= \frac{\partial \varphi_T(q)}{\partial q} \end{aligned} \quad (3-30)$$

On peut également définir une forme duale du pseudo-potentiel de dissipation qui devient dans ce cas une fonction des forces thermodynamiques. Cette forme est obtenue à partir de la forme primale  $\varphi$  à l'aide d'une transformée de Legendre-Fenchel. Ce potentiel dual a les mêmes propriétés que le pseudo-potentiel de dissipation et peut se décomposer en une partie mécanique, une partie thermique et une partie chimique :

$$\varphi^*(\sigma_v, {}^i\mathcal{A}_m, \mathcal{A}_\xi, \mathcal{A}_\theta) = \varphi_M^*(\sigma_v, {}^i\mathcal{A}_m) + \varphi_C^*(\mathcal{A}_\xi) + \varphi_T^*(\mathcal{A}_\theta) \quad (3-31)$$

Les lois complémentaires se déduisent également du principe de normalité entre force/flux comme suit:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \frac{\partial \varphi_M^*(\sigma_v, {}^i\mathcal{A}_m)}{\partial \sigma_v} \\ {}^i\bar{\mathbf{D}}_a^o &= \frac{\partial \varphi_M^*(\sigma_v, {}^i\mathcal{A}_m)}{\partial {}^i\mathcal{A}_m} \\ \dot{\xi} &= \frac{\partial \varphi_C^*(\mathcal{A}_\xi)}{\partial \mathcal{A}_\xi} \\ q &= \frac{\partial \varphi_T^*(\mathcal{A}_\theta)}{\partial \mathcal{A}_\theta} \end{aligned} \quad (3-32)$$

### 3.1.6. Conservation de la masse

Comme nous l'avons évoqué précédemment, nous considérons que le système est fermé, et qu'il n'y pas d'échange de matière avec l'environnement extérieur. La masse du système reste donc constante. Par conséquent, la conservation de masse du système s'écrit :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \operatorname{div}(v) = 0 \quad (3-33)$$

$$\text{avec } \rho = \rho_0 J^{-1} \quad (3-34)$$

### 3.1.7. L'équation de la chaleur

A partir de l'égalité  $e = \Psi + \theta s$ , la dérivation temporelle de l'énergie interne est donnée par :

$$\dot{e} = \dot{\Psi} + s\dot{\theta} + \dot{s}\theta \quad (3-35)$$

En remplaçant (3-34), (3-35) dans l'équation de la conservation d'énergie (3-9), nous obtenons :

$$\rho_0 J^{-1} \dot{s}\theta = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \rho_0 J^{-1} \dot{\Psi} - \rho_0 J^{-1} s\dot{\theta} + \rho_0 J^{-1} r - \text{div} q \quad (3-36)$$

En utilisant (3-26), l'équation précédente est réécrite comme suit :

$$\rho_0 J^{-1} \dot{s}\theta = \Phi_M + \Phi_C + \rho_0 J^{-1} r - \text{div} q \quad (3-37)$$

La dérivation temporelle de l'entropie (3-23) est donnée par :

$$\begin{aligned} \dot{s} &= -\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \dot{\theta} - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \xi} \dot{\xi} - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \bar{\mathbf{B}}} : \dot{\bar{\mathbf{B}}} - \sum_i \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} : {}^i \dot{\bar{\mathbf{B}}}_e - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial J} \dot{J} \\ &= -\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \dot{\theta} - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \xi} \dot{\xi} - 2 \left( \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \bar{\mathbf{B}}} + \sum_i {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^D : \mathbf{D} + \\ &\quad \sum_i 2 {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o - J \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial J} (\mathbf{1} : \mathbf{D}) \end{aligned} \quad (3-38)$$

En remplaçant l'équation (3-38) dans l'équation de (3-36), on obtient l'équation de la chaleur comme suit :

$$\begin{aligned} -\rho_0 J^{-1} \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \dot{\theta} &= \Phi_M + \Phi_C + \rho_0 J^{-1} \theta \left( 2 \left( \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \bar{\mathbf{B}}} + \sum_i {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^D + J \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial J} \mathbf{1} \right) : \mathbf{D} \\ &\quad - 2 \rho_0 J^{-1} \theta \sum_i \left( {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right) : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o + \rho_0 J^{-1} \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \xi} \dot{\xi} + \rho_0 J^{-1} r - \text{div} q \end{aligned} \quad (3-39)$$

La capacité calorifique massique à déformation constante et à degré de réticulation constant est introduite par la définition suivante :

$$C = -\theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \quad (3-40)$$

Les termes de couplage thermo-mécanique  $l_M$  et de couplage thermo-chimique  $l_C$  sont introduits par les définitions suivantes :

$$\begin{aligned}
l_M &= 2J^{-1}\theta \left( \left( \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial^2 \rho_0 \Psi}{\partial \theta \partial \bar{\mathbf{B}}} + \sum_i {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial^2 \rho_0 \Psi}{\partial \theta \partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^D + J \frac{\partial^2 \rho_0 \Psi}{\partial \theta \partial J} \mathbf{1} \right) : \mathbf{D} - \sum_i \left( {}^i \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial^2 \rho_0 \Psi}{\partial \theta \partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right) : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o \\
&= \theta \left( \frac{\partial (\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_v)}{\partial \theta} : \mathbf{D} - \sum_i \frac{\partial {}^i \mathcal{A}_m}{\partial \theta} : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o \right) \\
l_C &= J^{-1} \theta \frac{\partial^2 \rho_0 \Psi}{\partial \theta \partial \xi} \dot{\xi} \\
&= -\theta \frac{\partial \mathcal{A}_\xi}{\partial \theta} \dot{\xi}
\end{aligned} \tag{3-41}$$

où  $l_M$  et  $l_C$  sont les chaleurs latentes thermo-mécanique et thermo-chimique. En utilisant les relations (3-30) et (3-32), nous obtenons les expressions :

$$\begin{aligned}
l_M &= \theta \left( \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial \theta} : \mathbf{D} - \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}_v}{\partial \theta} : \mathbf{D} - \sum_i \frac{\partial \mathcal{A}_i}{\partial \theta} : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o \right) \\
&= \theta \left( \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial \theta} : \mathbf{D} - \frac{\partial^2 \varphi_M}{\partial \mathbf{D} \partial \theta} : \mathbf{D} - \sum_i \frac{\partial^2 \varphi_M}{\partial {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o \partial \theta} : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o \right) \\
l_C &= -\theta \frac{\partial \mathcal{A}_\xi}{\partial \theta} \dot{\xi} = -\theta \frac{\partial \varphi_C}{\partial \xi \partial \theta} \dot{\xi}
\end{aligned} \tag{3-42}$$

L'équation de la chaleur s'écrit au final :

$$\underbrace{\rho_0 J^{-1} C \dot{\theta}}_{\textcircled{7}} = \underbrace{\Phi_M}_{\textcircled{1}} + \underbrace{\Phi_C}_{\textcircled{2}} + \underbrace{l_M}_{\textcircled{3}} + \underbrace{l_C}_{\textcircled{4}} + \underbrace{\rho_0 J^{-1} r}_{\textcircled{5}} - \underbrace{\text{div} q}_{\textcircled{6}} \tag{3-43}$$

Dans l'équation (3-43), l'évolution de la température au cours du temps est due à :

- ① la dissipation mécanique qui est homogène à une source volumique de chaleur interne.
- ② la dissipation chimique qui correspond à l'exo-thermicité de la réaction chimique et qui dépend de la vitesse de la réaction.
- ③ la chaleur latente mécanique qui décrit le couplage thermo-mécanique. Cette partie provient de la variation des propriétés mécaniques vis-à-vis de la température. Elle est souvent négligée par de nombreux auteurs même dans un cas purement thermomécanique [Alexander Lion, 1997; A. Lion et Hofer, 2007; Meo et al., 2000]. Cependant, pour des gammes de variation importante de la température cette hypothèse semble limitative car la dépendance à la température de la mécanique est fortement non-linéaire comme on peut le voir dans la Figure 1-8.
- ④ un terme de couplage thermo-chimique. Ce terme est l'origine de la variation des propriétés du matériau vis-à-vis de la température et du taux de réticulation.
- ⑤ un terme de production de chaleur.
- ⑥ un terme de conduction thermique.
- ⑦ un terme d'absorption de chaleur.

## 3.2. Lois de comportement TCM pour les élastomères

Le cadre thermodynamique des processus irréversibles décrit dans le paragraphe précédent est utilisé comme un outil de construction des lois de comportement et des lois complémentaires du problème thermo-chimio-mécanique (TCM). Nous allons appliquer ce cadre thermodynamique dans trois cas spécifiques.

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, le comportement des élastomères chargés dépend fortement des conditions de chargements mécanique, thermique, et chimique. Dans le procédé de réticulation, le comportement de ces matériaux évolue en fonction de l'état de réticulation, de la température et du chargement mécanique (pression hydrostatique).

Ce type de matériau présente un comportement visco-plastique ou élasto-plastique à faible degré de réticulation et présente un comportement visco-élastique ou hyper-élastique à haut degré de réticulation.

Dans ce travail, nous proposons d'étudier plusieurs modèles rhéologiques classiques pour représenter le comportement mécanique du matériau : un modèle de Kelvin-Voigt, un modèle de Bingham, un modèle généralisé de Bingham-Maxwell.

**HYPOTHESE 6 :** On suppose que le potentiel d'énergie libre se décompose en une partie mécanique, une partie thermique et une partie chimique. La partie mécanique se décompose ensuite en une partie isochore et une partie volumique.

La partie thermique représente une partie d'énergie emmagasinée thermiquement. La partie chimique représente une partie d'énergie emmagasinée chimiquement. Nous pouvons écrire l'énergie libre sous la forme suivante :

$$\Psi(\bar{\mathbf{B}}, J, {}^i\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) = \underbrace{\Psi_M^D(\bar{\mathbf{B}}, {}^i\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi)}_{\text{partie mécanique}} + \underbrace{\Psi_M^V(J, \theta, \xi)}_{\text{partie thermique}} + \underbrace{\Psi_T(\theta, \xi)}_{\text{partie chimique}} + \underbrace{\Psi_C(\theta, \xi)}_{\text{partie chimique}} \quad (3-44)$$

Le pseudo-potentiel de dissipation se compose en une partie mécanique, une partie thermique et une partie chimique. Ce potentiel dépend des variables d'état, des variables internes et des flux thermodynamiques :

$$\varphi(\mathbf{D}, {}^i\bar{\mathbf{D}}_a^o, q, \dot{\xi}) = \varphi_M(\mathbf{D}, {}^i\bar{\mathbf{D}}_a^o) + \varphi_C(\dot{\xi}) + \varphi_T(q) \quad (3-45)$$

La forme duale du pseudo-potentiel de dissipation se décompose en une partie mécanique, une partie thermique et une partie chimique.

$$\varphi^*(\sigma_v, {}^i\mathcal{A}_m, \mathcal{A}_\xi, \mathcal{A}_\theta) = \varphi_M^*(\sigma_v, {}^i\mathcal{A}_m) + \varphi_C^*(\mathcal{A}_\xi) + \varphi_T^*(\mathcal{A}_\theta) \quad (3-46)$$

Le choix de l'énergie libre et du pseudo-potentiel de dissipation nous permet de déduire les lois de comportement et les lois complémentaires correspondantes aux modèles rhéologiques utilisés.

### 3.2.1. Un modèle simple basé sur Kelvin-Voigt

Ce modèle est basé sur un comportement mécanique viscoélastique de type Kelvin-Voigt en série avec un élément qui représente la dilatation thermique et un autre élément qui représente le retrait chimique (*cf.* Figure 3-3).

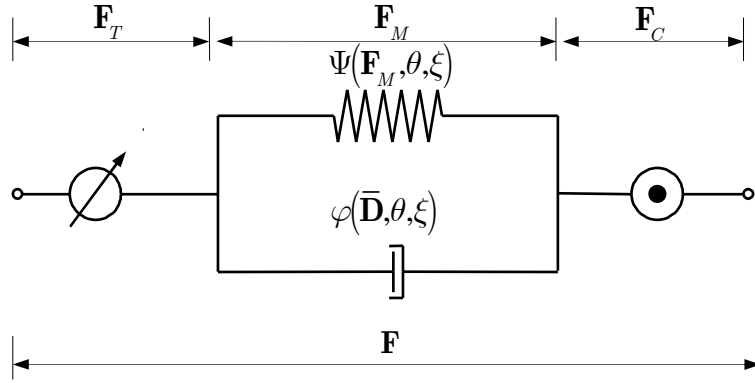


Figure 3-3 : Modèle rhéologique avec un comportement visco-élastique de Kelvin-Voigt

#### 3.2.1.1. Loi de comportement mécanique

Le modèle de Kelvin-Voigt n'introduit pas de variables internes mécaniques. Il s'agit d'un des modèles les plus simples à mettre en œuvre. Cependant, ce modèle ne peut pas reproduire un comportement plastique à l'état cru ou faiblement réticulé.

L'énergie libre mécanique se compose d'une partie isochore et d'une partie volumique. La partie isochore est choisie en adoptant une série de type Rivlin. La partie volumique est une forme quadratique de la variation volumique mécanique :

$$\begin{aligned}\Psi_M &= \Psi_M^D(\bar{\mathbf{B}}, \theta, \xi) + \Psi_M^V(J, \theta, \xi) \\ \rho_0 \Psi_M^D(\bar{\mathbf{B}}, \theta, \xi) &= \rho_o \psi_{eq}(\bar{\mathbf{B}}, \theta, \xi) = C_{10}(\theta, \xi)(\bar{I}_1 - 3) + C_{01}(\theta, \xi)(\bar{I}_2 - 3) + C_{30}(\theta, \xi)(\bar{I}_1 - 3)^3 \\ \rho_0 \Psi_M^V(J, \theta, \xi) &= \rho_o \psi_{vol}(J, \theta, \xi) = \frac{1}{2}K_V(J_M - 1)^2 = \frac{1}{2}K_V(JJ_T^{-1}J_C^{-1} - 1)^2\end{aligned}\quad (3-47)$$

où les paramètres du matériau  $\{C_{10}(\theta, \xi); C_{01}(\theta, \xi); C_{30}(\theta, \xi)\}$  peuvent dépendre de la température et du degré de réticulation.

**HYPOTHESE 7 :** Le module de compressibilité  $K_V$  est supposé faiblement dépendant de la température et du degré de réticulation. Nous le considérons donc constant dans la suite du manuscrit.

Le pseudo-potentiel de dissipation mécanique est donné comme suit :

$$\varphi_M(\bar{\mathbf{D}}, \theta, \xi) = \frac{1}{2} \eta(\theta, \xi) \bar{\mathbf{D}} : \bar{\mathbf{D}} \quad (3-48)$$

où  $\eta(\theta, \xi)$  est un coefficient de viscosité qui dépend de la température et du degré de réticulation.

En reportant ces choix dans (3-25) et (3-30), on obtient la loi de comportement mécanique. La contrainte est définie par :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} &= \boldsymbol{\sigma}^D - p\mathbf{1} \\ \boldsymbol{\sigma}^D &= 2J^{-1} \left( \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{\mathbf{B}}} + \eta(\theta, \xi) \bar{\mathbf{D}} \right)^D \\ p &= - \frac{\partial \rho_0 \psi_{vol}}{\partial J} \end{aligned} \quad (3-49)$$

Où  $p$  est la pression hydrostatique.

### 3.2.1.2. Loi de comportement chimique

Dans notre étude, nous considérons un modèle de réticulation simplifié. Ce procédé est modélisé par une réaction chimique à deux composants chimiques.



Dans le cas libre de contrainte, l'avancement de réaction (3-50) peut être modélisé par une loi thermocinétique d'ordre  $n$  (voir l'équation (2-8)). L'évolution du degré de réticulation est donnée dans ce cas par :

$$\dot{\xi} = k(\theta)(1-\xi)^n \quad (3-51)$$

où  $k(\theta)$  est la vitesse de réaction qui est modélisée par une loi d'Arrhenius.

$$k(\theta) = A e^{-\frac{E_a}{R\theta}} \quad (3-52)$$

où  $A$  est un facteur de fréquence,  $E_a$  est l'énergie d'activation d'une réaction chimique et  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R=8,314$  J/mol/K)

Pour assurer qu'il n'y a pas de réaction chimique active à l'état de référence, nous choisissons le potentiel d'énergie libre chimique suivant :

$$\rho_0 \Psi_C = \rho_0 \left( k(\theta) \frac{(1-\xi)^{n+1}}{n+1} + k(\theta_{ref}) (1-\xi_{ref})^n \xi \right) - \rho_0 \Psi_{Cref} \quad (3-53)$$

où  $\Psi_{Cref}$  est un terme constant tel que l'énergie libre chimique s'annule à l'état de référence.

Un pseudo-potentiel de dissipation pour la partie chimique est choisi de la manière suivante :

$$\varphi_C(\xi) = \frac{1}{2\varpi(\theta, \xi)} \xi^2 \quad (3-54)$$

où  $\varpi(\theta, \xi)$  est un paramètre chimique qui dépend éventuellement de la température et du degré de réticulation.

La force chimique, ou affinité chimique, nécessaire à l'activation des réactions est déduite à partir de la relation (3-25) :

$$\mathcal{A}_\xi = -J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_C}{\partial \xi} - J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_M^V}{\partial \xi} - J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_M^D}{\partial \xi} - J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_T}{\partial \xi} \quad (3-55)$$

Nous supposons que la partie thermique de l'énergie libre ne dépend pas du degré de réticulation.

En utilisant (3-58), la force chimique est réécrite comme suit :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_\xi &= -J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_C}{\partial \xi} - J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_M^V}{\partial \xi} - J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_M^D}{\partial \xi} \\ - \frac{\partial \rho_0 \Psi_C}{\partial \xi} &= \rho_0 k(\theta) (1-\xi)^n - \rho_0 k(\theta_{ref}) (1-\xi_{ref})^n \\ - \frac{\partial \rho_0 \Psi_M^V}{\partial \xi} &= -\beta \frac{\partial g}{\partial \xi} J J_C^{-1} p \\ - \frac{\partial \rho_0 \Psi_M^D}{\partial \xi} &= -\frac{\partial C_{10}}{\partial \xi} (\bar{I}_1 - 3) - \frac{\partial C_{01}}{\partial \xi} (\bar{I}_2 - 3) - \frac{\partial C_{30}}{\partial \xi} (\bar{I}_1 - 3)^3 \end{aligned} \quad (3-56)$$

Grace à (3-56), on peut constater que la force thermodynamique chimique est composée de trois termes. Le premier terme est la force chimique dans le cas libre de contrainte. Ce terme s'annule quand le degré de réticulation est égal à sa valeur maximale 1 (l'état totalement réticulé). Le deuxième terme est lié à la pression hydrostatique. Le troisième terme est dû à la densification du réseau macromoléculaire qui est traduit à travers la dépendance des paramètres de la série de Rivlin en fonction du degré de réticulation.

L'évolution du degré de réticulation est obtenue en remplaçant (3-54) dans (3-32) :

$$\dot{\xi} = \varpi(\theta, \xi) \langle \mathcal{A}_\xi \rangle \quad (3-57)$$

où  $\langle \rangle$  est un crochet de Macaulay qui a été introduit dans l'équation d'évolution<sup>1</sup>.

Le crochet de Macaulay permet ici de garantir une vitesse positive de réticulation. En effet, nous ne considérons donc pas de phénomène de réversion chimique. Ainsi, la mécanique peut avoir un effet favorable ou défavorable sur la vitesse de réticulation suivant le signe de la pression hydrostatique (traction ou compression) et de la dépendance des paramètres mécaniques à la chimie.

### 3.2.1.3. Loi de comportement thermique

Pour prendre en compte une dépendance linéaire à la température de la capacité calorifique, on utilise une forme d'énergie libre thermique inspirée de [Reese et S. Govindjee, 1997; Behnke et al., 2011] :

$$\rho_0 \Psi_T(\theta) = C_0 \left( \theta - \theta_{ref} - \theta \ln \left( \frac{\theta}{\theta_{ref}} \right) \right) - \frac{C_1}{\theta_{ref}} \frac{(\theta - \theta_{ref})^2}{2} \quad (3-58)$$

où  $C_0$ ,  $C_1$  sont des paramètres matériau.

Certains auteurs introduisent une dépendance de ces paramètres en fonction du degré de réticulation. Par exemple, une dépendance linéaire en fonction du degré de réticulation est considérée dans les travaux de [Rabearison et al., 2009; B. Yagimli et A. Lion, 2011]. Cependant, dans notre étude, nous considérons qu'ils sont constants.

Avec la partie chimique de l'énergie libre adoptée dans (3-53), la capacité calorifique à déformation constante et degré de réticulation constant est déduite à partir de l'équation (3-40) :

$$\begin{aligned} \rho_0 C &= -\theta \frac{\partial^2 \rho_0 \Psi}{\partial \theta^2} = C_1 \frac{\theta}{\theta_{ref}} + C_0 + C_M + C_C \\ C_C &= -\rho_0 \theta^{-2} \left[ k(\theta) \frac{E_a}{R} \left( \frac{E_a}{R} \theta^{-1} - 2 \right) \right] \frac{(1 - \xi)^{n+1}}{n + 1} \\ C_M &= \alpha^2 K_V \theta J J_T^{-3} J_C^{-1} \left( 2 - 3 J J_T^{-1} J_C^{-1} \right) \end{aligned} \quad (3-59)$$

Le pseudo-potentiel de dissipation thermique est choisi de la manière suivante :

---

<sup>1</sup> L'introduction des crochets de Macaulay est dans notre cas sans conséquence pour la vérification du second principe quelque soit l'état thermodynamique.

$$\varphi_T(q) = \frac{1}{2 \theta \mathbf{K}_T(\theta, \xi)} q \cdot q \quad (3-60)$$

où  $\mathbf{K}_T(\theta, \xi)$  est le coefficient de conductivité thermique dans la configuration eulérienne.

Ce choix de pseudo-potentiel thermique nous conduit à une loi de conductivité thermique de type Fourier :

$$q = -\mathbf{K}_T(\theta, \xi) \cdot \nabla_x \theta \quad (3-61)$$

En considérant les différents choix pour l'énergie libre et pour le pseudo-potentiel de dissipation, nous pouvons déduire les termes de dissipation et les termes de chaleur latente de l'équation de la chaleur (3-43) pour ce modèle :

$$\begin{aligned} \Phi_M &= \frac{\partial \varphi_M}{\partial \bar{\mathbf{D}}} : \mathbf{D} = \eta(\theta, \xi) \bar{\mathbf{D}} : \bar{\mathbf{D}} \\ \Phi_C &= \frac{\partial \varphi_C}{\partial \dot{\xi}} \dot{\xi} = \frac{1}{\varpi(\theta, \xi)} \dot{\xi}^2 \end{aligned} \quad (3-62)$$

$$\begin{aligned} l_M &= \theta \left( \left( \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}_{eq}}{\partial \theta} \right)^D - \frac{\partial p}{\partial \theta} \mathbf{1} \right) : \mathbf{D} \\ l_C &= J^{-1} \theta \frac{\partial^2 \rho_0 \Psi}{\partial \theta \partial \xi} \dot{\xi} \end{aligned} \quad (3-63)$$

### 3.2.2. Loi de comportement basée sur un modèle de Bingham

Un deuxième modèle du couplage basé sur un élément rhéologique de type Bingham est proposé (cf. Figure 3-4). Ce modèle a été retenu dans l'objectif de représenter un comportement plutôt plastique à faible taux de réticulation comme on peut l'observer expérimentalement pour un élastomère cru (cf. Figure 1-5). Nous souhaitons jouer sur le seuil de plasticité et sur le coefficient de viscosité de manière à décrire une évolution de comportement en fonction du degré de réticulation.

#### 3.2.2.1. Loi de comportement mécanique

On introduit une configuration mécanique intermédiaire qui correspond à un état relaxé de la configuration actuelle. La mesure de déformation dans cette configuration est donné par le tenseur de déformation élastique de Cauchy-Green gauche  $\bar{\mathbf{B}}_e$ .

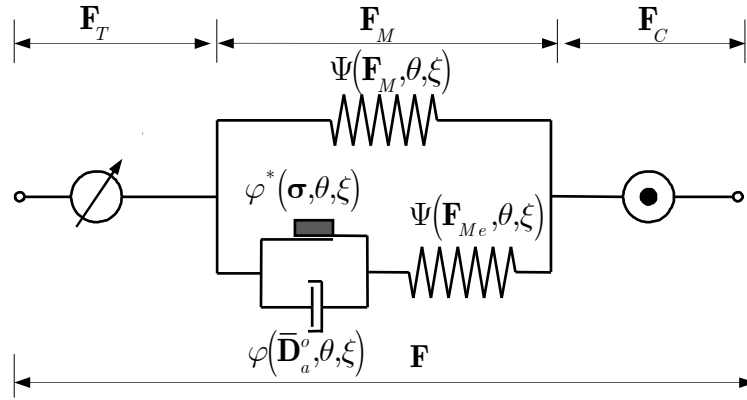


Figure 3-4 : Modèle rhéologique avec un comportement mécanique viscoplastique généralisé de type Bingham

La partie mécanique de l'énergie libre se compose d'une partie isochore et d'une partie volumique. La partie isochore se décompose ensuite en une partie équilibre qui présente un comportement mécanique indépendant du temps et en une partie non-équilibre qui présente un comportement mécanique dépendant du temps. La partie indépendante du temps isochore est basée sur une série de Rivlin. La partie dépendante du temps est représentée par un modèle Neo-Hookean. La partie volumique est définie par une fonction quadratique de la variation de volume mécanique.

On a donc :

$$\begin{aligned}\Psi_M &= \Psi_M^D(\bar{\mathbf{B}}, \theta, \xi) + \Psi_M^V(J, \theta, \xi) \\ \rho_0 \Psi_M^D(\bar{\mathbf{B}}, \bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) &= \rho_0 \psi_{eq}(\bar{\mathbf{B}}, \theta, \xi) + \rho_0 \psi_{neq}(\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) \\ \rho_0 \Psi_M^V(\bar{\mathbf{B}}, \theta, \xi) &= \rho_0 \psi_{vol}(J, \theta, \xi)\end{aligned}\quad (3-64)$$

avec

$$\begin{aligned}\rho_0 \psi_{eq}(\bar{\mathbf{B}}, \theta, \xi) &= C_{10}(\theta, \xi)(\bar{I}_1 - 3) + C_{01}(\theta, \xi)(\bar{I}_2 - 3) + C_{30}(\theta, \xi)(\bar{I}_1 - 3)^3 \\ \rho_0 \psi_{neq}(\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) &= C_{10e}(\theta, \xi)(\bar{I}_{1e} - 3) \\ \rho_0 \psi_{vol}(J, \theta, \xi) &= \frac{1}{2} K_V (J_M - 1)^2 = \frac{1}{2} K_V (JJ_T^{-1} J_C^{-1} - 1)^2\end{aligned}\quad (3-65)$$

où les paramètres matériau  $\{C_{10}(\theta, \xi); C_{01}(\theta, \xi); C_{30}(\theta, \xi); C_{10e}(\theta, \xi)\}$  dépendent de la température et du degré de réticulation.

L'évolution du domaine élastique  $\mathbb{E} = \{\sigma_{neq} | f(\sigma_{neq}) \leq 0\}$  est définie par une fonction seuil classique de type J2 :

$$f(\boldsymbol{\sigma}_{neq}, \theta, \xi) = \|\boldsymbol{\sigma}_{neq}\| - \chi(\theta, \xi) \quad (3-66)$$

où  $\chi(\theta, \xi)$  est le seuil plastique qui dépend de la température et du degré de réticulation,  $\|\cdot\|$  est un opérateur de normalité.

Le choix du pseudo-potentiel de dissipation est donné par :

$$\varphi_M^*(\boldsymbol{\sigma}_{neq}, \theta, \xi) = \frac{1}{2} \frac{\langle f(\boldsymbol{\sigma}_{neq}, \theta, \xi) \rangle^2}{\eta_{vp}(\theta, \xi)} \quad (3-67)$$

où  $\eta_{vp}(\theta, \xi)$  est un coefficient de viscosité qui dépend de la température et du degré de réticulation, et  $\langle \cdot \rangle$  est un crochet de Macaulay.

En utilisant ces choix (3-67) dans (3-25) et (3-30), on obtient alors la contrainte suivante :

$$\boxed{\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} &= \boldsymbol{\sigma}_{eq} + \boldsymbol{\sigma}_{neq} - p\mathbf{1} \\ \boldsymbol{\sigma}_{eq} &= 2J^{-1} \left( \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{\mathbf{B}}} \right)^D \\ \boldsymbol{\sigma}_{neq} &= 2J^{-1} \left( \bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial \rho_0 \psi_{neq}}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^D \\ p &= - \frac{\partial \rho_0 \psi_{vol}}{\partial J} \end{aligned}} \quad (3-68)$$

La loi complémentaire permettant de décrire l'évolution de la configuration intermédiaire est donnée par:

$$\bar{\mathbf{D}}_a^o = \frac{1}{\eta_{vp}(\theta, \xi)} \frac{\langle f(\boldsymbol{\sigma}_{neq}, \theta, \xi) \rangle}{\|\boldsymbol{\sigma}_{neq}\|} \boldsymbol{\sigma}_{neq} \quad (3-69)$$

En remplaçant (3-69) dans (3-19), on obtient

$$\boxed{\dot{\bar{\mathbf{B}}}_e = \mathbf{L} \bar{\mathbf{B}}_e + \bar{\mathbf{B}}_e \mathbf{L}^T - \frac{2}{3} (\mathbf{1} : \mathbf{D}) \bar{\mathbf{B}}_e - 2 \frac{\langle f(\boldsymbol{\sigma}_{neq}, \theta, \xi) \rangle}{\eta_{vp}(\theta, \xi)} \frac{\boldsymbol{\sigma}_{neq}}{\|\boldsymbol{\sigma}_{neq}\|} \bar{\mathbf{B}}_e} \quad (3-70)$$

### 3.2.2.2. Loi de comportement chimique

Si l'on adopte le même choix d'énergie libre chimique que dans le paragraphe 3.2.1, on obtient la force chimique suivante :

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_\xi &= -J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_C}{\partial \xi} - J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_M^V}{\partial \xi} - J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_M^D}{\partial \xi} \\
-\frac{\partial \rho_0 \Psi_C}{\partial \xi} &= \rho_0 k(\theta) (1 - \xi)^n - \rho_0 k(\theta_{ref}) (1 - \xi_{ref})^n \\
-\frac{\partial \rho_0 \Psi_M^V}{\partial \xi} &= -\beta \frac{\partial g}{\partial \xi} J J_c^{-1} p \\
-\frac{\partial \rho_0 \Psi_M^D}{\partial \xi} &= -\frac{\partial C_{10}}{\partial \xi} (\bar{I}_1 - 3) - \frac{\partial C_{01}}{\partial \xi} (\bar{I}_2 - 3) - \frac{\partial C_{30}}{\partial \xi} (\bar{I}_1 - 3)^3 - \frac{\partial C_{10e}}{\partial \xi} (\bar{I}_{1e} - 3)
\end{aligned} \tag{3-71}$$

En utilisant le pseudo-potentiel suivant :

$$\varphi_C^*(\mathcal{A}_\xi, \theta, \xi) = \frac{\varpi(\theta, \xi)}{2} \langle \mathcal{A}_\xi \rangle^2 \tag{3-72}$$

la loi complémentaire chimique est de la même forme que celle écrite dans l'équation (3-57). Dans ce modèle, la force chimique est également dépendante de la configuration intermédiaire à travers la dépendance de  $C_{10e}$  par rapport au degré de réticulation.

### 3.2.2.3. Loi de comportement thermique

En adoptant les mêmes choix pour l'énergie libre thermique et le pseudo-potentiel thermique que dans le paragraphe 3.2.1, on obtient les mêmes expressions que ceux du modèle basé sur Kelvin-Voigt (voir (3-58)-(3-61)).

On obtient :

$$\begin{aligned}
\Phi_M &= \frac{\partial \varphi_M^*}{\partial \sigma_{neq}} : \sigma_{neq} = \frac{\langle f(\sigma_{neq}, \theta, \xi) \rangle}{\eta_{vp}(\theta, \xi)} \|\sigma_{neq}\| \\
\Phi_C &= \frac{\partial \varphi_C^*}{\partial \mathcal{A}_\xi} \mathcal{A}_\xi = \varpi(\theta, \xi) \langle \mathcal{A}_\xi \rangle \mathcal{A}_\xi \\
l_M &= \theta \left( \left( \frac{\partial \sigma_{eq}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{neq}}{\partial \theta} \right)^D - \frac{\partial p}{\partial \theta} \mathbf{1} \right) : \mathbf{D} - \theta \frac{\partial \sigma_{neq}}{\partial \theta} : \bar{\mathbf{D}}_a^o \\
l_C &= J^{-1} \theta \frac{\partial^2 \rho_0 \Psi}{\partial \theta \partial \xi} \dot{\xi}
\end{aligned} \tag{3-73}$$

### 3.2.3. Loi de comportement basée sur un modèle de Bingham-Maxwell

Pour reproduire un comportement mécanique de l'élastomère à différents états réticulés, un modèle rhéologique basé sur une motivation physique est proposé (*cf.* Figure 3-5). Ce modèle est créé en mettant en parallèle une branche Maxwell avec un modèle de Bingham.

On suppose qu'à l'état cru, l'élastomère possède un comportement visco-plastique de type fluide. Ce comportement peut être modélisé par un modèle élémentaire de Bingham. Pendant la phase de vulcanisation, de nouvelles liaisons sont créées dans l'élastomère et entraînent une augmentation de la raideur et de la viscosité dans les autres branches du modèle. D'un modèle d'écoulement visco-plastique, nous passons alors à un modèle d'écoulement visco-élastique de type Zener. Ce modèle pourrait alors permettre de décrire le comportement de l'élastomère durant la vulcanisation.

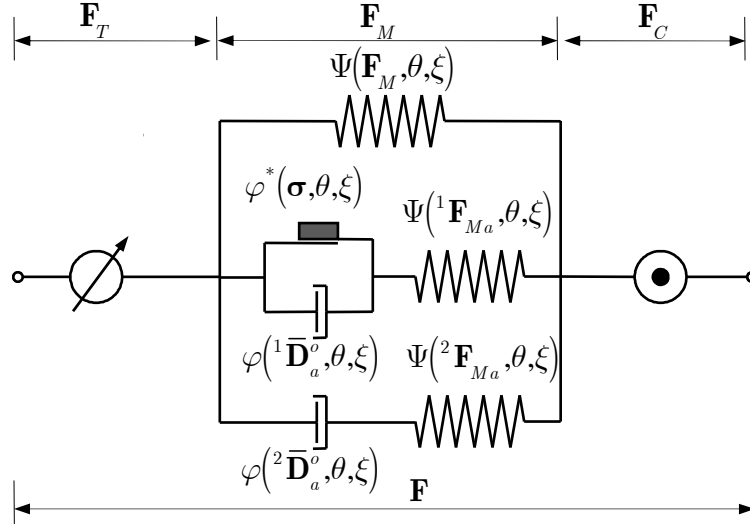


Figure 3-5 : Modèle rhéologique avec un comportement hyper-viscoplastique généralisé

### 3.2.3.1. Loi de comportement mécanique

On introduit deux configurations intermédiaires mécaniques qui traduisent deux mécanismes d'écoulement.

