

AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ
ED 353 SCIENCES POUR L'INGENIEUR :
MECANIQUE, PHYSIQUE, MICRO ET
NANOELECTRONIQUE
Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique - LMA
(UMR 7031)

Spécialité : Mécanique des solides

Komla Dela Mawulawoe AHOSE

Sujet de la thèse : Caractérisation et modélisation du
vieillissement thermique d'élastomères chargés par une approche
multiphysique

soutenue le 12/12/2018 devant le jury composé de :

Yann MARCO	Professeur, ENSTA Bretagne, LBMS	Président
Moussa NAIT-ABDELAZIZ	Professeur, Université de Lille 1, LML	Rapporteur
Lucien LAIARINANDRASANA	Professeur, Mines ParisTech, CdM	Rapporteur
Adnane BOUKAMEL	Directeur scientifique, RAIKENIUM	Examineur
Sylvie CASTAGNET	Directrice de recherche CNRS, ISAE-ENSMA	Examineur
Franck SOSSON	Docteur, Resp. formulation & Lab. essais, SMAC	Invité
Pierre LAMY	Directeur technique, SMAC	Invité
Dominique EYHERAMENDY	Professeur, École Centrale de Marseille, LMA	Directeur
Stéphane LEJEUNES	Ingénieur de recherche CNRS, LMA	Co-directeur

*A mon père Emmanuel et ma mère Kékéli,
A mes frères John, Pierre et Abraham,
A mes sœurs, Régine, Thérèse et Emma*

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique - LMA. Il a bénéficié de la collaboration de la société SMAC basée à Toulon qui fabrique des pièces en élastomère pour l'aérospatial. Il est le résultat d'une aventure très enrichissante, résultat sculpté par diverses personnes que je voudrais remercier ici.

D'abord, je voudrais adresser mes vifs remerciements à mes directeurs : Dominique EYHERAMENDY et Stéphane LEJEUNES. Je ne saurai les remercier assez pour tout ce qu'ils m'ont apporté durant ces trois années, aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je voudrais les assurer de ma persévérance pour rendre le plus utile possible tout ce que j'ai appris avec eux.

Je voudrais témoigner ma gratitude à Lucien LAIARINANDRASANA et Moussa NAIT-ABDELAZIZ pour avoir accepté rapporter sur cette thèse et également à Sylvie CASTAGNET, Adnane BOUKAMEL et Yann MARCO pour m'avoir fait l'honneur d'être dans mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Franck SOSSON et Pierre LAMY, respectivement responsable formulation & Laboratoire d'Essais et directeur technique à SMAC pour la disponibilité dont ils ont fait preuve durant cette thèse. Nous avons eu des discussions très enrichissantes sur l'élaboration des protocoles d'essais.

Je voudrais également remercier mon professeur en master, POTIER-FERRY Michel pour son soutien et son sens de la transmission du savoir et mon encadrant en stage de master Hamid ZAHROUNI avec qui j'ai eu ma première expérience dans la recherche scientifique et qui a été très motivante. Je ne peux terminer cette partie sans penser à mon professeur de mathématique en école d'ingénieurs, SIGGINI Kenny (paix à son âme), pour les discussions que nous avons eues et aussi pour la qualité de ses cours.

Ma gratitude va à toutes les personnes au LMA, qui d'une façon ou d'une autre, ont contribué à ce travail ou qui, par un mot ou un regard, m'ont soutenu durant cette thèse.

Enfin, mes remerciements vont à mes parents pour leur précieux soutien.

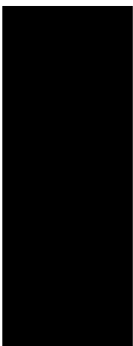
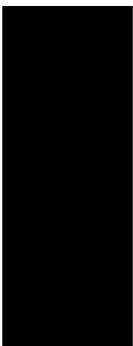


Table des matières

Liste des figures	v
Introduction générale	1
1 Généralités	5
1.1 Sur les matrices d'élastomères	7
1.1.1 Familles d'élastomères : compositions et caractéristiques	8
1.1.2 Vulcanisation et conséquences	11
1.1.3 Élasticité des réseaux réticulés	15
1.2 Sur les élastomères chargés	18
1.2.1 Propriétés des charges et interactions gomme/charge	18
1.2.2 Essais de caractérisation standards : DMA, DSC et ATG	21
1.2.3 Sur les effets Payne et Mullins	24
1.3 Vieillissement des élastomères	28
1.3.1 Sur la modélisation du vieillissement	29
1.3.2 Caractérisation expérimentale du vieillissement	34
1.4 Synthèse	38
2 Campagnes expérimentales sur le polybutadiène chargé	39
2.1 Motivations de la campagne expérimentale	41
2.1.1 Aspects généraux	41
2.1.2 Choix des matériaux d'étude	42

2.2	Protocole de vieillissement et de caractérisation	43
2.2.1	Procédure de vieillissement	43
2.2.2	Essais de caractérisation physico-chimique	43
2.2.3	Caractérisation du comportement mécanique	46
2.3	Caractérisation physique des matériaux à l'état vierge	52
2.3.1	Rhéométrie des trois matériaux	52
2.3.2	Essais RMN	53
2.3.3	Essais DSC	53
2.3.4	Dilatométrie	54
2.4	Vieillissement en conditions de contraintes libres	59
2.4.1	Suivi de la masse et du volume	59
2.4.2	Suivi de la densité de réticulation	59
2.4.3	Sur le comportement statique	66
2.4.4	Sur le comportement dynamique	75
2.5	Vieillissement sous contraintes	86
2.5.1	Vieillissement thermique des H2 sous fluage	86
2.5.2	Evolution des dimensions des éprouvettes	88
2.5.3	Essai d'anisotropie	91
2.6	Conclusion	95
3	Un modèle de comportement thermo-chimio-mécanique	99
3.1	Introduction	101
3.2	Cadre thermodynamique	101
3.2.1	Cinématique et choix des variables internes	101
3.2.2	Approche en énergie hybride	104
3.2.3	Forme générale de l'inégalité de Clausius-Duhem	105
3.2.4	Equation d'équilibre thermique (forme locale)	107
3.3	Proposition d'un modèle thermo-chimio-mécanique	108
3.3.1	Partie mécanique (Maxwell généralisée et effet Payne)	109
3.3.2	Partie chimique	111
3.4	Identification des paramètres matériaux et discussion	112
3.4.1	Identification des paramètres de la partie chimique	112
3.4.2	Identification des paramètres de la branche hyperélastique (matériau Ep-130 uniquement)	115
3.4.3	Identification des paramètres viscoélastiques (matériau Ep-130 uniquement)	115
3.4.4	Résultats d'identification	117
3.5	Simulation numérique par éléments-finis	120
3.5.1	Formulation du problème	120
3.5.2	Obtention des termes du couplage chimio-mécanique à partir des essais de fluage	122
	Conclusion	129

ANNEXES	133
A.1 Sur la caractérisation dynamique	133
A.2 Calcul des contraintes et déformations locales	135
A.3 L'essai d'anisotropie	137
a) Définition du protocole d'essai	138
b) Simulation abaqus des conditions d'essai	140
c) Montage d'essai	141
A.4 Densité de réticulation (Flory) - Inverse de taux de gonflement	143
A.5 Campagne expérimentale sur les plots cylindriques	146
a) Essais de relaxations par paliers	146
b) Essais de compressions dynamiques	146
c) Evolution de l'effet Mullins avec le vieillissement thermique	149
d) Impact du vieillissement thermique sur les temps de relaxation en compression	150
A.6 Résultats des essais de vieillissement thermique sous fluage des H2	151
Bibliographie	159



Liste des figures

1.1	Evolution du module dynamique et de l'angle de perte en fonction de la température [MARTINEZ 2005]	8
1.2	Rôle des accélérateurs et activateurs dans le procédé de vulcanisation	12
1.3	Mécanisme de réticulation par le peroxyde [ZÉLICOURT 2015]	13
1.4	Les étapes principales de la réaction de vulcanisation a) Phase d'induction, b) Réaction principale, c) Réversion	14
1.5	Les propriétés d'élastomères en fonction de la densité de réticulation [BOUCHEREAU 1997]	16
1.6	Les propriétés d'élastomères en fonction de la densité de réticulation $\left(f = -T\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T\right)$ [TREOLAR 1975]	17
1.7	Ordre de grandeur des constituants d'un élastomère [MAURIZIO GALLIMBERTI and al., Nanofillers in Natural Rubber, Natural Rubber Materials Volume 2 : Composites and Nanocomposites]	19
1.8	Impact de la proportion du noir de carbone N347 sur le comportement d'un SBR [DIANI, BRIEU et al. 2017]	21
1.9	Essai DMA : Balayage en fréquence [ZELTMANN, KUMAR et al. 2016]	22
1.10	Essai DMA sur l'ionomère de l'acide perfluorosulfonique (PFSA) [XIE 2010]	23
1.11	Essai DSC [ZHAOA, NIUA et al. 2016]	24
1.12	Courbes TGA pour les trois matériaux [MOFOKENG, LUYT et al. 2012]	25
1.13	Impact de la proportion du noir de carbone N347 sur l'effet Mullins [DIANI, BRIEU et al. 2017]	25

1.14 Charges et effet payne	27
1.15 Représentation schématique du modèle de Belbachir et al. [BELBACHIR, ZAÏRI et al. 2010]	31
1.16 Comparaison des résultats de modèle et des résultats expérimentaux sur la photodégradation du PLA. (a) PLA vierge, (b) Dose de rayonnement UV reçue de 20mJ/mm^2 , (c) 28.5mJ/mm^2 et (d) 34.2mJ/mm^2 . Les traits continus sont pour le modèle et les discontinus pour les résultats expérimentaux.[BELBACHIR, ZAÏRI et al. 2010]	32
1.17 RMN ^{13}C sur un polybutadiène	35
1.18 Structures susceptibles d'être formées lors de la vulcanisation au soufre	36
2.1 Mise en évidence du couplage thermo-chimio-mécanique[Alexis DELATTRE 2014]	41
2.2 Etude de la cinétique de saturation du gonflement pour différentes tailles de prélèvements	46
2.3 Evolutions comparées du taux de gonflement sur des H2 et des plots goodrich utilisés pour les essais de compression	46
2.4 Machine d'essai Bose Electroforce 3200 pour les essais de relaxation par paliers et dynamiques	47
2.5 Machine d'essai MTS 322	48
2.6 Géométries des éprouvettes utilisées pour la caractérisation mécanique (les dimensions sont en mm)	48
2.7 Signal et exploitation de l'essai de relaxation par paliers en charge et décharge.	49
2.8 Signal de l'essai dynamique (l'actionneur 1 permet d'imposer des signaux sinusoïdaux, l'actionneur 2 un préchargement ou une pré-déformation)	50
2.9 Définition de la raideur dynamique	51
2.10 Principe de l'essai de compressibilité hydrostatique	52
2.11 Étude rhéométrique des trois matériaux. Cette étude a été faite par la société SMAC	53
2.12 Résultats RMN des matériaux EP-130-55 et EP-170-7. Ces mesures ont été effectuées à l'ICR, Aix-Marseille Université	54
2.13 Résultats des essais DSC pour les trois matériaux. Ces essais DSC ont été réalisés au CERMEL, Université de Tours	55
2.14 Moyens expérimentaux utilisés pour l'étude dilatométrique	55
2.15 Profil de température appliqué au plot goodrich pour l'étude dilatométrique	56
2.16 Suivi de la dilation des plots goodrich	57
2.17 Choix des points suivis dans l'analyse dilatométrique	57
2.18 Coefficients de dilatation linéique des matériaux d'étude	58
2.19 Coefficients de dilatation volumique des matériaux d'étude	59
2.20 Evolution des inverses des taux de gonflement	60