La partie mécanique de l'énergie libre se compose d'une partie isochore et d'une partie volumique. La partie isochore se décompose ensuite en une partie indépendante du temps et en deux parties qui dépendent du temps. Pour la partie indépendante du temps isochore, on adopte une série de Rivlin. Les parties dépendantes du temps sont représentées par un modèle Neo-Hookean. Cela nous donne :

$$\begin{aligned} \Psi_M &= \Psi_M^D(\bar{\mathbf{B}}, {}^1\bar{\mathbf{B}}_e, {}^2\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) + \Psi_M^V(J, \theta, \xi) \\ \rho_0 \Psi_M^D(\bar{\mathbf{B}}, {}^1\bar{\mathbf{B}}_e, {}^2\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) &= \rho_0 \psi_{eq}(\bar{\mathbf{B}}, \theta, \xi) + \rho_0 \psi_{neq,1}({}^1\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) + \rho_0 \psi_{neq,2}({}^2\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) \\ \rho_0 \Psi_M^V(\bar{\mathbf{B}}, \theta, \xi) &= \rho_0 \psi_{vol}(J, \theta, \xi) \end{aligned} \quad (3-74)$$

avec :

$$\begin{aligned}
\rho_0 \psi_{eq}(\bar{\mathbf{B}}, \theta, \xi) &= C_{10}(\theta, \xi)(\bar{I}_1 - 3) + C_{01}(\theta, \xi)(\bar{I}_2 - 3) + C_{30}(\theta, \xi)(\bar{I}_1 - 3)^3 \\
\rho_0 \psi_{neq,1}({}^1\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) &= C_{10e,1}(\theta, \xi)({}^1\bar{I}_{1e} - 3) \\
\rho_0 \psi_{neq,2}({}^2\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) &= C_{10e,2}(\theta, \xi)({}^2\bar{I}_{1e} - 3) \\
\rho_0 \psi_{vol}(J, \theta, \xi) &= \frac{1}{2} K_V (J_M - 1)^2 = \frac{1}{2} K_V (JJ_T^{-1} J_C^{-1} - 1)^2
\end{aligned} \tag{3-75}$$

où les paramètres matériau  $\{C_{10}(\theta, \xi); C_{01}(\theta, \xi); C_{30}(\theta, \xi); C_{10e,1}(\theta, \xi); C_{10e,2}(\theta, \xi)\}$  dépendent de la température et du degré de réticulation.

L'évolution du domaine élastique  $\mathbb{E} = \{\boldsymbol{\sigma}_{neq,1} | f(\boldsymbol{\sigma}_{neq,1}, \theta, \xi) \leq 0\}$  est définie par une fonction seuil classique de type J2 :

$$f(\boldsymbol{\sigma}_{neq,1}, \theta, \xi) = \|\boldsymbol{\sigma}_{neq,1}\| - \chi(\theta, \xi) \tag{3-76}$$

où  $\chi(\theta, \xi)$  est le seuil plastique qui dépend de la température et du degré de réticulation.

Le pseudo-potentiel dual de dissipation de la branche qui contient l'élément de friction est donné par :

$$\varphi_M^*(\boldsymbol{\sigma}_{neq,1}, \theta, \xi) = \frac{1}{2} \frac{< f(\boldsymbol{\sigma}_{neq,1}, \theta, \xi) >^2}{\eta_{vp}(\theta, \xi)} \tag{3-77}$$

où  $\eta_{vp}(\theta, \xi)$  est un coefficient de viscosité qui dépend de la température et du degré de réticulation.

Le choix du pseudo-potentiel de dissipation pour la branche Maxwell est donné comme suit:

$$\varphi_M^*(\boldsymbol{\sigma}_{neq,2}, \theta, \xi) = \frac{1}{2\eta_v(\theta, \xi)} \boldsymbol{\sigma}_{neq,2} : \boldsymbol{\sigma}_{neq,2} \tag{3-78}$$

où  $\eta_v(\theta, \xi)$  est un coefficient de viscosité qui dépend de la température et du degré de réticulation.

En utilisant ces choix (3-67) dans (3-25) et (3-30), on obtient la loi de comportement mécanique suivante :

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\sigma} &= \boldsymbol{\sigma}_{eq} + \boldsymbol{\sigma}_{neq,1} + \boldsymbol{\sigma}_{neq,2} - p\mathbf{1} \\
\boldsymbol{\sigma}_{eq} &= 2J^{-1} \left( \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{\mathbf{B}}} \right)^D \\
\boldsymbol{\sigma}_{neq,1} &= 2J^{-1} \left( {}^1\bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial \rho_0 \psi_{neq,1}}{\partial {}^1\bar{\mathbf{B}}_e} \right)^D \\
\boldsymbol{\sigma}_{neq,2} &= 2J^{-1} \left( {}^2\bar{\mathbf{B}}_e \frac{\partial \rho_0 \psi_{neq,2}}{\partial {}^2\bar{\mathbf{B}}_e} \right)^D \\
p &= - \frac{\partial \rho_0 \psi_{vol}}{\partial J}
\end{aligned} \tag{3-79}$$

Les lois complémentaires mécaniques pour décrire l'évolution des configurations intermédiaires sont données par:

$$\begin{aligned}
{}^1\bar{\mathbf{D}}_a^o &= \frac{\langle f(\boldsymbol{\sigma}_{neq,1}, \theta, \xi) \rangle}{\eta_{vp}(\theta, \xi)} \frac{\boldsymbol{\sigma}_{neq,1}}{\|\boldsymbol{\sigma}_{neq,1}\|} = \frac{\langle f(\boldsymbol{\sigma}_{neq,1}, \theta, \xi) \rangle}{\eta_{vp}(\theta, \xi)} \frac{{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\|{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D\|} \\
{}^2\bar{\mathbf{D}}_a^o &= \frac{\boldsymbol{\sigma}_{neq,2}}{\eta_v(\theta, \xi)}
\end{aligned} \tag{3-80}$$

En remplaçant (3-80) dans (3-19), on obtient

$$\begin{aligned}
{}^1\dot{\bar{\mathbf{B}}}_e &= \mathbf{L} {}^1\bar{\mathbf{B}}_e + {}^1\bar{\mathbf{B}}_e \mathbf{L}^T - \frac{2}{3} (\mathbf{1} : \mathbf{D}) {}^1\bar{\mathbf{B}}_e - 2 \frac{\langle f(\boldsymbol{\sigma}_{neq,1}, \theta, \xi) \rangle}{\eta_{vp}(\theta, \xi)} \frac{\boldsymbol{\sigma}_{neq,1}}{\|\boldsymbol{\sigma}_{neq,1}\|} {}^1\bar{\mathbf{B}}_e \\
{}^2\dot{\bar{\mathbf{B}}}_e &= \mathbf{L} {}^2\bar{\mathbf{B}}_e + {}^2\bar{\mathbf{B}}_e \mathbf{L}^T - \frac{2}{3} (\mathbf{1} : \mathbf{D}) {}^2\bar{\mathbf{B}}_e - \frac{2}{\eta_v(\theta, \xi)} \boldsymbol{\sigma}_{neq,2} {}^2\bar{\mathbf{B}}_e
\end{aligned} \tag{3-81}$$

### 3.2.3.2. Loi de comportement chimique

En effectuant le même choix d'énergie libre chimique que celui effectué dans le paragraphe 3.2.1, on obtient la force chimique suivante :

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_\xi &= -J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_C}{\partial \xi} - J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_M^V}{\partial \xi} - J^{-1} \frac{\partial \rho_0 \Psi_M^D}{\partial \xi} \\
-\frac{\partial \rho_0 \Psi_C}{\partial \xi} &= \rho_0 k(\theta) (1 - \xi)^n - \rho_0 k(\theta_{ref}) (1 - \xi_{ref})^n \\
-\frac{\partial \rho_0 \Psi_M^V}{\partial \xi} &= -\beta \frac{\partial g}{\partial \xi} J J_C^{-1} p \\
-\frac{\partial \rho_0 \Psi_M^D}{\partial \xi} &= -\frac{\partial C_{10}}{\partial \xi} (\bar{I}_1 - 3) - \frac{\partial C_{01}}{\partial \xi} (\bar{I}_2 - 3) - \frac{\partial C_{30}}{\partial \xi} (\bar{I}_1 - 3)^3 - \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \xi} (\bar{I}_{1e,1} - 3) \\
&\quad - \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \xi} (\bar{I}_{1e,2} - 3)
\end{aligned} \tag{3-82}$$

On fait les mêmes constats que précédemment, à savoir que la force chimique dépend des configurations intermédiaires.

### 3.2.3.3. Loi de comportement thermique

En effectuant les même choix pour la partie thermique de l'énergie libre et le pseudo-potentiel, on obtient les mêmes résultats que ceux du modèle basé sur Kelvin-Voigt (voir (3-58)-(3-61)).

Les autres termes thermiques dans l'équation de la chaleur (3-43) pour ce modèle sont déduits :

$$\begin{aligned}
\Phi_M &= \frac{\langle f(\sigma_{neq,1}, \theta, \xi) \rangle}{\eta_{vp}(\theta, \xi)} \|\sigma_{neq,1}\| + \frac{4J^{-2}C_{10e,2}^2}{\eta_v(\theta, \xi)} {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D : {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D \\
\Phi_C &= \frac{\partial \varphi_C^*}{\partial \mathcal{A}_\xi} \mathcal{A}_\xi = \varpi(\theta, \xi) \mathcal{A}_\xi \mathcal{A}_\xi
\end{aligned} \tag{3-83}$$

$$\begin{aligned}
l_M &= \theta \left( \left( \frac{\partial \sigma_{eq}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{neq,1}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{neq,2}}{\partial \theta} \right)^D - \frac{\partial p}{\partial \theta} \mathbf{1} \right) : \mathbf{D} - \theta \frac{\partial \sigma_{neq,1}}{\partial \theta} : {}^1\bar{\mathbf{D}}_a^o - \theta \frac{\partial \sigma_{neq,2}}{\partial \theta} : {}^2\bar{\mathbf{D}}_a^o \\
l_C &= J^{-1} \theta \frac{\partial^2 \rho_0 \Psi}{\partial \theta \partial \xi} \dot{\xi}
\end{aligned}$$

### 3.2.4. Admissibilité thermodynamique des paramètres du modèle

Pour la partie chimique du modèle, nous devons choisir une fonction de retrait chimique  $g(\xi, \xi_{ref})$  qui doit être nulle pour  $\xi = \xi_{ref}$  et qui doit respecter la contrainte  $J_C > 0$  ce qui se traduit par une inégalité :  $\beta g(\xi, \xi_{ref}) > -1 \quad \forall \xi$ . Pour tenir compte d'un effet de retrait, il faut également avoir  $g(\xi, \xi_{ref}) \leq 0$  (bien entendu nous considérons  $\beta > 0$ ). De plus, la dérivée de

cette fonction intervient dans la force chimique ((3-56), (3-71), (3-82)) qui doit être négative ou nulle à l'état totalement réticulé<sup>2</sup>. Afin de satisfaire ces conditions, nous avons adopté une forme particulière du retrait chimique :

$$g(\xi, \xi_{ref}) = -\frac{e^{-(1-\xi)^m} - e^{-(1-\xi_{ref})^m}}{1 - e^{-(1-\xi_{ref})^m}} \quad (3-84)$$

où  $m$  est un paramètre du modèle chimique.

Pour la partie mécanique, nous restreindrons les paramètres matériaux de manière à garantir leurs positivités quelque soit l'état de réticulation et la température. Ceci nous permet d'assurer l'existence de solution thermodynamiquement admissible quelque soit l'état thermodynamique. Nous avons donc :

$$\begin{aligned} C_{ij} &\geq 0 \\ C_{10ei} &\geq 0 \quad \forall (\xi, \theta) \\ K_V &> 0 \end{aligned}$$

et :

- Modèle Kelvin-Voigt :  $\eta > 0$
- Modèle Bingham :  $\eta_{vp} > 0; \chi > 0$
- Modèle Bingham-Maxwell :  $\eta_{vp} > 0; \chi > 0$  et  $\eta_v > 0$

Pour la partie thermique, nous considérons d'une part que la conductivité et la dilatation thermique sont positive quelque soit l'état et d'autre part que la capacité calorifique à l'état de référence est positive. Ceci nous conduit aux contraintes suivantes :

- La conductivité thermique et la dilatation thermique :  $K_T > 0$  et  $\alpha > 0 \quad \forall (\theta, \xi, \mathbf{F})$
- La capacité calorifique à l'état de référence :

$$C_0 + C_1 \frac{\theta}{\theta_{ref}} - \frac{K_V \theta \alpha^2}{(1 + \alpha(\theta - \theta_{ref}))^2} - \rho_0 \theta^{-2} \left( A e^{-\frac{E_a}{R\theta}} \frac{E_a}{R} \left( \frac{E_a \theta^{-1}}{R} - 2 \right) \right) \frac{(1 - \xi_{ref})^{n+1}}{n+1} > 0 \quad \forall \theta$$

Les conditions évoquées seront soit directement prises en compte dans l'identification des paramètres soit vérifiées a posteriori.

---

<sup>2</sup> Pour que la vitesse de réticulation soit nulle à  $\xi = 1$

### 3.2.5. Equations bilan

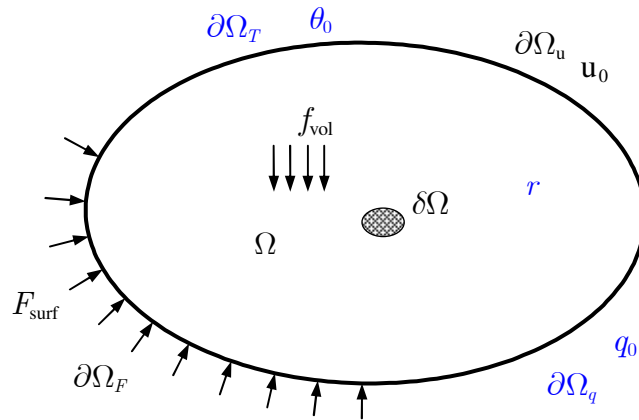


Figure 3-6 : Définition du problème thermo-chimio-mécanique

On définit dans la configuration actuelle Figure 3-6 :

- $\Omega$  un domaine occupé par le solide dans cette configuration
- $\partial\Omega$  ses frontières
- $\partial\Omega_F$  et  $\partial\Omega_u$  respectivement les sous-domaines de la frontière  $\partial\Omega$  sur lesquels on applique une densité surfacique de force par unité de surface déformé  $F_{surf}$  et un déplacement imposé  $u_0$ .
- $\partial\Omega_T$  est un sous-domaine de la frontière  $\partial\Omega$  sur lequel la température est imposée.
- $\partial\Omega_q$  est un sous domaine de la frontière  $\partial\Omega$  sur lequel le flux de chaleur est imposé.

tel que  $(\partial\Omega_F \cup \partial\Omega_u = \partial\Omega)$  et  $(\partial\Omega_T \cup \partial\Omega_q = \partial\Omega)$  et  $(\partial\Omega_F \cap \partial\Omega_u = \partial\Omega_T \cap \partial\Omega_q = \emptyset)$ .

On note  $\delta\Omega$  un élément de volume dans la configuration déformée.

La conservation de masse du système est donc :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{D\rho}{Dt} + \rho \operatorname{div}(v) = 0 \quad \text{dans } \delta\Omega \quad (3-85)$$

$$\Rightarrow \rho = \rho_0 J^{-1} \quad (3-86)$$

Dans le cas quasi-statique, la forme locale de l'équation d'équilibre en configuration Eulérienne est donnée par :

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\boldsymbol{\sigma}) + \rho f_{vol} &= 0 & \text{dans } \Omega \\ \boldsymbol{\sigma} n &= F_{surf} & \text{sur } \partial\Omega_F \\ u &= u_0 & \text{sur } \partial\Omega_u \end{aligned} \quad (3-87)$$

où  $f_{vol}$  est la force volumique,  $n$  est un vecteur normal à la frontière.

Le bilan thermique comprend les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \rho C \dot{\theta} &= \Phi_M + \Phi_C + l_M + l_C + \rho r - \text{div} q && \text{dans } \Omega \\
 q n &= q_0 && \text{sur } \partial\Omega_q \\
 \theta &= \theta_0 && \text{sur } \partial\Omega_T \\
 \theta(t=0) &= \theta_{initial} && \text{dans } \Omega
 \end{aligned} \tag{3-88}$$

La détermination d'un état d'équilibre thermodynamique doit se faire en résolvant conjointement les équations (3-86), (3-87), (3-88) ainsi que les équations d'évolution mécanique et chimique.

### 3.3. Identification des paramètres thermo-mécaniques

Nous disposons d'essais mécaniques de cisaillement pour un élastomère de type silicone chargé de silice. Ces essais ont été réalisés à température contrôlée dans une enceinte [Martinez, 2005]. Nous allons donc utiliser ces essais pour identifier les paramètres mécaniques de chaque modèle proposé et leurs évolutions vis-à-vis de la température. L'objectif étant pour nous d'avoir, pour chaque modèle, une raideur dynamique et une dissipation comparable dans une plage de température donnée. Malheureusement, nous ne disposons pas d'autres caractérisations de ce matériau, nous permettant d'identifier les paramètres chimiques ou thermiques. Ils sont choisis identiques pour tous les modèles et sont donnés dans Tableau 3-2.

|                         |                       |                       |                        |                      |                  |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|------------------|
| $\alpha(1/K)$<br>1E-5   | $C_0(J/m^3/K)$<br>2E6 | $C_1(J/m^3/K)$<br>1E5 | $h(W/m^2/K)$<br>17     | $K_T(W/m/K)$<br>0.12 | $K_V(Pa)$<br>1E9 |
| $\beta$<br>0.1E-2       | $m$<br>2              | $A$<br>1E15           | $E_a(J/kg/mol)$<br>9E4 | $n$<br>2             | $\omega$<br>1E7  |
| $\rho_0(kg/m^3)$<br>1E3 |                       |                       |                        |                      |                  |

Tableau 3-2 : Paramètres thermo-chimiques

Les paramètres mécaniques du matériau sont fortement dépendants de la température (*cf.* Figure 1-8). Cette dépendance sera considérée linéaire. Nous faisons aussi une hypothèse sur la dépendance linéaire des propriétés mécaniques par rapport au degré de réticulation par manque de données sur cette dépendance. Ainsi :

$$\begin{aligned} \rho_0 \psi_{eq}^D(\bar{B}, \theta, \xi) = & C_{10} \left( 1 - b_{10} \left( \theta - \theta_{ref} \right) / \theta_{ref} + d_{10} \left( \xi - \xi_{ref} \right) \right) (\bar{I}_1 - 3) \\ & + C_{30} \left( 1 - b_{30} \left( \theta - \theta_{ref} \right) / \theta_{ref} + d_{30} \left( \xi - \xi_{ref} \right) \right) (\bar{I}_1 - 3)^3 \\ & + C_{01} \left( 1 - b_{01} \left( \theta - \theta_{ref} \right) / \theta_{ref} + d_{01} \left( \xi - \xi_{ref} \right) \right) (\bar{I}_2 - 3) \end{aligned} \quad (3-89)$$

$$\rho_0 \psi_{neq}^D(\bar{B}_e, \theta, \xi) = C_{10e} \left( 1 - b_{e10} \left( \theta - \theta_{ref} \right) / \theta_{ref} + d_{10e} \left( \xi - \xi_{ref} \right) \right) (\bar{I}_{1e} - 3) \quad (3-90)$$

Pour la viscosité, nous considérons :

$$\eta = \eta_0 \left( 1 - b_n \left( \theta - \theta_{ref} \right) / \theta_{ref} + d_n \left( \xi - \xi_{ref} \right) \right) \quad (3-91)$$

De manière identique, pour le seuil plastique, nous avons :

$$\chi = \chi_0 \left( 1 - b_c \left( \theta - \theta_{ref} \right) / \theta_{ref} + d_c \left( \xi - \xi_{ref} \right) \right) \quad (3-92)$$

Pour l'identification, nous supposons que l'élastomère était totalement réticulé  $\xi_{ref} = 1$ ,  $\xi = 1$ . Parmi l'ensemble des essais qui sont disponibles, nous n'utilisons que ceux correspondent à une déformation cyclique triangulaire de 50% et à une fréquence de 3Hz. Dans cette identification, nous supposons que la température dans les éprouvettes est homogène et stabilisée. Le problème thermique est donc à l'équilibre. Nous considérons également que la contrainte est homogène et nous négligeons la dilatation thermique. Enfin, la réponse est considérée comme étant incompressible. Il s'agit donc de calculer la réponse en contrainte en cisaillement simple à une température imposée. Ceci ne pose pas de difficultés particulières et peut être réalisé dans Mathematica. Pour les modèles de Bingham et de Bingham-Maxwell, nous utilisons la fonction NDSolve (qui utilise par défaut une méthode implicite d'ordre élevé) de Mathematica pour résoudre les équations d'évolution à chaque instant. Le problème d'identification est formulé à partir d'une méthode de type moindres carrés pour identifier les paramètres qui prennent en compte les contraintes d'admissibilité thermodynamique.

Suite à cette identification, nous effectuons une extrapolation linéaire des paramètres afin de changer l'état de référence chimique. Ceci va nous permettre de déterminer une dépendance au degré de réticulation des paramètres mécaniques. Cette démarche n'a pas de justification physique mais elle va nous permettre des comparaisons entre les modèles. Nous choisissons arbitrairement dans cette étape un état de référence tel que  $(\theta_{ref} = 293^\circ\text{K}, \xi_{ref} = 0.2)$ . L'extrapolation est réalisée de manière à obtenir le comportement identifié pour  $\xi = 1$  avec  $\xi_{ref} = 0.2$ . De plus, nous avons négligé la dépendance en  $I_2$  pour tous les modèles car  $I_1$ ,  $I_2$  sont équivalents en cisaillement. Il faut prendre en compte des essais avec un autre mode de déformation (par exemple de la traction) pour pouvoir identifier les termes en  $I_2$ .

- **Modèle Kelvin-Voigt**

Ce modèle comporte 9 paramètres mécaniques à identifier. Ils sont présentés dans le Tableau 3-3 :

|               |          |          |                 |           |           |
|---------------|----------|----------|-----------------|-----------|-----------|
| $C_{10}$ (Pa) | $b_{10}$ | $d_{10}$ | $C_{30}$ (Pa)   | $b_{30}$  | $d_{30}$  |
| 0.0032E6      | 1.4130   | 141.2970 | 0.0057E6        | 2.7383    | 273.8320  |
| $C_{01}$ (Pa) | $b_{01}$ | $d_{01}$ | $\eta_0$ (Pa.s) | $bn_{10}$ | $dn_{10}$ |
| 0             | 0        | 0        | 0.0004E6        | 2.7383    | 273.8330  |

Tableau 3-3 : Paramètres mécaniques du modèle Kelvin-Voigt

L'écart entre les résultats du modèle et les données expérimentales est montré dans la Figure 3-7 au travers de courbes  $(\sigma, \gamma)$  à différentes températures (-55°C, 25°C, 70°C) :

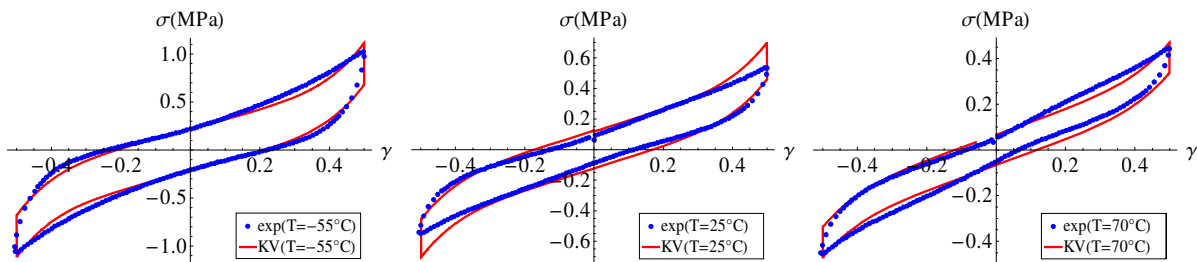


Figure 3-7 : Caractérisation du modèle de Kelvin-Voigt

Ce modèle décrit relativement bien la dépendance à la température de la réponse mécanique pour une fréquence et une amplitude de sollicitation fixée.

- **Modèle Bingham**

Ce modèle comporte 15 paramètres mécaniques à identifier. Ils sont présentés dans le Tableau 3-4.

|               |          |          |                    |           |           |
|---------------|----------|----------|--------------------|-----------|-----------|
| $C_{10}$ (Pa) | $b_{10}$ | $d_{10}$ | $C_{30}$ (Pa)      | $b_{30}$  | $d_{30}$  |
| 0.0001E6      | 0.6650   | 66.4963  | 0.003E6            | 2.1488    | 429.7540  |
| $C_{01}$ (Pa) | $b_{01}$ | $d_{01}$ | $C_{10e}$ (Pa)     | $b_{10e}$ | $d_{10e}$ |
| 0             | 0        | 0        | 0.1639E6           | 2.4964    | 2.4964    |
| $\chi$ (Pa)   | $bc$     | $dc$     | $\eta_{vp}$ (Pa.s) | $bn_{10}$ | $dn_{10}$ |
| 0.0139E6      | -1.6674  | 6.6698   | 0.0033E6           | 0.8084    | 161.6878  |

Tableau 3-4 : Paramètres mécaniques du modèle de Bingham

L'écart entre les résultats du modèle et les données expérimentales d'une éprouvette de l'élastomère totalement réticulé à différentes températures est montré dans la Figure 3-8.

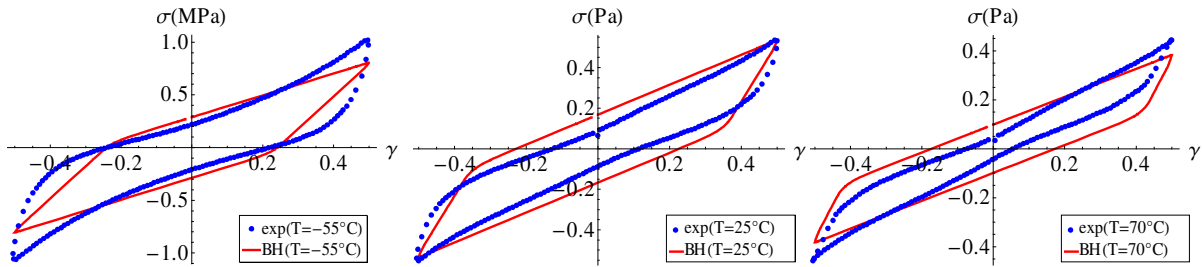


Figure 3-8 : Caractérisation du modèle de Bingham

Ce modèle décrit qualitativement moins bien la réponse mécanique. Nous obtenons un comportement de type écoulement plastique même si l'évolution de la raideur et de la dissipation en fonction de la température semble cohérente.

- **Modèle Bingham-Maxwell**

Ce modèle comporte 21 paramètres mécaniques à identifier. Ils sont présentés dans le Tableau 3-5:

|                 |            |            |                 |            |             |
|-----------------|------------|------------|-----------------|------------|-------------|
| $C_{10}$ (Pa)   | $b_{10}$   | $d_{10}$   | $C_{30}$ (Pa)   | $b_{30}$   | $d_{30}$    |
| 0.0308E6        | 0.5540     | 55.3973    | 0.0073E6        | 0.8824     | 88.2427     |
| $C_{01}$ (Pa)   | $b_{01}$   | $d_{01}$   | $C_{10e1}$ (Pa) | $b_{10e1}$ | $d_{10e1}$  |
| 0               | 0          | 0          | 0.1315E6        | 0.9106     | 1.8212      |
| $C_{10e2}$ (Pa) | $b_{10e2}$ | $d_{10e2}$ | $\eta_v$ (Pa.s) | $bnv_{10}$ | $dnav_{10}$ |
| 0.0229E6        | -0.6202    | 62.0220    | 0.0028E6        | 0.4629     | 46.2891     |
| $\chi$ (Pa)     | $bc$       | $dc$       | $\eta_p$ (Pa.s) | $bnp_{10}$ | $dnp_{10}$  |
| 0.1080E6        | 0.3443     | 5.1646     | 0.0022E6        | 0.1125     | 22.5024     |

Tableau 3-5 : Paramètres mécaniques du modèle Bingham-Maxwell

La Figure 3-9 montre les résultats de l'identification. Ce modèle, qui est le plus complexe à identifier, semble avoir plus de mal à traduire la dépendance à la température. L'hypothèse de linéarité des paramètres par rapport à la température est certainement trop simpliste. Il faudrait réaliser des identifications à chaque température afin de déterminer une tendance d'évolution des paramètres et d'en déduire la forme de l'évolution de chaque fonction.

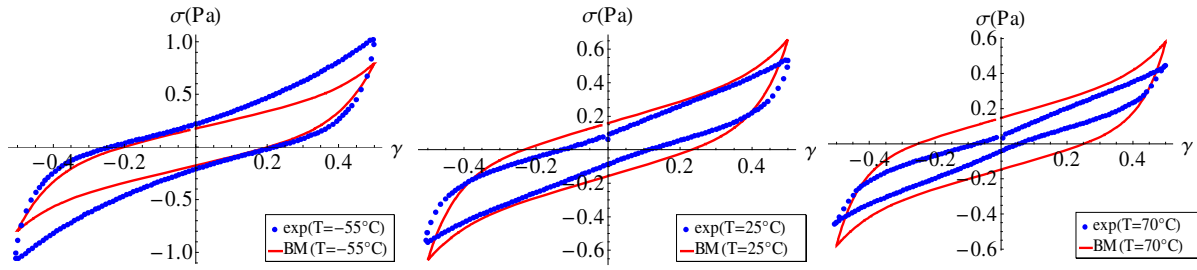


Figure 3-9 : Caractérisation du modèle de Bingham-Maxwell

### 3.4. Evaluation des modèles sur des tests élémentaires

#### 3.4.1. Cisaillement harmonique sous rayonnement thermique

Dans ce cas test, on considère un élément de matière soumis à une déformation homogène de cisaillement simple (cf. Figure 3-10). On suppose qu'il n'y a pas d'échange de flux thermique avec l'extérieur (test adiabatique). La température et le flux de chaleur sont considérés homogènes ainsi que le degré de réticulation. De plus, cet élément de matière est soumis à un rayonnement thermique qui dépend du temps (cf. Figure 3-11). Le problème d'équilibre peut donc être ramené à un problème local (en un point).

Le gradient de déformation est donné par :

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} ; \quad \text{où } \gamma = \gamma_0 \sin(2\pi ft) \quad (3-93)$$

avec  $\gamma_0$  l'amplitude de déformation,  $f$  la fréquence.

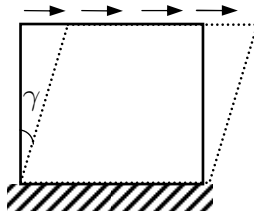


Figure 3-10 : Test de cisaillement simple

Dans ce cas test, on impose une amplitude de déformation  $\gamma_0 = 0.5$  et une fréquence  $f = 2\text{Hz}$ . La radiation thermique est imposée selon une rampe d'une seconde, elle est ensuite imposée à zéro (cf. Figure 3-11). Cette source va contribuer à une augmentation de la température dans l'élément de matière. Elle est calibrée de manière à ce que la température soit proche de celle d'activation des réactions chimiques. Ainsi, nous pouvons réduire le temps de l'auto-

échauffement afin d'activer plus rapidement les réactions chimiques et de réduire le nombre de cycle nécessaire pour faire évoluer le degré de réticulation.

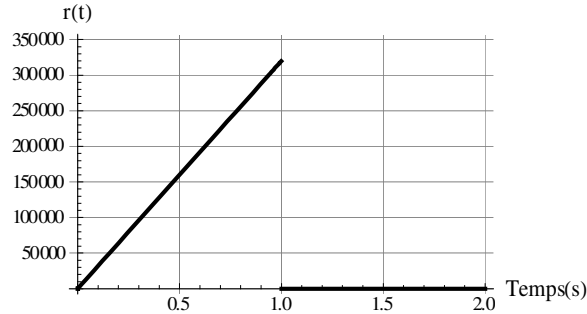


Figure 3-11 : Source thermique imposée sur l'éprouvette

Les équations bilans ainsi que les équations de comportement des modèles rhéologiques sont implémentées dans Mathematica. Les problèmes mécanique, chimique et thermique sont résolus séquentiellement jusqu'à la convergence de tous les problèmes. Ce test est réalisé avec l'état de référence :  $\theta_{ref}=293^{\circ}\text{K}$  et  $\xi_{ref}=0.2$ .

- **Modèle Kelvin-Voigt**

Les figures 3-12 montrent la réponse mécanique pour différents cycles, l'évolution du degré de réticulation et de la température, les déformations volumiques thermique, chimique et mécanique ainsi que la variation de la dissipation mécanique et du module dynamique au cours du nombre de cycle.

Nous remarquons tout d'abord que les réactions chimiques sont activées dès les premiers cycles (après une dizaine de cycle). La température augmente à cause de l'auto-échauffement et de l'exothermie des réactions. Ceci entraîne une rigidification et une augmentation de la viscosité. Ces évolutions sont non-linéaires. L'effet de dilation thermique combiné au retrait chimique et à l'imposition de l'incompressibilité globale induit une variation volumique mécanique de contraction et donc va participer à l'évolution de la pression hydrostatique.

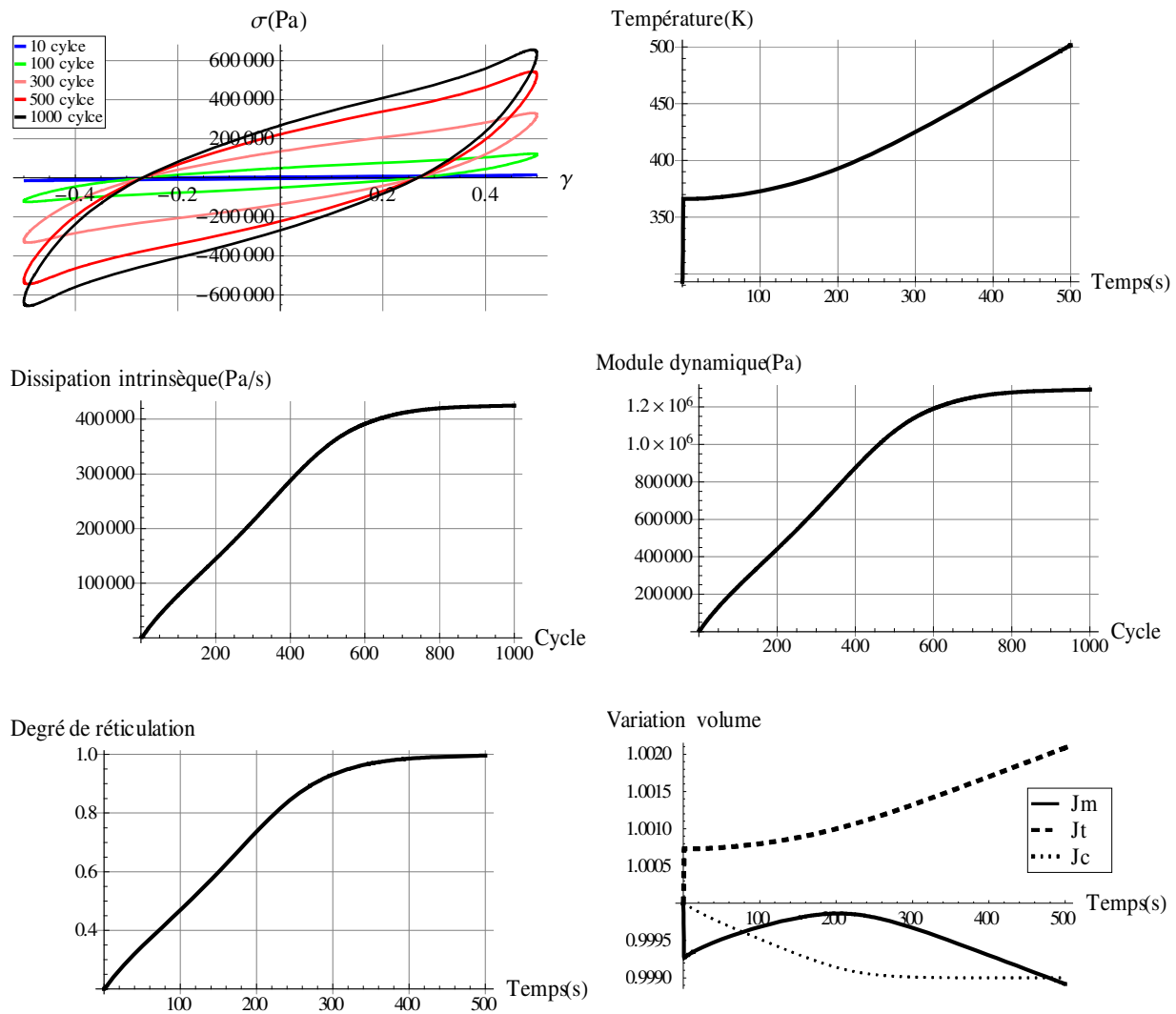


Figure 3-12 : Résultat du modèle Kelvin-Voigt

### • Modèle Bingham

Les figures 3-13 présentent les mêmes résultats que pour le modèle précédent. Nous avons une initiation des réactions chimiques dès la première dizaine de cycle avec une vitesse de réticulation plus faible que le modèle précédent. La température augmente plus faiblement que le modèle précédent. Nous constatons également une évolution plus faible de la dissipation mécanique même si la raideur évolue de manière importante. La variation de volume mécanique démarre comme le modèle précédent par une contraction puis est suivi d'une dilatation.

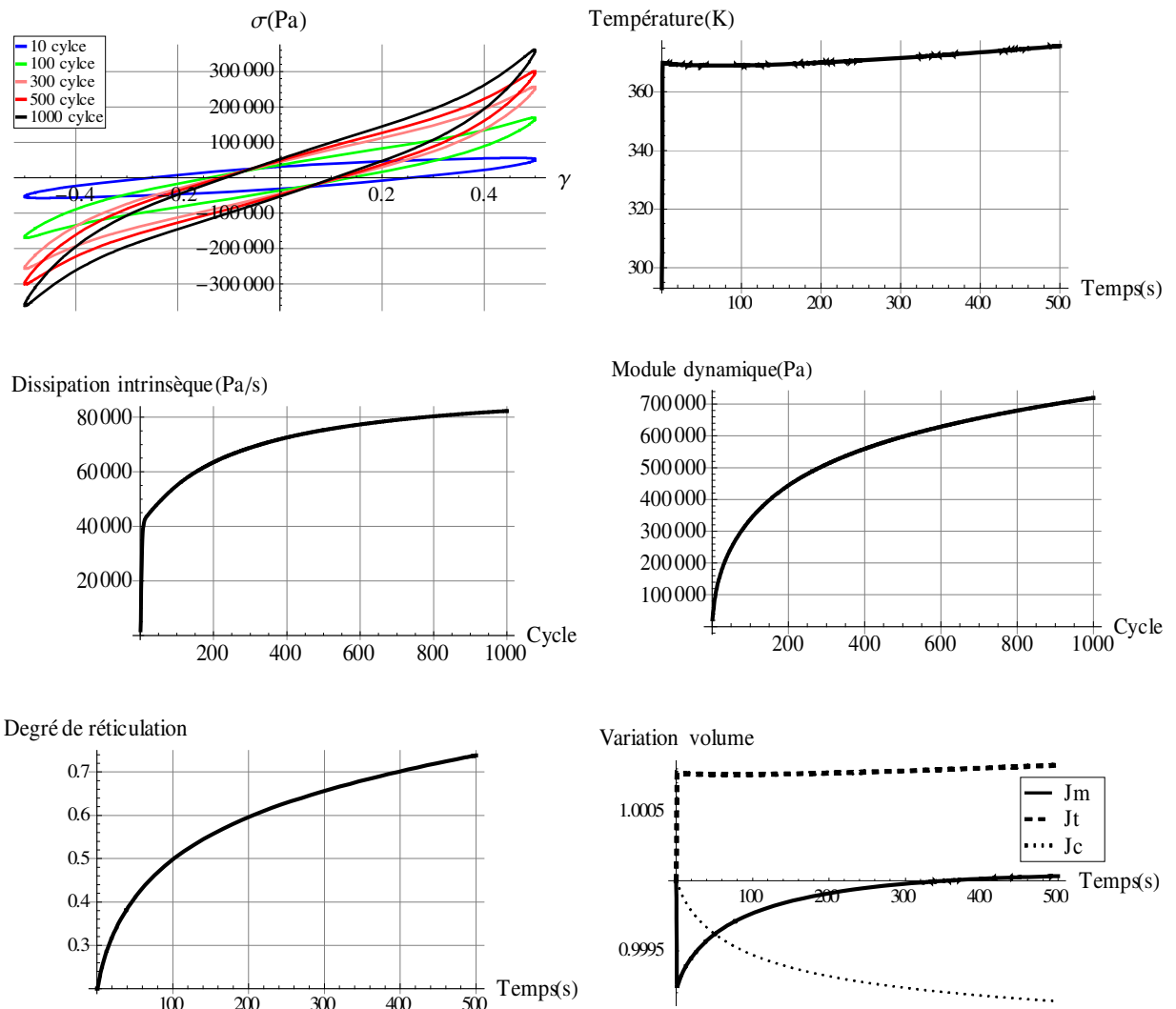


Figure 3-13 : Résultat du modèle Bingham

- **Modèle Bingham-Maxwell**

Globalement, nous pouvons faire pour ce modèle les mêmes constats que pour les deux modèles précédents : l'auto-échauffement au bout de quelques cycles (10) suffit à initier les réactions chimiques. Une fois atteint l'état complètement réticulé, les caractéristiques matériaux évoluent peu même si la température continue d'augmenter (on observe néanmoins une légère diminution du module dynamique en fonction de l'augmentation de la température à l'état complètement réticulé). Le retrait chimique est stabilisé et la dilation thermique est compensé par une contraction mécanique afin d'assurer la conservation de volume (*cf.* Figure 3-14).

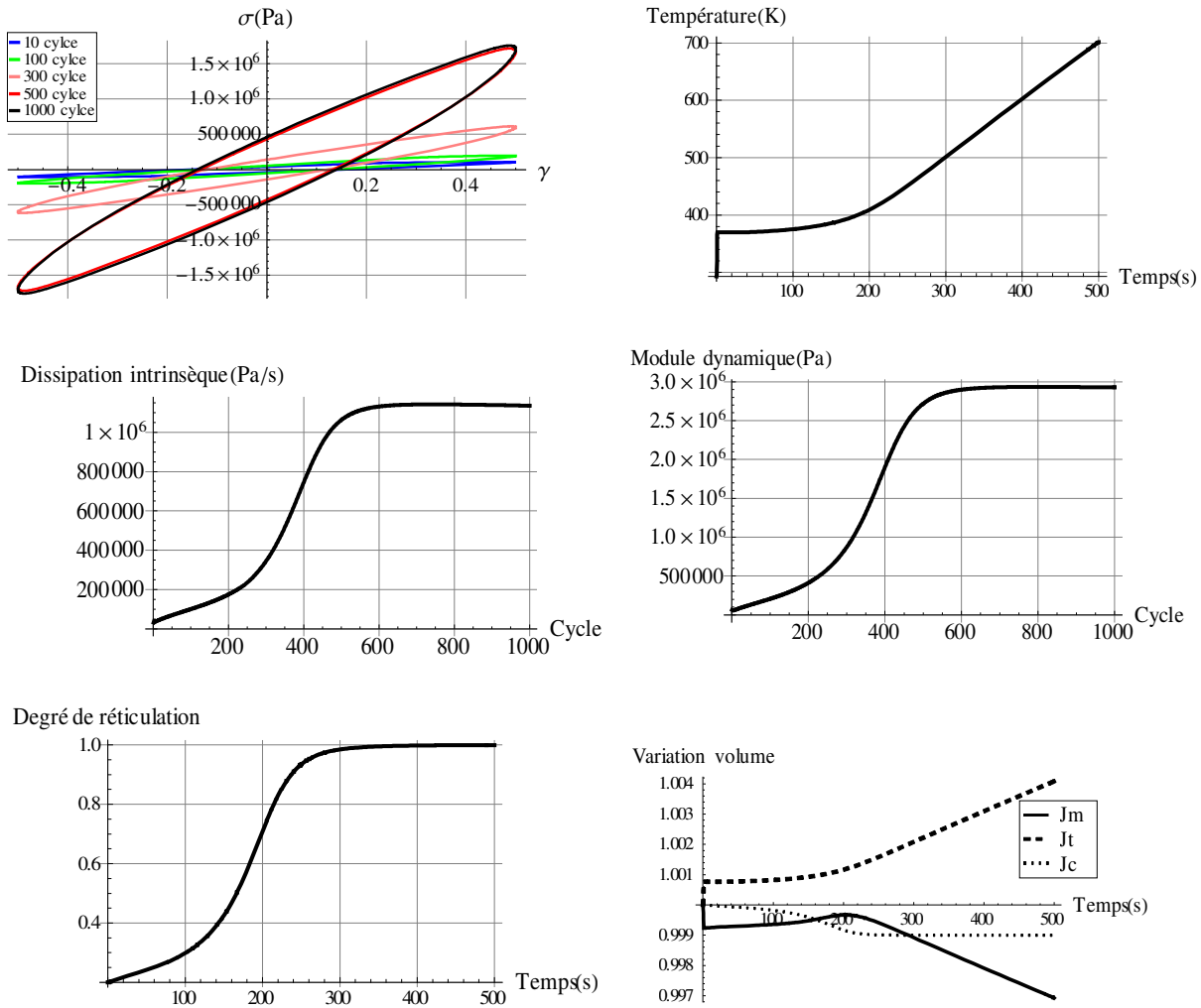


Figure 3-14 : Résultat du modèle Bingham-Maxwell

### 3.4.2. Tests oedométriques adiabatiques sous rayonnement thermique

Comme pour le test de cisaillement précédent, nous considérons un problème homogène, adiabatique qui nous permet de formuler l'équilibre thermodynamique en un point.

L'objectif étant de montrer l'influence de la pression hydrostatique sur l'évolution du degré de réticulation.

Le gradient de déformation total imposé sur l'élément de matière est supposé comme suit (cf. Figure 3-15) :

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} 1+U & 0 & 0 \\ 0 & 1+U & 0 \\ 0 & 0 & 1+U \end{bmatrix} \quad (3-94)$$

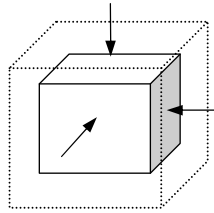


Figure 3-15 : Test oedométrique

Un rayonnement thermique  $r(t)$  est imposé dans l'élément de matière suivant la courbe présentée dans la Figure 3-16.

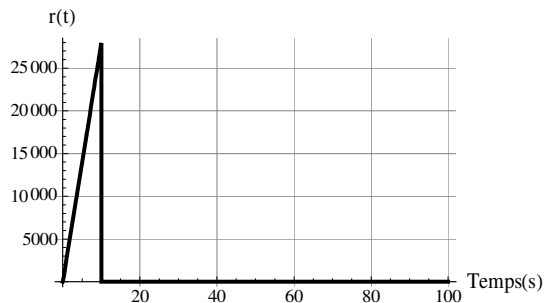


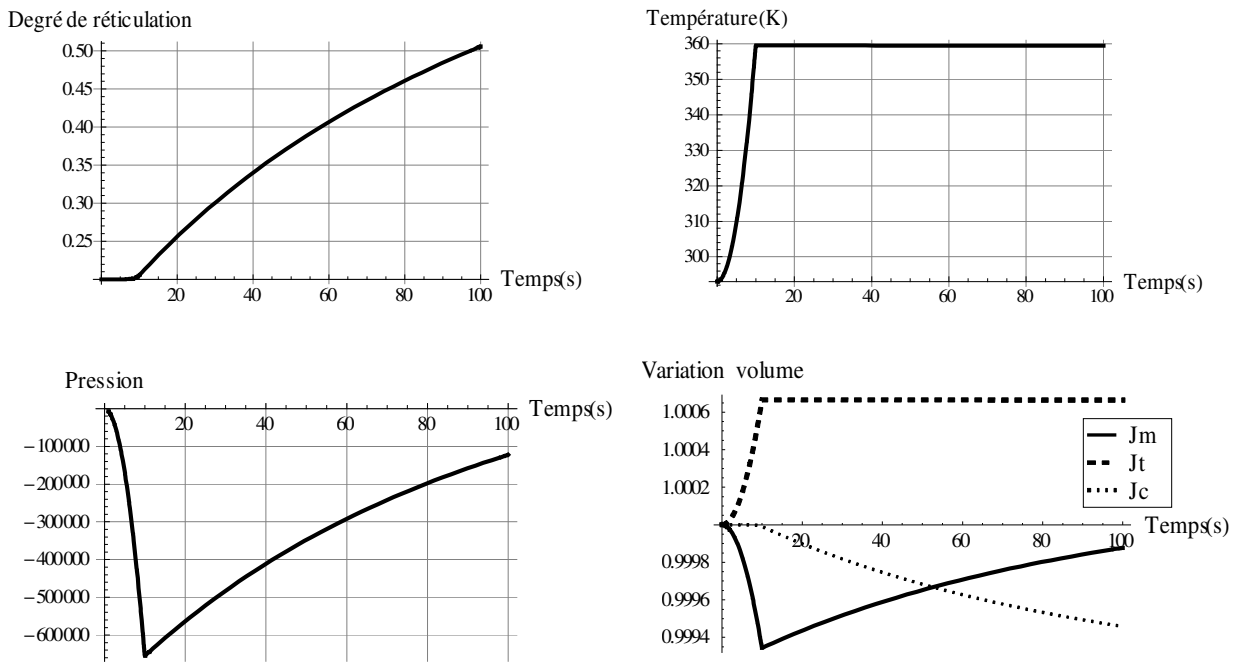
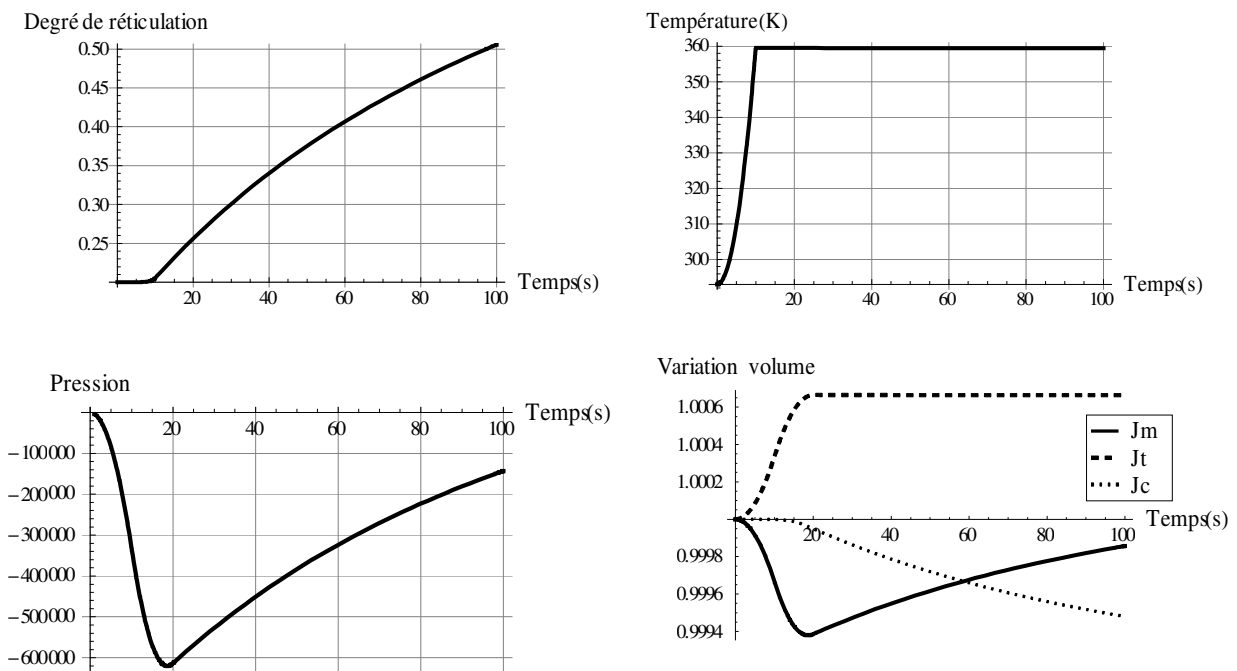
Figure 3-16 : Rayonnement thermique imposé

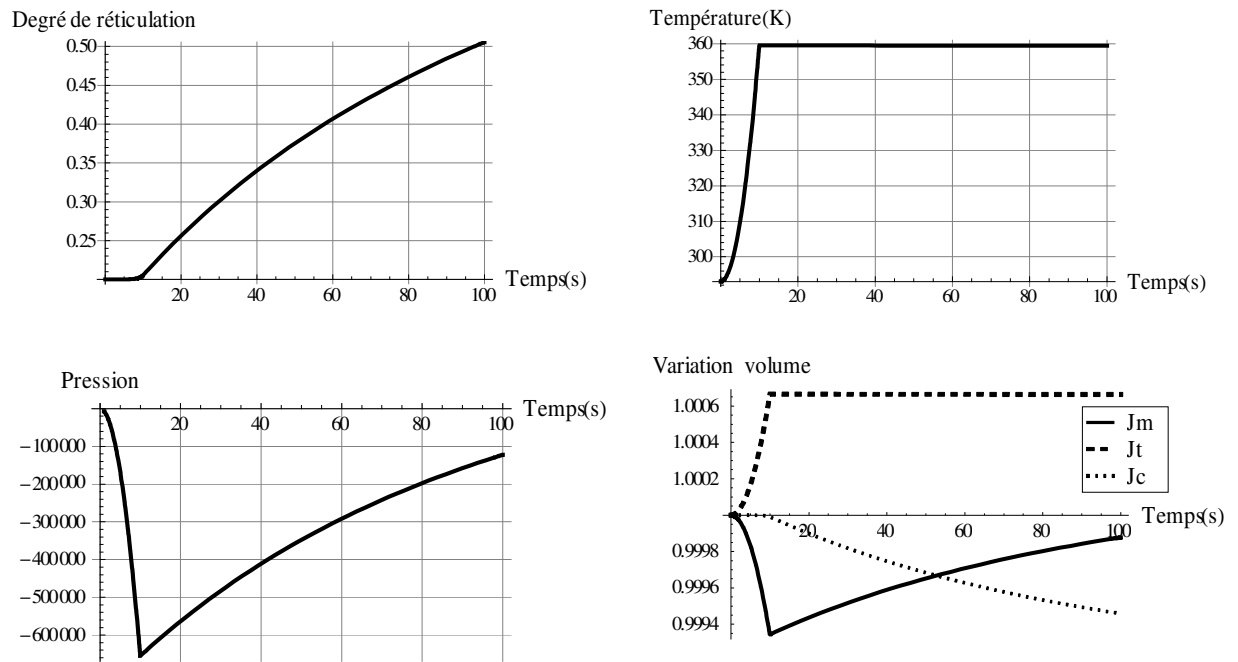
Nous allons considérer trois cas de chargement : pour le premier cas  $U=0$ , pour le second cas  $U<0$  ce qui correspond à un retrait et enfin pour le dernier cas  $U>0$  ce qui correspond à une dilatation.

- **Premier cas ( $U=0$ ):**

Pour ce test, nous constatons que les résultats sont indépendants du modèle mécanique considéré. Ceci semble cohérent car seule la partie déviatorique diffère entre ces modèles.

Nous remarquons également qu'au démarrage du test, la pression hydrostatique est due à la dilatation thermique. Cette pression se compense au fur et à mesure que les réactions chimiques apparaissent à cause de l'effet de retrait (*cf.* Figure 3-17, Figure 3-18 et Figure 3-19).

Figure 3-17 : Cas  $U=0$  pour modèle Kelvin-VoigtFigure 3-18 : Cas  $U=0$  pour modèle de Bingham

Figure 3-19 : Cas  $U=0$  pour modèle de Bingham-Maxwell

- **Deuxième cas ( $U < 0$ ) :**

Dans ce cas test, nous imposons  $U$  en fonction du temps suivant la courbe présentée à la Figure 3-20. Ceci est équivalent à une compression hydrostatique.

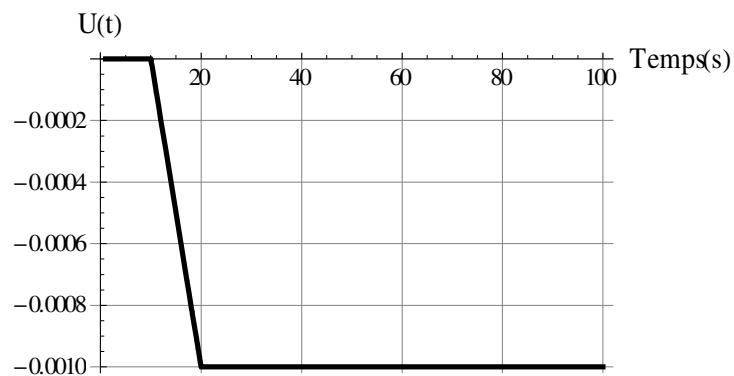


Figure 3-20 : Déformation oedométrique

A partir des figures (Figure 3-21, Figure 3-22 et Figure 3-23), nous constatons comme précédemment que tous les modèles donnent les mêmes réponses.

La pression de compression semble favoriser la réticulation car nous obtenons un degré de réticulation légèrement plus grand que le cas précédent. La pression hydrostatique est moins sensible à l'effet de retrait que précédemment.

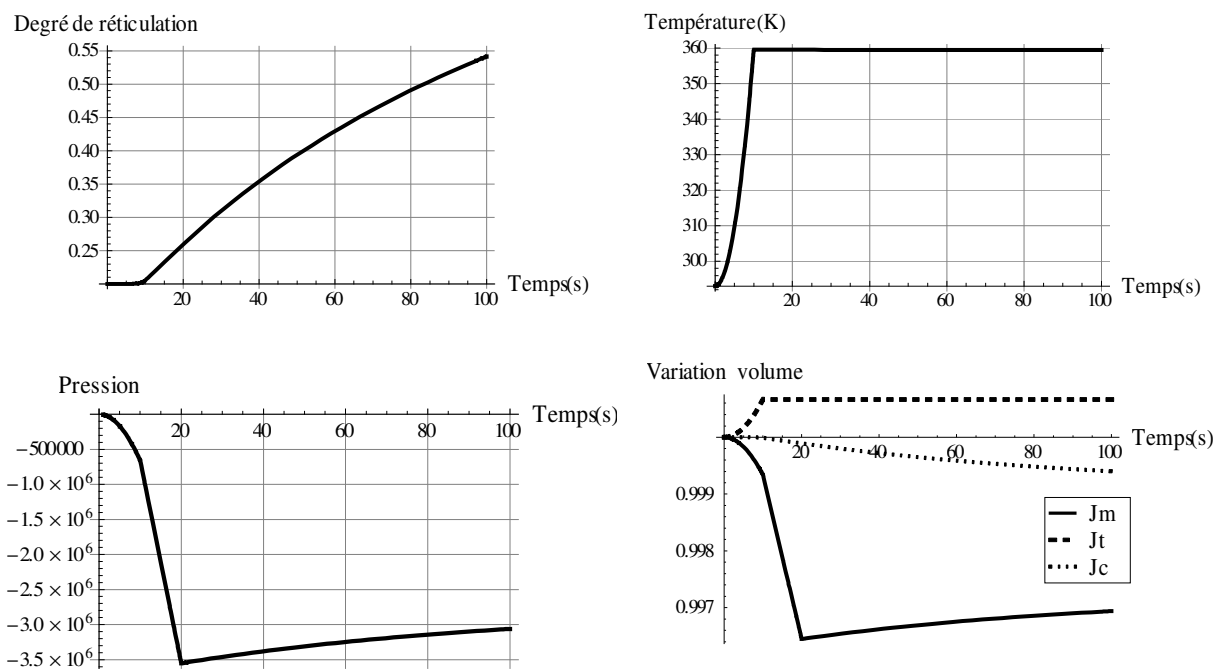


Figure 3-21 : Test de compression oedométrique du modèle Kelvin-Voigt

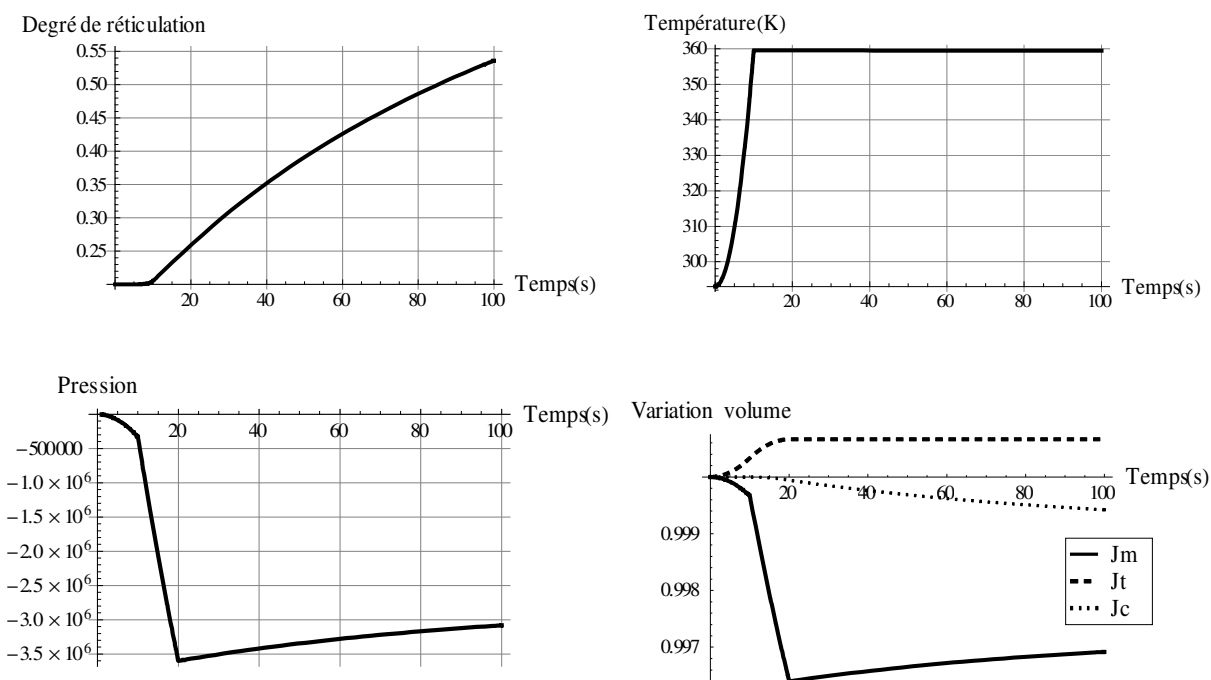


Figure 3-22 : Test de compression oedométrique du modèle de Bingham

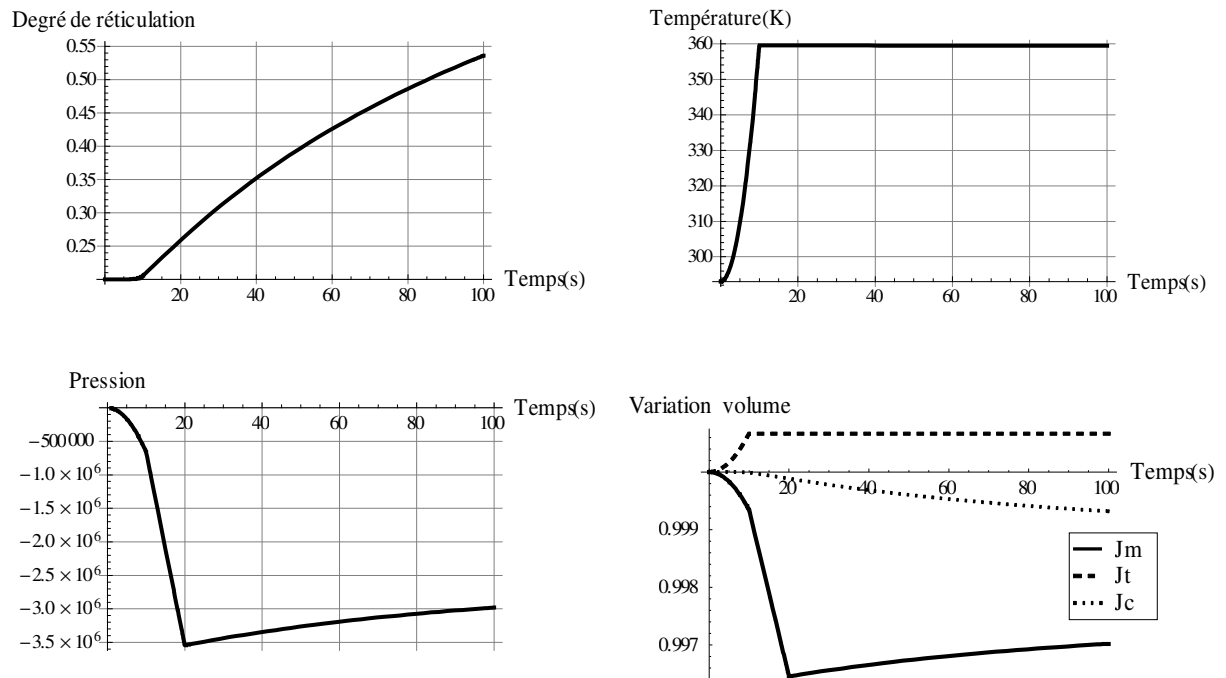


Figure 3-23 : Test de compression oedométrique du modèle de Bingham-Maxwell

- **Troisième cas ( $U > 0$ ) :**

Dans ce cas test, nous imposons  $U$  en fonction du temps suivant la courbe présentée à la Figure 3-24. Ceci est équivalent à une traction hydrostatique.

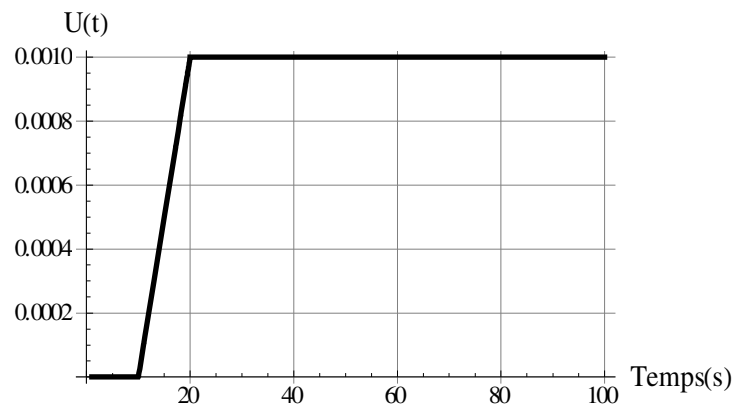


Figure 3-24 : Déformation oedométrique

Les Figure 3-25, Figure 3-26 et Figure 3-27 montrent les mêmes résultats à savoir que l'état de traction triaxiale joue un rôle défavorable sur le degré de réticulation. Nous obtenons une valeur finale plus faible que dans les deux autres cas.

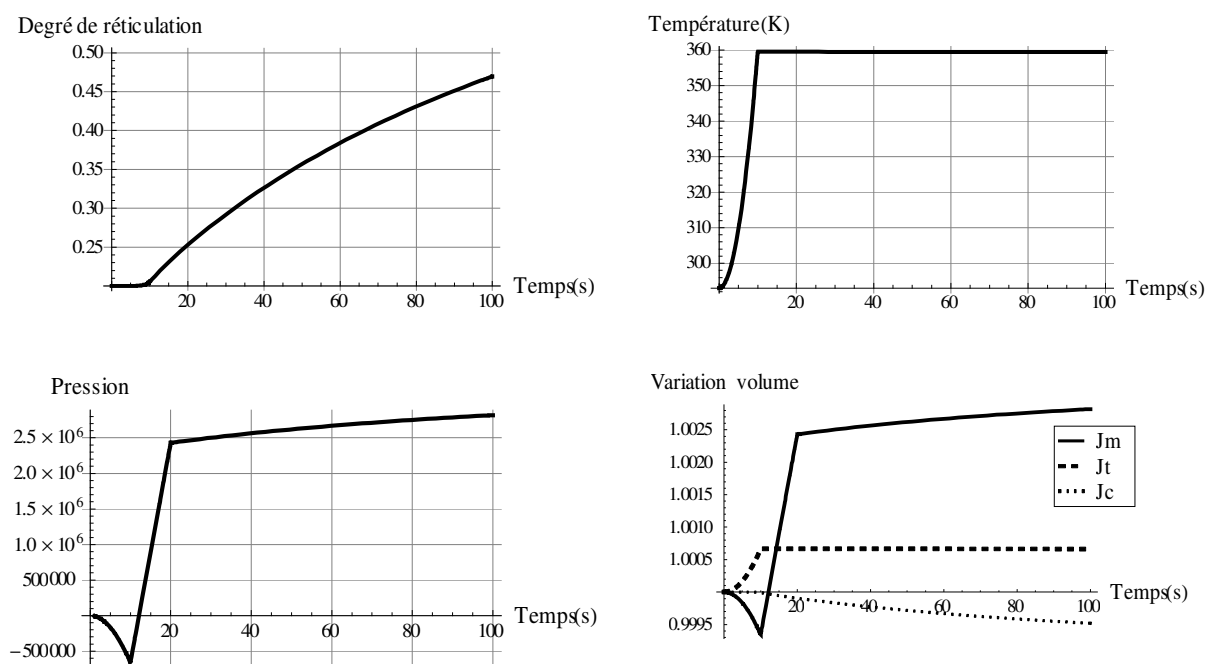


Figure 3-25 : Test de traction triaxiale du modèle Kelvin-Voigt

Les résultats du modèle dans le cas cisaillement test avec un chargement thermique

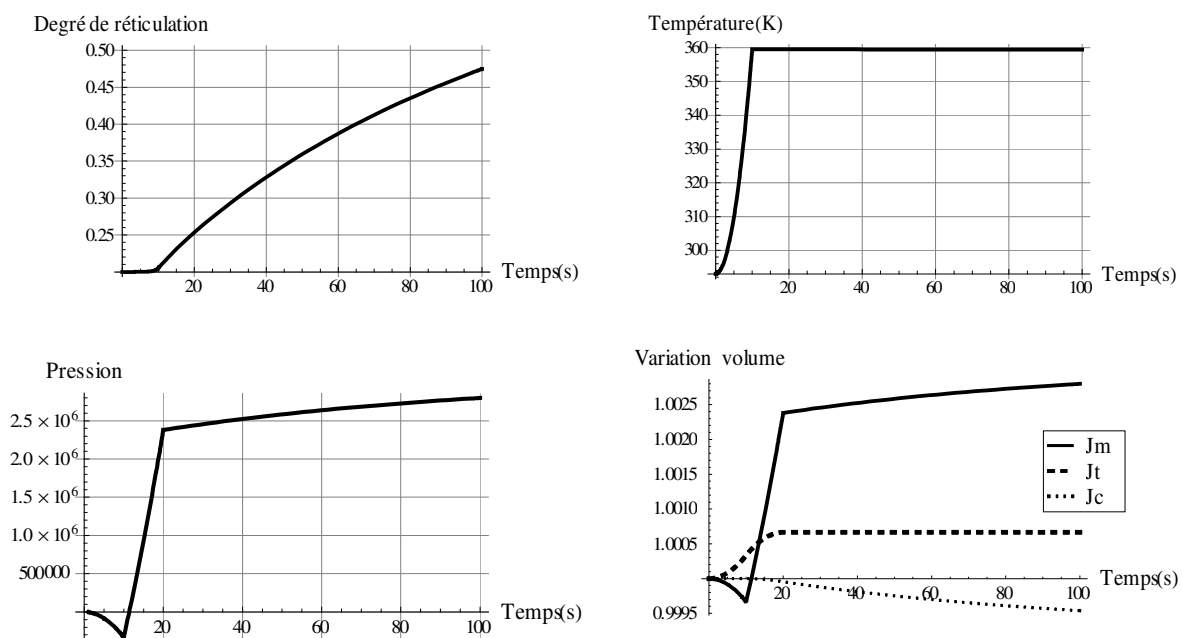


Figure 3-26 : Test de traction triaxiale du modèle Bingham

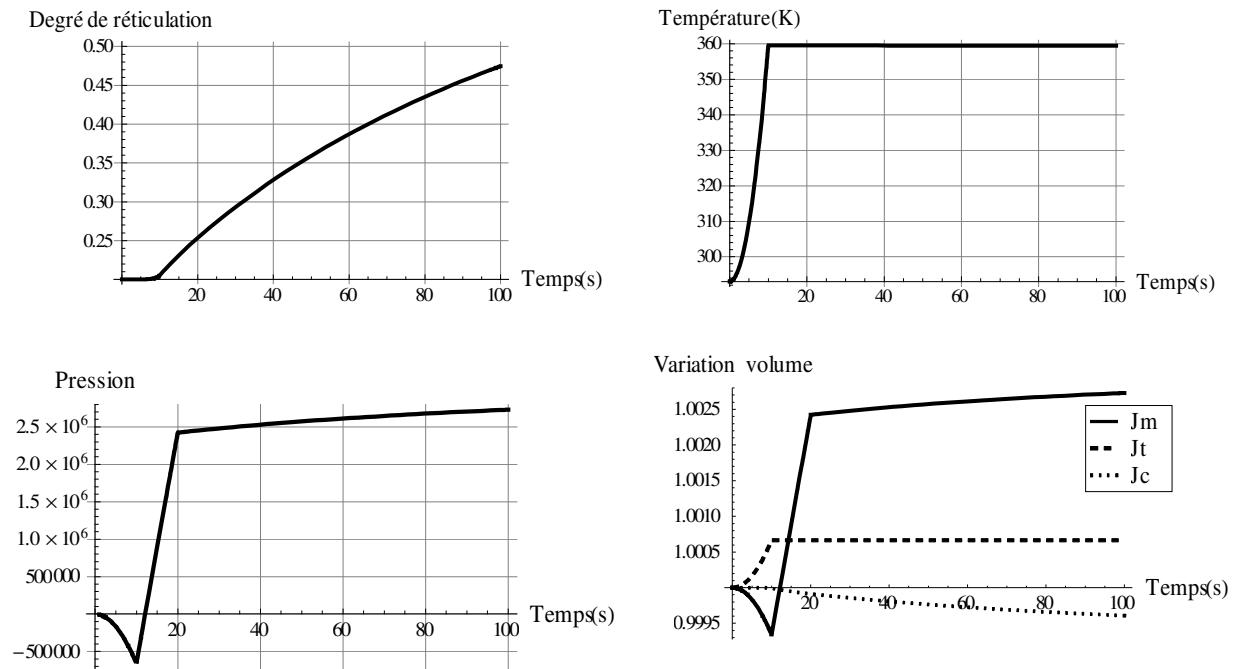


Figure 3-27 : Test de traction triaxiale du modèle Bingham-Maxwell

### 3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les étapes pour développer un modèle du couplage thermo-chimio-mécanique dans le cadre thermodynamique des processus irréversibles. Les lois complémentaires mécanique et chimique sont déduites en choisissant les pseudo-potentiels de dissipation dans le cadre des matériaux standards généralisés. Ce formalisme général nous a permis de développer trois modèles thermo-chimio-mécaniques qui se distinguent essentiellement par la partie mécanique. La souplesse offerte par l'approche phénoménologique présente cependant l'inconvénient de conduire à des modèles ayant de nombreux paramètres à identifier. Le tableau suivant résume le nombre de paramètres de chaque modèle.

|                                         | Modèle 1<br>Kelvin-Voigt | Modèle 2<br>Bingham | Modèle 3<br>Bingham-Maxwell |
|-----------------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Nombre de paramètres thermique          | 4                        | 4                   | 4                           |
| Nombre de paramètres chimique           | 6                        | 6                   | 6                           |
| Nombre de paramètres mécanique          | 13                       | 19                  | 25                          |
| Nombre de variables internes mécaniques | 0                        | 1                   | 2                           |

Tableau 3-6 : Comparaisons des modèles proposés

Nous avons tenté d'identifier les paramètres thermo-mécaniques de chacun des modèles à partir d'essais de cisaillement issues de la thèse de [Martinez, 2005]. Par manque de données expérimentales du comportement mécanique de ce matériau à différents états de réticulation, nous avons été contraint d'extrapoler les résultats de cette identification ainsi que de fixer des fonctions d'évolution des paramètres mécaniques par rapport au degré de réticulation.