2.21 Evolution relative des inverses des taux de gonflement	61
2.22 Evolution de l'énergie de dissociation de ponts soufre en fonction du nombre d'atomes de soufre [DLUZNESKI 2001]	62
2.23 Fonctions de tendance des inverses des taux de gonflement	63
2.24 Evolutions des dérivées des inverses des taux de gonflement en fonction des taux de gonflement	64
2.25 Cinétique d'évolution des réseaux de chaînes en fonction de la température	65
2.26 Impact du vieillissement thermique sur le comportement mécanique des matériaux vieillis à 50°C	67
2.27 Impact du vieillissement thermique sur le comportement mécanique des matériaux vieillis à 70°C	68
2.28 Impact du vieillissement thermique sur le comportement mécanique des matériaux vieillis à 90°C	69
2.29 Evolutions des modules statiques en fonction des inverses de taux de gonflement	70
2.30 Evolution de la raideur statique	71
2.31 Effet du vieillissement thermique sur le comportement mécanique des matériaux dans la phase d'assouplissement (Mullins)	72
2.32 Impact du vieillissement sur l'effet Mullins. Les forces sont normalisées par rapport à leurs valeurs d'origine. Les éprouvettes ont été vieilles à 70°C	73
2.33 Évolution de la force en fonction du déplacement en compression isostatique	74
2.34 Évolution de la compressibilité mécanique en fonction de la durée du vieillissement thermique	74
2.35 Evolution de la raideur dynamique, ($f = 0.1Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.42\%$, $Amp_{Dyn} = 21\%$)	76
2.36 Cycles stabilisés à l'ambient pour des éprouvettes vieilles à 50°C, $f = 3Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.46$, $Amp_{Dyn} = 7\%$	77
2.37 Cycles stabilisés à l'ambient pour des éprouvettes vieilles à 70°C, $f = 10Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.11$, $Amp_{Dyn} = 7\%$	78
2.38 Cycles stabilisés à l'ambient pour des éprouvettes vieilles à 90°C, $f = 10Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.11$, $Amp_{Dyn} = 7\%$	79
2.39 Evolutions des modules dynamiques en fonction des inverses de taux de gonflement, ($f = 0.1Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.46$, $Amp_{Dyn} = 21\%$)	80
2.40 Évolution des aires d'hystérésis pour ($f = 3Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.11\%$, $Amp_{Dyn} = 7\%$)	81
2.41 Impact du vieillissement sur l'effet Payne. Température de vieillissement : 70°C, ($f = 3Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.11$)	82
2.42 Impact du vieillissement sur l'effet Payne. Température de vieillissement : 70°C, ($\lambda_{Sta} = 1.11$, $Amp_{Dyn} = 7\%$)	83

2.43 Aires d'hystérésis en fonction d'amplitudes dynamiques. Température de vieillissement : 70°C, ($f = 10Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.11$)	84
2.44 Aires d'hystérésis en fonction de fréquences. Température de vieillissement : 70°C, ($\lambda_{Sta} = 1.11$, $Amp_{Dyn} = 7\%$)	85
2.45 Impact du vieillissement sur le temps de relaxation d'Ep-130-55 vieilles à 70°C	86
2.46 Dispositif d'essai pour fluage à 70°C	87
2.47 Taux de gonflement sous fluage à 70°C	87
2.48 Evolution de la raideur statique sous fluage à 70°C	88
2.49 Evolution des paramètres dynamiques après vieillissement à 70°C sous fluage	89
2.50 Evolutions des inverses des taux de gonflement dans les zones de tête et utile des H2	89
2.51 Fluage à l'ambient des H2	90
2.52 Principe de l'essai d'anisotropie	92
2.53 Essai de vieillissement thermique de plaques sous contraintes mécaniques de cisaillement	93
2.54 Évolution de l'inverse des taux de gonflement Dir 0 : Direction de calandrage Dir 1 : 90° par rapport à la direction de calandrage	94
2.55 Évolution des raideurs statiques Dir 0 : Direction de calandrage Dir 1 : 90° par rapport à la direction de calandrage	94
2.56 Évolution générale du réseau d'élastomères	96
2.57 Évolution du réseau d'élastomères sous chargement (fluage en traction)	97
3.1 Vue schématique de la décomposition multiplicative du tenseur gradient de déformation $\mathbf{F}$	102
3.2 Schéma rhéologique du modèle	110
3.3 Exemple d'identification de la partie de cinétique thermique de l'évolution physico-chimique pour le matériau Ep-130 (la température d'induction est fixée à 47°C)	113
3.4 Évolutions comparatives des valeurs expérimentales et de modélisation du paramètre ξ	114
3.5 Identification du comportement à l'équilibre du matériau Ep-130-55	116
3.6 Comportement à l'équilibre à différentes durées de vieillissement ($f = 10Hz$, $\lambda_{Sta} = 0.34$, $Amp_{Dyn} = 0.136$)	117
3.7 Hystérésis d'équilibre pour différentes températures de vieillissement (Durée = 8 jours, $\lambda_{Sta} = 0.34$, $Amp_{Dyn} = 0.136$)	117
3.8 Hystérésis d'équilibre pour 3Hz et 10Hz ($\lambda_{Sta} = 0.34$, $Amp_{Dyn} = 0.136$)	118
3.9 Hystérésis d'équilibre à différentes prédéformations statiques pour ($f = 10Hz$, température de vieillissement = 90°C)	118
3.10 Courbes de relaxation (Palier de 10mm) pour différentes durées de vieillissement	119

3.11 Conditions aux limites et maillage de l'éprouvette H2 pour le test de vieillissement thermique sous fluage	123
3.12 Simulation EF du vieillissement sous fluage ($C_2 = 1.43 \text{ MPa}$ et $A = 8.17 \text{ MPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	124
3.13 Évolution de l'inverse du taux de gonflement en fonction du temps dans la zone de tête et dans la zone utile après le fluage	125
3.14 Comparaison des résultats numériques et expérimentaux du vieillissement thermique sous fluage	126
3.15 Simulation EF de l'évolution de la température en fonction du temps	126
3.16 Contraintes de Cauchy et déplacements axiaux issus de la simulation EF	127
A.1 Signal de l'essai dynamique	134
A.2 Définition de la raideur dynamique	135
A.3 Evolution des valeurs locales en fonction des valeurs globales	137
A.4 Dispositif d'essai pour fluage à 70°C	137
A.5 Rapport entre densité de réticulation et raideur statique sous vieillissement thermique à 70°C	138
A.6 Dimension du livrable smac	139
A.7 Dimensions du livrable SMAC	139
A.8 Déformation dans l'éprouvette	141
A.9 Montages pour les essais de vieillissement sous charge	142
A.10 Relation entre la densité de réticulation calculée avec l'équation de Flory et l'inverse du taux de gonflement	145
A.11 Evolution de la raideur statique	146
A.12 Evolution des paramètres dynamiques à fréquence=1 Hz, Amplitude=5mm	147
A.13 Représentation de l'évolution de l'effet mullins	149
A.14 Impact du vieillissement sur la relaxation	150
A.15 Cycles dynamiques stabilisés des H2 à l'état vierge	151
A.16 Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 5 jours de vieillissement à 50°C	152
A.17 Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 17 jours de vieillissement à 50°C	153
A.18 Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 31 jours de vieillissement à 50°C	154
A.19 Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 4 jours de vieillissement à 70°C	155
A.20 Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 29 jours de vieillissement à 70°C	156
A.21 Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 4 jours de vieillissement à 90°C	157

A.22 Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 15 jours de vieillissement à 90°C	158
---	-----

Introduction générale

Pour leur grand pouvoir de déformabilité et leurs propriétés dissipatives, les élastomères sont très utilisés dans de nombreux secteurs industriels : le spatial, l'aéronautique, l'automobile, le génie-civil . . . Cependant, suivant leurs conditions d'utilisation, ces matériaux peuvent beaucoup évoluer et s'écarter des fonctions pour lesquelles ils sont initialement prévus. Cette interaction du matériau avec son environnement constitue une problématique majeure pour les industriels quand il s'agit de justifier les solutions de la formulation de ces matériaux. On rencontre cette problématique dans les applications comme les hélicoptères et trains où les pièces élastomériques peuvent être soumises à de très forts gradients de température (utilisation des trains en été comme en hivers, fortes variations de température au sein des pièces dues à l'auto-échauffement et dépendance de la sollicitation thermique à l'altitude de vol des hélicoptères). Pour ces applications, les matériaux sont en général protégés contre l'oxydation en y incor-



Applications des élastomères

porant des agents antioxydants et antiozonants. Cependant, on constate dans certains cas une usure prématurée couplée à du vieillissement thermique.

Pour étudier cette interaction, des essais de caractérisation de l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques des élastomères ont été menés au Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique (LMA). Les matériaux d'études ont été élaborés à SMAC, une PME de fabrication de pièces élastomériques pour l'aéronautique et l'aérospatial basée à Toulon qui a très largement soutenu ces travaux de thèse. A part les phénomènes oxydatifs, il est bien connu [A. LION et M. JOHLITZ 2012] que le réseau formé par les chaînes élastomériques est le siège de deux autres phénomènes : La scission des chaînes et la formation de nouveaux ponts entre les chaînes (maturation).

Cette étude vise à traiter la question d'impact de ces phénomènes chimiques (évolution du réseau de chaînes dans un environnement non oxydatif) sur l'évolution des propriétés du matériau en statique et en dynamique. L'évolution des propriétés matériaux est introduite à travers des essais de vieillissement thermique. Ces essais ont pu rendre compte du couplage multiphysique (mécanique, thermique et chimique) qu'exhibe ces matériaux.

Sur l'aspect chimique, cette étude s'est intéressée à deux paramètres caractéristiques du réseau : la densité de réticulation et la longueur des ponts-soufre. La volonté d'étudier ces deux paramètres a conduit à l'élaboration d'un protocole d'essai basé sur trois types de polybutadiène chargés à 40 phr en noir de carbone. Les trois matériaux sont vulcanisés au soufre à 98% mais les paramètres (température et durée de vulcanisation) du procédé de vulcanisation ne sont pas les mêmes de telle sorte qu'à la fin, il est obtenu des matériaux différents de par la répartition des types de ponts (ponts monosulfures, disulfures et polysulfures).

Ces 3 matériaux ont été soumis à un protocole d'essais visant à caractériser les interactions entre la nature du réseau réticulé (densité et longueur de ponts), le vieillissement thermique (influence de la température de vieillissement) et les propriétés mécaniques des matériaux. Ces matériaux après vieillissement à différentes températures, ont été soumis à des caractérisations mécaniques statiques et dynamiques et des caractérisations physico-chimiques. Ces caractérisations ont servi d'une part à mettre en évidence certains phénomènes (couplage chimio-mécanique par exemple) et d'autre part à identifier un modèle multiphysique (thermo-chimio-mécanique), traduisant le comportement et l'évolution du matériau.

Ce document est organisé comme suit :

- Le premier chapitre porte sur des généralités sur les élastomères : formulation, comportement et l'impact de la formulation sur le comportement des matériaux.

- Le deuxième chapitre décrit les essais menés pour comprendre l'impact du vieillissement sur le comportement mécanique des matériaux
- Le troisième chapitre présente un modèle de comportement thermo-chimio-mécanique thermodynamiquement admissible, basé sur les observations faites durant les essais de caractérisation. Le modèle est ensuite numériquement implémenté et sert de base à l'identification d'un paramètre de couplage chimio-mécanique et permet également de simuler des chargement thermomécaniques couplés intégrant un vieillissement thermique.