Les tests élémentaires que nous avons menés ont mis en évidence les interactions entre chimie et mécanique. Nous avons ainsi montré que nos modèles sont capables de reproduire qualitativement des effets observés expérimentalement. Il est ainsi possible de décrire l'évolution chimique d'un matériau due à l'auto-échauffement. Nous avons aussi montré que la pression hydrostatique pouvait jouer un rôle favorable ou défavorable sur la réticulation suivant son signe. Enfin, de part la décomposition de la variation de volume en partie chimique, thermique et mécanique ainsi que part la forme retenue pour l'énergie libre volumique, nous pouvons imposer une incompressibilité globale et autoriser des transformations TCM (ce qui n'est pas le cas de certains modèles dans la littérature). La variation de volume mécanique étant pilotée dans ce cas uniquement par le retrait chimique et la dilatation thermique.

## Simulation du couplage thermo-chimio-mécanique

Dans ce chapitre, la formulation variationnelle des équations bilan est proposée pour résoudre le problème multi-champs et multiphysiques en configuration mixte. Cette formulation est implémentée dans un code orienté objet en langage Java (FEMJava). Quelques exemples numériques illustrent la flexibilité et le potentiel de ce modèle pour résoudre le problème du couplage thermo-chimio-mécanique.

## PLAN DE CHAPITRE 4 SIMULATION DU COUPLAGE THERMO-CHIMIO-MÉCANIQUE

### CHAPITRE 4

#### Simulation du couplage thermo-chimio-mécanique

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1. Introduction .....                                                   | 117 |
| 4.2. Formulation variationnelle multi-champs .....                        | 117 |
| 4.2.1. Position du problème en configuration mixte.....                   | 117 |
| 4.2.2. Forme faible du problème.....                                      | 119 |
| 4.3. Discrétisation de la forme faible.....                               | 120 |
| 4.3.1. Principe de linéarisation .....                                    | 120 |
| 4.3.2. Discrétisation temporelle et linéarisation du problème couplé..... | 121 |
| 4.3.3. Discrétisation spatiale par la méthode des éléments finis .....    | 126 |
| 4.4. Intégration locale de la loi complémentaire mécanique .....          | 130 |
| 4.5. Implémentation numérique.....                                        | 132 |
| 4.5.1. Condensation statique .....                                        | 132 |
| 4.5.2. Implémentation logicielle .....                                    | 133 |
| 4.6. Applications numériques .....                                        | 137 |
| 4.6.1. Flux normal de chaleur nul aux bords .....                         | 137 |
| 4.6.2. Température imposée et flux normal nuls .....                      | 140 |
| 4.7. Conclusions .....                                                    | 142 |

## 4.1. Introduction

A notre connaissance, il n'existe pas à l'heure actuelle d'implémentation numérique du couplage thermo-chimio-mécanique considéré dans ce travail. Nous proposons donc une formulation variationnelle multi-champs adaptée à notre problème. Cette formulation est basée sur les principes variationnels classiques avec prise en compte de la contrainte de faible compressibilité. Pour l'implémentation numérique, nous avons adopté une discrétisation temporelle de type Euler implicite et une discrétisation spatiale classique par éléments finis. Les équations bilans sont résolues de manière monolithique dans un schéma de Newton-Raphson (d'autres approches ont été proposé dans le cas thermo-mécanique, voir par exemple les travaux de [Yang et al., 2006; Armero et J. C. Simo, 1992]). Tous les développements ont été réalisés dans un code orienté objet qui est développé au LMA. Ce code présente la particularité d'être écrit en Java.

## 4.2. Formulation variationnelle multi-champs

Avant de présenter la forme faible des équations bilan du chapitre précédent, nous reformulons le problème en configuration mixte. Ceci nous permet de calculer les intégrales de la forme faible sur la configuration de référence et facilite donc la mise en œuvre numérique.

### 4.2.1. Position du problème en configuration mixte

La loi de comportement mécanique en configuration Eulérienne propre à chaque modèle (voir les équations (3-49), (3-68) et (3-79)) est reformulée en configuration mixte en introduisant le premier tenseur de contrainte de Piola-Kirchhoff. Nous avons donc :

$$\mathbf{\Pi} = J\boldsymbol{\sigma}\mathbf{F}^{-T} \quad (4-1)$$

Pour le comportement thermique, la loi de Fourier dans la configuration actuelle est donnée par (3-61). La loi de Fourier dans la configuration non-déformée est déduite à partir de cette dernière en utilisant les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= J\mathbf{F}^{-1}\mathbf{q} \\ \nabla_X \theta &= \mathbf{F}^T \nabla_x \theta \end{aligned} \quad (4-2)$$

On obtient l'écriture Lagrangienne de la loi de Fourier, tel que :

$$\mathbf{Q} = -\mathbf{K}_L \nabla_X \theta = -J\mathbf{F}^{-1}\mathbf{K}_T \mathbf{F}^{-T} \nabla_x \theta \quad (4-3)$$

où  $\mathbf{K}_L = J\mathbf{F}^{-1}\mathbf{K}_T\mathbf{F}^{-T}$  est le tenseur de conductivité thermique dans la configuration Lagrangienne. Dans le cas isotrope, la forme de conductivité thermique est  $\mathbf{K}_T = K_T(\theta, \xi)\mathbf{1}$ .

Pour tenir compte de la convection thermique sur les bords, nous devons aussi transporter les quantités définies sur une surface dans la configuration déformée. L'élément de surface se transforme de la manière suivante :

$$dsn = dS J \mathbf{F}^{-T} N \quad (4-4)$$

où  $ds$ ,  $dS$  sont des aires des contours dans la configuration déformée et non-déformée respectivement, telles que l'on ait :

$$ds = dS J \sqrt{N^T \mathbf{F}^{-1} \mathbf{F}^{-T} N} \quad (4-5)$$

La convection thermique sur les frontières du domaine déformé est donnée par :

$$\mathbf{q}_0 = h(\theta - \theta_{ext}) \quad (4-6)$$

où  $\theta_{ext}$  est la température d'environnement,  $h$  est un coefficient de convection thermique qui peut dépendre de la température, du degré de réticulation. Dans la configuration non-déformé, nous avons :

$$\mathbf{Q}_0 = \mathbf{q}_0 \frac{ds}{dS} = h J \sqrt{N^T \mathbf{F}^{-1} \mathbf{F}^{-T} N} (\theta - \theta_{ext}) \quad (4-7)$$

L'équilibre du système thermodynamique est donné par les équations bilan suivantes :

- Pour la mécanique, nous avons :

$$\begin{array}{ll} \boxed{\begin{array}{l} DIV(\mathbf{\Pi}) + \rho_0 f_{vol} = 0 \\ \mathbf{\Pi} N = F_{surf} \\ \mathbf{u} = \mathbf{u}_0 \end{array}} & \begin{array}{l} \text{en } \Omega_0 \\ \text{sur } \partial\Omega_{0F} \\ \text{sur } \partial\Omega_{0u} \end{array} \end{array} \quad (4-8)$$

- Pour la thermique, nous avons :

$$\boxed{\begin{array}{ll} \rho_0 J^{-1} C \dot{\theta} = \Phi_M + \Phi_C + l_M + l_C + \rho_0 J^{-1} r - DIV(\mathbf{Q}) & \text{dans } \Omega_0 \\ \mathbf{Q} N = \mathbf{Q}_0 & \text{sur } \partial\Omega_{0q} \\ \theta = \theta_{ext} & \text{sur } \partial\Omega_{0T} \\ \theta(t=0) = \theta_{initial} & \text{dans } \Omega_0 \end{array}} \quad (4-9)$$

- Pour la chimie, nous avons :

$$\boxed{\dot{\xi} = \varpi \langle \mathcal{A}_\xi \rangle} \quad (4-10)$$

où  $DIV$  est l'opérateur de divergence Lagrangien,  $\Omega_0$  est le domaine non-déformé,  $\partial\Omega_{0F}$  et  $\partial\Omega_{0u}$  sont les contours du domaine où sont imposés la force surfacique et le déplacement

(avec  $\partial\Omega_0 = \partial\Omega_{0F} \cup \partial\Omega_{0u}$  et  $\partial\Omega_{0F} \cap \partial\Omega_{0u} = \emptyset$ ),  $N$  est le vecteur normal à la surface du contour non-déformé,  $\mathbf{Q}_0$  est le vecteur de flux thermique imposé sur le contour  $\partial\Omega_{0Q}$  dans la configuration non-déformée ( $\partial\Omega_0 = \partial\Omega_{0Q} \cup \partial\Omega_{0\theta}$  et  $\partial\Omega_{0Q} \cap \partial\Omega_{0\theta} = \emptyset$ ).

Nous avons utilisé la conservation de la masse pour écrire les équations précédentes. Pour rappel, cette dernière s'écrit :

$$\boxed{\rho = \rho_0 J^{-1}} \quad (4-11)$$

Pour tenir compte du caractère faiblement compressible du matériau, nous introduisons une nouvelle inconnue que nous notons  $p$  et qui est homogène à la pression hydrostatique. Cette inconnue va nous permettre d'imposer de manière faible la loi de compressibilité.

$$\boxed{p = -\frac{\partial \rho_0 \psi_{vol}}{\partial J} = -K_V \left( J J_T^{-1} J_C^{-1} - 1 \right) J_T^{-1} J_C^{-1}} \quad (4-12)$$

Nous introduisons également une cinquième inconnue notée  $dp_\theta$  qui correspond à la variation de la pression hydrostatique par rapport à la température. Nous avons donc :

$$\boxed{dp_\theta = \frac{\partial p}{\partial \theta} = -\frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{vol}}{\partial \theta \partial J} = -K_V \alpha J_T^{-2} J_C^{-1} \left( 1 - 2 J J_T^{-1} J_C^{-1} \right)} \quad (4-13)$$

Cette inconnue apparait dans le calcul de la chaleur latente.

La loi complémentaire mécanique sera intégrée par un schéma local qui est détaillé dans la suite. Il n'est donc pas nécessaire de transporter les équations d'écoulement dans la configuration actuelle car tout est bien déterminé localement.

#### 4.2.2. Forme faible du problème

Nous adoptons une formulation faible multi-champs du problème d'équilibre local, qui a été présenté dans le paragraphe précédent. Nous avons donc cinq inconnues et cinq équations locales. En considérant cinq fonctions tests et en utilisant l'intégration par parties, le problème est récrit comme suit :

$$\begin{aligned}
& \text{trouver } (\mathbf{u}, p, \theta, \xi, dp_\theta) \in \mathcal{V}^b \times \mathcal{P}^b \times \mathcal{Q}^b \times \mathcal{O}^b \times \mathcal{W}^b \\
& \text{tel que } \forall (\delta \mathbf{u}, \delta p, \delta \theta, \delta \xi, \delta dp_\theta) \in \mathcal{V}^0 \times \mathcal{P}^0 \times \mathcal{Q}^0 \times \mathcal{O}^0 \times \mathcal{W}^0 \\
& R_u(\mathbf{u}, p, \theta, \xi, dp_\theta) = \int_{\Omega_0} (\mathbf{\Pi}^{iso} - p \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T}) : \nabla \delta \mathbf{u} d\Omega - \int_{\Omega_0} f_{vol} \delta \mathbf{u} d\Omega - \int_{\partial \Omega_{0F}} F_{surf} \delta \mathbf{u} dS = 0 \quad (a) \\
& R_p(\mathbf{u}, p, \theta, \xi, dp_\theta) = \int_{\Omega_0} \left( -p/K_V - (J J_T^{-1} J_C^{-1} - 1) J_T^{-1} J_C^{-1} \right) \delta p d\Omega = 0 \quad (b) \\
& R_\theta(\mathbf{u}, p, \theta, \xi, dp_\theta) = \int_{\Omega_0} (\rho_0 C \dot{\theta} - J \Phi_M - J \Phi_C - J l_M - J l_C - \rho_0 r) \delta \theta d\Omega \quad (c) \\
& \quad + \int_{\Omega_0} DIV(\mathbf{Q}) \delta \theta d\Omega = 0 \\
& R_{dp_\theta}(\mathbf{u}, p, \theta, \xi, dp_\theta) = \int_{\Omega_0} \left( -\frac{dp_\theta}{K_V} - \alpha J_T^{-2} J_C^{-1} (1 - 2 J J_T^{-1} J_C^{-1}) \right) \delta dp_\theta d\Omega = 0 \quad (d) \\
& R_\xi(\mathbf{u}, p, \theta, \xi, dp_\theta) = \int_{\Omega_0} J (\dot{\xi} - \varpi(\theta, \xi) \langle \mathcal{A}_\xi(\mathbf{u}, p, \theta, \xi, dp_\theta) \rangle) \delta \xi d\Omega = 0 \quad (e)
\end{aligned} \tag{4-14}$$

Dans les équations précédentes, nous avons introduit la partie isochore de la contrainte qui est donnée par :

$$\begin{aligned}
\mathbf{\Pi} &= \mathbf{\Pi}^{iso} - p \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \\
& \begin{cases} \mathbf{\Pi}^{iso} = \mathbf{\Pi}_{eq} + \mathbf{\Pi}_{neq} \\ \mathbf{\Pi}_{eq} = J^{-1} \boldsymbol{\sigma}_{eq} \mathbf{F}^{-T} \\ \mathbf{\Pi}_{neq} = J^{-1} \boldsymbol{\sigma}_{neq} \mathbf{F}^{-T} \end{cases} \tag{4-15}
\end{aligned}$$

$R_i$  sont les résidus des équations respectivement d'équilibre, de l'incompressibilité, de chaleur, de dérivé de condition d'incompressibilité par rapport à la température et d'évolution chimique.

## 4.3. Discrétisation de la forme faible

### 4.3.1. Principe de linéarisation

Le problème du couplage thermo-chimio-mécanique nous conduit à résoudre un système de cinq équations non-linéaires multi-champs. Pour résoudre ce système, nous décrivons ici les principes de base de linéarisation (voir [Hughes et K. S. Pister, 1978]). On considère une fonction  $R$  dépendant d'un champ  $\mathbf{a}$  (scalaire, vecteur ou tenseur). La linéarisation de  $R$  au

voisinage d'un point  $\mathbf{a}_k$  revient à écrire un développement de Taylor de la fonction à l'ordre 1 :

$$R(\mathbf{a}_k + \Delta \mathbf{a}) = R(\mathbf{a}_k) + \left( D_{\Delta \mathbf{a}} R(\mathbf{a}) \right) \Big|_{\mathbf{a}=\mathbf{a}_k} + o(\Delta \mathbf{a}) \quad (4-16)$$

où  $D_{\Delta \mathbf{a}}(R(\mathbf{a})) = D(R(\mathbf{a})) \cdot \Delta \mathbf{a}$  et  $D(R(\mathbf{a}))$  est la dérivée de Gâteaux.

Pour calculer le terme  $D_{\Delta \mathbf{a}}(R(\mathbf{a})) = D(R(\mathbf{a})) \cdot \Delta \mathbf{a}$ , on utilisera la dérivée directionnelle :

$$f : \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{Y} \text{ et } \mathcal{U} \subset \mathcal{X} \quad (4-17)$$

$$D_b(f(\mathbf{a})) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{f(\mathbf{a} + \varepsilon \mathbf{b}) - f(\mathbf{a})}{\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (f(\mathbf{a} + \varepsilon \mathbf{b})) \Big|_{\varepsilon=0^+}$$

### 4.3.2. Discrétisation temporelle et linéarisation du problème couplé

Nous proposons un schéma de type Euler implicite pour résoudre le système d'équations (4-14). En considérant un intervalle de temps  $[t_n, t_{n+1}]$  où tout est connu au temps  $t_n$  et où nous cherchons à déterminer la solution à  $t_{n+1}$ , nous approximations les dérivées temporelles en utilisant des relations suivantes :

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{F}} &\simeq \frac{\mathbf{F}(t_{n+1}) - \mathbf{F}(t_n)}{\Delta t} \\ \dot{\theta} &\simeq \frac{\theta(t_{n+1}) - \theta(t_n)}{\Delta t} \\ \dot{\xi} &\simeq \frac{\xi(t_{n+1}) - \xi(t_n)}{\Delta t} \end{aligned} \quad (4-18)$$

Tous les termes des équations bilan sous leurs formes faibles sont pris au temps  $t_{n+1}$ . Nous obtenons donc un système non-linéaire qui est résolu par une méthode itérative de Newton-Raphson.

On introduit un schéma itératif entre les pas de temps  $t_n$  connu et  $t_{n+1}$  inconnu. A l'itération  $k$ , l'ensemble des inconnues s'écrit  $\mathbf{a}_k(t_{n+1}) = \{\mathbf{u}_k, \theta_k, \xi_k, p_k, dp_{\theta k}\}$ . A l'itération  $k=0$ , on considère la valeur des champs à l'instant  $t_n$  :  $\mathbf{a}_0 = \mathbf{a}_0(t_n) = \{\mathbf{u}_0, \theta_0, \xi_0, p_0, dp_{\theta 0}\}$ . Dans l'algorithme, nous supposons que l'état  $k$   $\mathbf{a}_k(t_{n+1}) = \{\mathbf{u}_k, \theta_k, \xi_k, p_k, dp_{\theta k}\}$  est connu, ce qui nous donne une prédiction pour l'étape  $k+1$ .

Dans la suite, nous omettrons de mentionner le temps  $t_{n+1}$  par défaut pour toutes les variables et l'indice  $k$  de l'itération courante afin d'alléger les notations. Le développement de Taylor de chacune des équations de système (4-14) s'écrit au temps  $t_{n+1}$ :

$$\begin{aligned}
R_u(\mathbf{a}_k + \Delta\mathbf{a}) &\simeq R_u(\mathbf{a})|_{\mathbf{a}_k} + D_{\Delta\mathbf{u}}(R_u(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\mathbf{u} + D_{\Delta\theta}(R_u(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\theta + \\
&\quad D_{\Delta\xi}(R_u(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\xi + D_{\Delta p}(R_u(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta p + \\
&\quad D_{\Delta dp_\theta}(R_u(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta dp_\theta \\
R_p(\mathbf{a}_k + \Delta\mathbf{a}) &\simeq R_p(\mathbf{a})|_{\mathbf{a}_k} + D_{\Delta\mathbf{u}}(R_p(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\mathbf{u} + D_{\Delta\theta}(R_p(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\theta + \\
&\quad D_{\Delta\xi}(R_p(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\xi + D_{\Delta p}(R_p(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta p + \\
&\quad D_{\Delta dp_\theta}(R_p(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta dp_\theta \\
R_\theta(\mathbf{a}_k + \Delta\mathbf{a}) &\simeq R_\theta(\mathbf{a})|_{\mathbf{a}_k} + D_{\Delta\mathbf{u}}(R_\theta(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\mathbf{u} + D_{\Delta\theta}(R_\theta(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\theta + \\
&\quad D_{\Delta\xi}(R_\theta(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\xi + D_{\Delta p}(R_\theta(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta p + \\
&\quad D_{\Delta dp_\theta}(R_\theta(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta dp_\theta
\end{aligned} \tag{4-19}$$

$$\begin{aligned}
R_{dp_\theta}(\mathbf{a}_k + \Delta\mathbf{a}) &\simeq R_{dp_\theta}(\mathbf{a})|_{\mathbf{a}_k} + D_{\Delta\mathbf{u}}(R_{dp_\theta}(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\mathbf{u} + D_{\Delta\theta}(R_{dp_\theta}(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\theta + \\
&\quad D_{\Delta\xi}(R_{dp_\theta}(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\xi + D_{\Delta p}(R_{dp_\theta}(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta p + \\
&\quad D_{\Delta dp_\theta}(R_{dp_\theta}(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta dp_\theta \\
R_\xi(\mathbf{a}_k + \Delta\mathbf{a}) &\simeq R_\xi(\mathbf{a})|_{\mathbf{a}_k} + D_{\Delta\mathbf{u}}(R_\xi(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\mathbf{u} + D_{\Delta\theta}(R_\xi(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\theta + \\
&\quad D_{\Delta\xi}(R_\xi(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta\xi + D_{\Delta p}(R_\xi(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta p + \\
&\quad D_{\Delta dp_\theta}(R_\xi(\mathbf{a}))|_{\mathbf{a}_k} \Delta dp_\theta
\end{aligned}$$

où  $\Delta\mathbf{a} = \{\Delta\mathbf{u}, \Delta\theta, \Delta\xi, \Delta p, \Delta dp_\theta\}$

Tout calcul fait, nous obtenons les termes suivants qui concernent le résidu cinématique  $R_u$  :

$$\begin{aligned}
D_{\Delta\mathbf{u}}(R_u(\mathbf{a})) &= \int_{\Omega_0} \nabla \Delta\mathbf{u} : (\mathbb{C}_m^{iso} + \mathbb{C}_m^{vol}) : \nabla \delta\mathbf{u} d\Omega \\
D_{\Delta p}(R_u(\mathbf{a})) &= - \int_{\Omega_0} \Delta p J \mathbf{F}^{-T} : \nabla \delta\mathbf{u} d\Omega \\
D_{\Delta\theta}(R_u(\mathbf{a})) &= \int_{\Omega_0} \Delta\theta \mathbb{C}_{u\theta} : \nabla \delta\mathbf{u} d\Omega \\
D_{\Delta\xi}(R_u(\mathbf{a})) &= \int_{\Omega_0} \Delta\xi \mathbb{C}_{u\xi} : \nabla \delta\mathbf{u} d\Omega
\end{aligned} \tag{4-20}$$

$$D_{\Delta p_\theta} \left( R_u(\mathbf{a}) \right) = 0$$

où  $\mathbb{C}_m^{iso}$ ,  $\mathbb{C}_m^{vol}$  sont des tenseurs d'ordre 4 donnés par les équations (A-11) et (A-15),  $\mathbb{C}_{u\theta}$ ,  $\mathbb{C}_{u\xi}$  sont des tenseurs d'ordre 2 donnés par (A-17) et (A-20). Tous ces tenseurs sont liés au comportement mécanique et seront donc évalués dans la partie comportement matériau du code.

Pour les termes qui concernent le résidu en pression  $R_p$ , nous obtenons :

$$\begin{aligned} D_{\Delta u} \left( R_p(\mathbf{a}) \right) &= - \int_{\Omega_0} \nabla \Delta \mathbf{u} : \mathbf{F}^{-T} J J_T^{-2} J_C^{-2} \delta p d\Omega \\ D_{\Delta p} \left( R_p(\mathbf{a}) \right) &= - \int_{\Omega_0} \Delta p / K_V \delta p d\Omega \\ D_{\Delta \theta} \left( R_p(\mathbf{a}) \right) &= \int_{\Omega_0} \Delta \theta \alpha J_T^{-2} J_C^{-1} \left( 2 J J_T^{-1} J_C^{-1} - 1 \right) \delta p d\Omega \\ D_{\Delta \xi} \left( R_p(\mathbf{a}) \right) &= \int_{\Omega_0} \Delta \xi \beta \frac{\partial g}{\partial \xi} J_T^{-1} J_C^{-2} \left( 2 J J_T^{-1} J_C^{-1} - 1 \right) \delta p d\Omega \\ D_{\Delta p_\theta} \left( R_p(\mathbf{a}) \right) &= 0 \end{aligned} \tag{4-21}$$

Pour les termes qui concernent le résidu thermique  $R_\theta$ , nous avons :

$$\begin{aligned} D_{\Delta u} \left( R_\theta(\mathbf{a}) \right) &= \int_{\Omega_0} \delta \theta \mathbb{C}_{\theta u} : \nabla \Delta \mathbf{u} d\Omega \\ D_{\Delta p} \left( R_\theta(\mathbf{a}) \right) &= 0 \\ D_{\Delta \theta} \left( R_\theta(\mathbf{a}) \right) &= \int_{\Omega_0} \delta \theta \mathbb{C}_{\theta \theta} \nabla \Delta \theta d\Omega + \int_{\Omega_0} \nabla_X \delta \theta \mathbf{K}_L \nabla_X \Delta \theta d\Omega \\ D_{\Delta \xi} \left( R_\theta(\mathbf{a}) \right) &= \int_{\Omega_0} \delta \theta \mathbb{C}_{\theta \xi} \Delta \xi d\Omega \\ D_{\Delta p_\theta} \left( R_\theta(\mathbf{a}) \right) &= \int_{\Omega_0} \theta J (\mathbf{1} : \mathbf{D}) \delta \theta \Delta p_\theta d\Omega \end{aligned} \tag{4-22}$$

où  $\mathbb{C}_{\theta u}$  est un tenseur de comportement tangent d'ordre 2,  $\mathbb{C}_{\theta\theta}$ ,  $\mathbb{C}_{\theta\xi}$  sont des scalaires (tenseur d'ordre 0). Ces tenseurs sont donnés par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}\mathbb{C}_{\theta u} &= \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial(\rho_0 C(\theta - \theta_0))}{\partial \mathbf{F}} - (\Phi_M + \Phi_C + l_M) \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} - J \frac{\partial(\Phi_M + \Phi_C + l_M)}{\partial \mathbf{F}} - \frac{\partial(J l_C)}{\partial \mathbf{F}} \\ \mathbb{C}_{\theta\theta} &= \frac{\theta - \theta_0}{\Delta t} \frac{\partial \rho_0 C}{\partial \theta} + \frac{1}{\Delta t} \rho_0 C + \frac{\partial(J \Phi_M - J \Phi_C - J l_M - J l_C)}{\partial \theta} \\ \mathbb{C}_{\theta\xi} &= \frac{\theta - \theta_0}{\Delta t} \frac{\partial \rho_0 C}{\partial \xi} + \frac{\partial(-J \Phi_M - J \Phi_C - J l_M - J l_C)}{\partial \xi}\end{aligned}\quad (4-23)$$

Comme pour le résidu cinématique, nous devons prendre en compte des termes qui sont propres à chaque modèle mécanique choisi. Par exemple, si l'on considère les termes liés à la dissipation mécanique, nous avons :

- Pour le modèle de Kelvin-Voigt, nous avons :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi_M}{\partial \mathbf{F}} &= 2\eta_v \bar{\mathbf{D}}_d : \frac{\partial \bar{\mathbf{D}}_d}{\partial \mathbf{F}} \\ \frac{\partial \Phi_M}{\partial \theta} &= \frac{\partial \eta_v}{\partial \theta} \bar{\mathbf{D}}_d : \bar{\mathbf{D}}_d \\ \frac{\partial \Phi_M}{\partial \xi} &= \frac{\partial \eta_v}{\partial \xi} \bar{\mathbf{D}}_d : \bar{\mathbf{D}}_d\end{aligned}\quad (4-24)$$

Le tenseur  $\bar{\mathbf{D}}_d$  correspond à discrétisation temporelle du taux de déformation Eulérien, il est donné par la relation suivante :

$$\bar{\mathbf{D}}_d = \frac{1}{2\Delta t} (-\mathbf{F}_0 \mathbf{F}^{-1} - \mathbf{F}^{-T} \mathbf{F}_0^T)^D \quad (4-25)$$

Le calcul de la dérivée du taux de déformation Eulérien est donné en (A-8).

- Pour le modèle de Bingham, nous avons :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi_M}{\partial \mathbf{F}} &= \frac{\partial \Phi_M}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial J} \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \\ \frac{\partial \Phi_M}{\partial \theta} &= \frac{\partial \Phi_M}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \theta} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial \theta} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial C_{10e}} \frac{\partial C_{10e}}{\partial \theta} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \chi} \frac{\partial \chi}{\partial \theta} \\ \frac{\partial \Phi_M}{\partial \xi} &= \frac{\partial \Phi_M}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \xi} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial \xi} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial C_{10e}} \frac{\partial C_{10e}}{\partial \xi} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \chi} \frac{\partial \chi}{\partial \xi}\end{aligned}\quad (4-26)$$

Les dérivées du tenseur de déformation élastique de Cauchy-Green gauche sont calculées à partir du schéma d'intégration de la loi d'écoulement mécanique et seront données dans la suite du document. Les autres dérivées ne posent pas de difficultés particulières. Elles sont données dans l'annexe.

- Pour le modèle de Bingham-Maxwell, nous avons :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi_M}{\partial \mathbf{F}} &= \frac{\partial \Phi_M}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial J} \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}} \\ \frac{\partial \Phi_M}{\partial \theta} &= \frac{\partial \Phi_M}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \theta} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \eta_{vp}} \frac{\partial \eta_{vp}}{\partial \theta} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial C_{10e,1}} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \chi} \frac{\partial \chi}{\partial \theta} \\ &\quad + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \eta_v} \frac{\partial \eta_v}{\partial \theta} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \theta} \\ \frac{\partial \Phi_M}{\partial \xi} &= \frac{\partial \Phi_M}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \xi} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \eta_{vp}} \frac{\partial \eta_{vp}}{\partial \xi} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial C_{10e,1}} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \xi} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \chi} \frac{\partial \chi}{\partial \xi} \\ &\quad + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \eta_v} \frac{\partial \eta_v}{\partial \xi} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \xi}\end{aligned}\tag{4-27}$$

Comme le modèle précédent, les dérivées des tenseurs de déformation élastique de Cauchy-Green gauche sont calculées à partir du schéma d'intégration des deux lois d'écoulement de ce modèle.

Les autres termes qui interviennent dans l'opérateur tangent lié au résidu thermique sont donnés dans l'annexe (variation de la chaleur latente, variation de capacité calorifique).

Les termes de l'opérateur tangent pour le résidu  $R_{dp_\theta}$  sont donnés par :

$$\begin{aligned}D_{\Delta u} \left( R_{dp_\theta}(\mathbf{a}) \right) &= \int_{\Omega_0} \left( 2\alpha J J_T^{-3} J_C^{-2} \right) \delta dp_\theta \mathbf{F}^{-T} : \nabla \Delta \mathbf{u} d\Omega \\ D_{\Delta p} \left( R_{dp_\theta}(\mathbf{a}) \right) &= 0 \\ D_{\Delta \theta} \left( R_{dp_\theta}(\mathbf{a}) \right) &= \int_{\Omega_0} 2\alpha^2 J_T^{-3} J_C^{-1} \left( 1 - 3J J_T^{-1} J_C^{-1} \right) \delta dp_\theta \Delta \theta d\Omega \\ D_{\Delta dp_\theta} \left( R_{dp_\theta}(\mathbf{a}) \right) &= - \int_{\Omega_0} \frac{1}{K_V} \delta dp_\theta \Delta dp_\theta d\Omega \\ D_{\Delta \xi} \left( R_{dp_\theta}(\mathbf{a}) \right) &= \int_{\Omega_0} \alpha \beta \frac{\partial g}{\partial \xi} J_T^{-2} J_C^{-2} \left( 1 - 4J J_T^{-1} J_C^{-1} \right) \delta dp_\theta \Delta \xi d\Omega\end{aligned}\tag{4-28}$$

Et enfin, les termes de l'opérateur tangent pour le résidu chimique  $R_\xi$  sont donnés par :

$$\begin{aligned}
D_{\Delta u}(R_\xi(\mathbf{a})) &= \int_{\Omega_0} \delta \xi \mathbb{C}_{\xi u} : \nabla \Delta u d\Omega \\
D_{\Delta p}(R_\xi(\mathbf{a})) &= \int_{\Omega_0} \delta \xi \mathbb{C}_{\xi p} \Delta p d\Omega \\
D_{\Delta \theta}(R_\xi(\mathbf{a})) &= \int_{\Omega_0} \delta \xi \mathbb{C}_{\xi \theta} \Delta \theta d\Omega \\
D_{\Delta \xi}(R_\xi(\mathbf{a})) &= \int_{\Omega_0} \mathbb{C}_{\xi \xi} \delta \xi \Delta \xi d\Omega \\
D_{\Delta p_\theta}(R_\xi(\mathbf{a})) &= 0
\end{aligned} \tag{4-29}$$

avec  $\mathbb{C}_{\xi u}$  un tenseur d'ordre 2 qui est donné dans l'annexe (A-44),  $\mathbb{C}_{\xi p}$ ,  $\mathbb{C}_{\xi \theta}$ ,  $\mathbb{C}_{\xi \xi}$  sont des scalaires qui sont donnés dans les annexes (A-47), (A-48), (A-49).

#### 4.3.3. Discrétisation spatiale par la méthode des éléments finis

Nous adoptons un schéma éléments finis classique. Le domaine  $\Omega_0$  est discrétisé en éléments géométriques finis  $\Omega_{0i}^e$  tels que :

$$\bigcup_{i=1}^{nel} \Omega_{0i}^e = \Omega_0 \quad \text{et} \quad \Omega_{0i}^e \cap \Omega_{0j}^e = \emptyset \quad i \neq j \tag{4-30}$$

Nous choisissons des fonctions d'interpolations quadratiques pour le déplacement, la température et le degré de réticulation. Afin d'assurer la stabilité du problème, nous choisissons des interpolations linéaires pour la pression et la dérivée de la pression par rapport à la température. En effet, dans le problème (4-14), les équations (b) et (d) liées à la faible compressibilité du problème sont des contraintes.

Dans la suite, sans perdre en généralité, nous considérons un élément quadrangle 2D en déformation plane. De manière classique, nous proposons les interpolations définies sur l'élément suivantes :

$$\begin{aligned}
\mathbf{u}_h^e &= \sum_{i=1}^9 N_i^e U_i^e = [N_u^e] \{U^e\} \\
\theta_h^e &= \sum_{i=1}^9 N_i^e \theta_i^e = [N_\theta^e] \{\theta^e\} \\
\xi_h^e &= \sum_{i=1}^9 N_i^e \xi_i^e = [N_\xi^e] \{\xi^e\} \\
p_h^e &= \sum_{i=1}^3 \varphi_i^e p_i^e = [\Phi_p^e] \{p^e\}
\end{aligned} \tag{4-31}$$

$$dp_{\theta h}^e = \sum_{i=1}^3 \varphi_i^e dp_{\theta i}^e = [\Phi_{dp_\theta}^e] \{dp_\theta^e\}$$

où les  $N_i^e$  et  $\varphi_j^e$  ( $i = 1 \dots 9$ ;  $j = 1 \dots 3$ ) sont les fonctions d'interpolation de chaque champ.

Les matrices utilisées dans les notations précédentes sont définies comme suit :

$$\begin{aligned} [N_u^e] &= \begin{bmatrix} N_1 & 0 & \dots & N_9 & 0 \\ 0 & N_1 & \dots & 0 & N_9 \end{bmatrix} \\ [N_\theta^e] &= [N_\xi^e] = [N_1 \quad \dots \quad N_9] \\ [\Phi_p^e] &= [\Phi_{dp_\theta}^e] = [\varphi_1 \quad \varphi_2 \quad \varphi_3] \end{aligned} \quad (4-32)$$

Les vecteurs  $\{U^e\}, \{\theta^e\}, \{\xi^e\}, \{p^e\}, \{dp_\theta^e\}$  correspondent aux degrés de libertés de chaque champ :

$$\{U^e\} = \begin{Bmatrix} U_{1x}^e \\ U_{1y}^e \\ \vdots \\ U_{9x}^e \\ U_{9y}^e \end{Bmatrix}; \quad \{\theta^e\} = \begin{Bmatrix} \theta_1^e \\ \vdots \\ \theta_9^e \end{Bmatrix}; \quad \{\xi^e\} = \begin{Bmatrix} \xi_1^e \\ \vdots \\ \xi_9^e \end{Bmatrix}; \quad \{p^e\} = \begin{Bmatrix} p_1^e \\ p_2^e \\ p_3^e \end{Bmatrix}; \quad \{dp_\theta^e\} = \begin{Bmatrix} dp_{\theta 1}^e \\ dp_{\theta 2}^e \\ dp_{\theta 3}^e \end{Bmatrix} \quad (4-33)$$

En considérant des éléments iso-paramétriques, nous utilisons les mêmes interpolations pour les champs virtuels.

Le gradient de la déformation  $\mathbf{F}$  est interpolé sur l'élément de la manière suivante :

$$\{\mathbf{F}^e\} = [B^e] \{U^e\} + \{I\} \quad (4-34)$$

Avec

$$[B^e] = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x} & 0 & \dots & \frac{\partial N_9}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial N_1}{\partial y} & \dots & 0 & \frac{\partial N_9}{\partial y} \\ \frac{\partial N_1}{\partial y} & 0 & \dots & \frac{\partial N_9}{\partial y} & 0 \\ 0 & \frac{\partial N_1}{\partial x} & \dots & 0 & \frac{\partial N_9}{\partial x} \end{bmatrix}; \quad \{I\} = \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (4-35)$$

Le problème (4-14) discrétisé peut se mettre sous la forme suivante :

$$K \Delta d = r \quad (4-36)$$

où  $K = \overset{nel}{A}_e K^e$ ,  $\Delta d = \overset{nel}{A}_e \Delta d^e$ ,  $r = \overset{nel}{A}_e r^e$ ,  $\overset{nel}{A}_e$  est l'opérateur d'assemblage,

avec :

$$K^e = \begin{bmatrix} K_{uu}^e & K_{up}^e & K_{u\theta}^e & 0 & K_{u\xi}^e \\ K_{pu}^e & K_{pp}^e & K_{p\theta}^e & 0 & K_{p\xi}^e \\ K_{\theta u}^e & 0 & K_{\theta\theta}^e & K_{\theta dp_\theta}^e & K_{\theta\xi}^e \\ K_{dp_\theta u}^e & 0 & K_{dp_\theta\theta}^e & K_{dp_\theta dp_\theta}^e & K_{dp_\theta\xi}^e \\ K_{\xi u}^e & K_{\xi p}^e & K_{\xi\theta}^e & 0 & K_{\xi\xi}^e \end{bmatrix} \quad r^e = \begin{bmatrix} R_u^e \\ R_p^e \\ R_\theta^e \\ R_{dp_\theta}^e \\ R_\xi^e \end{bmatrix} \quad \Delta d^e = \begin{bmatrix} \Delta U^e \\ \Delta p^e \\ \Delta \theta^e \\ \Delta dp_\theta^e \\ \Delta \xi^e \end{bmatrix} \quad (4-37)$$

Les composantes de la matrice tangente élémentaire sont données par :

$$\begin{aligned} K_{uu}^e &= \int_{\Omega_{0e}} [B^e]^T [\mathbf{C}_m^{iso} + \mathbf{C}_m^{vol}] [B^e] d\Omega_e \\ K_{up}^e &= - \int_{\Omega_{0e}} [B^e]^T \{ \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \} \{ N_p^e \} d\Omega_e \\ K_{u\theta}^e &= \int_{\Omega_{0e}} [B^e]^T \{ \mathbf{C}_{u\theta} \} \{ N_\theta^e \} d\Omega_e \\ K_{u\xi}^e &= \int_{\Omega_{0e}} [B^e]^T \{ \mathbf{C}_{u\xi} \} \{ N_\xi^e \} d\Omega_e \\ K_{pu}^e &= - \int_{\Omega_{0e}} \{ N_p^e \}^T \{ \mathbf{F}^{-T} J J_T^{-2} J_C^{-2} \} [B^e] d\Omega_e \\ K_{pp}^e &= - \int_{\Omega_{0e}} 1/K_V \{ N_p^e \}^T \{ N_p^e \} d\Omega_e \\ K_{p\theta}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \alpha J_T^{-2} J_C^{-1} (2 J J_T^{-1} J_C^{-1} - 1) \{ N_p^e \}^T \{ N_\theta^e \} d\Omega_e \\ K_{p\xi}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \Delta \xi \beta \frac{\partial g}{\partial \xi} J_T^{-1} J_C^{-2} (2 J J_T^{-1} J_C^{-1} - 1) \delta p \{ N_p^e \}^T \{ N_\xi^e \} d\Omega_e \\ K_{\theta u}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \{ N_\theta^e \}^T \{ \mathbf{C}_{\theta u} \} [B^e] d\Omega_e \\ K_{\theta\theta}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \{ N_\theta^e \}^T \mathbf{C}_{\theta\theta} \{ N_\theta^e \} d\Omega_e \end{aligned} \quad (4-38)$$

$$\begin{aligned}
K_{\theta dp_\theta}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \{N_\theta^e\}^T \mathbf{C}_{\theta dp_\theta} \{N_{dp_\theta}^e\} d\Omega_e \\
K_{\theta\xi}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \{N_\theta^e\}^T \mathbf{C}_{\theta\xi} \{N_\xi^e\} d\Omega_e \\
K_{dp_\theta u}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \{N_{dp_\theta}^e\}^T \{\mathbf{C}_{dp_\theta u}\} [B^e] d\Omega_e \\
K_{dp_\theta\theta}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \{N_{dp_\theta}^e\}^T \mathbf{C}_{dp_\theta\theta} \{N_\theta^e\} d\Omega_e \\
K_{dp_\theta\xi}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \{N_{dp_\theta}^e\}^T \mathbf{C}_{dp_\theta\xi} \{N_\xi^e\} d\Omega_e \\
K_{\xi u}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \{N_\xi^e\}^T \{\mathbf{C}_{\xi u}\} [B^e] d\Omega_e \\
K_{\xi p}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \{N_\xi^e\}^T \mathbf{C}_{\xi p} \{N_p^e\} d\Omega_e \\
K_{\xi\theta}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \{N_\xi^e\}^T \mathbf{C}_{\xi\theta} \{N_\theta^e\} d\Omega_e \\
K_{\xi\xi}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \{N_\xi^e\}^T \mathbf{C}_{\xi\xi} \{N_\xi^e\} d\Omega_e
\end{aligned}$$

Les résidus élémentaires sont donnés par :

$$\begin{aligned}
R_u^e &= \int_{\Omega_{0e}} [B^e]^T \{\mathbf{\Pi}^{iso} - p_h \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T}\} d\Omega_e - \int_{\Omega_{0e}} \{N_u^e\}^T \{f_{vol}\} d\Omega_e - \int_{\Omega_{0e} \cap \Omega_{0f}} \{N_u^e\}^T \{F_{surf}\} dS_e \\
R_p^e &= \int_{\Omega_{0e}} \left( -p_h / K_V - (J J_T^{-1} J_C^{-1} - 1) J_T^{-1} J_C^{-1} \right) \{N_p^e\}^T d\Omega_e \\
R_\theta^e &= \int_{\Omega_{0e}} \left( \rho_0 C \frac{1}{\Delta t} (\theta_h - \theta_{h0}) - J (\Phi_M - \Phi_C - l_M - l_C) - \rho_0 r \right) \{N_\theta^e\}^T d\Omega_e + \\
&\quad \int_{\Omega_{0e}} [B_\theta^e]^T \mathbf{K}_L \nabla_X \theta_h d\Omega + \int_{\Omega_{0e} \cap \Omega_{0Q}} \{N_\theta^e\}^T \mathbf{Q}_0 dS \\
R_{dp_\theta}^e &= \int_{\Omega_{0e}} \left( -dp_{\theta h} / K_V - \alpha J_T^{-2} J_C^{-1} (1 - 2 J J_T^{-1} J_C^{-1}) \right) \{N_{dp_\theta}^e\}^T d\Omega_e \\
R_\xi^e &= \int_{\Omega_{0e}} J \left( \frac{1}{\Delta t} (\xi_h - \xi_{h0}) - \varpi(\theta, \xi) \langle \mathcal{A}_\xi \rangle \right) \{N_\xi^e\}^T d\Omega_e
\end{aligned} \tag{4-39}$$

## 4.4. Intégration locale de la loi complémentaire mécanique

La loi complémentaire mécanique peut se mettre sous la forme générale suivante :

$$\dot{\bar{\mathbf{B}}}_e = \mathcal{G}(\bar{\mathbf{B}}_e, \mathbf{L}, \theta, \xi) = \mathcal{H}(\bar{\mathbf{B}}_e, \mathbf{L}, \theta, \xi) + \mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) \quad (4-40)$$

avec  $\mathcal{H}$  un opérateur tensoriel élastique,  $\mathcal{I}$  un opérateur tensoriel anélastique. Le premier ne dépend pas du modèle considéré et s'écrit :

$$\mathcal{H}(\bar{\mathbf{B}}_e, \mathbf{L}, \theta, \xi) = \mathbf{L}\bar{\mathbf{B}}_e + \bar{\mathbf{B}}_e \mathbf{L}^T - \frac{2}{3}(\mathbf{1} : \mathbf{D})\bar{\mathbf{B}}_e \quad (4-41)$$

et le second prend les formes suivantes en fonction du modèle :

- pour le modèle de Bingham :

$$\mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) = -2 \frac{\langle f(\boldsymbol{\sigma}_{neq}, \theta, \xi) \rangle}{\eta(\theta, \xi)} \frac{\boldsymbol{\sigma}_{neq}}{\|\boldsymbol{\sigma}_{neq}\|} \bar{\mathbf{B}}_e \quad (4-42)$$

- pour le modèle de Bingham-Maxwell (pour ce modèle, nous avons deux branches correspondantes à deux lois d'écoulement, la première est identique à l'équation (4-42)):

$$\mathcal{I}_2({}^2\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) = -\frac{2}{\eta_v(\theta, \xi)} \boldsymbol{\sigma}_{neq,2} {}^2\bar{\mathbf{B}}_e \quad (4-43)$$

Ce type de loi d'écoulement peut être intégré localement en chaque point de Gauss à l'aide d'un schéma de relaxation radial qui utilise la décomposition en partie élastique et partie anélastique. Ce schéma s'inspire des algorithmes de retour radial développés initialement pour la plasticité. Le détail de ce schéma peut se trouver dans [Lejeunes et al., 2009; Lejeunes et al., 2011]. Nous en présentons brièvement dans la suite les étapes principales.

L'intervalle de temps courant  $[t_n, t_{n+1}]$  est découpé en sous intervalles  $[t_l, t_{l+1}]$  de taille  $h$ . On considère que les variables d'état sont connues à l'instant  $t_n$  et que l'évolution du gradient de la transformation dans l'intervalle est linéaire comme dans l'équation (4-18). Dans chaque sous intervalle, l'algorithme d'intégration est réalisé en deux étapes :

- la première étape consiste à faire une prédiction élastique (cela revient à considérer que  $\mathcal{I} = 0$ ). On suppose que la déformation anélastique est égale à celle du temps précédent, on a :

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{F}}_e^* &= \bar{\mathbf{F}}_{l+1} \bar{\mathbf{F}}_a^{-1} \\ \bar{\mathbf{B}}_e^* &= \bar{\mathbf{F}}_{l+1} \bar{\mathbf{F}}_l^{-1} \bar{\mathbf{B}}_{el} \bar{\mathbf{F}}_l^{-T} \bar{\mathbf{F}}_{l+1}^T \end{aligned} \quad (4-44)$$

- la seconde étape consiste à faire une correction en considérant un nouveau système différentiel qui est équivalent au système à résoudre et pour lequel la partie élastique est fixée à zéro et la condition initiale est modifiée. On a :

$$\begin{cases} \dot{\bar{\mathbf{B}}}_e = \mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi) \\ \bar{\mathbf{B}}_{e|l} = \bar{\mathbf{B}}_e^*(t_l) \end{cases} \quad t \in [t_l, t_{l+1}] \quad (4-45)$$

On suppose ensuite que le tenseur de déformation élastique de Cauchy-Green gauche peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{B}}_e(t) &= b(t)\mathbf{N} + s(t)\mathbf{1} \\ \mathbf{N} : \mathbf{N} &= 1; \quad \mathbf{N} : \mathbf{1} = 0; \quad \dot{\mathbf{N}} : \mathbf{N} = 0; \quad \dot{\mathbf{N}} : \mathbf{1} = 0 \\ \Rightarrow b(t) &= \bar{\mathbf{B}}_e : \mathbf{N}; \quad s(t) = \frac{1}{3} \bar{\mathbf{B}}_e : \mathbf{1} \end{aligned} \quad (4-46)$$

La direction d'écoulement  $\mathbf{N}$  est choisie comme suit :

$$\mathbf{N} = \frac{\bar{\mathbf{B}}_e^{*D} + h\mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_e^*, \bar{\mathbf{B}}_{e|l+1})}{\left\| \bar{\mathbf{B}}_e^{*D} + h\mathcal{I}^D(\bar{\mathbf{B}}_e^*, \bar{\mathbf{B}}_{e|l+1}) \right\|} \quad (4-47)$$

Le système tensoriel différentiel se transforme en un système de deux équations différentielles scalaires. La solution de ce dernier système est obtenue à l'aide d'un schéma d'Euler implicite et d'une méthode itérative de Newton.

La détermination des sous pas de temps est automatisée de manière heuristique.

Pour déterminer la matrice tangente, nous devons évaluer les dérivées de la déformation élastique de Cauchy-Green gauche par rapport à la déformation, la température, et le degré de réticulation. Ces dérivées sont obtenues par dérivation directe du schéma d'intégration. Nous avons ainsi :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}} \right|_{k+1} &= \left( \mathbb{I} - \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \theta, \xi)}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^{-1} \left( \left. \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e^*}{\partial \mathbf{F}} \right|_{k+1} + \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \theta, \xi)}{\partial J} \otimes \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \right) \\ \left. \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \theta} \right|_{k+1} &= \left( \mathbb{I} - \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \theta, \xi)}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^{-1} : \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \theta, \xi)}{\partial \theta} \\ \left. \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \xi} \right|_{k+1} &= \left( \mathbb{I} - \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \theta, \xi)}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^{-1} : \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \theta, \xi)}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (4-48)$$

## 4.5. Implémentation numérique

### 4.5.1. Condensation statique

Les champs de pression et de dérivée de la pression par rapport à la température sont discontinus entre deux éléments. Nous pouvons donc effectuer une condensation statique pour ces inconnues au niveau élémentaire. Par cette opération, nous éliminons les degrés de libertés des champs concernés du système global. On considère les relations élémentaires correspondant aux contraintes liées à la faible compressibilité :

$$\begin{aligned} K_{pu}^e \Delta U^e + K_{pp}^e \Delta p^e + K_{p\theta}^e \Delta \theta^e + K_{p\xi}^e \Delta \xi^e &= -R_p^e \\ K_{dp_\theta u}^e \Delta U^e + K_{dp_\theta \theta}^e \Delta \theta^e + K_{dp_\theta dp_\theta}^e \Delta dp_\theta^e + K_{dp_\theta \xi}^e \Delta \xi^e &= -R_{dp_\theta}^e \end{aligned} \quad (4-49)$$

On tire de ces relations les incréments de pression et de dérivée de pression par rapport à la température :

$$\begin{aligned} \Delta p^e &= K_{pp}^{e-1} \left( -R_p^e - K_{pu}^e \Delta U^e - K_{p\theta}^e \Delta \theta^e - K_{p\xi}^e \Delta \xi^e \right) \\ \Delta dp_\theta^e &= K_{dp_\theta dp_\theta}^{e-1} \left( -R_{dp_\theta}^e - K_{dp_\theta u}^e \Delta U^e - K_{dp_\theta \theta}^e \Delta \theta^e - K_{dp_\theta \xi}^e \Delta \xi^e \right) \end{aligned} \quad (4-50)$$

Le système final s'écrit sous la forme :

$$\tilde{K} \Delta \tilde{d} = \tilde{r} \quad (4-51)$$

avec  $\tilde{K} = \underset{e}{A}^{\text{nel}} \tilde{K}^e$ ,  $\Delta \tilde{d} = \underset{e}{A}^{\text{nel}} \Delta \tilde{d}^e$ ,  $\tilde{r} = \underset{e}{A}^{\text{nel}} \tilde{r}^e$  et :

$$\tilde{K}^e = \begin{bmatrix} \tilde{K}_{uu}^e & \tilde{K}_{u\theta}^e & \tilde{K}_{u\xi}^e \\ \tilde{K}_{\theta u}^e & \tilde{K}_{\theta\theta}^e & \tilde{K}_{\theta\xi}^e \\ \tilde{K}_{\xi u}^e & \tilde{K}_{\xi\theta}^e & \tilde{K}_{\xi\xi}^e \end{bmatrix} \quad \Delta \tilde{d}^e = \begin{bmatrix} \Delta U^e \\ \Delta \theta^e \\ \Delta \xi^e \end{bmatrix} \quad \tilde{r}^e = \begin{bmatrix} R_u^e + K_{pp}^{e-1} R_p^e \\ R_\theta^e + K_{dp_\theta dp_\theta}^{e-1} R_{dp_\theta}^e \\ R_\xi^e + K_{pp}^{e-1} R_p^e \end{bmatrix} \quad (4-52)$$

Les termes de la matrice élémentaire condensée  $\tilde{K}^e$  sont donnés par :

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{uu}^e &= K_{uu}^e - K_{up}^e K_{pp}^{e-1} K_{pu}^e & \tilde{K}_{\theta\xi}^e &= K_{\theta\xi}^e - K_{\theta dp_\theta}^e K_{dp_\theta dp_\theta}^{e-1} K_{dp_\theta \xi}^e \\ \tilde{K}_{u\theta}^e &= K_{u\theta}^e - K_{up}^e K_{pp}^{e-1} K_{p\theta}^e & \tilde{K}_{\xi u}^e &= K_{\xi u}^e - K_{\xi p}^e K_{pp}^{e-1} K_{pu}^e \\ \tilde{K}_{u\xi}^e &= K_{u\xi}^e - K_{up}^e K_{pp}^{e-1} K_{p\xi}^e & \tilde{K}_{\xi\theta}^e &= K_{\xi\theta}^e - K_{\xi p}^e K_{pp}^{e-1} K_{p\theta}^e \\ \tilde{K}_{\theta u}^e &= K_{\theta u}^e - K_{\theta dp_\theta}^e K_{dp_\theta dp_\theta}^{e-1} K_{dp_\theta u}^e & \tilde{K}_{\xi\xi}^e &= K_{\xi\xi}^e - K_{\xi p}^e K_{pp}^{e-1} K_{p\xi}^e \\ \tilde{K}_{\theta\theta}^e &= K_{\theta\theta}^e - K_{\theta dp_\theta}^e K_{dp_\theta dp_\theta}^{e-1} K_{dp_\theta \theta}^e \end{aligned} \quad (4-53)$$

### 4.5.2. Implémentation logicielle

L'implémentation est réalisée dans le code orienté objet FEMJava. Ce code est écrit en langage Java. Ce code est structuré de manière générique afin d'intégrer naturellement les problèmes à physiques et champs multiples. De même, il intègre naturellement des concepts pour le calcul parallèle. On pourra se référer à [D. Eyheramendy, 2004; D. Eyheramendy et Guibert, 2004; D. Eyheramendy, 2003; D. Eyheramendy, 2007; Dominique Eyheramendy, 2011].

La structure du code permet de séparer de manière stricte : la définition géométrique du domaine, les données du maillage, la formulation du problème global et élémentaire, la formulation du matériau (loi de comportement), les algorithmes de résolution globaux et les outils d'algèbre linéaire de base (résolution de système linéaire, ...).

La nouvelle formulation que nous avons proposée dans ce manuscrit est une formulation multi-physique à cinq champs inconnus tel que décrit dans la Figure 4-1. Nous ne détaillons pas dans ce document l'introduction de cette nouvelle formulation. Le lecteur intéressé pourra se référer à [D. Eyheramendy et Oudin-Dardun, 2007; D. Eyheramendy, 2005] pour le schéma de description locale/globale de la formulation éléments finis.

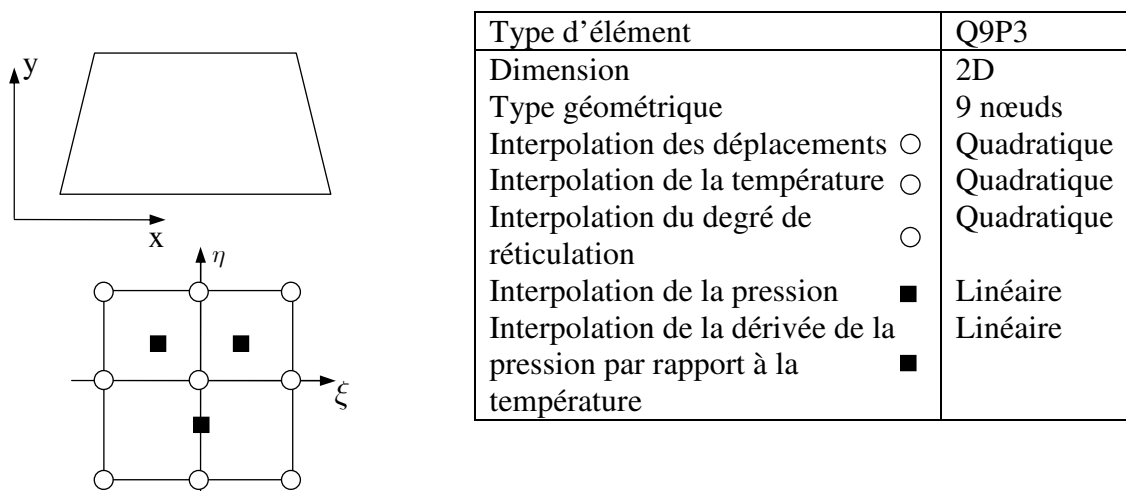


Figure 4-1 : Description d'élément thermo-chimio-mécanique Q9P3

Le modèle orienté objet du comportement matériau est présenté dans le diagramme UML de la Figure 4-2. Nous proposons une structure hiérarchique basée sur la super-classe abstraite Material pour décrire les matériaux thermo-mécanique et thermo-chimio-mécanique. L'idée principale est alors que chaque matériau est construit à partir d'un assemblage de comportements élémentaires différents (attribut behavior de la classe Material). Nous avons donc construit des sous-classes de Material pour décrire le comportement mécanique, comme

par exemple : comportement visco-élastique de type Kelvin-Voigt (classe KelvinVoigt), comportement visco-plastique de type Bingham (classe Bingham), ....La classe Material et ses sous-classes ont pour comportement premier la gestion complète des propriétés matériaux (classe MaterialProperty). Les sous-classes de MaterialProperty gèrent les variations des propriétés matériaux par rapport aux inconnues. Ces classes gèrent ensuite la définition des variables internes aux points de Gauss. Enfin, la gestion du comportement tangent est réalisée dans ces classes (méthode *computeConstitutiveMatrix()*). Dans les classes de comportement plus spécifiques, classe Thermo-Mechanical et ses sous-classes, nous trouverons la gestion de variables propres à ces formulations : chaleurs latentes, retrait chimique,... Ces comportements sont implémentés dans des classes spécifiques : classes LatentHeat, Dissipation, Kinetics,...Ce schéma d'implémentation généralise un assemblage en parallèle d'éléments mécaniques (partageant le même incrément de déformation) et en série des différentes physiques (décomposition de la déformation en partie thermique, chimique et mécanique).

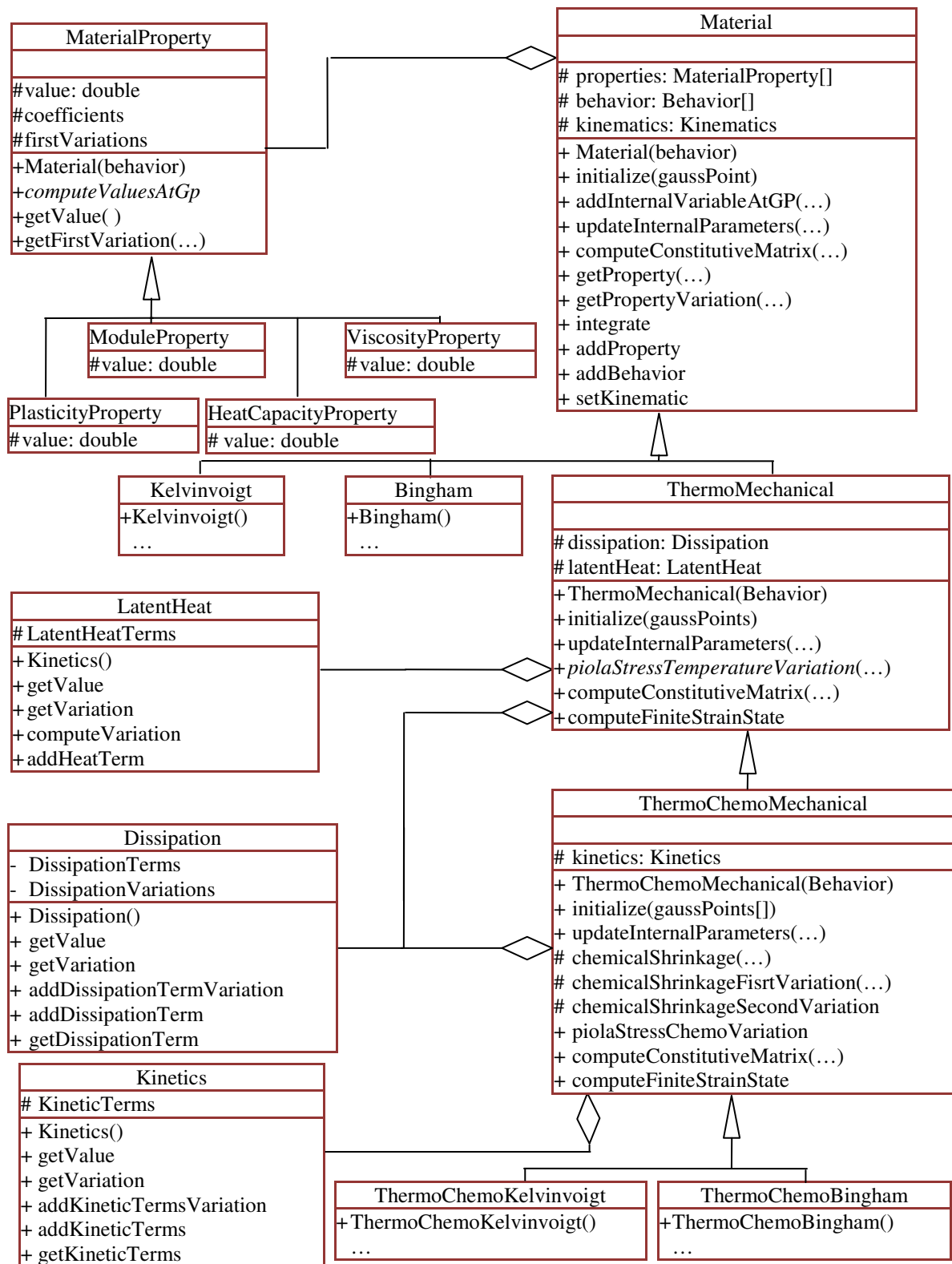


Figure 4-2 : Diagramme UML décrivant le matériau

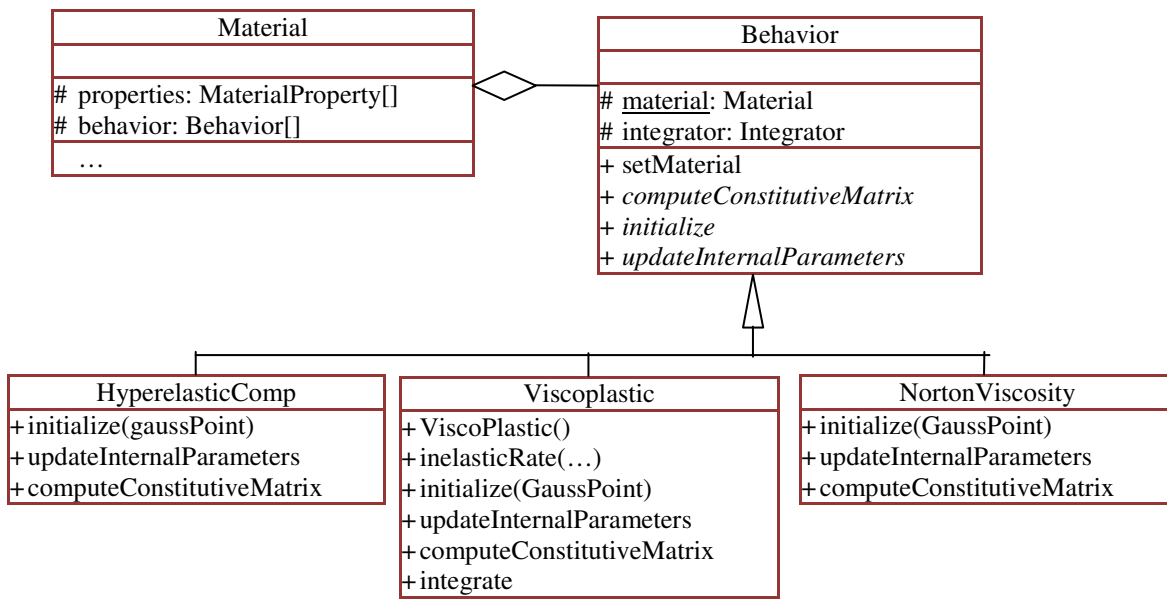


Figure 4-3 : Diagramme UML décrivant le comportement

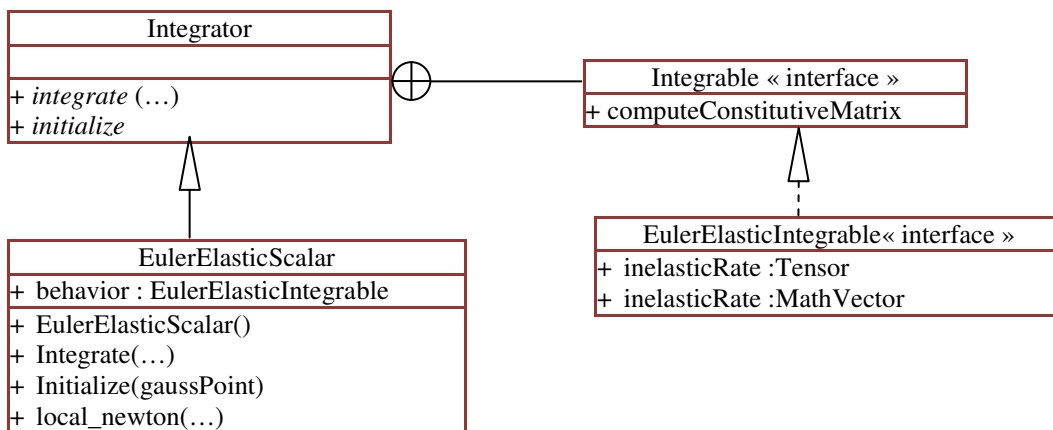


Figure 4-4 : Diagramme UML décrivant l'intégration de loi d'écoulement mécanique

A l'objet matériau est associé un comportement (voir figure 4.3 classe Behavior). Les calculs propres au comportement sont réalisés dans les sous-classes de Behavior, connaissant le matériau, en utilisant des intégrateurs spécifiques (attributs material et integrator). Les intégrateurs, classes Integrator et sous-classes gèrent les calculs d'intégration locaux des lois de comportement, indépendamment de celles-ci. Le lien entre intégrateur et loi de comportement est défini grâce à l'interface Integrable et ses sous-interfaces qui permet d'autoriser ou non l'utilisation d'un type d'intégrateur pour le comportement (voir Figure 4.3 interface Integrable).

## 4.6. Applications numériques

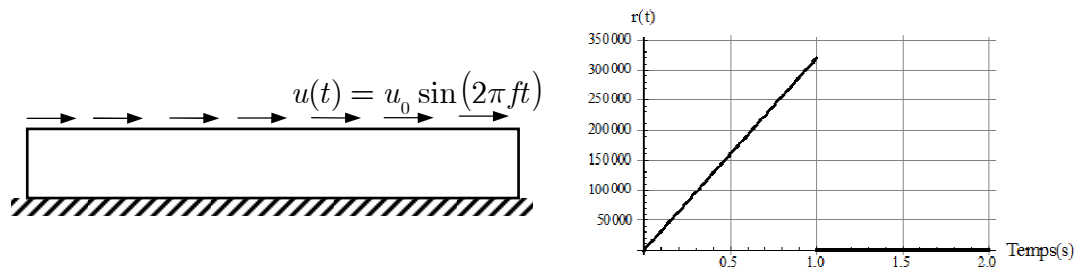


Figure 4-5 : Géométrie de l'éprouvette et chargements thermique et mécanique

Dans les tests numériques présentés dans la suite, nous considérons le domaine rectangulaire de rapport 1/10 présenté Figure 4-5. Il est encasté à sa base ; un déplacement dépendant du temps (fonction sinusoïdale) est imposé sur sa surface supérieure. De plus, le matériau est chauffé à cœur par rayonnement durant 1 seconde.

Dans cette partie, nous présentons deux types de test :

- tests réalisés en imposant aucun échange de chaleur aux bords avec l'extérieur (flux normal de chaleur nul sur le bord du domaine).
- tests réalisés en imposant une température constante sur les bords libres (surface latérales du domaine) et aucun échange de chaleur sur les bords supérieur et inférieur (flux normal de chaleur nul)

Nous avons choisis un maillage de 30\*3 éléments. Le pas de temps des calculs est  $\Delta t = 0.002$ .

Pour tous ces tests, nous utilisons le modèle de comportement basé sur Bingham présenté dans le chapitre précédent. Les paramètres matériaux sont ceux utilisés dans les exemples du chapitre précédent.

### 4.6.1. Flux normal de chaleur nul aux bords

Nous avons réalisé ces tests à différentes amplitudes de déformations (5%, 30%, 50% et 100%) à une fréquence  $f=2$  Hz. La température initiale et le degré de réticulation initial sont  $\theta_{initial} = 293^\circ K$ ;  $\xi_{initial} = 0.2$ .