Comparé à des études précédentes, l'originalité de ce travail repose à la fois sur des essais expérimentaux originaux (essai de vieillissement sous chargement mécanique) et sur l'approche de modélisation qui intègre un couplage fort entre les aspects thermique, mécanique et évolution physico-chimique du comportement des matériaux.

Ce chapitre présente quelques éléments bibliographiques et des aspects généraux sur les élastomères afin d'introduire leurs principales caractéristiques. Les élastomères sont des matériaux dont le comportement peut fortement dépendre de l'environnement dans lequel ils travaillent. Ceci est dû à leur microstructure singulière qui peut fortement évoluer en fonction des facteurs environnementaux avec lesquels ils interagissent. La maîtrise de leur comportement suivant leurs compositions chimiques et conditions opérationnelles s'avère donc très importante. Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du vieillissement de ces matériaux, dans un premier temps, on présente dans ce chapitre une généralité sur leurs éléments constitutifs et leur microstructure. Dans un deuxième temps, les différents phénomènes exhibés par ces matériaux et leurs moyens de caractérisation sont présentés. La dernière partie du chapitre présente des généralités sur les aspects expérimentaux et de modélisation du phénomène de vieillissement.

Plan du chapitre

1.1	Sur les matrices d'élastomères	7
1.1.1	Familles d'élastomères : compositions et caractéristiques	8
1.1.2	Vulcanisation et conséquences	11
1.1.3	Élasticité des réseaux réticulés	15
1.2	Sur les élastomères chargés	18
1.2.1	Propriétés des charges et interactions gomme/charge	18
1.2.2	Essais de caractérisation standards : DMA, DSC et ATG	21
1.2.3	Sur les effets Payne et Mullins	24
1.3	Vieillissement des élastomères	28
1.3.1	Sur la modélisation du vieillissement	29
1.3.2	Caractérisation expérimentale du vieillissement	34
1.4	Synthèse	38

1.1 Sur les matrices d'élastomères

Les élastomères font partie de la classe des matériaux polymères. Ces derniers sont constitués de longues chaînes macromoléculaires formées par la répétition d'un motif provenant d'une molécule de base appelée monomère. Pour les élastomères synthétiques, ces chaînes sont obtenues par polymérisation (polyaddition ou polycondensation) d'hydrocarbures non saturés. Pendant longtemps, le caoutchouc naturel a été le seul élastomère connu. Il a fallu attendre 1826 avec la découverte de la nature chimique du caoutchouc naturel (hydrocarbure $(C_5H_8)_n$) et ensuite 1879 avec la synthèse du polyisoprène respectivement par M. Faraday et G. Bouchardat pour que la porte soit ouverte à la synthèse d'autres types d'élastomères.

Suivant le niveau de l'agitation thermique en leur sein, les polymères peuvent se présenter dans deux états différents : un état dit vitreux et un état caoutchoutique. L'état vitreux est caractérisé par l'absence de mouvement des chaînes macromoléculaires. Le polymère est rigide et n'admet que de très faibles déformations. L'état caoutchoutique est caractérisé par une mobilité relative importante des chaînes macromoléculaires. La transition entre les deux états se fait à une température appelée température de transition vitreuse et généralement notée T_g . Elle peut être déterminée par différents moyens expérimentaux dont des mesures calorimétriques (essais DSC ⁽¹⁾) et des essais mécaniques dynamiques (essais DMA ⁽²⁾). Dans le cas des essais DSC, on observe autour de T_g un saut du flux de chaleur. Pour les essais DMA, en regardant le module dynamique et l'angle de perte, T_g correspond au point d'inflexion de la courbe du module dynamique ou au maximum de la courbe de l'angle de perte comme le montre la figure 1.1. Elle sépare la zone vitreuse caractérisée par un module dynamique E_{vit}^* de l'ordre du GPa de la zone caoutchoutique où il est de l'ordre du MPa. Par rapport aux autres polymères, les élastomères ont la particularité de subir à l'ambient de très grandes déformations sans rupture avec un caractère visqueux relativement important. Ceci est dû au fait que leurs températures d'utilisation sont supérieures à leurs températures de transition vitreuse et qu'aux températures d'utilisation, on a une forte mobilité des chaînes.

(1). Voir la section 1.2.2

(2). Voir la section 1.2.2

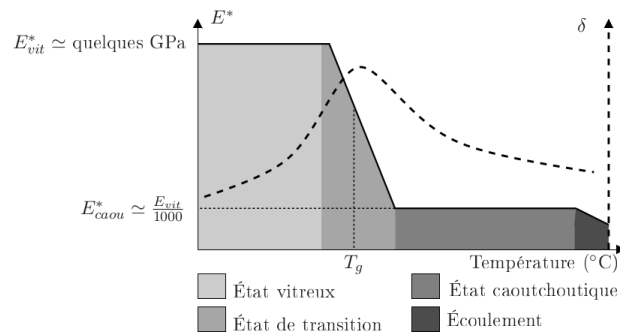


Figure 1.1 – Evolution du module dynamique et de l'angle de perte en fonction de la température [Martinez 2005]

La grande déformabilité des élastomères s'explique par la nature amorphe de leur microstructure. Cependant, suivant l'état thermodynamique, deux phases, amorphe et cristalline, peuvent coexister au sein de certains matériaux élastomères. Ces matériaux cristallisent sous l'effet de la température (cristallisation thermique) ou sous l'effet d'une contrainte mécanique (cristallisation sous contrainte). Dans l'état où ces deux phases coexistent, ces matériaux, à l'instar du caoutchouc naturel et du polychloroprène sont dits semi-cristallins. La phase amorphe est responsable d'une élasticité dite entropique et la phase cristalline d'une élasticité dite enthalpique⁽³⁾. La température de fusion des cristallites, en général proche de la température ambiante, fait que ces élastomères présentent une microstructure amorphe à l'ambiant. Comme image de la structure amorphe, on donne souvent l'exemple du plat de spaghetti.

1.1.1 Familles d'élastomères : compositions et caractéristiques

De nos jours, il existe plusieurs types d'élastomères obtenus de manière synthétique. Il est d'usage de les classer en trois grandes familles suivant leur utilisation industrielle :

- Les caoutchoucs à usages généraux
- Les caoutchoucs spéciaux
- Les caoutchoucs très spéciaux

Les caoutchoucs à usages généraux regroupent les caoutchoucs de grande consommation utilisés principalement en pneumatique à l'instar du caoutchouc naturel, du polybutadiène ou du copolymère butadiène-styrène. Ils représentent environ 82% de la consommation mondiale. La deuxième famille, les caoutchoucs à usages spéciaux représentent environ 12% de la consommation mondiale et sont principalement utilisés dans l'automobile, le bâtiment, l'électroménager et

(3). Voir la section 1.1.3 pour plus de détails sur l'élasticité entropique et l'élasticité enthalpique

en câblerie. La dernière famille, les caoutchoucs très spéciaux, font environ 6% du tonnage mondial et intègrent dans leur constitution le silicium et l'oxygène. Ils trouvent leurs applications principalement dans l'industrie électrique et électronique. On les retrouve également dans le domaine médical pour la fabrication des prothèses. Le tableau 1.1 donne des exemples d'élastomères de chaque famille, leurs particularités et leurs natures chimiques.

Type d'utilisation	Exemples	Nature chimique	Propriétés
Usages généraux	Caoutchouc naturel - NR	Polymère de l'isoprène (naturel)	Bonnes propriétés mécaniques, forte sensibilité au vieillissement
	Styrène-Butadiène - SBR	Copolymère de butadiène et de styrène	Bonne résistance à la fatigue par flexion et à l'usure.
	Polyisoprène de synthèse IR	Polymère de l'isoprène (synthèse)	Mêmes propriétés que le caoutchouc naturel
	Polybutadiène - BR	Polymère de Polybutadiène	Très bonne résistance à l'abrasion
Usages spéciaux	EPDM	Terpolymère de l'éthylène, du propylène et d'un termonomère (diène)	Excellente résistance au vieillissement
	Butyle - IIR	Copolymère d'isobutylène 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
Usages très spéciaux	Thiokol - T	Polymère de sulfure d'éthylène	Excellente résistance à certaines huiles
	Hypalon - CSM	Polyéthylène chlorosulfoné	Remarquable tenue à l'ozone
	Polyuréthanes - EU	Complexe polymère ⁽⁴⁾	Très bonne résistance aux huiles et à la dégradation. Hautes performances mécaniques
	Silicone -Q/MQ	Complexe polymère 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

Table 1.1 – Familles d'élastomères [Martinez 2005]

L'élastomère brut présente un comportement plastique. En effet les macromo-

(4). Un complexe polymère est un complexe résultant de la combinaison d'un polymère et d'au moins un autre composé pouvant être un autre polymère ou une substance de basse masse moléculaire.

lécules constituant le matériau ne sont liées que par des liaisons faibles qui se rompent facilement quand le matériau est sollicité. De ce fait, à l'échelle macroscopique, le matériau flue. Ce n'est pas ce qui est en général recherché par les industriels. Le procédé de vulcanisation découvert par Charles Goodyear en 1839 remédie à ce problème.

1.1.2 Vulcanisation et conséquences

La vulcanisation des élastomères est un type de réticulation qui présente la particularité d'incorporer un tiers agent dit de vulcanisation. Découverte de manière fortuite par Charles Goodyear en 1839, ce procédé permet la création des ponts inter-macromoléculaires. Ce procédé transforme les chaînes macromoléculaires liées par des liaisons faibles en un réseau tridimensionnel et est responsable du caractère élastique du comportement des élastomères. Il existe principalement deux types d'agent chimique de réticulation : les peroxydes et le soufre.

Vulcanisation au soufre

Le soufre est l'agent de vulcanisation le plus couramment utilisé. En plus de la molécule de soufre S_8 ou un donneur de soufre organique, d'autres agents sont en général nécessaires pour le procédé : il s'agit des accélérateurs et des activateurs. Quand le soufre seul est utilisé, la réaction peut durer plusieurs heures. Les accélérateurs (thiazole, sulfénamide, thiurame ...) sont utilisés pour contrôler la vitesse de la réaction. Des activateurs (ZnO , acide stéarique ...) sont également ajoutés pour une meilleure efficacité des accélérateurs. Les mécanismes de la réaction de vulcanisation au soufre restent encore très discutés. Un des scénarios est de dire que dans un premier temps, l'oxyde de Zinc est solubilisé et l'acide stéarique se lie avec le Zn en formant un sel de zinc d'acides gras qui permet de solubiliser les accélérateurs. Il se forme un complexe catalytique zinc-accélérateur qui favorise l'ouverture des cycles S_8 pour donner un agent sulfuré actif responsable du greffage de soufre sur la chaîne macromoléculaire et de la désulfuration des ponts polysulfures en pont mono- et disulfures (voir figure 1.2) [PIRE 2011].

Les matériaux obtenus présentent différentes propriétés mécaniques suivant le rapport (quantité de soufre)/(quantité d'accélérateur). Ainsi, en se basant sur ce rapport, on distingue trois systèmes de vulcanisation :

Les systèmes conventionnels - CV ($0.1 < r < 0.6$) ⁽⁵⁾

Avec une formulation riche en soufre et pauvre en accélérateur, ces systèmes conduisent majoritairement à la formation de ponts longs ⁽⁶⁾.

(5). r désigne le rapport (quantité de soufre)/(quantité d'accélérateur)

(6). On entend par ponts longs, les ponts de réticulation constitués de plus de deux atomes de

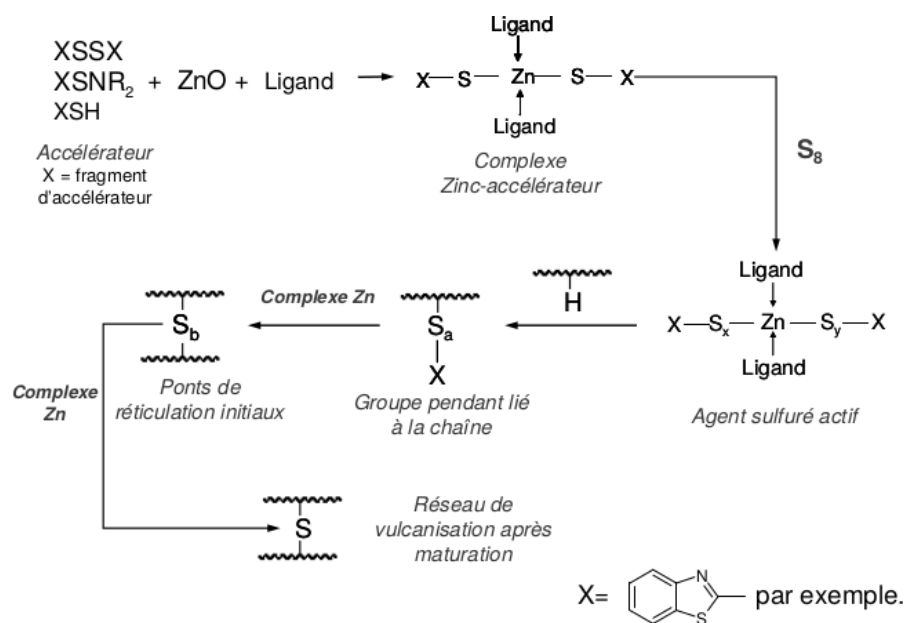


Figure 1.2 – Rôle des accélérateurs et activateurs dans le procédé de vulcanisation

Les systèmes semi-efficaces - semi-EV ($0.7 < r < 2.5$)

Pour ces systèmes, la teneur en soufre et la teneur en accélérateur sont équivalentes.

Les systèmes efficaces - EV ($2.5 < r < 12$)

Avec une formulation pauvre en soufre et riche en accélérateur, ces derniers conduisent à la formation des ponts courts, majoritairement mono et di-sulfures.

Lors de la vulcanisation, il se forme également des groupes (cycles et chaînes pendantes) qui ne contribuent pas à l'élasticité des matériaux. Le tableau 1.2 donne les proportions indicatives des différents types de ponts selon la formulation utilisée.

	CV	Semi-EV	EV
Ponts poly- et disulfures (%)	95	50	20
Ponts monosulfures (%)	5	50	80
Concentration en cycles sulfide ⁽⁷⁾	Elevée	Modérée	Faible
Concentration en groupes pendants ⁽⁷⁾	Faible	Modérée	Modérée

Table 1.2 – Impact du type de vulcanisation sur la structure des matériaux [Akiba et HASHIM 1997]

soufre

(7). voir figure 1.18

Vulcanisation au peroxyde

La plupart des élastomères peuvent être réticulés au peroxyde, qu'ils contiennent ou non des doubles liaisons. Dans le cas des matrices à chaînes carbonées saturées, seuls les peroxydes peuvent être utilisés pour réticuler le réseau (cas des EPM⁽⁸⁾). Les peroxydes agissent selon un mécanisme radicalaire comportant une initiation par abstraction d'un atome d'hydrogène sur la chaîne principale. En effet, dans un premier temps, le peroxyde subit une décomposition homolytique donnant deux radicaux alkoxy. Ce radical va être capable de substituer un hydrogène à une chaîne d'élastomère. La combinaison de deux chaînes sur lesquelles les hydrogènes sont abstraits permet la formation de ponts entre les chaînes (voir figure 1.3). Il s'agit ici des ponts $C - C$.

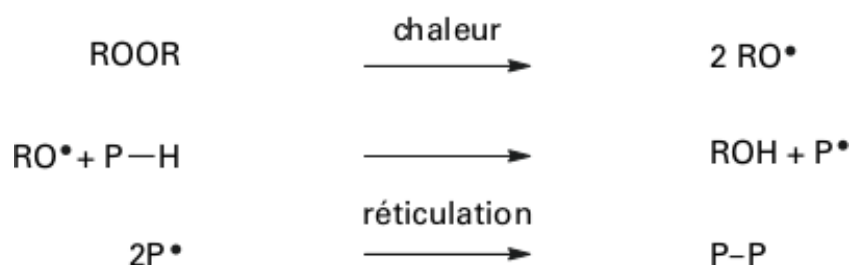


Figure 1.3 – Mécanisme de réticulation par le peroxyde [Zélicourt 2015]

L'état d'avancement de la réaction de vulcanisation est en général mesuré à travers un paramètre ξ appelé degré de vulcanisation ou taux de vulcanisation. Ce paramètre peut être mesuré à travers des essais physico-chimique [BRAZIER, NICKEL et al. 1980], thermique [WONG et FRISCH 1991] ou mécanique [CORAN 1964; DECKER et GUERRY 1963; SOBAHINE, J. S. DENG et al. 1988; KARAM 1995; ARRILLAGA et AL. 2007]. Les essais pour quantifier les fonctions chimiques [DIMIER 2003; BAKER et HOLDSWORTH 1947; MORI et J. L. KOENIG 1995] sont assez pénibles à réaliser et peu efficaces à cause de la complexité chimique de la réaction de vulcanisation. L'essai de gonflement qui est une mesure indirecte de la densité de chaînes élastiquement actives existant dans le matériau est le plus pratique et le plus efficace des essais de caractérisation physico-chimique (voir la section 1.3.2 pour les détails sur cet essai). Une méthode thermique de caractérisation de l'état d'avancement de la réaction de vulcanisation est la DSC (voir section 1.2.2 pour les détails sur cet essai). En effet, la réaction de vulcanisation est une réaction exothermique et cette méthode se base sur une hypothèse de proportionnalité entre le flux de chaleur dégagé et le degré de vulcanisation pour mesurer ce dernier à travers la relation (1.1) :

$$\xi = \frac{Q(t)}{Q_T} \quad (1.1)$$

(8). **EPM** : copolymère éthylène propylène

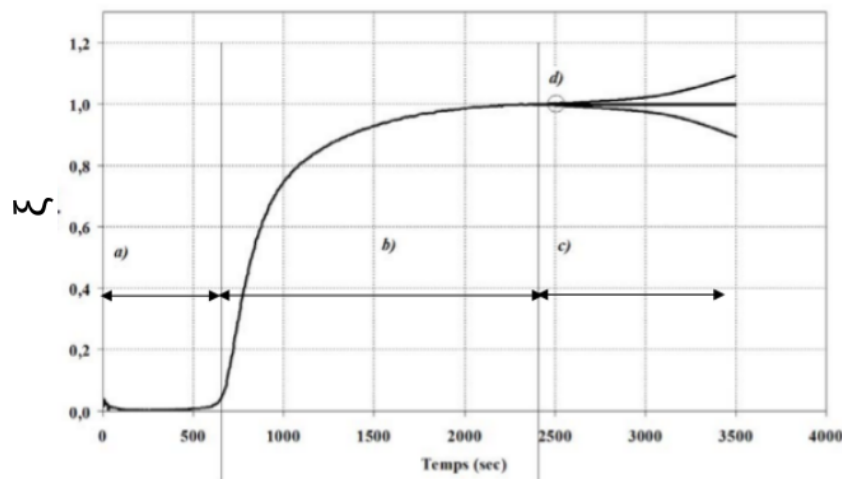


Figure 1.4 – Les étapes principales de la réaction de vulcanisation
 a) Phase d'induction, b) Réaction principale, c) Réversion

$Q(t)$ désigne la quantité de chaleur dégagée à un instant t et Q_T la quantité totale de chaleur dégagée sur l'ensemble du processus.

Les mesures rhéologiques sont de loin les plus utilisées pour caractériser l'état d'avancement de la réaction de vulcanisation à cause de leur simplicité et aussi parce qu'elles permettent un suivi continu de la réaction. Pour cette caractérisation, un échantillon cylindrique du matériau est mis dans un appareil appelé rhéomètre qui le sollicite en torsion. Plus le matériau est vulcanisé, plus le couple résistant qu'il va développer sera important. Les méthodes de caractérisation rhéologiques se basent sur la mesure du couple résistant pour déterminer le degré de vulcanisation.

La figure 1.4 traduit les différentes phases typiques occurring dans une réaction de vulcanisation. La première phase appelée phase d'induction, partie a) de la figure 1.4 est caractérisée par un certain temps appelé temps d'induction nécessaire pour observer un changement significatif du couple résistant dû à la vulcanisation. Cette première phase a pour origine l'ajout de retardateurs dans le mélange en vue d'éviter une vulcanisation prématurée avant la mise en forme. La deuxième étape, partie b) de la figure 1.4 est celle de la vulcanisation proprement dite et est caractérisée par une évolution notable du couple résistant enregistré, due à la création des ponts entre les macromolécules. Un séjour prolongé à la température de vulcanisation entraîne une augmentation ou une diminution du couple résistant. Cette étape correspond à la partie c) de la figure 1.4 et est appelée phase de maturation ou de réversion.

On trouve dans la littérature des modèles pour caractériser la cinétique de

la réaction de vulcanisation de manière phénoménologique. On peut citer entre autres la loi de Coran, Ding et Leonov [CORAN 1964], la loi de Kamal-Sourour [M. E. KAMAL et SOUROUR 1973] et la loi d'Isayev et Deng [ISAYEV et J. DENG 1987]. Dans la littérature, la plus rencontrée est la loi d'Isayev et Deng qui donne le degré de vulcanisation en fonction de la température et du temps (équation (1.2)).

$$\xi = \frac{kt^n}{1 + kt^n} \quad (1.2)$$

k est une constante de vitesse arrhéniennienne : $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$, k_0 et n sont des paramètres du matériau. Cette loi ne décrit que la phase de vulcanisation proprement dite et ne traduit pas la phase d'induction. Dans le cas isotherme, Isayev et Deng utilisent une loi arrhéniennienne du temps d'induction proposée par Claxton et Liska (équation (1.3)) [CLAXTON et LISKA 1964].

$$t_i = t_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.3)$$

Dans le cas non isotherme, ils calculent un temps réduit $\tilde{t}$ donné par l'équation (1.4) et le temps d'induction n'est atteint que quand $\tilde{t} = 1$.

$$\tilde{t} = t_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.4)$$

Le taux de vulcanisation détermine le nombre de chaînes par unité de volume (densité de réticulation) qui influence les propriétés mécaniques du matériau. Ainsi, la figure 1.5 [BOUCHEREAU 1997] montre par exemple que la densité de réticulation augmente la rigidité du matériau tandis la résistance à la fatigue se trouve diminuée.

La vulcanisation, en général, constitue la dernière étape dans l'élaboration d'un caoutchouc et confère au matériau ses propriétés élastiques. Contrairement aux autres matériaux (aciers, céramiques ...) qui ont une élasticité qualifiée d'enthalpique, l'élasticité des élastomères a une origine entropique. Dans la section suivante, nous présentons sommairement l'élasticité des élastomères.

1.1.3 Élasticité des réseaux réticulés

Quand on soumet un élastomère à une traction uniaxiale, on observe un comportement hookéen pour les déformations de l'ordre de 1%. Pour les plus grandes déformations, on observe une relation contrainte-déformation non linéaire. On montre que ce genre de comportement est largement déterminé par la variation de l'entropie du matériau et non par la variation de son énergie interne [TRELAR 1975].