Dans la Figure 4-6, nous observons les évolutions de la température et du degré de réticulation au centre de l'éprouvette. La température augmente fortement durant la phase de chargement thermique jusqu'à atteindre la température d'activation de réaction chimique. On peut noter que pour une forte amplitude de déformation mécanique, la température continue

d'augmenter faiblement à cause de l'auto-échauffement. Dans le même temps, le degré de réticulation augmente fortement dès que la température d'activation est atteinte. On constate que plus l'amplitude de déformation est grande, moins la vitesse de réticulation est grande. Ce constat met donc en évidence le couplage entre mécanique et chimie. Dans cette phase, la contribution déviatorique mécanique joue un rôle défavorable dans l'évolution chimique. Cet effet peut éventuellement être compensé par l'augmentation de la température due à l'auto-échauffement qui joue lui un rôle favorable.

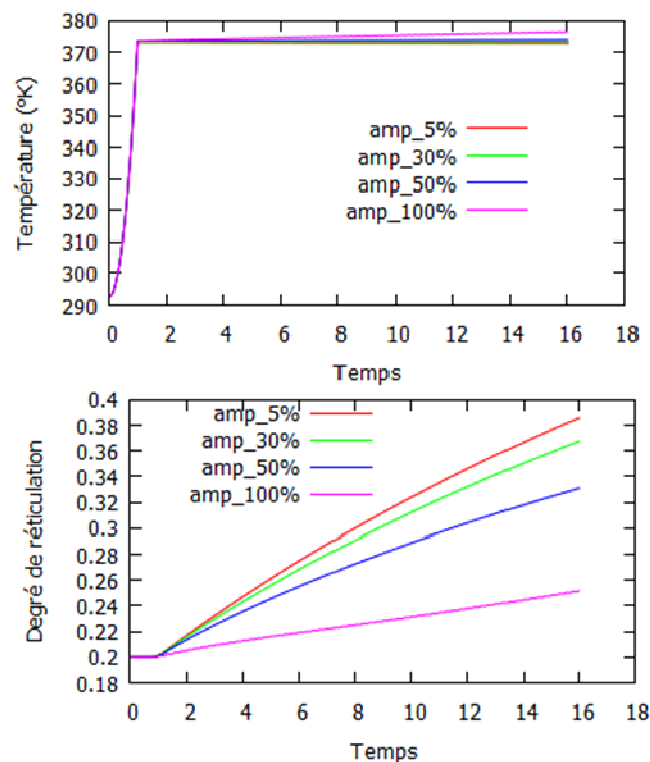


Figure 4-6 : Evolution de la température et du degré de réticulation au centre de la pièce

La Figure 4-7 présente l'évolution de la réponse mécanique au cours du nombre de cycle pour des amplitudes de déformation de 30%, 50% et 100%. Comme attendu, nous constatons une rigidification et une augmentation de la dissipation en fonction du nombre de cycle. On peut également observer que le comportement à faible degré de réticulation se rapproche d'un comportement plastique. Le seuil de plasticité augmentant avec le degré de réticulation, le comportement devient plus viscoélastique avec l'augmentation du degré de réticulation. Le comportement n'est pas encore stabilisé au bout de 20 secondes.

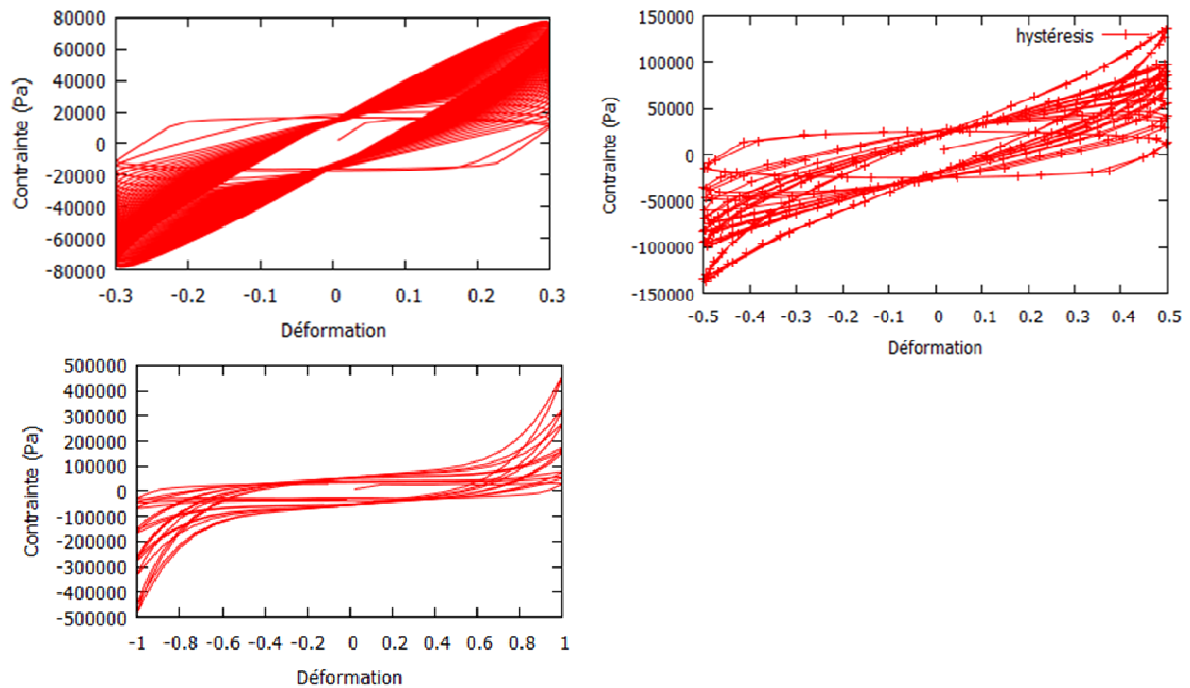
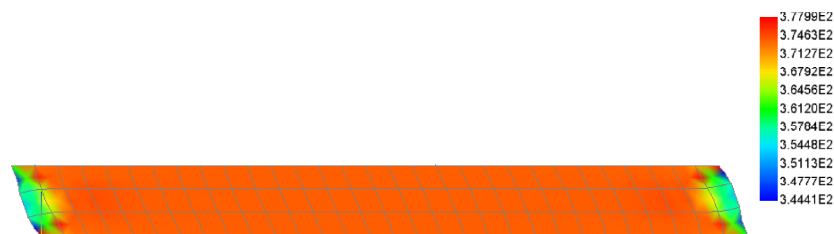
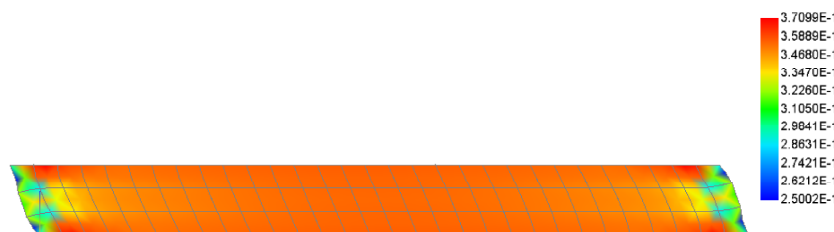
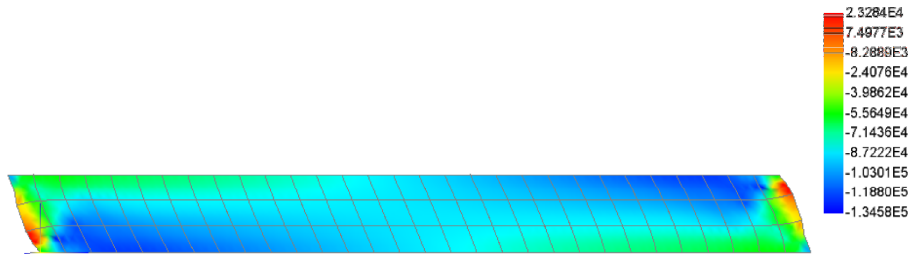


Figure 4-7 : Hystérésis du modèle à différentes amplitudes de déformation

Dans la Figure 4-8, nous observons la distribution de la température à  $t=20s$ . Hormis les effets de bord, la température est homogène dans l'éprouvette. La Figure 4-9 présente la distribution du degré de réticulation qui est corrélée avec celle de la température. La Figure 4-10 montre la contrainte de cisaillement, qui correspond bien à ce qui était attendu pour un test de cisaillement.

Figure 4-8 : Distribution de la température  $\gamma = 50\%$ Figure 4-9 : Distribution du degré de réticulation  $\gamma = 50\%$

Figure 4-10 : Distribution de la contrainte  $\gamma = 50\%$ 

#### 4.6.2. Température imposée et flux normal nuls

Sur les parties gauche et droite de l'éprouvette, nous imposons une température constante de  $293^\circ\text{K}$ . Les valeurs de la température initiale et du degré de réticulation sont respectivement  $\theta_{initial} = 293^\circ\text{K}$ ;  $\xi_{initial} = 0.2$ .

Dans la Figure 4-11, nous montrons l'évolution de la température et du degré de réticulation à différentes amplitudes de déformations. Ces résultats sont similaires aux précédents, à savoir que la mécanique joue un rôle défavorable sur l'évolution chimique durant les 12 premières secondes.

La Figure 4-12 présente les courbes d'hystérésis mécanique au cours du nombre de cycle.

Les Figure 4-13, Figure 4-14 et Figure 4-15 présentent respectivement les distributions de la température, du degré de réticulation et de la contrainte de cisaillement. Nous observons sur les bords droit et gauche un fort gradient thermique et un fort gradient du degré de réticulation. On observe sur les bords droit et gauche des oscillations localisées qui font penser à un phénomène de verrouillage. Cela nécessiterait une étude numérique plus approfondie. Néanmoins, le phénomène se limite aux bords du domaine et n'est pas propagé dans le restant du domaine.

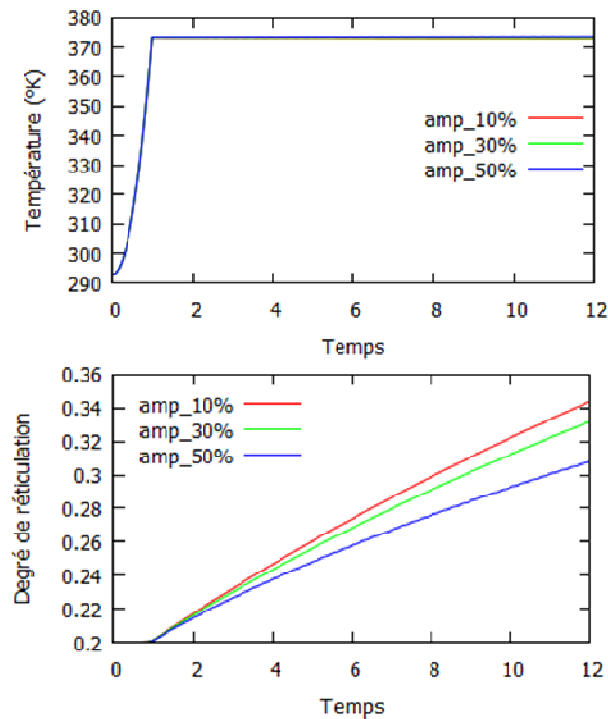


Figure 4-11 : Evolution de la température et du degré de réticulation au centre de la pièce

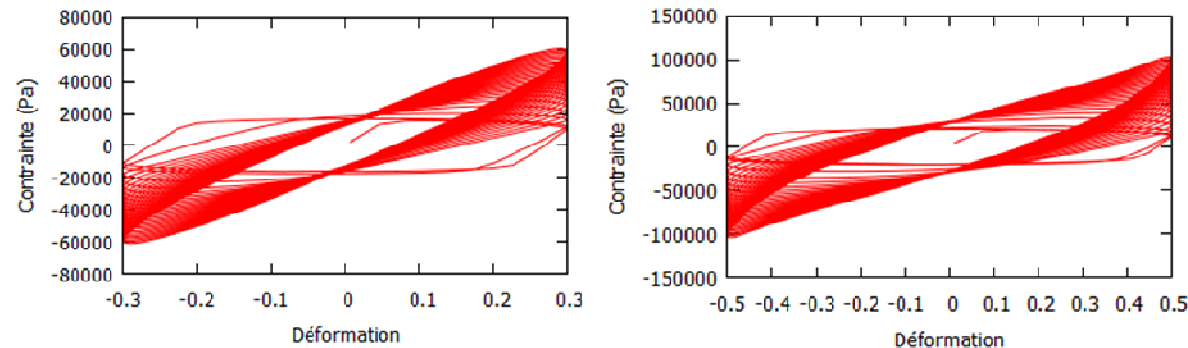
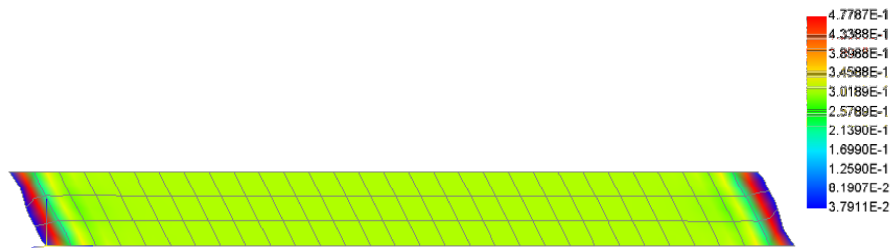
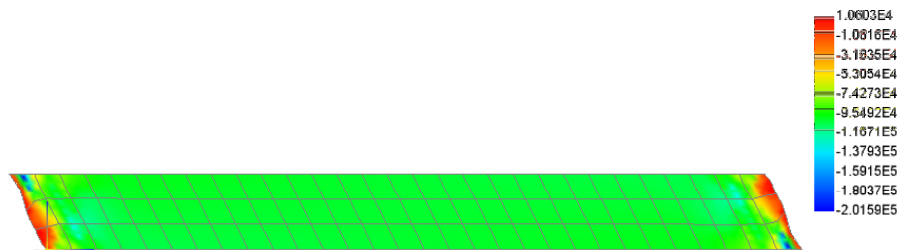


Figure 4-12 : Hystérésis du modèle à différentes amplitudes de déformation



Figure 4-13 : Distribution de la température  $\gamma = 50\%$

Figure 4-14 : Distribution du degré de réticulation  $\gamma = 50\%$ Figure 4-15 : Distribution de la contrainte  $\gamma = 50\%$ 

## 4.7. Conclusions

Nous avons proposé une nouvelle formulation variationnelle multi-champs en configuration mixte. Un schéma de type Euler implicite pour la discrétisation en temps est adopté pour intégrer les équations différentielles non-linéaire de la thermique et de la chimie. Les lois d'évolution mécanique sont intégrées localement par le même type de schéma mais avec une incrémentation locale en temps. Nous adoptons une approximation éléments finis quadratique pour les champs de déplacement, de température et du degré de réticulation, et une approximation linéaire discontinue entre éléments pour les champs liés à la contrainte de faible compressibilité (pression et dérivée de la pression par rapport à la température). Cela nous permet d'effectuer une condensation statique au niveau élémentaire pour ces inconnues.

Nous avons aussi proposé un concept orienté objet original pour les comportements thermo-chimio-mécaniques. Ce concept nous permet d'envisager l'intégration de modèles de comportement mécanique plus complexe. Cette formulation est implémentée en langage Java dans le code FEMJava.

Une application numérique illustre le potentiel de cet outil de simulation. Nous avons reproduit de manière qualitative un phénomène de post-cuisson thermiquement activé suite à un chargement thermique suivi de l'auto-échauffement sous sollicitations mécanique. Cela constituait l'objectif premier de ce travail. Ce sont là des résultats numériques préliminaires. Une validation plus approfondie du modèle numérique doit cependant être menée.



---

## Conclusions et Perspectives

Dans ce travail, nous avons tout d'abord réalisé un état de l'art sur les couplages thermo-mécaniques, thermo-chimiques et thermo-chimio-mécaniques dans les élastomères ou polymères. Cet état de l'art constitue la source principale d'inspiration de la modélisation thermo-chimio-mécanique que nous proposons. En particulier, nous tirons de cette littérature les principales hypothèses liées aux couplages.

A partir de cette analyse, nous avons proposé trois nouveaux modèles de comportement pour les élastomères chargés et dissipatifs intégrant un couplage thermo-chimio-mécanique en grandes transformations. L'objectif principal de ces modèles était de prendre en compte une évolution du degré de réticulation (post-réticulation) due à l'auto-échauffement au cours de sollicitations mécaniques. Ainsi, les modèles développés sont capables de traduire un phénomène de rigidification lié à l'évolution du degré de réticulation et un phénomène d'adoucissement dû à l'auto-échauffement. Ces modèles intègrent également une influence de la mécanique sur la chimie essentiellement à travers la pression hydrostatique. Ils se distinguent par leurs comportements mécaniques (la partie déviatorique) et par le nombre de paramètres à identifier.

Ces modèles ont été développés à partir d'un cadre thermodynamique général. En se basant sur la thermodynamique des processus irréversibles et sur le cadre des matériaux standards généralisés, nous avons introduit des variables internes chimique et mécanique qui nous permettent de décrire les phénomènes irréversibles liés à la chimie et à la mécanique. La variable interne chimique correspond au degré de réticulation. Le gradient de la déformation est décomposé en une partie mécanique, une partie thermique et une partie chimique. Les parties chimique et thermique correspondent respectivement au retrait chimique et à la dilation thermique. De manière classique, la contrainte de faible compressibilité nous conduit à décomposer la partie mécanique en une partie isochore et une partie volumique. Il faut noter que la compressibilité ne porte que sur la partie volumique mécanique. Ceci nous contraint à introduire un module de compressibilité, un coefficient de retrait et un coefficient de dilation qui ont chacun un sens physique clair, puisque associés à chaque physique. L'hypothèse d'un

comportement isotrope est prise, ce qui nous conduit à la définition d'une énergie libre composé de partie thermique, chimique et mécanique en fonction des invariants, du degré de réticulation et de la température. De même, la dissipation se compose de parties thermique, chimique et mécanique qui sont supposées indépendamment positives. Au final, nous obtenons les lois complémentaires et les lois de comportement. L'évolution chimique est modélisée par une approche simplifiée phénoménologique, mono réactionnel, sans diffusion d'espèces. Les équations bilan sont écrites dans la configuration Eulérienne et sont fortement couplées. La dépendance des paramètres matériau au degré de réticulation et à la température nous impose de prendre en compte les termes de chaleur latente dans le bilan thermique. D'un point de vue mécanique, nous avons considéré trois types de comportement mécanique viscoélastiques ou viscoplastiques : Kelvin-Voigt, Bingham et Bingham-Maxwell. Le modèle basé sur Kelvin-Voigt, choisi à l'origine pour sa simplicité (pas de variable interne), permet de décrire le comportement viscoélastique à l'état réticulé mais il est inapte à décrire le comportement à l'état faiblement réticulé. Le modèle basé sur Bingham peut permettre de décrire le comportement à cet état car il s'agit d'un modèle viscoplastique. Enfin, le modèle basé sur Bingham-Maxwell doit permettre de décrire une plus large gamme de comportement car il associe un comportement viscoplastique et un comportement viscoélastique. Le cadre développé peut s'appliquer à d'autres matériaux comme les polymères, les bétons (en petites déformations).

D'un point de vue numérique, nous avons développé un modèle éléments finis basé sur une formulation variationnelle multi-champs en configuration mixte. Les équations différentielles non-linéaires de la thermique et de la chimie sont intégrées en adoptant un schéma de type Euler implicite pour la discrétisation en temps. Les lois d'évolution mécanique sont intégrées localement (au point de Gauss) par le même type de schéma mais avec une incrémentation locale en temps. Les inconnues qui nous permettent de tenir compte de la faible compressibilité étant approximées de manière discontinue entre éléments sont condensées statiquement au niveau élémentaire. Nous avons développé un concept orienté objet original pour les comportements thermo-chimio-mécaniques. Cette formulation est implémentée dans un code en langage Java (FEMJava). Deux exemples numériques illustrent le potentiel de cet outil de simulation. Au travers de ces exemples, nous avons montré que les objectifs initiaux ont été atteints : nous pouvons reproduire de manière qualitative un phénomène de post-cuisson thermiquement activé suite à de l'auto-échauffement sous des sollicitations mécaniques. Nous sentons bien, à ce stade des développements, le fort potentiel de cet outil de simulation.

Il est clair que les modèles présentés dans ce travail souffrent d'un manque de données expérimentales, d'une part, pour nous guider dans le choix des fonctions d'évolution des paramètres matériau et d'autre part pour l'identification de ces paramètres. Dans ce travail prospectif, nous nous sommes basés sur les quelques résultats qui sont disponibles dans la littérature afin de choisir les couplages à prendre en compte. Il faut cependant noter qu'une

campagne expérimentale dédiée à l'identification de nos modèles serait d'une part, longue, et d'autre part, nécessiterait des compétences à la fois de mécaniciens et de chimistes. Enfin, concernant les aspects numériques, nous devons poursuivre la validation de l'approche en mettant en place une campagne de tests numériques nous permettant d'évaluer les propriétés de convergence et de stabilité du schéma numérique.

Les perspectives offertes par ce travail sont multiples. Nous pouvons enrichir le modèle chimique en utilisant une approche mécanistique ce qui nous permettrait, par exemple, de tenir compte de phénomène de dégradation chimique. Nous pouvons également étendre l'approche pour l'appliquer à des problématiques de mise en forme de pièces technologiques moulées, au vieillissement chimique, thermique ou mécanique, et au problème de recyclage des pièces élastomériques (dé-vulcanisation).



# Table des figures



|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1-1 : Les pièces constituant en élastomère utilisées dans un hélicoptère .....                                                                                                                 | 11 |
| Figure 1-2 : Exemple de microstructure d'un matériau élastomère observée par microscope électronique à transmission. La matrice est en gris et les charges sont en noir (d'après [Jean, 2009]). ..... | 12 |
| Figure 1-3 : Isoprène $C_5H_8$ .....                                                                                                                                                                  | 12 |
| Figure 1-4 : Structure macromoléculaire de l'élastomère cru .....                                                                                                                                     | 14 |
| Figure 1-5 : Essais de traction cyclique et monotone pour caoutchouc naturel cru [M. Kaliske et al., 2010] .....                                                                                      | 15 |
| Figure 1-6 : Structure macromoléculaire de l'élastomère réticulé en soufre .....                                                                                                                      | 16 |
| Figure 1-7 : Evolution des propriétés du matériau en fonction de la densité de réticulation [Mark et al., 2005] .....                                                                                 | 16 |
| Figure 1-8 : Evolution du module dynamique et de l'angle de perte en fonction de la température .....                                                                                                 | 17 |
| Figure 1-9 : Température de transition vitreuse en fonction du taux de réticulation pour SBR [Youssef, 2003] .....                                                                                    | 18 |
| Figure 1-10 : Morphologie d'un élastomère semi-cristallin [Marchal, 2006] .....                                                                                                                       | 18 |
| Figure 1-11 : Mécanisme de cristallisation de l'élastomère sous sollicitation mécanique [Toki et al., 2000] .....                                                                                     | 19 |
| Figure 1-12 : Composition d'un mélange de caoutchouc [Koscher, 2003] .....                                                                                                                            | 19 |
| Figure 1-13 : Les différents échelles de taille de charge [Leblanc, 2002] .....                                                                                                                       | 21 |

|                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1-14 : Evolution schématique de la densité de réticulation au cours du procédé.....                                                                             | 22 |
| Figure 1-15 : Différents types de liaison de la vulcanisation en soufre [Mark et al., 2005]....                                                                        | 23 |
| Figure 1-16 : Schéma général de la vulcanisation au soufre du caoutchouc naturel [Dimier, 2003] .....                                                                  | 23 |
| Figure 1-17 : Pic exothermique lors de la réaction chimique [Dimier, 2003] .....                                                                                       | 26 |
| Figure 1-18 : Courbe typique de cuisson déterminée par ODR.....                                                                                                        | 27 |
| Figure 1-19 : Influence du taux d'accélérateur (CBS) sur la vulcanisation [El Labban, 2008]28                                                                          |    |
| Figure 1-20 : Influence de la température sur la vulcanisation [Akiba et Hashim, 1997].....                                                                            | 28 |
| Figure 1-21 : Influence de la pression sur le nombre de réticulation pour le Polybutadiène [Bellander, 1998] .....                                                     | 29 |
| Figure 1-22 : Variation de la densité volumique avec la température et la concentration de réticulation [Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2011] .....                    | 30 |
| Figure 1-23 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température et de la concentration de ponts de liaison [Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2011]..... | 31 |
| Figure 1-24 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de concentration de ponts de réticulation [Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2011] .....     | 31 |
| Figure 1-25 : Contribution de l'entropie et de l'énergie interne à la force de traction en fonction de l'élongation [Treloar, 2005].....                               | 33 |
| Figure 1-26 : Effet du taux de charge sur la rigidité d'un élastomère .....                                                                                            | 33 |
| Figure 1-27 : Effet d'inversion thermo-élastique lors d'essai de traction.....                                                                                         | 34 |
| Figure 1-28 : Evolution du comportement cyclique suivant des matériaux chargé ou non-chargé [Martinez, 2005] .....                                                     | 35 |
| Figure 1-29 : Etude expérimentale mettant en évidence le comportement plastique de l'élastomère chargé [Christian Miehe et Keck, 2000] .....                           | 36 |
| Figure 1-30 : Elévation de température due à l'auto-échauffement[Pichon, 2010].....                                                                                    | 37 |
| Figure 1-31 : Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la température [Grandcoin, 2008] .....                                                                | 37 |

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1-32 : Evolution des propriétés thermiques en fonction de la température<br>[Vandenbroucke, 2010] .....     | 38 |
| Figure 1-33 : Influence du taux de charge sur l'effet Payne [Ramier, 2004] .....                                   | 38 |
| Figure 1-34 : Influence du niveau de réticulation sur l'effet Payne [Payne et al., 1972] .....                     | 39 |
| Figure 1-35 : Illustration de l'effet de Mullins .....                                                             | 39 |
| Figure 1-36 : Phénomène de recouvrement de l'effet de Mullins [Diani et al., 2009] .....                           | 40 |
| Figure 2-1 : Evolution de conversion à différentes températures [El Labban, 2008] .....                            | 47 |
| Figure 2-2 : Exemple de modèle mécanistique d'après [Blaž Likozar et Matjaž Krajnc, 2007]<br>.....                 | 48 |
| Figure 2-3 : Modèle rhéologique (d'après [André et Wriggers, 2005]) .....                                          | 55 |
| Figure 2-4 : Rhéomètre et géométrie de l'échantillon (d'après [André et Wriggers, 2005]) ...                       | 56 |
| Figure 2-5 : Identification des paramètres du modèle de vulcanisation (d'après [André et<br>Wriggers, 2005]) ..... | 57 |
| Figure 2-6 : Test de compression uni-axiale (d'après [André et Wriggers, 2005]) .....                              | 57 |
| Figure 2-7 : Modèle rhéologique et décomposition de la déformation d'après [Liebl et al.,<br>2011] .....           | 58 |
| Figure 2-8 : Décomposition du gradient de la déformation d'après [A. Lion et Hofer, 2007]                          | 65 |
| Figure 2-9 : Décomposition du gradient de la déformation d'après [Kannan et Rajagopal,<br>2011] .....              | 66 |
| Figure 3-1 : Configurations intermédiaires .....                                                                   | 74 |
| Figure 3-2 : N configurations intermédiaires pour la transformation mécanique .....                                | 75 |
| Figure 3-3 : Modèle rhéologique avec un comportement visco-élastique de Kelvin-Voigt ....                          | 84 |
| Figure 3-4 : Modèle rhéologique avec un comportement mécanique viscoplastique généralisé<br>de type Bingham .....  | 89 |
| Figure 3-5 : Modèle rhéologique avec un comportement hyper-viscoplastique généralisé .....                         | 92 |
| Figure 3-6 : Définition du problème thermo-chimio-mécanique .....                                                  | 97 |

|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 3-7 : Caractérisation du modèle de Kelvin-Voigt.....                            | 100 |
| Figure 3-8 : Caractérisation du modèle de Bingham .....                                | 101 |
| Figure 3-9 : Caractérisation du modèle de Bingham-Maxwell.....                         | 102 |
| Figure 3-10 : Test de cisaillement simple .....                                        | 102 |
| Figure 3-11 : Source thermique imposée sur l'éprouvette.....                           | 103 |
| Figure 3-12 : Résultat du modèle Kelvin-Voigt.....                                     | 104 |
| Figure 3-13 : Résultat du modèle Bingham .....                                         | 105 |
| Figure 3-14 : Résultat du modèle Bingham-Maxwell.....                                  | 106 |
| Figure 3-15 : Test oedométrique .....                                                  | 107 |
| Figure 3-16 : Rayonnement thermique imposé.....                                        | 107 |
| Figure 3-17 : Cas $U=0$ pour modèle Kelvin-Voigt .....                                 | 108 |
| Figure 3-18 : Cas $U=0$ pour modèle de Bingham .....                                   | 108 |
| Figure 3-19 : Cas $U=0$ pour modèle de Bingham-Maxwell.....                            | 109 |
| Figure 3-20 : Déformation oedométrique .....                                           | 109 |
| Figure 3-21 : Test de compression oedométrique du modèle Kelvin-Voigt.....             | 110 |
| Figure 3-22 : Test de compression oedométrique du modèle de Bingham.....               | 110 |
| Figure 3-23 : Test de compression oedométrique du modèle de Bingham-Maxwell .....      | 111 |
| Figure 3-24 : Déformation oedométrique .....                                           | 111 |
| Figure 3-25 : Test de traction triaxiale du modèle Kelvin-Voigt.....                   | 112 |
| Figure 3-26 : Test de traction triaxiale du modèle Bingham .....                       | 112 |
| Figure 3-27 : Test de traction triaxiale du modèle Bingham-Maxwell.....                | 113 |
| Figure 4-1 : Description d'élément thermo-chimio-mécanique Q9P3.....                   | 133 |
| Figure 4-2 : Diagramme UML décrivant le matériau .....                                 | 135 |
| Figure 4-3 : Diagramme UML décrivant le comportement .....                             | 136 |
| Figure 4-4 : Diagramme UML décrivant l'intégration de loi d'écoulement mécanique ..... | 136 |

---

|                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 4-5 : Géométrie de l'éprouvette et chargements thermique et mécanique.....              | 137 |
| Figure 4-6 : Evolution de la température et du degré de réticulation au centre de la pièce ... | 138 |
| Figure 4-7 : Hystérésis du modèle à différents amplitudes de déformation.....                  | 139 |
| Figure 4-8 : Distribution de la température $\gamma = 50\%$ .....                              | 139 |
| Figure 4-9 : Distribution du degré de réticulation $\gamma = 50\%$ .....                       | 139 |
| Figure 4-10 : Distribution de la contrainte $\gamma = 50\%$ .....                              | 140 |
| Figure 4-11 : Evolution de la température et du degré de réticulation au centre de la pièce .  | 141 |
| Figure 4-12 : Hystérésis du modèle à différents amplitudes de déformation.....                 | 141 |
| Figure 4-13 : Distribution de la température $\gamma = 50\%$ .....                             | 141 |
| Figure 4-14 : Distribution du degré de réticulation $\gamma = 50\%$ .....                      | 142 |
| Figure 4-15 : Distribution de la contrainte $\gamma = 50\%$ .....                              | 142 |



# Table des tableaux

---



|                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau 1-1 : Exemples de domaines d'application des élastomères.....                                                  | 10  |
| Tableau 1-2 : Enveloppe des chargements thermo-mécaniques pour l'adaptateur de fréquence<br>.....                      | 11  |
| Tableau 1-3 : Catégorie de élastomère matrice ([Martinez, 2005]). .....                                                | 13  |
| Tableau 1-4 : Types de liaisons chimiques correspondent à chaque system de vulcanisation<br>([Bellander, 1998]). ..... | 16  |
| Tableau 1-5 : Influence de la réticulation sur le coefficient de dilatation thermique.....                             | 31  |
| Tableau 3-1 : Description des couples forces/flux thermodynamiques.....                                                | 78  |
| Tableau 3-2 : Paramètres thermo-chimiques .....                                                                        | 98  |
| Tableau 3-3 : Paramètres mécaniques du modèle Kelvin-Voigt .....                                                       | 100 |
| Tableau 3-4 : Paramètres mécaniques du modèle de Bingham .....                                                         | 100 |
| Tableau 3-5 : Paramètres mécaniques du modèle Bingham-Maxwell .....                                                    | 101 |
| Tableau 3-6 : Comparaisons des modèles proposés .....                                                                  | 113 |



# Bibliographie

---



Abhilash, P.M., Kannan, K. et Varkey, B., 2010. Simulation of curing of a slab of rubber. *Materials Science and Engineering: B*, 168(1-3), p.237-241.

Adolf, D. et Chambers, R., 2007. A thermodynamically consistent, nonlinear viscoelastic approach for modeling thermosets during cure. *Journal of Rheology*, 51(1), p.23-50.

Adolf, D. et Chambers, R., 1997. Verification of the capability for quantitative stress prediction during epoxy cure. *Polymer*, 38(21), p.5481-5490.

Adolf, D. et Martin, J.E., 1996. Calculation of Stresses in Crosslinking Polymers. *Journal of Composite Materials*, 30(1), p.13 -34.

Adolf, D. et Martin, J.E., 1990. Time-cure superposition during crosslinking. *Macromolecules*, 23(15), p.3700-3704.

Akiba, M. et Hashim, A.S., 1997. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in polymer science*, 22(3), p.475-521.

André, M. et Wriggers, P., 2005. Thermo-mechanical behaviour of rubber materials during vulcanization. *International Journal of Solids and Structures*, 42(16-17), p.4758-4778.

Andriyana, A., 2006. Définition d'une nouvelle grandeur prédictive pour la durée de vie en fatigue des matériaux élastomères. Rapport de thèse de doctorat. École centrale de Nantes.

Armero, F. et Simo, J.C., 1992. A new unconditionally stable fractional step method for non-linear coupled thermomechanical problems. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 35(4), p.737-766.

Van Assche, G., Swier, S. et Van Mele, B., 2002. Modeling and experimental verification of the kinetics of reacting polymer systems. *Thermochimica acta*, 388(1-2), p.327-341.

Basfar, A., Abdel-Aziz, M. et Mofti, S., 2002. Influence of different curing systems on the physico-mechanical properties and stability of SBR and NR rubbers. *Radiation Physics and Chemistry*, 63(1), p.81-87.

Behnke, R., Dal, H. et Kaliske, Michael, 2011. An extended tube model for thermo-viscoelasticity of rubberlike materials: Parameter identification and examples. *PAMM*, 11(1), p.353-354.

Bellander, M., 1998. High Pressure Vulcanization: Crosslinking of Diene Rubbers Without Vulcanization Agents.

- Bernstein, B., Kearsley, E.A. et Zapas, L.J., 1963. A Study of Stress Relaxation with Finite Strain. *Transactions of the Society of Rheology*, 7(1), p.391-410.
- Billon, N., 2003. Effet de couplage thermomécanique dans la caractérisation du comportement de polymères solides. *Mécanique & Industries*, 4(4), p.357-364.
- Boukamel, A., 2006. Modélisation mécaniques et numériques des matériaux et structures en élastomères. Rapport HDR. Université de la Méditerranée-Aix-Marseille II.
- Boukamel, A., Méo, S., Débordes, O. et Jaeger, M., 2001. A thermo-viscoelastic model for elastomeric behaviour and its numerical application. *Archive of Applied Mechanics*, 71(12), p.785–801.
- Brady, R.F., 1992. Volume Change in the Polymerization of Spirocyclic Monomers: Causes, Effects, and Applications. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 32(2), p.135-181.
- Cantournet, S. et Desmorat, R., 2003. Modélisation thermodynamique du frottement interne et de l'hystérésis d'un élastomère. *Comptes Rendus Mécanique*, 331(4), p.265-270.
- Castañeda, P.P., 1996. Exact second-order estimates for the effective mechanical properties of nonlinear composite materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 44(6), p.827-862.
- Chadwick, P. et Creasy, C., 1984. Modified entropic elasticity of rubberlike materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 32(5), p.337–357.
- Le Chenadec, Y., 2008. Autoéchauffement, fatigue thermomécanique des élastomères. Rapport de thèse de doctorat. Ecole Polytechnique (EP/X), LMS UMR 7649.
- Chiou, B.-S. et Schoen, P.E., 2002. Effects of crosslinking on thermal and mechanical properties of polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(1), p.212-223.
- Choi, S.-S., 2000. Influence of rubber composition on change of crosslink density of rubber vulcanizates with EV cure system by thermal aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 75(11), p.1378–1384.
- Coleman, B.D. et Noll, W., 1961. Foundations of Linear Viscoelasticity. *Rev. Mod. Phys.*, 33(2), p.239-249.
- Coran, A.Y., 1964. Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics. *Rubber Chemistry and Technology*, 37, p.689.
- Coussy, O. et Ulm, F.-J., 1996. Creep and plasticity due to chemo-mechanical couplings. *Archive of Applied Mechanics*, 66(8), p.523-535.
- Cuadrado, T.R., Borrajo, J., Williams, R.J.J. et Clara, F.M., 1983. On the curing kinetics of unsaturated polyesters with styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 28(2), p.485–499.
- Deiber, J.A., Bortolozzi, R.A. et Peirotti, M.B., 1995. Modeling the vulcanization of rubbers in an oscillating bicone cell. *Journal of Applied Polymer Science*, 56(8), p.967-977.
- Diani, J., Fayolle, B. et Gilormini, P., 2009. A review on the Mullins effect. *European Polymer Journal*, 45(3), p.601-612.

DiBenedetto, A.T., 1987. Prediction of the glass transition temperature of polymers: A model based on the principle of corresponding states. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 25(9), p.1949-1969.

Dimier, F., 2003. Injection de systèmes réactifs: détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation. Rapport de thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Paris.

Ding, R., Leonov, A.I. et Coran, A.Y., 1996. A Study of the Vulcanization Kinetics of an Accelerated-Sulfur SBR Compound. *Rubber Chem. Technol.*, 69(1), p.81.

Dluzneski, P.R., 2001. Peroxide Vulcanization of Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 74(3), p.451-492.

El Labban, A., 2008. Optimisation du cycle de cuisson d'une pièce moulée en élastomère, Rapport de thèse de doctorat, Université de Nantes.

Eyheramendy, D., 2005. Advanced object models for mathematical consistency enforcement in scientific computing. *WSEAS Transactions on Mathematics*, 4(4), p.457-463.

Eyheramendy, D., 2007. Advanced object-oriented techniques for coupled multiphysics. In: 11th International Conference on Civil, Structural and Environmental Engineering Computing & 9th International Conference on the Application of Artificial Intelligence to Civil, Structural and Environmental Engineering.

Eyheramendy, D., 2004. Java for nonlinear computational mechanics: An initial approach to handle complexity, NATO Advance Workshop: Multi-physics and Multi-scale computer models in nonlinear analysis and optimal design of engineering structures under extreme conditions, Bled, Slovenia, Eds. Ibrahimbegovic & Brank, (June 2004) pp. 476-480.

Eyheramendy, D., 2003. Object-oriented parallel CFD with JAVA. In: 15th International Conference on Parallel Computational Fluid Dynamics, Eds. Chetverushkin, Ecer, Satofuka, Périaux, Fox, Ed. Elsevier. p. 409-416.

Eyheramendy, D. et Guibert, D., 2004. A Java Approach for Finite Elements Computational Mechanics. ECCOMAS 2004, Jyväskylä, Finland.

Eyheramendy, D. et Oudin-Dardun, F., 2007. Advanced Object-Oriented Techniques for Coupled Multiphysics. B. H. V. Topping, éd. In: Computational Science, Engineering & Technology Series. Saxe-Coburg Publications, Stirlingshire, UK, p. 37-60.

Eyheramendy, Dominique, 2011. Advanced object-oriented paradigms for parallel computational mechanics, Computational Science, Engineering and Technology Series :27, ©Saxe-Cobourg Publications, Chap. 6 (2011) pp. 135-157.

Fan, R.L. et al., 2001. Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates. *Polymer Testing*, 20(8), p.925-936.

Fournier, J., Williams, G., Duch, C. et Aldridge, G.A., 1996. Changes in Molecular Dynamics during Bulk Polymerization of an Epoxide-Amine System As Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy. *Macromolecules*, 29(22), p.7097-7107.

- Gehman, S.D., Jones, P.J., Wilkinson, C.S. et Woodford, D.E., 1950. Low Temperature Stiffening of Elastomers. *Ind. Eng. Chem.*, 42(3), p.475-482.
- Gent, A.N., 1962. Some chemical effects in fatigue cracking of vulcanized rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*, 6(23), p.497-502.
- Germain, P., 1973. *Cours de mécanique des milieux continus: Théorie générale*, Masson.
- Ghoreishy, M.H.R., 2009. Numerical Simulation of the Curing Process of Rubber Articles. WU Oster, Computational Materials, Nova Science Publishers, New York, p.445-478.
- Ghoreishy, M.H.R. et Naderi, G., 2005. Three-dimensional Finite Element Modeling of Rubber Curing Process. *Journal of Elastomers and Plastics*, 37(1), p.37-53.
- Ghosh, P. et al., 2003. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: From reaction mechanisms to a rational kinetic model. *Rubber chemistry and technology*, 76(3), p.592-693.
- Göktepe, S. et Miehe, Christian, 2005. A micro-macro approach to rubber-like materials. Part III: The micro-sphere model of anisotropic Mullins-type damage. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53(10), p.2259-2283.
- Govindjee, Sanjay et Simo, Juan, 1991. A micro-mechanically based continuum damage model for carbon black-filled rubbers incorporating Mullins' effect. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 39(1), p.87-112.
- Grandcoin, J., 2008. Contribution à la modélisation du comportement dissipatif des élastomères chargés : D'une modélisation micro-physiquement motivée vers la caractérisation de la fatigue, Rapport de thèse de doctorat, Université de Provence.
- Halphen, B. et Son Nguyen, Q., 1975. Sur les matériaux standard généralisés. *Journal de Mécanique*, 14, p.39-63.
- Heinrich, G., Klüppel, M. et Vilgis, T.A., 2002. Reinforcement of elastomers. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(3), p.195-203.
- Holzapfel, G. et Simo, JC, 1996. Entropy elasticity of isotropic rubber-like solids at finite strains. *Computer Methods in applied mechanics and engineering*, 132(1-2), p.17-44.
- Holzapfel, G.A. et Simo, J.C., 1996. Entropy elasticity of isotropic rubber-like solids at finite strains. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 132(1-2), p.17-44.
- Hossain, M., 2010. Modelling and Computation of Polymer Curing. Doctoral thesis. Lehrstuhl für Techn. Mechanik.
- Hossain, Mokarram et Steinmann, Paul, 2011. Extension of the Arruda-Boyce model to the modelling of the curing process of polymers. *PAMM*, 11(1), p.389-390.
- Hughes, T.J.R. et Pister, K.S., 1978. Consistent linearization in mechanics of solids and structures. *Computers & Structures*, 8(3-4), p.391-397.

- Isayev, A.I. et Deng, J.S., 1988. Nonisothermal Vulcanization of Rubber Compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 61(2), p.340-361.
- Jean, A., 2009. Etude d'un élastomère chargé, de sa nanostucture à son macro-comportement. Thèse de doctorat. Rapport de thèse de doctorat, Centre des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paristech.
- Kaliske, M., Zopf, C. et Brüggemann, C., 2010. Experimental Characterization and Constitutive Modeling of the Mechanical Properties of Uncured Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 83, p.1.
- Kannan, K. et Rajagopal, K., 2011. A thermodynamical framework for chemically reacting systems. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik (ZAMP)*, p.1–33.
- Khédimi, F., 2011. Modélisation micromécanique des élastomères chargés, Rapport de thèse de doctorat, Université de Provence.
- Kiasat, Marissen, Mechanical Maritime and Materials Engineering et TU Delft, 2000. Curing Shrinkage and Residual Stresses in Viscoelastic Thermosetting Resins and Composites.
- Kim, J., Moon, T.J. et Howell, J.R., 2002. Cure Kinetic Model, Heat of Reaction, and Glass Transition Temperature of AS4/3501-6 Graphite-Epoxy Prepregs. *Journal of Composite Materials*, 36(21), p.2479 -2498.
- Kim, Y.K. et White, Scott R, 1996. Stress relaxation behavior of 3501-6 epoxy resin during cure. *Polymer Engineering & Science*, 36(23), p.2852-2862.
- Klinge, S., Bartels, A. et Steinmann, P., 2012. Modeling of curing processes based on a multi-field potential. Single- and multiscale aspects. *International Journal of Solids and Structures*, 49(17), p.2320-2333.
- Kolesnikova, N.N., Ostroukhova, O.A. et Popov, A.A., 2007. Kinetics of sulfur vulcanization of 1,4-cis-polyisoprene by differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(2), p.754–757.
- Koscher, M., 2003. Etude de l' extrusion monovis de mélanges d' élastomères : Approche expérimentale et simulation numérique. Rapport de thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Mines ParisTech.
- Lahellec, N. et Suquet, P., 2004. Nonlinear composites: a linearization procedure, exact to second-order in contrast and for which the strain-energy and affine formulations coincide. *Comptes Rendus Mécanique*, 332(9), p.693–700.
- Lake, G.J., 1995. Fatigue and fracture of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 68, p.435.
- Leblanc, J.L., 2002. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, 27(4), p.627-687.
- Legrand, M. et Bellenger, V., 2001. Estimation of the cross-linking ratio and glass transition temperature during curing of amine-cross-linked epoxies. *Composites Science and Technology*, 61(10), p.1485-1489.

- Lejeunes, S., Boukamel, A. et Méo, S., 2011. Finite element implementation of nearly-incompressible rheological models based on multiplicative decompositions. *Computers & Structures*, 89(3–4), p.411-421.
- Lejeunes, S., Méo, S., Boukamel, A. et others, 2009. Un schéma direct d'intégration numérique de modèles visco-hyperélastiques par relaxation radiale. In: *Actes du Colloque National en Calcul des Structures*.
- Li, C., Potter, K., Wisnom, M.R. et Stringer, G., 2004. In-situ measurement of chemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method. *Composites Science and Technology*, 64(1), p.55-64.
- Liebl, C., Jöhrlitz, Michael, Yagimli, Bülent et Lion, Alexander, 2011. Three-dimensional chemothermomechanically coupled simulation of curing adhesives including viscoplasticity and chemical shrinkage. *Computational Mechanics*, Volume 49, Number 5, Pages 603-615.
- Likožar, B. et Krajnc, M., 2011. Cross-Linking of Polymers: Kinetics and Transport Phenomena. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50(3), p.1558-1570.
- Likožar, B. et Krajnc, M., 2007. Kinetic and heat transfer modeling of rubber blends' sulfur vulcanization with N-t-butylbenzothiazole-sulfenamide and N,N-di-t-butylbenzothiazole-sulfenamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1), p.293-307.
- Likožar, B. et Krajnc, M., 2009. Simulation of chemical kinetics of elastomer crosslinking by organic peroxides. *Polymer Engineering & Science*, 49(1), p.60-72.
- Lion, A., 1997. A physically based method to represent the thermo-mechanical behaviour of elastomers. *Acta Mechanica*, 123(1), p.1–25.
- Lion, A. et Hofer, P., 2007. On the phenomenological representation of curing phenomena in continuum mechanics. *Archives of Mechanics*, 59(1), p.59–89.
- Lion, A. et Jöhrlitz, M., 2012. On the representation of chemical ageing of rubber in continuum mechanics. *International Journal of Solids and Structures*, 49(10), p.1227-1240.
- Lion, A. et Yagimli, B., 2008. Differential scanning calorimetry – continuum mechanical considerations with focus to the polymerisation of adhesives. *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 88(5), p.388-402.
- Lion, A., 1996. A constitutive model for carbon black filled rubber: Experimental investigations and mathematical representation. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 8(3), p.153-169.
- Lion, A., 2000. Constitutive modelling in finite thermoviscoplasticity: a physical approach based on nonlinear rheological models. *International Journal of Plasticity*, 16(5), p.469-494.
- Lion, A., 1997. On the large deformation behaviour of reinforced rubber at different temperatures. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 45(11-12), p.1805-1834.
- Liu, J., Cao, D. et Zhang, L., 2009. Static and dynamic properties of model elastomer with various cross-linking densities: A molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*, 131(3), p.034903-034903-10.

- Loeffel, K. et Anand, L., 2011. A chemo-thermo-mechanically coupled theory for elastic-viscoplastic deformation, diffusion, and volumetric swelling due to a chemical reaction. *International Journal of Plasticity*, Volume 27, Issue 9, Pages 1409–1431.
- Loo, C.T., 1974. High temperature vulcanization of elastomers: 3. Network structure of efficiently vulcanized natural rubber mixes. *Polymer*, 15(11), p.729–737.
- Lu, S. et Pister, K., 1975. Decomposition of deformation and representation of the free energy function for isotropic thermoelastic solids. *International Journal of Solids and Structures*, 11(7-8), p.927–934.
- Maes, C., Devaux, J., Legras, R. et McGrail, P.T., 1995. Glass transition temperature of crosslinked poly(ether sulfone)s. *Polymer*, 36(16), p.3159-3164.
- Marchal, J., 2006. Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : effet sur les chaînes amorphes. Rapport de thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay.
- Marckmann, G., 2004. Contribution à l'étude des élastomères et des membranes soufflées. Thèse doctorat. Rapport de thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes.
- Mark, J.E., Erman, B. et Eirich, F.R., 2005. *Science And Technology Of Rubber*, Academic Press.
- Martinez, J.-M., 2005. Modélisation et caractérisation du comportement hyper-visco-plastique d'un élastomère sous sollicitations multi-harmoniques et à différentes températures,
- Meo, S., 2000. Modélisation numérique du comportement mécanique de structures en élastomère : De l'élasticité à la thermo-visco-hyperélasticité. Rapport de thèse de doctorat, Université de la Méditerranée.
- Miehe, C., 1995. Discontinuous and continuous damage evolution in Ogden-type large-strain elastic materials. *Eur. J. Mech. A/Solids*, 14(5), p.697-720.
- Miehe, C., 1995. Entropic thermoelasticity at finite strains. Aspects of the formulation and numerical implementation. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 120(3-4), p.243–269.
- Miehe, C., Keck, J., 2000. Superimposed finite elastic–viscoelastic–plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithmic implementation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48(2), p.323-365.
- Moreau, C., 2000. Étude expérimentale et numérique de l'hyperélasticité avec prise en compte de la compressibilité : identification paramétrique inverse, application aux élastomères compacts : polychloroprène, mélanges à base de caoutchouc naturel. Thèse doctorat. Doctoral thesis. [s.n.], [S.I.].
- Morman, K.N., 1988. An adaptation of finite linear viscoelasticity theory for rubber-like viscoelasticity by use of a generalized strain measure. *Rheologica Acta*, 27(1), p.3-14.
- Morrison, N.J. et Porter, M., 1984. Temperature Effects on the Stability of Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology*, 57(1), p.63-85.
- Mullins, L., 1948. Effect of stretching on the properties of rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 21, p.281-300.

- Nguyen, V.H., 2005. Couplage dégradation chimique-comportement en compression du béton. Rapport de thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- O'Brien, D.J., Mather, Patrick T. et White, Scott R., 2001. Viscoelastic Properties of an Epoxy Resin during Cure. *Journal of Composite Materials*, 35(10), p.883 -904.
- Okhrimenko, I.S., 1960. The Vulcanization of Rubber under High Pressure. *Rubber Chem. Technol.*, 33(4), p.1019.
- Payne, A.R., Whittaker, R.E. et Smith, J.F., 1972. Effect of vulcanization on the low-strain dynamic properties of filled rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*, 16(5), p.1191–1212.
- Pichon, P., 2010. Fatigue thermomécanique des élastomères polyuréthane : caractérisation expérimentale de l'évolution des microstructures et modélisation des échanges thermiques. Rapport de thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- Prime, R.B., 1973. Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction. *Polymer Engineering & Science*, 13(5), p.365–371.
- Rabearison, N., Jochum, C. et Grandidier, J.C., 2009. A FEM coupling model for properties prediction during the curing of an epoxy matrix. *Computational Materials Science*, 45(3), p.715–724.
- Rambert, G., Jugla, G., Grandidier, J.-C. et Cangemi, L., 2006. A modelling of the direct couplings between heat transfer, mass transport, chemical reactions and mechanical behaviour. Numerical implementation to explosive decompression. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(4), p.571-584.
- Ramier, J., 2004. Comportement mécanique d'élastomères chargés : influence de l'adhésion charge-polymère : influence de la morphologie. Rapport de thèse de doctorat. INSA de Lyon.
- Reese, S., 2003. A micromechanically motivated material model for the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers. *International Journal of Plasticity*, 19(7), p.909-940.
- Reese, S. et Govindjee, S., 1998. A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects. *International Journal of Solids and Structures*, 35(26), p.3455–3482.
- Reese, S. et Govindjee, S., 1997. Theoretical and numerical aspects in the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 1(4), p.357–396.
- Robisson, A., 2000. Comportement visco-hyperélastique endommageable d'élastomères (SBR et PU) : prevision de la durée de vie en fatigue, Rapport de thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, ParisTech.
- Saintier, N., 2001. Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé: mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure, Rapport de thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, ParisTech
- Sasuga, T. et Takehisa, M., 1975. Effect of high pressure on radiation-induced cross-linking of synthetic rubbers, *J. Macromol. SCI-PHYS.*, B11(3), p. 389-401.

- Le Saux, V., 2010. Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure. Rapport de thèse de doctorat. Université De Bretagne Occidentale.
- Sidoroff, F., 1977. Rhéologie non-linéaire et variables internes tensorielles. In: Symposium francopolonais, Cracovie.
- Sidoroff, F., 1974. Un modèle viscoélastique non linéaire avec configuration intermédiaire. J. de Mécanique, 13, p.679-713.
- Sourour, S. et Kamal, M.R., 1976. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics. *Thermochimica Acta*, 14(1-2), p.41-59.
- Stainier, L., Bouery, C., 2011. Approche énergétique variationnelle pour la simulation thermo-mécanique couplée des problèmes dynamiques, 10e colloque national en calcul des structures, Giens : France.
- Toki, S., Fujimaki, T. et Okuyama, M., 2000. Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique. *Polymer*, 41(14), p.5423-5429.
- Tonpheng, B. et Andersson, O., 2008. Crosslinking, thermal properties and relaxation behaviour of polyisoprene under high-pressure. *European Polymer Journal*, 44(9), p.2865-2873.
- Tonpheng, B. et Andersson, O., 2006. In situ high-pressure vulcanization and thermal properties of polyisoprene. *High Pressure Research*, 26(4), p.415-419.
- Tonpheng, B., Yu, J. et Andersson, O., 2011. Effects of cross-links, pressure and temperature on the thermal properties and glass transition behaviour of polybutadiene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(33), p.15047.
- Trabelsi, S., Albouy, P.-A. et Rault, J., 2004. Stress-Induced Crystallization Properties of Natural and Synthetic CIS-Polyisoprene. *Rubber Chemistry and Technology*, 77(2), p.303-316.
- Treloar, L.R., 2005. The physics of rubber elasticity, Oxford University Press, USA.
- Ulm, F.J. et Coussy, O., 1995. Modeling of thermochemomechanical couplings of concrete at early ages. *Journal of engineering mechanics*, 121, p.785.
- Vandenbroucke, A., 2010. Étude du comportement mécanique pour différentes températures d'un élastomère : caractérisations expérimentale et numérique. Rapport de thèse de doctorat. Université De Bretagne Sud.
- Vujošević, L. et Lubarda, V.A., 2002. Finite-strain thermoelasticity based on multiplicative decomposition of deformation gradient. *Theoretical and applied mechanics*, (28-29), p.379-399.
- White, S. R, Mather, P. T et Smith, M.J., 2002. Characterization of the cure-state of DGEBA-DDS epoxy using ultrasonic, dynamic mechanical, and thermal probes. *Polymer Engineering & Science*, 42(1), p.51-67.
- Wilkinson, C.S. et Gehman, S.D., 1949. Vulcanization at High Pressures. *Industrial & Engineering Chemistry*, 41(4), p.841-846.

- Wineman, A. et Shaw, J., 2007. Combined deformation- and temperature-induced scission in a rubber cylinder in torsion. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 42(2), p.330-335.
- Wineman, A. et Shaw, J., 2008. Influence of thermally induced scission and crosslinking on the post-scission inflation of circular elastomeric membranes. *International Journal of Engineering Science*, 46(8), p.758-774.
- Woo, C.-S. et al., 2009. Fatigue life prediction of vulcanized natural rubber subjected to heat-aging. *Procedia Engineering*, 1(1), p.9-12.
- Yagimli, B. et Lion, A., 2011. Experimental investigations and material modelling of curing processes under small deformations. *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 91(5), p.342-359.
- Yang, Q., Stainier, L. et Ortiz, M., 2006. A variational formulation of the coupled thermo-mechanical boundary-value problem for general dissipative solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54(2), p.401-424.
- Youssef, M.H., 2003. Influence of sulfur content and curing time on the glass transition parameters in SBR vulcanizates: an ultrasonic study. *Polymer Testing*, 22(2), p.235-242.

# ANNEXE

## A

## Calcul des tenseurs d'élasticité

Calcul  $\partial \mathbf{F}^{-1} / \partial \mathbf{F}$  :

$$\frac{\partial \mathbf{F}^{-1}}{\partial \mathbf{F}} = -\mathbf{F}^{-1} \mathbb{O} \mathbf{F}^{-1} \quad (\text{A-1})$$

Où  $\mathbb{O}$  est un produit de tenseur d'ordre 4 qui est défini par  $(A \mathbb{O} B)_{ijkl} = A_{ik} B_{lj}$

Calcul  $\frac{\partial \mathbf{F}^{-T}}{\partial \mathbf{F}}$  :

$$\frac{\partial \mathbf{F}^{-T}}{\partial \mathbf{F}} = -\mathbf{F}^{-T} \mathbb{Q} \mathbf{F}^{-T} \quad (\text{A-2})$$

Où  $\mathbb{Q}$  est un produit de tenseur d'ordre 4 qui est défini par  $(A \mathbb{Q} B)_{ijkl} = A_{il} B_{kj}$

Calcul  $\frac{\partial \bar{\mathbf{F}}}{\partial \mathbf{F}}, \frac{\partial \bar{\mathbf{F}}^T}{\partial \mathbf{F}}$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\mathbf{F}}}{\partial \mathbf{F}} &= J^{-1/3} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{F}} + \mathbf{F} \otimes \frac{\partial J^{-1/3}}{\partial \mathbf{F}} = J^{-1/3} \left( \mathbb{I} - \frac{1}{3} \mathbf{F} \otimes \mathbf{F}^{-T} \right) \\ \frac{\partial \bar{\mathbf{F}}^T}{\partial \mathbf{F}} &= J^{-1/3} \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial \mathbf{F}} + \mathbf{F}^T \otimes \frac{\partial J^{-1/3}}{\partial \mathbf{F}} = J^{-1/3} \left( \mathbb{1} \mathbb{Q} \mathbb{1} - \frac{1}{3} \mathbf{F}^T \otimes \mathbf{F}^{-T} \right) \end{aligned} \quad (\text{A-3})$$

Calcul  $\frac{\partial \bar{\mathbf{B}}}{\partial \mathbf{F}}$  :

$$\frac{\partial \bar{\mathbf{B}}}{\partial \mathbf{F}} = \frac{\partial \left( J^{-\frac{2}{3}} \mathbf{F} \mathbf{F}^T \right)}{\partial \mathbf{F}} \quad (\text{A-4})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_{ij}}{\partial \mathbf{F}_{kl}} &= \frac{\partial \left( J^{-\frac{2}{3}} \mathbf{F}_{im} \mathbf{F}_{mj}^T \right)}{\partial \mathbf{F}_{kl}} = -\frac{2}{3} J^{-\frac{2}{3}} \mathbf{F}_{im} \mathbf{F}_{mj}^T \mathbf{F}_{kl}^{-T} + J^{-\frac{2}{3}} \delta_{ik} \delta_{ml} \mathbf{F}_{mj}^T + J^{-\frac{2}{3}} \delta_{jk} \delta_{ml} \mathbf{F}_{im} \\ &= -\frac{2}{3} J^{-\frac{2}{3}} \mathbf{B}_{ij} \mathbf{F}_{kl}^{-T} + J^{-\frac{2}{3}} \delta_{ik} \mathbf{F}_{lj}^T + J^{-\frac{2}{3}} \delta_{jk} \mathbf{F}_{il} \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\partial \bar{\mathbf{B}}}{\partial \mathbf{F}} = J^{-\frac{2}{3}} \left( -\frac{2}{3} \mathbf{B} \otimes \mathbf{F}^{-T} + \mathbf{1} \otimes \mathbf{F}^T + \mathbf{F} \otimes \mathbf{1} \right)} \quad (\text{A-5})$$

Calcul  $\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathbf{F}}$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{L}_{ij}}{\partial \mathbf{F}_{kl}} &= \frac{\partial \dot{\mathbf{F}}_{im} \mathbf{F}_{mj}^{-1}}{\partial \mathbf{F}_{kl}} = \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial (\mathbf{F}_{im} - \mathbf{F}_{0im}) \mathbf{F}_{mj}^{-1}}{\partial \mathbf{F}_{kl}} = \frac{1}{\Delta t} \left( \delta_{ik} \delta_{ml} \mathbf{F}_{mj}^{-1} + (\mathbf{F}_{im} - \mathbf{F}_{0im}) \frac{\partial \mathbf{F}_{mj}^{-1}}{\partial \mathbf{F}_{kl}} \right) \\ &= \frac{1}{\Delta t} \left( \delta_{ik} \mathbf{F}_{lj}^{-1} + (\mathbf{F}_{im} - \mathbf{F}_{0im}) \frac{\partial \mathbf{F}_{mj}^{-1}}{\partial \mathbf{F}_{kl}} \right) = \frac{1}{\Delta t} \left( \delta_{ik} \mathbf{F}_{lj}^{-1} - (\mathbf{F}_{im} - \mathbf{F}_{0im}) \mathbf{F}_{mk}^{-1} \mathbf{F}_{lj}^{-1} \right) \\ &= \frac{1}{\Delta t} \left( \delta_{ik} \mathbf{F}_{lj}^{-1} - \mathbf{F}_{im} \mathbf{F}_{mk}^{-1} \mathbf{F}_{lj}^{-1} + \mathbf{F}_{0im} \mathbf{F}_{mk}^{-1} \mathbf{F}_{lj}^{-1} \right) = \frac{1}{\Delta t} \left( \delta_{ik} \mathbf{F}_{lj}^{-1} - \delta_{ik} \mathbf{F}_{lj}^{-1} + \mathbf{F}_{0im} \mathbf{F}_{mk}^{-1} \mathbf{F}_{lj}^{-1} \right) \\ &= \frac{1}{\Delta t} \mathbf{F}_{0im} \mathbf{F}_{mk}^{-1} \mathbf{F}_{lj}^{-1} \\ &\quad \boxed{\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathbf{F}} = \frac{1}{\Delta t} (\mathbf{F}_0 \mathbf{F}^{-1}) \otimes \mathbf{F}^{-1}} \end{aligned} \quad (\text{A-6})$$

Calcul  $\frac{\partial \mathbf{L}^T}{\partial \mathbf{F}}$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{L}_{ij}^T}{\partial \mathbf{F}_{kl}} &= \frac{\partial \mathbf{L}_{ji}}{\partial \mathbf{F}_{kl}} = \frac{1}{\Delta t} \mathbf{F}_{0jm} \mathbf{F}_{mk}^{-1} \mathbf{F}_{li}^{-1} = \frac{1}{\Delta t} \mathbf{F}_{il}^{-T} \mathbf{F}_{km}^{-T} \mathbf{F}_{0mj}^T \\ &\quad \boxed{\frac{\partial \mathbf{L}^T}{\partial \mathbf{F}} = \frac{1}{\Delta t} \mathbf{F}^{-T} \otimes (\mathbf{F}^{-T} \mathbf{F}_0^T)} \end{aligned} \quad (\text{A-7})$$

Calcul  $\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial \mathbf{F}}$  :

$$\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial \mathbf{F}} = -\frac{1}{2\Delta t} \left[ \left( \mathbf{F}_0 \mathbf{F}^{-1} \right) \odot \mathbf{F}^{-1} + \mathbf{F}^{-T} \odot \left( \mathbf{F}_0 \mathbf{F}^{-1} \right)^T \right] \quad (\text{A-8})$$

La relation entre le premier tenseur de contrainte de Piola-Kirchhoff et le tenseur de contrainte de Kirchhoff est donnée par :

$$\begin{aligned} \mathbf{\Pi}^{iso} &= J \left( \boldsymbol{\sigma}_{eq} + \boldsymbol{\sigma}_{neq} \right) \mathbf{F}^{-T} = \boldsymbol{\tau}_{eq} \mathbf{F}^{-T} + \boldsymbol{\tau}_{neq} \mathbf{F}^{-T} \\ \boldsymbol{\tau}_{eq} &= 2 \left( \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{I}_1} \bar{\mathbf{B}} - \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{I}_2} \bar{\mathbf{B}}^{-1} \right) : \mathbf{P} \\ \boldsymbol{\tau}_{neq} &= 2 \sum_i \frac{\partial \rho_0 \psi_{neq,i}}{\partial \bar{I}_{1e,i}} \bar{\mathbf{B}}_e : \mathbf{P} \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

où  $\mathbf{P}$  désigne l'opérateur déviatorique (tenseur d'ordre 4) qui est calculé par l'expression suivante :

$$\mathbf{P} = \mathbb{I} - \frac{1}{3} \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \quad (\text{A-10})$$

où  $\mathbb{I}$  est le tenseur d'unité d'ordre 4.

Calcul  $\mathbb{C}_m^{iso}$  :

$$\mathbb{C}_m^{iso} = \frac{\partial \mathbf{\Pi}^{iso}}{\partial \mathbf{F}} = \frac{\partial \boldsymbol{\tau}^D \mathbf{F}^{-T}}{\partial \mathbf{F}} = \boldsymbol{\tau}^D \left( \mathbf{F}^{-T} \odot \mathbf{F}^{-T} \right) + \frac{\partial \boldsymbol{\tau}^D}{\partial \mathbf{F}} \odot \mathbf{F}^{-T} \quad (\text{A-11})$$

où  $\odot$  est un produit de tenseur d'ordre 4 avec la définition suivante  $(A \odot B)_{ijkl} = A_{imkl} \odot B_{mj}$

Avec

$$\begin{aligned} \frac{\partial \boldsymbol{\tau}^D}{\partial \mathbf{F}} &= \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{eq}}{\partial \mathbf{F}} + \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{neq}}{\partial \mathbf{F}} \\ &= \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{eq}}{\partial \bar{\mathbf{B}}} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}}{\partial \mathbf{F}} + \sum_i \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{neq}}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}} \end{aligned} \quad (\text{A-12})$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{eq}}{\partial \bar{\mathbf{B}}} = \frac{\partial \left( 2 \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{\mathbf{B}}} \right)}{\partial \bar{\mathbf{B}}} = 2 \left( \mathbb{I} \odot \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{\mathbf{B}}} + \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{\mathbf{B}} \partial \bar{\mathbf{B}}} \right) \quad (\text{A-13})$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{\mathbf{B}}} &= \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial \bar{\mathbf{B}}} + \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial I_2} \frac{\partial I_2}{\partial \bar{\mathbf{B}}} = \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial I_1} \mathbf{1} + \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial I_2} (I_1 \mathbf{1} - \bar{\mathbf{B}}) \\ \frac{\partial I_1}{\partial \bar{\mathbf{B}}} &= \mathbf{1} \\ \frac{\partial I_2}{\partial \bar{\mathbf{B}}} &= I_1 \mathbf{1} - \bar{\mathbf{B}} \\ \bar{\mathbf{B}} \frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{\mathbf{B}} \partial \bar{\mathbf{B}}} &= \frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{eq}}{\partial I_1 \partial I_1} \bar{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{1} + \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial I_2} (\bar{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{1} - \bar{\mathbf{B}} \otimes \bar{\mathbf{B}})\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{neq,i}}{\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e} = 2C_{10e,i}(\theta, \xi) \mathbf{P} \quad (\text{A-14})$$

Calcul  $\mathbb{C}_m^{vol}$  :

$$\boxed{\mathbb{C}_m^{vol} = pJ(\mathbf{F}^{-T} \otimes \mathbf{F}^{-T} - \mathbf{F}^{-T} \otimes \mathbf{F}^{-T})} \quad (\text{A-15})$$

Le calcul de  $\partial \bar{\mathbf{D}}_a^o / \partial \mathbf{F}$  est donné par :

$$\begin{aligned}{}^2\bar{\mathbf{D}}_a^o &= \frac{\boldsymbol{\sigma}_{neq,2}}{\eta_v(\theta, \xi)} = \frac{2J^{-1}C_{10e,2}}{\eta_v(\theta, \xi)} {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D \\ \boxed{\frac{\partial {}^2\bar{\mathbf{D}}_a^o}{\partial \mathbf{F}} &= \frac{2J^{-1}C_{10e,2}}{\eta_v(\theta, \xi)} \left( \frac{\partial {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\partial \mathbf{F}} - {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D \otimes \mathbf{F}^{-T} \right)}\end{aligned} \quad (\text{A-16})$$

Calcul  $\mathbb{C}_{u\theta}$  :

$$\boxed{\mathbb{C}_{u\theta} = \left( \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{eq}}{\partial \theta} + \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{neq}}{\partial \theta} \right) \mathbf{F}^{-T}} \quad (\text{A-17})$$

où le terme  $\partial \boldsymbol{\tau}_{eq} / \partial \theta$  est calculé facilement par l'équation suivante :

$$\frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{eq}}{\partial \theta} = 2 \left( \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{I}_1 \partial \theta} \bar{\mathbf{B}} - \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{I}_2 \partial \theta} \bar{\mathbf{B}}^{-1} \right) : \mathbf{P} \quad (\text{A-18})$$

Tandis que le terme  $\partial \boldsymbol{\tau}_{neq} / \partial \theta$  entraine une détermination de la dérivation de  $\partial \bar{\mathbf{B}}_e / \partial \theta$  qui est calculée dans le paragraphe suivant.

$$\left. \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{neg}}{\partial \theta} \right|_{k+1} = \sum_i \left( 2 \frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{neg,i}}{\partial \bar{I}_{1e,i} \partial \theta} \right|_{k+1} {}^i \bar{\mathbf{B}}_e + 2 \frac{\partial \rho_0 \psi_{neg,i}}{\partial \bar{I}_{1e,i}} \frac{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \theta} \right|_{k+1} : \mathbf{P} \quad (\text{A-19})$$

Calcul  $\mathbb{C}_{u\xi}$  :

$$\mathbb{C}_{u\xi} = \left[ \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{eq}}{\partial \xi} + \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{neg}}{\partial \xi} \right] \mathbf{F}^{-T} \quad (\text{A-20})$$

avec

$$\frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{eq}}{\partial \xi} = 2 \left( \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{I}_1 \partial \xi} \bar{\mathbf{B}} - \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{I}_2 \partial \xi} \bar{\mathbf{B}}^{-1} \right) : \mathbf{P} \quad (\text{A-21})$$

Et

$$\left. \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{neg}}{\partial \xi} \right|_{k+1} = \sum_i \left( 2 \frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{neg,i}}{\partial \bar{I}_{1e,i} \partial \xi} \right|_{k+1} {}^i \bar{\mathbf{B}}_e + 2 \frac{\partial \rho_0 \psi_{neg,i}}{\partial \bar{I}_{1e,i}} \frac{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \xi} \right|_{k+1} : \mathbf{P} \quad (\text{A-22})$$

Calcul  $\mathbb{C}_{\theta u}$  :

$$\mathbb{C}_{\theta u} = \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial (\rho_0 C (\theta - \theta_0))}{\partial \mathbf{F}} - (\Phi_M + \Phi_C + l_M) \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} - J \frac{\partial (\Phi_M + \Phi_C + l_M)}{\partial \mathbf{F}} - \frac{\partial (J l_C)}{\partial \mathbf{F}} \quad (\text{A-23})$$

Calcul des termes de (A-23):

$$\frac{1}{\Delta t} \frac{\partial (\rho_0 C (\theta - \theta_0))}{\partial \mathbf{F}} = -\dot{\theta} \theta 2 \alpha^2 K_V J_T^{-3} J_C^{-1} (3 J J_T^{-1} J_C^{-1} - 1) \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \quad (\text{A-24})$$

La dérivation de ces dissipations par rapport au gradient de déformation est donnée comme suit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_C (\theta, \xi)}{\partial \mathbf{F}} &= 0 \\ \frac{\partial \Phi_M (\bar{\mathbf{B}}_e, J, \theta, \xi)}{\partial \mathbf{F}} &= \frac{\partial \Phi_M}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial J} \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \end{aligned} \quad (\text{A-25})$$

Pour modèle de Bingham :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_M (\bar{\mathbf{B}}_e, J, \theta, \xi)}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} &= \left( \frac{4 (C_{10e} J^{-1})^2}{\eta_{vp}} [f] + \frac{2 C_{10e} J^{-1}}{\eta_{vp}} \langle f \rangle \frac{1}{\|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|} \right) \bar{\mathbf{B}}_e^D \\ \frac{\partial \Phi_M (\bar{\mathbf{B}}_e, J, \theta, \xi)}{\partial J} &= -\frac{4 C_{10e}^2}{\eta_{vp}} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^2 [f] J^{-3} - \frac{2 C_{10e}}{\eta_{vp}} \langle f \rangle \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| J^{-2} \end{aligned} \quad (\text{A-26})$$

Où  $[f]$  désigne la fonction de Heaviside tel que  $f = 1$  pour  $f > 0$  par ailleurs  $f = 0$ .