Ainsi la théorie de l'élasticité des élastomères est basée sur la variation de

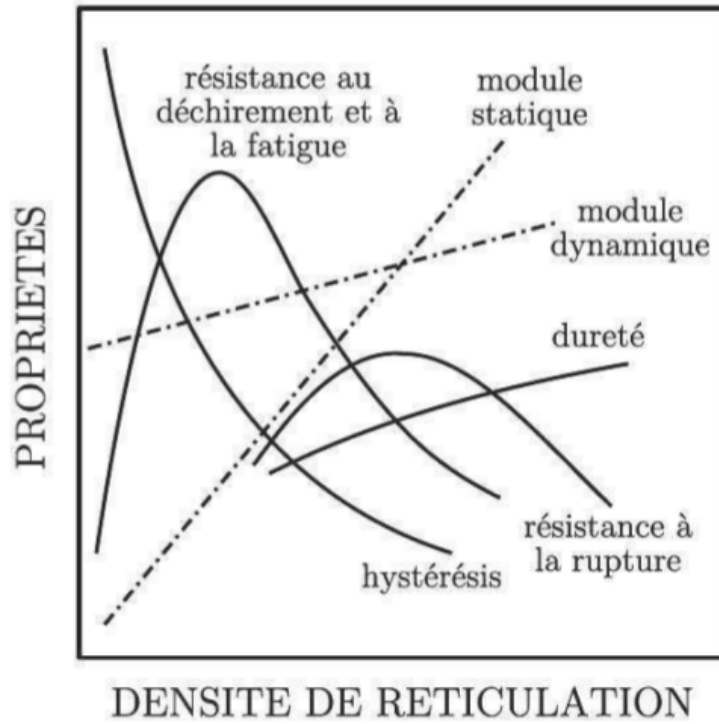


Figure 1.5 – Les propriétés d'élastomères en fonction de la densité de réticulation [Bouchereau 1997]

l'entropie d'un matériau quand il est sollicité. Étant donné une chaîne macromoléculaire dont l'une des extrémités se trouve en un point A de l'espace, on évalue la probabilité pour que la deuxième soit en un point B situé à la distance r de A. Dans le cas où on supposerait une distribution gaussienne des chaînes, cette probabilité vaudrait :

$$p(r) = \frac{1}{\pi^{3/2}} \left(\frac{3}{2nl^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3}{2nl^2} r^2 \right) \quad (1.5)$$

Dans l'équation (1.5), n désigne le nombre de monomères constituant la chaîne et l , la longueur d'un monomère. En supposant que le nombre de conformations des chaînes est proportionnelle à cette probabilité et en utilisant l'équation de Boltzmann qui donne l'entropie en fonction du nombre de conformations (voir équation (1.6)), on montre moyennant d'autres hypothèses, que le module de Young E du matériau est donnée par l'équation (1.7).

$$s = k \log \Omega \quad (1.6)$$

k est la constante de Boltzmann et Ω , le nombre de conformations.

$$E = 3NkT \text{ ou encore } E = \rho RT / M_c \quad (1.7)$$

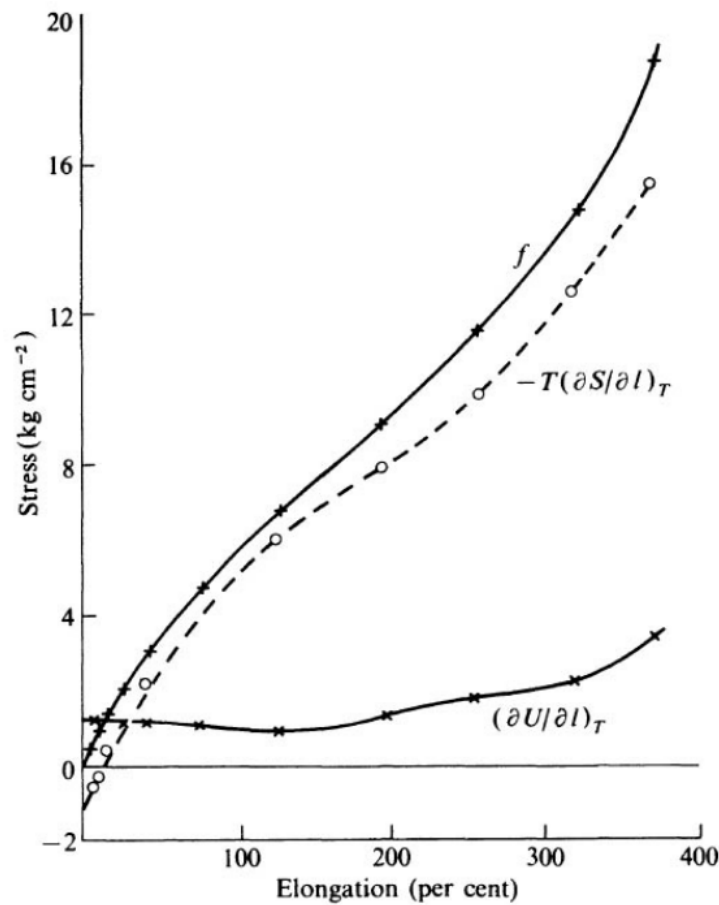


Figure 1.6 – Les propriétés d'élastomères en fonction de la densité de réticulation $\left(f = -T\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T\right)$ [Treolar 1975]

R désigne la constante des gaz parfaits, T la température, N le nombre de chaînes élastiquement actives, ρ la masse volumique de l'élastomère et M_c la masse moyenne de chaînes dans le matériau.

L'équation (1.7) montre le rôle prépondérant que joue la densité de réticulation dans le comportement élastique du matériau. Cependant ce modèle souffre des hypothèses fortes (distribution gaussienne des chaînes, la non prise en compte des interactions entre chaînes, la non prise en compte de la contribution de l'énergie interne, tous les nœuds de chaînes sont soumis à la même déformation macroscopique ...) faites pour son développement. Dans la littérature, on trouve d'autres modèles plus réalistes basés sur la réduction des hypothèses faites pour obtenir l'équation (1.7) [JAMES et GUTH 1947a; BALL, DOI et al. 1981; ERMAN et MONNERIE 1989; MARCKMANN et VERRON 2006; WU et GIESSEN 1993] et d'autres qui combinent l'approche moléculaire de l'élasticité avec des approches phénoménologiques [MEISSNER 2000; BOYCE et ARRUDA 2000].

A l'instar de la densité de réticulation, l'incorporation des charges dans la matrice d'élastomère constitue aussi un facteur déterminant du comportement du matériau.

1.2 Sur les élastomères chargés

1.2.1 Propriétés des charges et interactions gomme/charge

Les charges ont une importance capitale dans le comportement des élastomères. Il s'agit en général d'une phase rigide incorporée dans le matériau pour le renforcer. Suivant l'application visée ou la nature de la matrice, différentes charges sont utilisées. On peut citer entre autres la craie naturelle, le talc, le kaolin, le noir de carbone et la silice. Les deux derniers sont les plus utilisés. Les paramètres caractéristiques des charges sont au nombre de trois [RAMIER 2004] :

- La structure
On distingue deux sortes de structures : une structure primaire consistant en un agrégat de particules élémentaires constitutives des charges et une structure secondaire consistant à l'agglomération des précédentes (voir figure 1.7). Cette dernière peut être détruite sous l'effet d'une action mécanique par exemple lors du malaxage ou au cours de sollicitations mécaniques
- La surface spécifique
Elle est définie comme la surface développée de la charge par unité de masse. Le renforcement du matériau augmente avec la surface spécifique des charges.
- L'activité chimique de surface spécifique
Ce paramètre contrôle la dispersion et les interactions charge-charge et élastomère-charge. Il explique le fait que les noirs de carbone s'incorporent facilement dans les élastomères hydrocarbonés et la silice dans les silicones.

De prime abord, l'on peut penser qu'incorporer des corps étrangers dans la matrice d'élastomère engendrerait des concentrations de contraintes autour de ces corps et ainsi favoriser les phénomènes d'endommagement au sein du matériau. Il n'en est rien. Non seulement la rigidité des matériaux se trouve augmentée par la présence de charges, on observe également une augmentation de leur allongement à la rupture (voir figure 1.8). En effet les charges interagissent avec la matrice polymère à travers trois facteurs :

- Les forces de Van der Waals entre les charges et le polymère

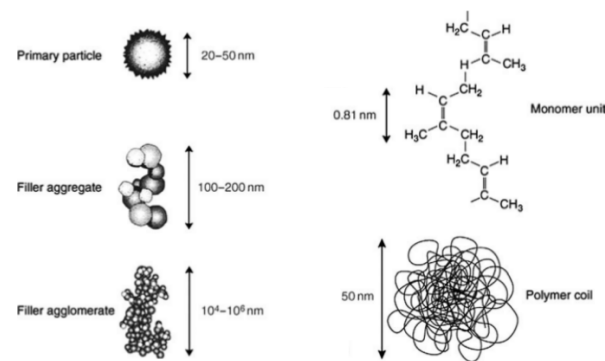


Figure 1.7 – Ordre de grandeur des constituants d'un élastomère [MAURIZIO GALIMBERTI and al., Nanofillers in Natural Rubber, Natural Rubber Materials Volume 2 : Composites and Nanocomposites]

- Les liaisons chimiques entre les charges et la matrice polymère (polymères liés)
- L'emprisonnement d'une partie du polymère dans les vides inter-agrégats et intra-agrégats (on parle de polymères occlus) empêchant ainsi ces parties de la matrice à participer à la déformation.

Plusieurs auteurs ont investigué les effets de la présence des charges sur le comportement des élastomères. On peut citer entre autres [WOLFF 1996, E. H. ANDREWS et WALSH 1958, ROOJ, DAS et al. 2013, MEISSNER 1993, VILLARS 1956] pour l'aspect expérimental et [BLANCHARD et PARKISON 1952, BUECHE 1958, DANNENBERG 1966, VILGIS, HEINRICH et al. 2009, COVENEY, JOHNSON et al. 1995, SEN, SHARAF et al. 2005, KLUPPEL et SCHRAMM 1999, BERGSTRÖM et BOYCE 1999, FUKAHORI et SEKI 1993, JHA, BUSFIELD et al. 2005] pour les aspects de modélisation.