Pour le modèle de Bingham-Maxwell :

$$\frac{\partial \Phi_M \left( {}^1\bar{\mathbf{B}}_e, {}^2\bar{\mathbf{B}}_e, \theta, \xi, J \right)}{\partial \mathbf{F}} = \frac{\partial \Phi_M}{\partial {}^1\bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial {}^1\bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial J} \mathbf{F}^{-T} + \frac{\partial \Phi_M}{\partial {}^2\bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial {}^2\bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}}$$

$$\frac{\partial \Phi_M}{\partial {}^1\bar{\mathbf{B}}_e} = \left( \frac{4 \left( C_{10e,1} J^{-1} \right)^2}{\eta_{vp}} [f] + \frac{2 C_{10e,1} J^{-1}}{\eta_{vp}} \langle f \rangle \frac{1}{\| {}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D \|} \right) {}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D$$
(A-27)

$$\frac{\partial \Phi_M}{\partial J} = - \frac{4 C_{10e,1}^2}{\eta_{vp}} \| {}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D \|^2 [f] J^{-3} - \frac{2 C_{10e,1}}{\eta_{vp}} \langle f \rangle \| {}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D \| J^{-2} - \frac{8 J^{-3} C_{10e,2}^2}{\eta_v} {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D : {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D$$

$$\frac{\partial \Phi_M}{\partial {}^2\bar{\mathbf{B}}_e} = \frac{8 J^{-2} C_{10e,2}^2}{\eta_v} {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D$$

Les termes de chaleur latente

$$Jl_M = \theta \left( \left( \frac{\partial \tau_{eq}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{neq}}{\partial \theta} \right) - J dp_\theta \mathbf{1} \right) : \mathbf{D} - \sum_i \theta \frac{\partial \tau_{neq,i}}{\partial \theta} : {}^i\bar{\mathbf{D}}_a^o$$
(A-28)

$$Jl_C = \theta \frac{\partial^2 \rho_0 \Psi}{\partial \theta \partial \xi} \dot{\xi}$$

Avec

$$-\theta \frac{\partial \tau_{neq,1}}{\partial \theta} : {}^1\bar{\mathbf{D}}_a^o = -\theta \frac{2}{\eta_{vp}} \langle f \rangle \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} \| {}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D \|$$
(A-29)

$$-\theta \frac{\partial \tau_{neq,2}}{\partial \theta} : {}^2\bar{\mathbf{D}}_a^o = -\theta \frac{2 J^{-1} C_{10e,2}}{\eta_v} \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \theta} \| {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D \|^2$$

Et les variations :

$$\frac{\partial Jl_M}{\partial \mathbf{F}} = \left( \theta \frac{\partial^2 \tau_{eq}}{\partial \theta \partial \mathbf{F}} + \theta \frac{\partial^2 \tau_{neq}}{\partial \theta \partial \mathbf{F}} - J dp_\theta \mathbf{1} \otimes \mathbf{F}^{-T} \right) : \mathbf{D} +$$

$$\left( \theta \frac{\partial \tau_{eq}}{\partial \theta} + \theta \frac{\partial \tau_{neq}}{\partial \theta} - J dp_\theta \mathbf{1} \right) : \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial \mathbf{F}} - \frac{\partial \left( \sum_i \theta \frac{\partial \tau_{neq,i}}{\partial \theta} : {}^i\bar{\mathbf{D}}_a^o \right)}{\partial \mathbf{F}}$$
(A-30)

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tau_{eq}}{\partial \theta \partial \mathbf{F}} &= \frac{\partial \tau_{eq}}{\partial \theta \partial \bar{\mathbf{B}}} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}}{\partial \mathbf{F}} \\ \frac{\partial \tau_{neq,i}}{\partial \theta \partial \mathbf{F}} &= \frac{\partial \tau_{neq,i}}{\partial \theta \partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \tau_{eq}}{\partial \theta \partial \bar{\mathbf{B}}} &= 2 \left( \frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{I}_1 \partial \theta} \mathbb{I} + \frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{I}_1 \partial \theta \partial \bar{I}_1} \bar{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{1} + \frac{\partial \rho_0 \psi_{eq}}{\partial \bar{I}_2 \partial \theta} \bar{\mathbf{B}}^{-1} \oplus \bar{\mathbf{B}}^{-1} \right) : \mathbf{P} \\ \frac{\partial^2 \tau_{neq,i}}{\partial \theta \partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e} &= 2 \frac{\partial C_{10e,i}}{\partial \theta} \mathbf{P}\end{aligned}\tag{A-31}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \left( \sum_i \theta \frac{\partial \tau_{neq,i}}{\partial \theta} : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o \right)}{\partial \mathbf{F}} &= \theta \left( \frac{2 \langle f \rangle}{\eta_{vp}} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} + \frac{4 C_{10e,1} J^{-1}[f]}{\eta} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} \left\| {}^1 \bar{\mathbf{B}}_e^D \right\| \right) \frac{{}^1 \bar{\mathbf{B}}_e^D}{\left\| {}^1 \bar{\mathbf{B}}_e^D \right\|} : \frac{\partial {}^1 \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}} - \\ &\quad \theta \frac{4 C_{10e,1} J^{-1}[f]}{\eta_{vp}} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} \left\| {}^1 \bar{\mathbf{B}}_e^D \right\|^2 \mathbf{F}^{-T} - \theta \frac{2 J^{-1} C_{10e,2}}{\eta_v} \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \theta} \left\| {}^2 \bar{\mathbf{B}}_e^D \right\|^2 \mathbf{F}^{-T} + \\ &\quad \theta \frac{4 J^{-1} C_{10e,2}}{\eta_v} \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \theta} {}^2 \bar{\mathbf{B}}_e^D : \frac{\partial {}^2 \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}}\end{aligned}\tag{A-32}$$

Pour

$$\frac{\partial J l_c}{\partial \mathbf{F}} = \theta \dot{\xi} \alpha \beta \frac{\partial g}{\partial \xi} K_v J_T^{-2} J_C^{-2} (4 J J_T^{-1} J_C^{-1} - 1) \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T}\tag{A-33}$$

Les valeur de la dérivée de  $\partial \rho_0 C / \partial \theta$  :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_0 C}{\partial \theta} &= \frac{C_1}{T_0} + \frac{\partial C_M}{\partial \theta} + \frac{\partial C_C}{\partial \theta} \\ \frac{\partial C_M}{\partial \theta} &= \alpha^2 K_v J J_T^{-3} J_C^{-1} (2 - 6 \theta \alpha J_T^{-1} - 3 J J_T^{-1} J_C^{-1} + 12 \alpha \theta J J_T^{-2} J_C^{-1}) \\ \frac{\partial C_C}{\partial \theta} &= -\rho_o k(\theta) \left( 4 \frac{E_a}{R} \theta^{-3} - 5 \left( \frac{E_a}{R} \right)^2 \theta^{-4} + \left( \frac{E_a}{R} \right)^3 \theta^{-5} \right) \frac{(1 - \xi)^{n+1}}{n + 1}\end{aligned}\tag{A-34}$$

Utilisant  $\partial \Phi_M / \partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e$  calculé dans (A-26), (A-27) avec

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi_M}{\partial \eta} &= -\frac{2C_{10e}}{\eta^2} \langle f \rangle J^{-1} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| \\
\frac{\partial \Phi_M}{\partial C_{10e}} &= \frac{2}{\eta} \langle f \rangle J^{-1} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| + \frac{4C_{10e}}{\eta} [f] J^{-2} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^2 \\
\frac{\partial \Phi_M}{\partial \chi} &= -\frac{2C_{10e} J^{-1}}{\eta} [f] \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|
\end{aligned} \tag{A-35}$$

Utilisant  $\partial \Phi_M / \partial^1 \bar{\mathbf{B}}_e$  calculé dans (A-26), (A-27) avec

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi_M}{\partial \eta_{vp}} &= -\frac{2C_{10e,1} J^{-1} \langle f \rangle}{\eta_{vp}^2} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| \\
\frac{\partial \Phi_M}{\partial C_{10e,1}} &= \frac{2 \langle f \rangle J^{-1}}{\eta} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| + \frac{4C_{10e,1} [f] J^{-2}}{\eta} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^2 \\
\frac{\partial \Phi_M}{\partial \chi} &= -\frac{2C_{10e} J^{-1} [f]}{\eta} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| \\
\frac{\partial \Phi_M}{\partial \eta_v} &= -\frac{2C_{10e} J^{-1} \langle f \rangle}{\eta^2} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| \\
\frac{\partial \Phi_M}{\partial^2 \bar{\mathbf{B}}_e} &= \frac{8J^{-2} C_{10e,2}^2}{\eta_v(\theta, \xi)} {}^2 \bar{\mathbf{B}}_e^D
\end{aligned} \tag{A-36}$$

Et

$$\begin{aligned}
\frac{\partial J_{l_M}}{\partial \theta} &= \left( \left( \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{eq}}{\partial \theta} + \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{neq}}{\partial \theta} \right) - J dp_\theta \mathbf{1} \right) : \mathbf{D} + \theta \left( \underbrace{\frac{\partial^2 \boldsymbol{\tau}_{eq}}{\partial \theta^2}}_0 + \frac{\partial^2 \boldsymbol{\tau}_{neq}}{\partial \theta^2} \right) : \mathbf{D} - \\
&\quad \frac{\partial \left( \theta \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{neq,i}}{\partial \theta} : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o \right)}{\partial \theta} \\
\frac{\partial^2 \boldsymbol{\tau}_{eq}}{\partial \theta^2} &= 0 \\
\frac{\partial^2 \boldsymbol{\tau}_{neq,i}}{\partial \theta^2} &= 2 \frac{\partial C_{10e,i}}{\partial \theta} \frac{\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e^D}{\partial \theta}
\end{aligned} \tag{A-37}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \left( \sum_i \theta \frac{\partial \tau_{neg,i}^D}{\partial \theta} : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o \right)}{\partial \theta} &= \frac{2 \langle f \rangle}{\eta_{vp}} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| + \theta \frac{4J^{-1}[f]}{\eta_{vp}} \left( \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} \right)^2 \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^2 - \\
&\quad \theta \frac{2 \langle f \rangle}{\eta_{vp}^2} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| \frac{\partial \eta_{vp}}{\partial \theta} - \theta \frac{2[f]}{\eta_{vp}} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| \frac{\partial \chi}{\partial \theta} + \\
&\quad \theta \left( \frac{2 \langle f \rangle}{\eta_{vp}} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} + \frac{4C_{10e,1} J^{-1}[f]}{\eta_{vp}} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| \right) \frac{\partial \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|}{\partial \theta} + \\
&\quad \frac{2J^{-1}C_{10e,2}}{\eta_v} \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \theta} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^2 + \theta \frac{2J^{-1}}{\eta_v} \left( \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \theta} \right)^2 \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^2 - \\
&\quad \theta \frac{2J^{-1}C_{10e,2}}{\eta_v^2} \frac{\partial \eta_v}{\partial \theta} \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \theta} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^2 + \theta \frac{4J^{-1}C_{10e,2}}{\eta_v} \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \theta} {}^2 \bar{\mathbf{B}}_e^D : \frac{\partial {}^2 \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \theta}
\end{aligned}$$

Et

$$\begin{aligned}
\frac{\partial J l_c}{\partial \theta} &= \left( \frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{vol}}{\partial \theta \partial \xi} + \frac{\partial^2 \rho_0 \psi_c}{\partial \theta \partial \xi} \right) \dot{\xi} + \theta \left( \frac{\partial^3 \rho_0 \psi_c}{\partial \theta \partial \xi \partial \theta} + \frac{\partial^3 \rho_0 \psi_{vol}}{\partial \theta \partial \xi \partial \theta} \right) \\
\frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{vol}}{\partial \theta \partial \xi} &= \alpha \beta \frac{\partial g}{\partial \xi} K_V J J_T^{-2} J_C^{-2} (2 J J_T^{-1} J_C^{-1} - 1) \\
\frac{\partial^2 \rho_0 \psi_c}{\partial \theta \partial \xi} &= -\rho_0 k(\theta) \frac{E_a}{R} \theta^{-2} (1 - \xi)^n \\
\frac{\partial^3 \rho_0 \psi_c}{\partial \theta \partial \xi \partial \theta} &= -\rho_0 k(\theta) \frac{E_a}{R} \left( \frac{E_a}{R} \theta^{-4} - 2\theta^{-3} \right) (1 - \xi)^n \\
\frac{\partial^3 \rho_0 \psi_{vol}}{\partial \theta \partial \xi \partial \theta} &= 2\alpha^2 \beta \frac{\partial g}{\partial \xi} K_V J J_T^{-3} J_C^{-2} (1 - 3 J J_T^{-1} J_C^{-1})
\end{aligned} \tag{A-38}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho_0 C}{\partial \xi} &= \frac{\partial C_{vol}}{\partial \xi} + \frac{\partial C_c}{\partial \xi} \\
\frac{\partial C_{vol}}{\partial \xi} &= 2\alpha^2 \beta \frac{\partial g}{\partial \xi} K_V \theta J J_T^{-3} J_C^{-2} (1 - 3 J J_T^{-1} J_C^{-1}) \\
\frac{\partial C_c}{\partial \xi} &= \rho_0 \theta^{-2} k(\theta) \frac{E_a}{R} \left( \frac{E_a}{R} \theta^{-1} - 2 \right) (1 - \xi)^n
\end{aligned} \tag{A-39}$$

$$\frac{\partial J \Phi_c}{\partial \xi} = \frac{1}{2\varpi} \frac{(\xi - \xi_0)}{\Delta t^2} \tag{A-40}$$

avec

$$\frac{\partial J_{\mathcal{M}}}{\partial \xi} = \theta \left( \underbrace{\frac{\partial^2 \boldsymbol{\tau}_{eq}}{\partial \theta \partial \xi}}_0 + \frac{\partial^2 \boldsymbol{\tau}_{neq}}{\partial \theta \partial \xi} \right) : \mathbf{D} - \frac{\partial \left( \theta \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{neq,i}}{\partial \theta} : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o \right)}{\partial \xi} \quad (\text{A-41})$$

où

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \boldsymbol{\tau}_{neq,i}}{\partial \theta \partial \xi} &= 2 \frac{\partial C_{10e,i}}{\partial \theta} \frac{\partial {}^i \bar{\mathbf{B}}_e^D}{\partial \xi} \\ \frac{\partial \left( \sum_i \theta \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_{neq,i}}{\partial \theta} : {}^i \bar{\mathbf{D}}_a^o \right)}{\partial \xi} &= \theta \left( \frac{4J^{-1}[f]}{\eta_{vp}} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \xi} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^2 - \frac{2\langle f \rangle}{\eta_{vp}^2} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| \frac{\partial \eta_{vp}}{\partial \xi} + \right. \\ &\quad \left( \frac{2\langle f \rangle}{\eta} \frac{\partial C_{10e}}{\partial \theta} + \frac{4C_{10e} J^{-1}}{\eta} [f] \frac{\partial C_{10e}}{\partial \theta} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| \right) \frac{\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|} : \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \xi} - \\ &\quad \frac{2[f]}{\eta_{vp}} \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\| \frac{\partial \chi}{\partial \xi} + \frac{2J^{-1}}{\eta_v} \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \theta} \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \xi} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^2 - \\ &\quad \left. \frac{2J^{-1}C_{10e,2}}{\eta_v^2} \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \theta} \frac{\partial \eta_v}{\partial \xi} \|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^2 + \frac{4J^{-1}C_{10e,2}}{\eta_v} \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \theta} {}^2 \bar{\mathbf{B}}_e^D : \frac{\partial {}^2 \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \xi} \right) \end{aligned} \quad (\text{A-42})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_{\mathcal{C}}}{\partial \xi} &= \theta \frac{\partial^2 \rho_0 \Psi}{\partial \theta \partial \xi} \frac{1}{\Delta t} + \theta \left( \frac{\partial^3 \rho_0 \psi_{\mathcal{C}}}{\partial \theta \partial \xi \partial \xi} + \frac{\partial^3 \rho_0 \psi_{vol}}{\partial \theta \partial \xi \partial \xi} \right) \frac{\xi_{k+1} - \xi_k}{\Delta t} \\ \frac{\partial^2 \rho_0 \Psi}{\partial \theta \partial \xi} &= \alpha \beta \frac{\partial g}{\partial \xi} K_V J J_T^{-2} J_C^{-2} (2J J_T^{-1} J_C^{-1} - 1) - \rho_0 k(\theta) \frac{E_a}{R} \theta^{-2} (1 - \xi)^n \\ \frac{\partial^3 \rho_0 \psi_{\mathcal{C}}}{\partial \theta \partial \xi \partial \xi} &= \rho_0 k(\theta) \frac{E_a}{R} \theta^{-2} n (1 - \xi)^{n-1} \\ \frac{\partial^3 \rho_0 \psi_{vol}}{\partial \theta \partial \xi \partial \xi} &= 2\alpha (\beta \partial g / \partial \xi)^2 K_V J J_T^{-2} J_C^{-3} (1 - 3J J_T^{-1} J_C^{-1}) \end{aligned} \quad (\text{A-43})$$

Le terme  $\mathbb{C}_{\xi u}$  est calculé comme suit :

$$\boxed{\mathbb{C}_{\xi u} = \dot{\xi} \mathbf{F}^{-T} - \varpi(\xi, \theta) [J \mathcal{A}_{\xi}] \frac{\partial J \mathcal{A}_{\xi}}{\partial \mathbf{F}} - \langle J \mathcal{A}_{\xi} \rangle \frac{\partial \varpi(\xi, \theta)}{\partial \mathbf{F}}} \quad (\text{A-44})$$

où  $[\bullet]$  désigne un opérateur de Heaviside,  $\langle \bullet \rangle$  est un opérateur de Macaulay.

$$\begin{aligned}
J\mathcal{A}_\xi &= -\frac{\partial\rho_0\psi_{eq}}{\partial\xi} - \frac{\partial\rho_0\psi_{neq}}{\partial\xi} - \frac{\partial\rho_0\psi_C}{\partial\xi} - \frac{\partial\rho_0\psi_{vol}}{\partial\xi} - J\mathcal{A}_{\xi_0} \\
\text{avec } J\mathcal{A}_{\xi_0} &= -\frac{\partial\rho_0\psi_C}{\partial\xi} \Big|_{\theta_{ref}, \xi_{ref}, p_{ref}} = \rho_0 k(\theta_{ref})(1 - \xi_{ref})^n \\
-\frac{\partial\rho_0\psi_C}{\partial\xi} &= \rho_0 k(\theta)(1 - \xi)^n \\
-\frac{\partial\rho_0\psi_{vol}}{\partial\xi} &= -\beta \frac{\partial g}{\partial\xi} J J_C^{-1} p
\end{aligned} \tag{A-45}$$

Et

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\varpi}{\partial\mathbf{F}} &= 0 \\
\frac{\partial J\mathcal{A}_\xi}{\partial\mathbf{F}} &= -\frac{\partial^2\rho_0\psi_{eq}}{\partial\xi\partial\bar{\mathbf{B}}} : \frac{\partial\bar{\mathbf{B}}}{\partial\mathbf{F}} - \sum_i \frac{\partial^2\rho_0\psi_{neq}}{\partial\xi\partial^i\bar{\mathbf{B}}_e} : \frac{\partial^i\bar{\mathbf{B}}_e}{\partial\mathbf{F}} + \frac{\partial J\mathcal{A}_\xi}{\partial J} \mathbf{J}\mathbf{F}^{-T} \\
&= -\left( \frac{\partial^2\rho_0\psi_{eq}}{\partial I_1\partial\xi} \mathbf{1} + \frac{\partial^2\rho_0\psi_{eq}}{\partial I_2\partial\xi} (I_1\mathbf{1} - \bar{\mathbf{B}}) \right) : \frac{\partial\bar{\mathbf{B}}}{\partial\mathbf{F}} - \sum_i \frac{\partial^2\rho_0\psi_{neq,i}}{\partial I_{1e,i}\partial\xi} \mathbf{1} : \frac{\partial^i\bar{\mathbf{B}}_e}{\partial\mathbf{F}} - \\
&\quad \beta \frac{\partial g}{\partial\xi} J_C^{-1} p \mathbf{J}\mathbf{F}^{-T}
\end{aligned} \tag{A-46}$$

$$\boxed{\mathbb{C}_{\xi p} = -\omega[J\mathcal{A}_\xi] \frac{\partial J\mathcal{A}_\xi}{\partial p} - \langle J\mathcal{A}_\xi \rangle \frac{\partial\varpi}{\partial p}}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\varpi}{\partial p} &= 0 \\
\frac{\partial J\mathcal{A}_\xi}{\partial p} &= -\beta \frac{\partial g}{\partial\xi} J J_C^{-1}
\end{aligned} \tag{A-47}$$

$$\boxed{\mathbb{C}_{\xi\theta} = -\omega[J\mathcal{A}_\xi] \frac{\partial J\mathcal{A}_\xi}{\partial\theta} - \langle J\mathcal{A}_\xi \rangle \frac{\partial\varpi}{\partial\theta}}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\varpi}{\partial\theta} &= 0 \\
\frac{\partial J\mathcal{A}_\xi}{\partial\theta} &= -\frac{\partial^2\rho_0\psi_{eq}}{\partial\xi\partial\theta} - \sum_i \frac{\partial^2\rho_0\psi_{neq,i}}{\partial\xi\partial\theta} - \frac{\partial^2\rho_0\psi_C}{\partial\xi\partial\theta} \\
-\frac{\partial^2\rho_0\psi_{eq}}{\partial\xi\partial\theta} &= 0
\end{aligned} \tag{A-48}$$

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{neq,i}}{\partial \xi \partial \theta} &= -\frac{\partial C_{10e,i}}{\partial \xi} \frac{\partial \bar{I}_{1e,i}}{\partial \theta} = -\frac{\partial C_{10e,i}}{\partial \xi} \mathbf{1} : \frac{\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \theta} \\
-\frac{\partial^2 \rho_0 \psi_C}{\partial \xi \partial \theta} &= \rho_0 k(\theta) \frac{E_a}{R} \theta^{-2} (1 - \xi)^n
\end{aligned}$$

$$\mathbb{C}_{\xi\theta} = \omega [J\mathcal{A}_\xi] \left( \sum_i \frac{\partial C_{10e,i}}{\partial \xi} \mathbf{1} : \frac{\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \theta} + \rho_0 k(\theta) \frac{E_a}{R} \theta^{-2} (1 - \xi)^n \right)$$

$$\mathbb{C}_{\xi\xi} = J \frac{1}{\Delta t} - \omega [J\mathcal{A}_\xi] \frac{\partial J\mathcal{A}_\xi}{\partial \xi} - \langle J\mathcal{A}_\xi \rangle \frac{\partial \varpi}{\partial \xi}$$

$$\frac{\partial \varpi}{\partial \xi} = 0$$

$$\frac{\partial J\mathcal{A}_\xi}{\partial \xi} = -\sum_i \frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{neq,i}}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2 \rho_0 \psi_C}{\partial \xi^2} + \left( \beta \frac{\partial g}{\partial \xi} \right)^2 JpJ_c^{-2} - \beta \frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} JpJ_c^{-1} \quad (\text{A-49})$$

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial^2 \rho_0 \psi_{neq,i}}{\partial \xi^2} &= -\frac{\partial C_{10e,i}}{\partial \xi} \frac{\partial \bar{I}_{1e,i}}{\partial \xi} = -\frac{\partial C_{10e,i}}{\partial \xi} \mathbf{1} : \frac{\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \xi} \\
-\frac{\partial^2 \rho_0 \psi_C}{\partial \xi^2} &= -\rho_0 k(\theta) n (1 - \xi)^{n-1}
\end{aligned}$$

# ANNEXE

## B

## Calcul des variations des variables internes mécaniques

**Pour le modèle de Bingham :**

Calcul  $\left. \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}} \right|_{k+1}$  :

$$\left. \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}} \right|_{k+1} = \left( \mathbb{I} - \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi)}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^{-1} \left( \left. \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e^*}{\partial \mathbf{F}} \right|_{k+1} + \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi)}{\partial J} \otimes \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \right) \quad (\text{B-1})$$

Où

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi)}{\partial J} &= \frac{4C_{10e} J^{-2}}{\eta_{vp}} \bar{\mathbf{B}}_e^D \bar{\mathbf{B}}_e \\ - \frac{\partial \mathcal{I}(\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi)}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} &= \frac{4C_{10e} J^{-1} [f]}{\eta_{vp}} \frac{\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^2} \bar{\mathbf{B}}_e \otimes \bar{\mathbf{B}}_e^D + \\ &\quad \frac{2\langle f \rangle}{\eta_{vp}} \left( \frac{\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|} \mathbb{I}_4 + \frac{1}{\|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|} \mathbf{P} \odot \bar{\mathbf{B}}_e - (\bar{\mathbf{B}}_e^D \bar{\mathbf{B}}_e) \otimes \frac{\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\|\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^3} \right) \end{aligned} \quad (\text{B-2})$$

Calcul  $\partial \bar{\mathbf{B}}_e^* / \partial \mathbf{F}$  :

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{F}}_e^* &= \bar{\mathbf{F}}_{k+1} \left( \bar{\mathbf{F}}_i^{-1} \right)_k = \bar{\mathbf{F}}_{k+1} \bar{\mathbf{F}}_k^{-1} \bar{\mathbf{F}}_e \\ \bar{\mathbf{B}}_e^* &= \bar{\mathbf{F}}_e^* \bar{\mathbf{F}}_e^{*T} = \bar{\mathbf{F}}_{k+1} \bar{\mathbf{F}}_k^{-1} \left( \bar{\mathbf{B}}_e \right)_k \bar{\mathbf{F}}_k^{-T} \bar{\mathbf{F}}_{k+1}^T \end{aligned} \quad (\text{B-3})$$

$$\left. \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e^*}{\partial \mathbf{F}} \right|_{k+1} = \frac{\partial \bar{\mathbf{F}}}{\partial \mathbf{F}} \odot \left( \bar{\mathbf{F}}_k^{-1} \left( \bar{\mathbf{B}}_e \right)_k \bar{\mathbf{F}}_k^{-T} \bar{\mathbf{F}}_{k+1}^T \right) + \left( \bar{\mathbf{F}}_{k+1} \bar{\mathbf{F}}_k^{-1} \left( \bar{\mathbf{B}}_e \right)_k \bar{\mathbf{F}}_k^{-T} \right) \frac{\partial \bar{\mathbf{F}}^T}{\partial \mathbf{F}}$$

Calcul  $\left. \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \theta} \right|_{k+1}$  :

$$\left. \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \theta} \right|_{k+1} = \left( \mathbb{I} - \Delta t \frac{\partial \mathcal{I} \left( \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^{-1} : \Delta t \frac{\partial \mathcal{I} \left( \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial \theta} \quad (\text{B-4})$$

Où :

$$- \frac{\partial \mathcal{I} \left( \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial \theta} = \frac{2[f]}{\eta_{vp}} \left( 2J^{-1} \left\| \bar{\mathbf{B}}_e^D \right\| \frac{\partial C_{10e}}{\partial \theta} - \frac{\partial \chi}{\partial \theta} \right) \frac{\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\left\| \bar{\mathbf{B}}_e^D \right\|} \bar{\mathbf{B}}_e - \frac{2\langle f \rangle}{\eta_{vp}^2} \frac{\partial \eta_{vp}}{\partial \theta} \frac{\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\left\| \bar{\mathbf{B}}_e^D \right\|} \bar{\mathbf{B}}_e \quad (\text{B-5})$$

Calcul  $\left. \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \xi} \right|_{k+1}$  :

$$\left. \frac{\partial \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \xi} \right|_{k+1} = \left( \mathbb{I} - \Delta t \frac{\partial \mathcal{I} \left( \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^{-1} : \Delta t \frac{\partial \mathcal{I} \left( \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial \xi} \quad (\text{B-6})$$

$$- \frac{\partial \mathcal{I} \left( \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial \xi} = \frac{2[f]}{\eta_{vp}} \left( 2J^{-1} \left\| \bar{\mathbf{B}}_e^D \right\| \frac{\partial C_{10e}}{\partial \xi} - \frac{\partial \chi}{\partial \xi} \right) \frac{\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\left\| \bar{\mathbf{B}}_e^D \right\|} \bar{\mathbf{B}}_e - \frac{2\langle f \rangle}{\eta_{vp}^2} \frac{\partial \eta_{vp}}{\partial \xi} \frac{\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\left\| \bar{\mathbf{B}}_e^D \right\|} \bar{\mathbf{B}}_e$$

### **Pour le modèle de Bingham-Maxwell :**

De la même manière, la dérivation des tenseurs de déformation élastique de Cauchy-Green gauche par rapport à la déformation  $\mathbf{F}$ , la température  $\theta$  et le degré de réticulation  $\xi$  dans le modèle de Bingham-Maxwell est donné comme suit :

Le calcul de  $\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e / \partial \mathbf{F}$  :

$$\left. \frac{\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \mathbf{F}} \right|_{k+1} = \left( \mathbb{I} - \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}_i \left( {}^i \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^{-1} \left( \left. \frac{\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e^*}{\partial \mathbf{F}} \right|_{k+1} + \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}_i \left( {}^i \bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial J} \otimes \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \right) \quad (\text{B-7})$$

où :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathcal{I}_1 \left( {}^1\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial J} &= \frac{4C_{10e,1} J^{-2}}{\eta_{vp}} {}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D {}^1\bar{\mathbf{B}}_e \\
- \frac{\partial \mathcal{I}_1 \left( {}^1\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial {}^1\bar{\mathbf{B}}_e} &= \frac{4C_{10e,1} J^{-1} [f]}{\eta_{vp}} \frac{{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\|{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^2} {}^1\bar{\mathbf{B}}_e \otimes {}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D + \\
&\quad \frac{2\langle f \rangle}{\eta_{vp}} \left( \frac{{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\|{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D\|} \mathbb{I}_4 + \frac{1}{\|{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D\|} \mathbf{P} \odot {}^1\bar{\mathbf{B}}_e - \left( {}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D {}^1\bar{\mathbf{B}}_e \right) \otimes \frac{{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\|{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D\|^3} \right) \\
\frac{\partial \mathcal{I}_2 \left( {}^2\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial J} &= \frac{4C_{10e,2} J^{-2}}{\eta_v} {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D {}^2\bar{\mathbf{B}}_e \\
- \frac{\partial \mathcal{I}_2 \left( {}^2\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial {}^2\bar{\mathbf{B}}_e} &= \frac{4C_{10e,1} J^{-1}}{\eta_v} \left( \mathbb{P} \odot {}^2\bar{\mathbf{B}}_e + {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D \mathbb{O}1 \right)
\end{aligned} \tag{B-8}$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial {}^1\bar{\mathbf{B}}_e^*}{\partial \mathbf{F}} \right|_{k+1} &= \frac{\partial \bar{\mathbf{F}}}{\partial \mathbf{F}} \odot \left( \bar{\mathbf{F}}_k^{-1} \left( {}^1\bar{\mathbf{B}}_e \right)_k \bar{\mathbf{F}}_k^{-T} \bar{\mathbf{F}}_{k+1}^T \right) + \left( \bar{\mathbf{F}}_{k+1} \bar{\mathbf{F}}_k^{-1} \left( {}^1\bar{\mathbf{B}}_e \right)_k \bar{\mathbf{F}}_k^{-T} \right) \frac{\partial \bar{\mathbf{F}}^T}{\partial \mathbf{F}} \\
\left. \frac{\partial {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^*}{\partial \mathbf{F}} \right|_{k+1} &= \frac{\partial \bar{\mathbf{F}}}{\partial \mathbf{F}} \odot \left( \bar{\mathbf{F}}_k^{-1} \left( {}^2\bar{\mathbf{B}}_e \right)_k \bar{\mathbf{F}}_k^{-T} \bar{\mathbf{F}}_{k+1}^T \right) + \left( \bar{\mathbf{F}}_{k+1} \bar{\mathbf{F}}_k^{-1} \left( {}^2\bar{\mathbf{B}}_e \right)_k \bar{\mathbf{F}}_k^{-T} \right) \frac{\partial \bar{\mathbf{F}}^T}{\partial \mathbf{F}}
\end{aligned}$$

Le calcul de  $\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e / \partial \theta$  est donné comme suit :

$$\left. \frac{\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \theta} \right|_{k+1} = \left( \mathbb{I} - \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}_i \left( {}^i\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial {}^i\bar{\mathbf{B}}_e} \right)^{-1} : \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}_i \left( {}^i\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial \theta} \tag{B-9}$$

Où :

$$\begin{aligned}
- \frac{\partial \mathcal{I}_1 \left( {}^1\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial \theta} &= \frac{2[f]}{\eta_{vp}} \left( 2J^{-1} \|{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D\| \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \theta} - \frac{\partial \chi}{\partial \theta} \right) \frac{{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\|{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D\|} {}^1\bar{\mathbf{B}}_e \\
&\quad - \frac{2\langle f \rangle}{\eta_{vp}^2} \frac{\partial \eta_{vp}}{\partial \theta} \frac{{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\|{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D\|} {}^1\bar{\mathbf{B}}_e
\end{aligned} \tag{B-10}$$

$$-\frac{\partial \mathcal{I}_2 \left( {}^2\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial \theta} = \frac{4J^{-1}}{\eta_v} \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \theta} {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D {}^2\bar{\mathbf{B}}_e - \frac{4J^{-1}C_{10e,2}}{\eta_v^2} \frac{\partial \eta_v}{\partial \theta} {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D {}^2\bar{\mathbf{B}}_e$$

Le calcul de  $\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e / \partial \xi$  est donné comme suit :

$$\left. \frac{\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e}{\partial \xi} \right|_{k+1} = \left( \mathbb{I} - \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}_i \left( {}^i\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial^i \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^{-1} : \Delta t \frac{\partial \mathcal{I}_i \left( {}^i\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial \xi} \quad (\text{B-11})$$

Où :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \mathcal{I}_1 \left( {}^1\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial \xi} &= \frac{2[f]}{\eta_{vp}} \left( 2J^{-1} \left\| {}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D \right\| \frac{\partial C_{10e,1}}{\partial \xi} - \frac{\partial \chi}{\partial \xi} \right) \frac{{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\left\| {}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D \right\|} {}^1\bar{\mathbf{B}}_e \\ &\quad - \frac{2\langle f \rangle}{\eta_{vp}^2} \frac{\partial \eta_{vp}}{\partial \xi} \frac{{}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D}{\left\| {}^1\bar{\mathbf{B}}_e^D \right\|} {}^1\bar{\mathbf{B}}_e \end{aligned} \quad (\text{B-12})$$

$$-\frac{\partial \mathcal{I}_2 \left( {}^2\bar{\mathbf{B}}_{e|k+1}, \bar{\mathbf{B}}_{|k+1}, \theta, \xi \right)}{\partial \xi} = \frac{4J^{-1}}{\eta_v} \frac{\partial C_{10e,2}}{\partial \xi} {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D {}^2\bar{\mathbf{B}}_e - \frac{4J^{-1}C_{10e,2}}{\eta_v^2} \frac{\partial \eta_v}{\partial \xi} {}^2\bar{\mathbf{B}}_e^D {}^2\bar{\mathbf{B}}_e$$