Les auteurs ne s'accordent pas sur le mécanisme de renforcement du matériau par la présence des charges. Pour Blanchard et Parkison [BLANCHARD et PARKISON 1952], l'augmentation de la rigidité du matériau résulte d'une augmentation des liaisons charge-matrice. Ils expliquent l'augmentation de la résistance au déchirement par le glissement des chaînes autour des charges. En effet, selon eux, lors d'une sollicitation, les chaînes glissent autour des charges et s'alignent dans la direction de la sollicitation distribuant ainsi la contrainte appliquée. Pour Bueche [BUECHE 1958], les charges agissent comme un distributeur efficace des contraintes. En effet Bueche imagine que plusieurs chaînes sont connectées à une seule charge à travers des liaisons chimiques et qu'à la rupture d'une chaîne, la contrainte qu'elle supporte est presque également répartie sur la population de chaînes liée à la charge. Pour Dannenberg [DANNENBERG 1966], les chaînes d'élastomères relaxent les contraintes auxquelles elles sont soumises à travers des glissements sur la surface des charges. Il utilise cette hypothèse pour expli-

quer l'hystérésis et l'assouplissement observés lorsque les élastomères chargés sont soumis à une sollicitation cyclique. Pour Wolff et al. [WOLFF 1996], le renforcement du matériau est liée à la présence d'une fine couche de gomme entourant les charges. En effet, cette couche appelée "polymère lié" est plus rigide que le reste de la matrice d'élastomère. Ils ont montré que la proportion du polymère lié augmente avec la surface spécifique et la structure des charges. Même si l'explication du mécanisme de renforcement reste de nos jours encore discutable, on trouve des résultats assez satisfaisants dans la littérature sur l'aspect modélisation. Ainsi la rigidité d'un élastomère incorporant des charges de fraction volumique f , pour de faibles déformations, peut être calculée en utilisant l'équation de Guth-Gold [GUTH et SIMHA 1936].

$$E = E_0(1 + 2.5f + 14.1f^2) \quad (1.8)$$

E désigne la rigidité de l'élastomère chargé et E_0 celle de l'élastomère non chargé. Dans ce modèle, les charges sont considérées comme des particules sphériques et les interactions charge-charges sont ignorées. D'autres approches pour améliorer ce modèle ont été proposées. Nous pouvons citer celle de Mooney [MOONEY 1951] où il tient compte de ces interactions à travers un facteur d'encombrement k suivant l'équation :

$$E = E_0 \exp \frac{2.5f}{1 - kf} \quad (1.9)$$

où E_0 est le module de la matrice seule.

De même la présence de charges impacte la viscosité des élastomères. E. Guth et O. Gold [GUTH et GOLD 1938] proposent l'expression 1.10 pour le calcul de la viscosité (η_0 est la viscosité de la matrice seule).

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5f + 14.1f^2) \quad (1.10)$$

Il est à noter la similitude de cette équation avec celle du 1.8. Elle est une extension de l'équation établie par Einstein pour décrire l'augmentation de la viscosité entraînée par la présence de particules sphériques dans un fluide visqueux. Elle est limitée aux petites déformations et ne traduit pas certaines non-linéarités comme l'effet Payne.

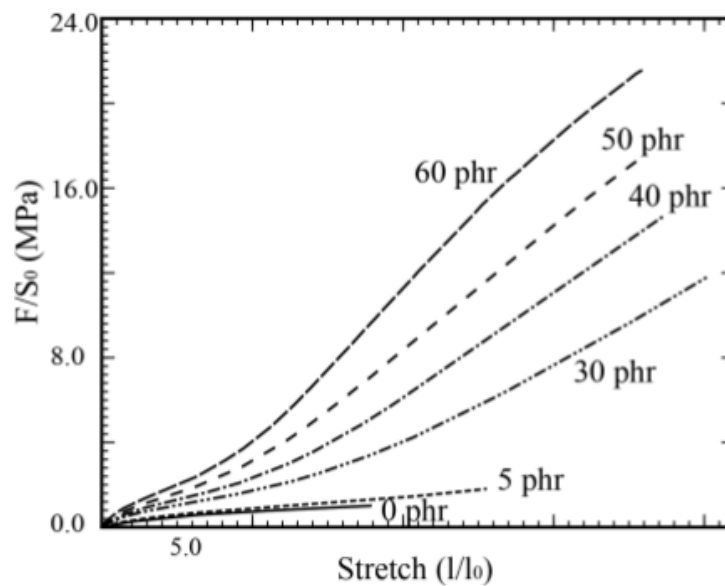


Figure 1.8 – Impact de la proportion du noir de carbone N347 sur le comportement d'un SBR [Diani, Brieu et al. 2017]

1.2.2 Essais de caractérisation standards : DMA, DSC et ATG

Les élastomères chargés sont des matériaux présentant un comportement mécanique avec un caractère visqueux relativement important. Les essais standards (traction ou compression simples, relaxation en traction ou en compression, fluage en traction ou en compression ...) sont pratiqués sur les élastomères. Cependant il existe d'autres types d'essais spécifiques aux polymères qui sont présentés dans la suite.

Essais DMA (Dynamic Mechanical Analysis)

Cet essai est destiné à caractériser le comportement visco-élastique des matériaux. Un échantillon du matériau est placé dans une enceinte thermorégulée et est soumis à une sollicitation en traction, en torsion, cisaillement ou en flexion. Les paramètres du matériau sont déterminés en faisant un balayage en amplitude, en fréquence ou en température.

- **Balayage en amplitude**

Ce test est réalisé pour caractériser le matériau dans son domaine de comportement linéaire. L'éprouvette d'étude est soumise à des oscillations sinusoïdales à température et fréquence constantes et on mesure les modules et déphasages de la contrainte par rapport à la déformation. On impose à l'éprouvette une déformation de la forme $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$ et on suppose une

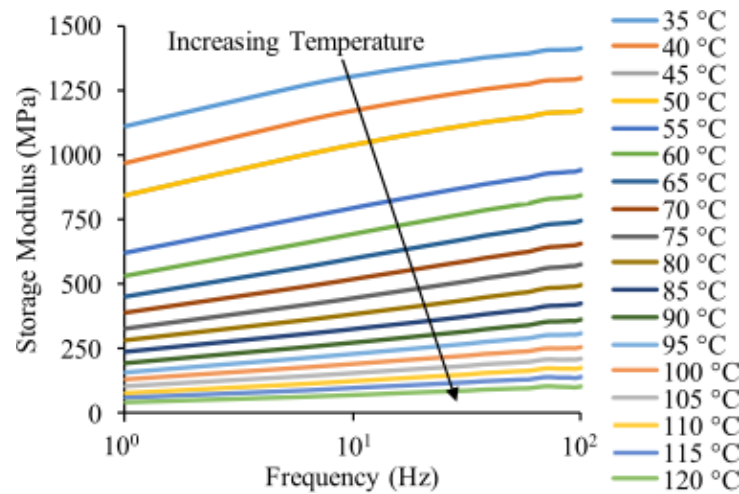


Figure 1.9 – Essai DMA : Balayage en fréquence [Zeltmann, Kumar et al. 2016]

réponse linéaire sinusoïdale de la forme $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$.

En analyse complexe,

$$\begin{aligned}\varepsilon &\rightarrow \varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \\ \sigma &\rightarrow \sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}\end{aligned}$$

On définit le module dynamique complexe $E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*}$

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

La partie réelle $E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$ est appelée module de stockage et la partie imaginaire $E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$ est appelée module de perte. Le facteur de perte $\tan \delta$ caractérise l'hystérésis du matériau.

- **Balayage en fréquence**

Ces essais sont effectués à température et amplitude constantes. En faisant varier la fréquence, ces essais permettent le suivi des modules à basses et grandes vitesses. La figure 1.9 montre les résultats d'un essai DMA avec balayage en fréquence sur un polyéthylène à différentes températures. Elle traduit l'augmentation du module de stockage avec la fréquence. Ces essais peuvent être utilisés pour établir l'équivalence temps-température⁽⁹⁾

- **Balayage en température**

A fréquence et amplitude constantes, on mesure les propriétés viscoélastiques de l'échantillon en le soumettant à une rampe de température. Le balayage en température permet de déterminer le domaine d'utilisation du matériau et de localiser la température de transition vitreuse T_g au niveau

(9). L'équivalence temps-température permet lorsque cela est possible la possibilité de superposer les courbes de variation de propriétés viscoélastiques d'un polymère à différentes températures T sur une des courbes choisie comme référence en changeant le temps de mesure/la fréquence de mesure ou inversement. On pourrait ainsi obtenir par exemple, le module à température ambiante correspondant à des fréquences que l'on ne pourrait atteindre expérimentalement.

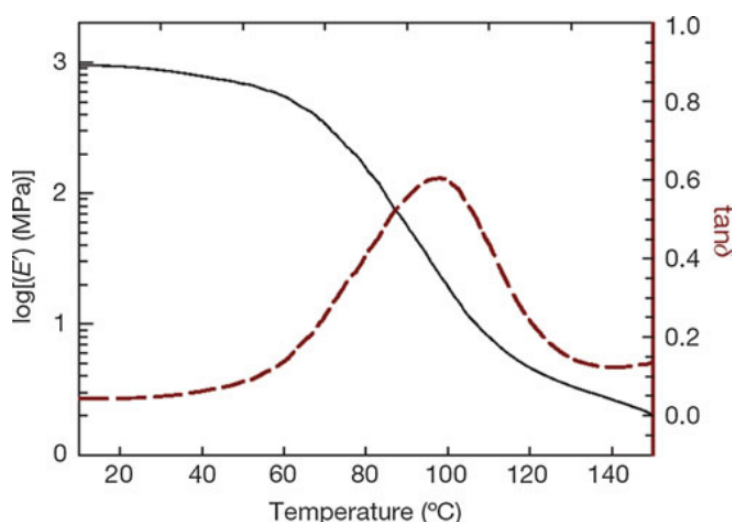


Figure 1.10 – Essai DMA sur l'ionomère de l'acide perfluorosulfonique (PFSA) [Xie 2010]

du point d'inflexion du module de stockage E' . [MENARD 2008] donne des détails sur la mise en oeuvre de cet essai.

La figure 1.10 [XIE 2010] montre l'évolution du module de stockage et du facteur de perte d'un ionomère⁽¹⁰⁾ d'acide perfluorosulfonique (PFSA) en faisant un balayé en température [XIE 2010]. Le pic observé sur la courbe du facteur de perte $\tan \delta$ de la figure 1.10 correspond à la température de transition vitreuse.

Essai DSC (Differential Scanning Calorimetry)

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier les transitions thermiques des polymères ou pour déterminer leur capacité calorifique ou éventuellement leurs taux de cristallinité. Elle est basée sur la mesure de la quantité de chaleur mise en jeu lorsqu'un échantillon est soumis à une chauffe ou à un refroidissement. En effet, sous atmosphère contrôlée, on place dans un compartiment un échantillon du matériau à étudier et l'autre est laissé vide ou on y place un matériau référence dont on connaît bien les propriétés thermiques. Les deux compartiments sont soumis au même programme de température et les différences des échanges de chaleur enregistrées renseignent sur les paramètres de transitions thermiques de l'échantillon. Ces paramètres peuvent être la température de transition vitreuse ou la température de fusion. L'article [GRENET et LEGENDRE 2010] donne plus d'informations sur cet essai.

La figure 2.13 montre les résultats d'un essai DSC pratiqué sur des composites

(10). Un ionomère est un copolymère thermoplastique réticulé ioniquement

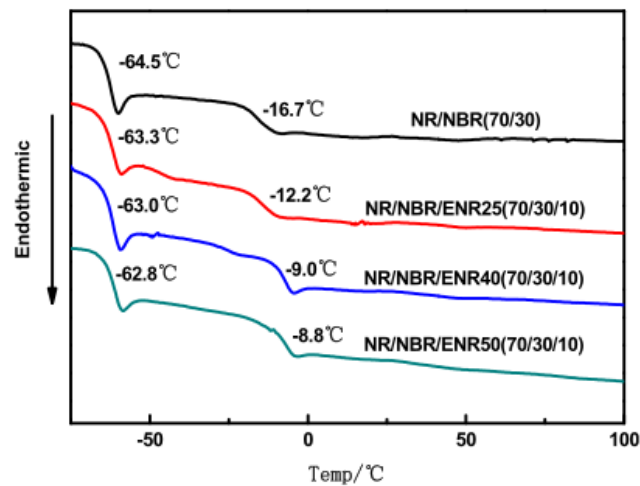


Figure 1.11 – Essai DSC [Zhaoa, Niua et al. 2016]

à base de NR, NBR et ENR et donne les températures de transition vitreuse des différents composites [ZHAOA, NIUA et al. 2016].

Essai TGA (Thermogravimetric analysis)

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée. Cette méthode peut être appliquée à tout type d'échantillon qui subira une variation de masse au cours du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée. La teneur en composés volatiles ou l'oxydation des élastomères peuvent donc être étudiées par analyse thermogravimétrique. Pour plus d'information sur cet essai, le lecteur pourra consulter [WIRTH, GUITTENY et al. 2014].

La figure 1.12 [MOFOKENG, LUYT et al. 2012] montre un exemple d'essai TGA pratiqué sur du polypropylène, du polypropylène renforcé avec des fibres de sisal et sur les fibres de sisal.

1.2.3 Sur les effets Payne et Mullins

En opposition aux élastomères non chargés, le comportement des élastomères chargés soumis à une sollicitation cyclique est fortement dépendant et de manière non linéaire à l'amplitude de chargement. Ce phénomène observé en petites déformations dépend simultanément de la dispersion des charges [PAYNE 1966], de la proportion de charges dans la matrice [PAYNE et WATSON 1963] et de la surface spécifique des charges [WANG 1998]. Il faut par contre noter que le degré de vulcanisation semble avoir peu d'impact sur l'effet payne [PAYNE et

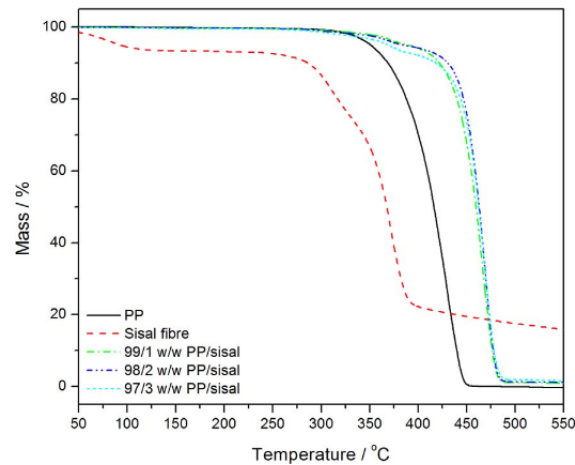


Figure 1.12 – Courbes TGA pour les trois matériaux [Mofokeng, Luyt et al. 2012]

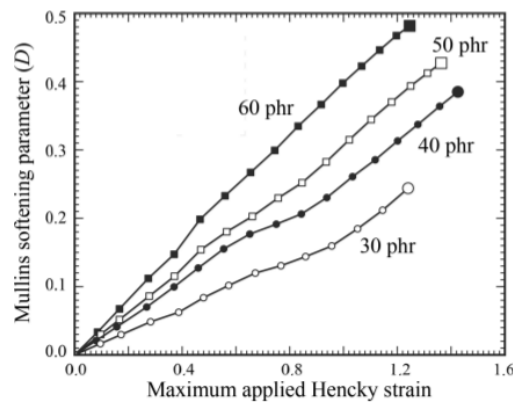
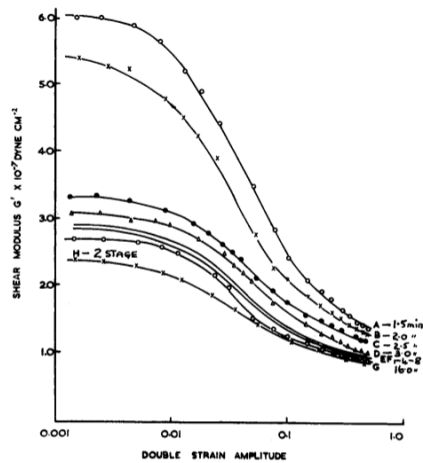


Figure 1.13 – Impact de la proportion du noir de carbone N347 sur l'effet Mullins [Diani, Brieu et al. 2017]

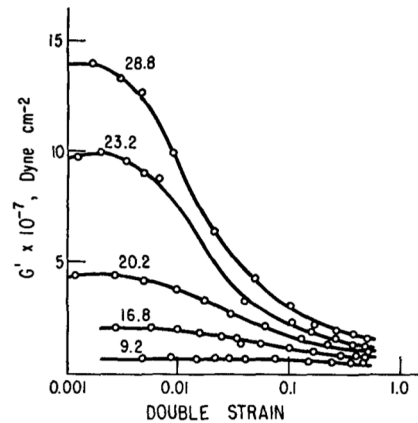
WHITTAKER 1971].

La figure 1.14(a) représente la variation du module de stockage en cisaillement d'un élastomère en fonction de l'amplitude dynamique de la sollicitation pour différents niveaux de dispersion. Elle traduit le fait que moins il y a de dispersion plus l'effet Payne est prononcé. En ce qui concerne la proportion des charges, plus elle est importante, plus l'effet Payne est prononcé (voir figure 1.14(b)). La figure 1.14(c) traduit l'impact de la surface spécifique des charges sur l'effet Payne pour la gomme sans charge et cinq types de charges différentes par leurs surfaces spécifiques. Elle montre que pour un même taux de charge, plus la surface spécifique est importante, plus l'effet Payne est prononcé. La figure 1.14(d) représente les variations du module de stockage en cisaillement pour quatre mélanges différents de par leurs densités de vulcanisation. Les quatre courbes sont presque parallèles. Ceci dénote le fait que la densité

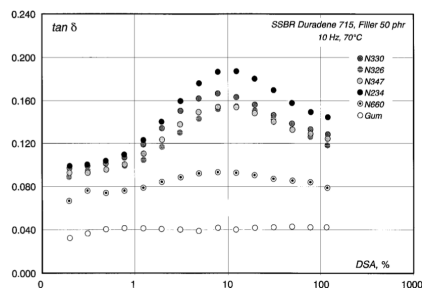
de réticulation impacte peu l'effet Payne. Quant à l'effet Mullins, il s'agit d'une accommodation du matériau qui se manifeste par un assouplissement de ce dernier au cours des premiers cycles de sollicitation. La figure 1.13 [DIANI, BRIEU et al. 2017] montre l'évolution d'un paramètre caractéristique de l'effet Mullins D pour différentes proportions de charges. On note que plus cette proportion est importante, plus l'effet Mullins est marqué.



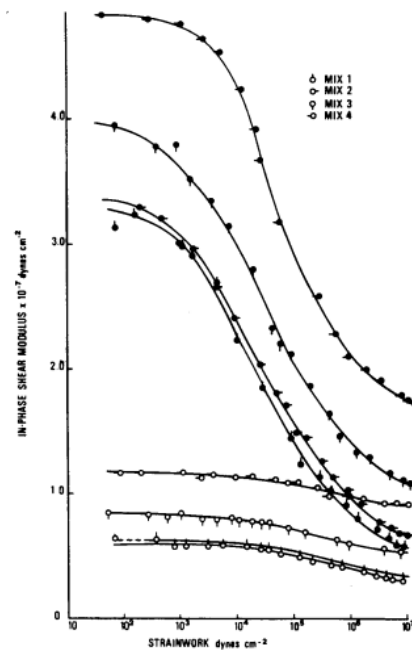
(a) Effet de la dispersion de charges sur l'effet Payne : l'effet Payne est plus prononcé avec les matériaux dans lesquels les charges sont moins dispersées [PAYNE 1966].



(b) Effet de la proportion de charges sur l'effet Payne : plus la proportion de charges dans la matrice est grande, plus l'effet Payne est marqué [PAYNE et WATSON 1963].



(c) Effet de la surface spécifique sur l'effet Payne : plus la surface spécifique est importante, plus l'effet Payne est prononcé [WANG 1998].



(d) Effet de la densité de réticulation sur l'effet Payne : les courbes de module de stockage des quatre mélanges de différentes densités de réticulations sont parallèles. La densité de réticulation n'impacte pas l'effet Payne [PAYNE et WHITTAKER 1971].

Figure 1.14 – Charges et effet payne

1.3 Vieillissement des élastomères

« On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes [FAYOLLE et VERDU 2005] ». Plusieurs facteurs environnementaux peuvent être à l'origine du vieillissement des matériaux. Entre autres, on peut citer l'ozone, les rayonnements ultraviolets ou le contact de ces matériaux avec diverses solutions. Les phénomènes de vieillissement peuvent être classés en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Le vieillissement physique concerne les phénomènes ne causant pas une altération de la structure chimique des macromolécules tandis que dans le cas du vieillissement chimique, la structure chimique des macromolécules est affectée. Le tableau 1.3 classe les principaux types de processus de vieillissement.

Ce travail s'intéresse essentiellement au phénomène de vieillissement chimique à savoir les aspects coupure de chaînes et réticulation. Rabanizada et al. [RABANIZADA, LUPBERGER et al. 2015] ont investigué le comportement mécanique et l'évolution de la température de transition vitreuse du caoutchouc naturel dans divers médias à savoir l'air, l'eau douce, l'eau de mer, l'eau distillée et d'autres solutions avec différentes concentrations en sel à travers des essais DMA, DSC et TMA. Ces investigations ont montré que les propriétés mécaniques du caoutchouc naturel sont fortement dépendantes des médias utilisés. Vincent Le Saux a étudié l'influence du vieillissement en milieu marin sur le polychloroprène et le vieillissement thermique sur le caoutchouc naturel. Dans [SAUX 2010], il a montré que le milieu marin et le vieillissement thermique impactent les propriétés en fatigue du polychloroprène.

Famille de processus de vieillissement	Vieillissement physique	Vieillissement chimique	Vieillissement mécanique
Pas d'interaction avec l'environnement	Relaxation structurale et migration d'adjuvants	Vieillissement thermique anaérobie	Fluage/relaxation, Fatigue, Usure
Interaction avec l'environnement	Absorption de solvants	Thermo-oxydation, Vieillissement photochimique, Vieillissement radiochimique, Vieillissement en milieu réactif, Vieillissement biochimique	
Couplages physico-chimiques	Extraction d'adjuvant en milieu liquide	Vieillissement chimique avec perte de stabilisants, Vieillissement chimique + plastification	
Couplage mécanique + physico-chimie	« Stress-cracking » en milieu solvant, chocs hygrothermiques	Couplage fissuration oxydation, Vieillissement sous contrainte, Couplage fissuration vieillissement chimique	

Table 1.3 – Les principaux types de vieillissement [Fayolle et Verdu 2005]

Le vieillissement est l'expression de l'évolution des propriétés des matériaux au cours du temps. Cette évolution est en général dépendante des variables de d'états : température, pression ... Caractériser le phénomène de vieillissement revient donc à déterminer la cinétique d'évolution des propriétés des matériaux en fonction des variables d'états. La section suivante donne une vue des modèles de caractérisation du vieillissement que l'on rencontre dans la littérature.

1.3.1 Sur la modélisation du vieillissement

Dans la littérature, on rencontre des modèles empiriques mettant en relation les propriétés des matériaux avec leur masse moléculaire moyenne qui évolue lors du vieillissement. On peut citer par exemple la loi de Fox-Flory qui donne la température de transition vitreuse en fonction de la masse moléculaire moyenne

du polymère [Thomas G. FOX et Paul J. FLORY 1950].

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K_F}{\bar{M}_n} \quad (1.11)$$

Dans cette relation, T_g désigne la température de transition vitreuse du matériau à un instant t , T_g^∞ , la température de transition vitreuse du matériau polymère de masse moléculaire infinie et K_F la constante de Flory qui dépend du volume libre du polymère. $\bar{M}_n$ désigne la masse moléculaire moyenne en nombre. Elle peut être déterminée par osmométrie, tonométrie, cryonométrie ou par dosage des groupes terminaux [LESEC 1996]. La relation (1.11) n'est valable que dans le cas des polymères linéaires. Pour les polymères tridimensionnels (le cas des élastomères), on peut citer les relations de Fox et Loshaek (relation (1.12) [T. G. FOX et LOSHAEK 1955]) et de Di Marzio (relation (1.13) [MARZIO 1964]).

$$T_g = T_{gL} + K_{FL}x \quad (1.12)$$

$$T_g = \frac{T_{gL}}{1 - K_{DM}x} \quad (1.13)$$

Dans les relations (1.12) et (1.13), T_{gL} désigne la température de transition vitreuse d'un polymère linéaire comportant tous les éléments constitutifs du réseau sauf les nœuds, K_{FL} et K_{DM} sont des constantes matériaux et x la densité de réticulation exprimée en moles de nœuds du réseau par kilogramme. On trouve également dans la littérature une loi similaire à celle de Fox-Flory qui donne l'évolution de la contrainte à la rupture des polymères en fonction de la masse moléculaire moyenne des chaînes (relation (1.14) [Paul J. FLORY 1945]).

$$\sigma_R = \sigma_R^\infty - \frac{C}{\bar{M}_n} \quad (1.14)$$

C désigne une constante matériaux et σ_R^∞ la contrainte à la rupture du matériau ayant une masse moléculaire infinie.

Le vieillissement chimique ayant en général pour conséquence sur la microstructure des matériaux, la modification de la masse moléculaire moyenne des polymères, au vu des relations précitées (relations (1.11), (1.12), (1.13) et (1.14)), affecte les propriétés macroscopiques des matériaux polymères. D'ailleurs on trouve dans la littérature, des modèles de vieillissement ayant pour paramètre descriptif de l'évolution du réseau sa masse moléculaire moyenne. Ainsi Belbachir et al. [BELBACHIR, ZAÏRI et al. 2010], pour modéliser les effets de la photodégradation (sous UV) sur le comportement élasto-viscoplastique d'un film en acide polylactique (PLA), ont introduit un paramètre β , fonction de la masse moléculaire moyenne, dans la formalisation de leurs lois de comportement (relation

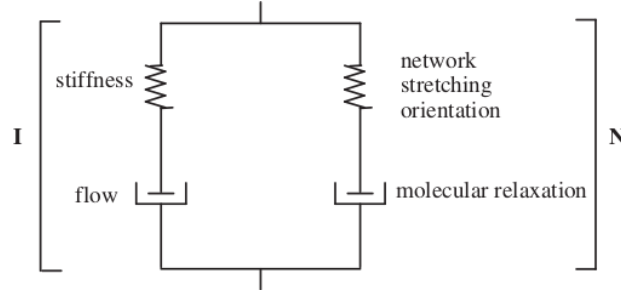


Figure 1.15 – Représentation schématique du modèle de Belbachir et al. [Belbachir, Zaïri et al. 2010]

(1.15)).

$$\beta = 1 - \frac{M_n}{M_{n0}} \quad (1.15)$$

Dans cette relation, M_n désigne la masse moléculaire actuelle et M_{n0} la masse moléculaire initiale. En effet, pour décrire le comportement du PLA, les auteurs supposent que la réponse macroscopique du matériau résulte de la contribution des effets d'interactions intermoléculaires entre les segments du polymère et des effets d'alignement et de relaxation des molécules. Ils ont ainsi développé un modèle rhéologique à deux branches comme montré sur la figure 1.15.

La branche I traduit les effets d'interactions intermoléculaires et la branche N les effets d'alignement et de relaxation des molécules. La relation (1.16) donne l'expression de la contrainte de Cauchy dans la branche I :

$$T_I = \frac{1}{J_I} C_I^e \ln(V_I^e) \text{ où } (C_I^e)_{ijkl} = \frac{E_I}{2(1 + \nu_I)} [(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) + \frac{2\nu_I}{1 - 2\nu_I} \delta_{ij}\delta_{kl}] \quad (1.16)$$

Dans la relation (1.16), J_I est le déterminant du tenseur gradient de transformation associé à la branche I, $\ln(V_I^e)$ est le tenseur de déformation élastique de Hencky, C_I^e est le tenseur des rigidités élastiques, δ est le symbole de Kronecker, E_I est le module de Young et ν_I désigne le coefficient de Poisson.

La branche N est décrite par la relation (1.17) donnant la contrainte de Cauchy qui lui est relative :

$$T_N = \frac{1}{J_N} \frac{C_r}{3} \frac{\sqrt{N_{rl}}}{\bar{\lambda}_N^e} \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\bar{\lambda}_N^e}{\sqrt{N_{rl}}}\right) [\bar{B}_N^e - (\bar{\lambda}_N^e)^2 I] \quad (1.17)$$

Dans la relation (1.17), J_N est le déterminant du tenseur gradient de transformation associé à la branche N, $\bar{\lambda}_N^e$ est l'allongement élastique de chaque chaîne dans le réseau, C_r est un paramètre matériau homogène à un module élastique,

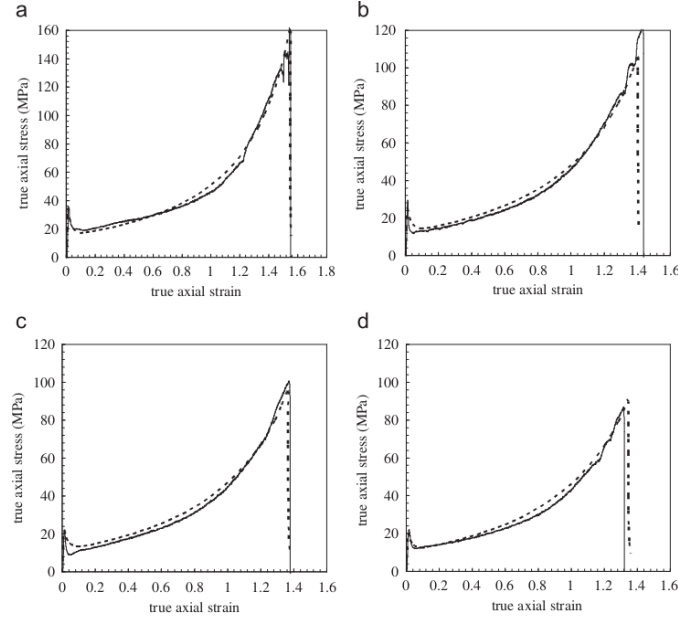


Figure 1.16 – Comparaison des résultats de modèle et des résultats expérimentaux sur la photodégradation du PLA. (a) PLA vierge, (b) Dose de rayonnement UV reçue de 20 mJ/mm^2 , (c) 28.5 mJ/mm^2 et (d) 34.2 mJ/mm^2 . Les traits continus sont pour le modèle et les discontinus pour les résultats expérimentaux. [Belbachir, Zaïri et al. 2010]

N_{rl} est le nombre de liaisons rigides entre les étranglements du réseau. $\mathcal{L}^{-1}$ est l'inverse de la fonction de Langevin. $\bar{B}_N^e = \bar{F}_N^e (\bar{F}_N^e)^T$ est le tenseur de Cauchy Green gauche élastique. I est le tenseur métrique. Les auteurs modélisent l'impact de la photodégradation sur la déformation à la rupture en introduisant le paramètre β suivant la relation (1.18) :

$$\varepsilon_f = \varepsilon_{f0}(1 - c_1 \beta^{c_2}) \quad (1.18)$$

ε_{f0} est la déformation à la rupture du PLA vierge. c_1 et c_2 sont des paramètres matériaux. A partir de la relation (1.18), les auteurs définissent un paramètre de rupture λ_f (relation (1.19)) en fonction duquel les paramètres matériaux E_I , C_r et N_{rl} sont écrits (voir relation (1.19)).

$$\lambda_f = \exp(\varepsilon_f) \quad (1.19)$$

$$E_I = \begin{cases} E_{I0} & \text{si } \lambda < \lambda_f \\ E_{I0} \exp(-\alpha(\lambda - \lambda_f)) & \text{si } \lambda \geq \lambda_f \end{cases} \quad (1.20)$$

$$C_r = \begin{cases} C_{r0} & \text{si } \lambda < \lambda_f \\ C_{r0} \exp(-\alpha(\lambda - \lambda_f)) & \text{si } \lambda \geq \lambda_f \end{cases} \quad (1.21)$$

$$N_{rl} = \begin{cases} N_{rl0} & \text{si } \lambda < \lambda_f \\ N_{rl0} \exp(-\alpha(\lambda - \lambda_f)) & \text{si } \lambda \geq \lambda_f \end{cases} \quad (1.22)$$

Les paramètres E_{I0} , C_{r0} et N_{rl0} désignent respectivement les paramètres E_I , C_r et N_{rl} du PLA à l'état vierge.

Les simulations obtenues à partir de ce modèle ont donné des résultats en accord avec des résultats expérimentaux comme le montre la figure 1.16.

Les variations des propriétés des matériaux polymères suite au vieillissement chimique peuvent être comprises comme conséquences des phénomènes de coupures de chaînes, réticulation et de diffusion d'un agent extérieur à l'intérieur des matériaux. Ainsi les modèles que l'on rencontre dans la littérature se basent sur ces trois phénomènes (coupure de chaînes, réticulation, diffusion) pour décrire les évolutions des matériaux. En général les phénomènes de scission de chaînes ont pour conséquence sur les matériaux une perte de rigidité et la réticulation une augmentation des modules élastiques [CELINA, GRAHAM et al. 2000 ; WISE, GILLEN et al. 1997]. De même la masse spécifique du matériau est impactée par les phénomènes de vieillissement. Elle peut augmenter à cause de l'éjection de constituants volatiles, de la diffusion de l'oxygène au sein du matériau ou du retrait chimique dû au phénomène de réticulation [CELINA, GRAHAM et al. 2000 ; BABA, LACOSTE et al. 1999 ; KAKROODI et RODRIGUE 2013]. Les phénomènes de scission de chaînes, quant à eux, font décroître la masse spécifique. En général, sous l'effet du vieillissement, les matériaux exhibent un comportement résultant de la compétition des trois phénomènes. Dans la littérature, la diffusion est en général modélisée en utilisant loi de Fick [AMERONGEN 1950] qui exprime une relation linéaire entre le gradient de la concentration, c_d , de matière pénétrant dans le matériau et son flux massique J_d .

$$J_d = \rho_d D_{dm} \nabla C_d \quad (1.23)$$

ρ_d est la masse volumique volumique de l'agent diffusé et D_{dm} son coefficient de diffusion dans le polymère en question. Le phénomène de diffusion dépend de la géométrie de la pièce de polymère considérée. Elle peut être ignorée pour les pièces de très faibles épaisseurs dans lesquelles on peut considérer que la distribution de l'agent diffusé est homogène [BLUM, SHELTON et al. 1951 ; CELINA, GRAHAM et al. 2000 ; GILLEN et CLOUGH 1992].

Dans le cas du vieillissement thermo-oxydatif, la scission de la chaîne est causée par la présence de l'oxygène et la cinétique du phénomène de vieillissement est régie par la diffusion [AMERONGEN 1950].

Aussi les divers modèles de vieillissement se basent sur l'idée formulée en 1946 par Andrews et al. [R. D. ANDREWS, TOBOLSKY et al. 1946] selon laquelle la phénoménologie du vieillissement serait basée sur la compétition entre les mé-

canismes de coupure de chaînes et de réticulation. Divers auteurs ont contribué à la modélisation du vieillissement en ce sens et en se basant sur la mécanique des milieux continus [HUNTLEY, WINEMAN et al. 1996; SHAW, JONES et al. 2005; DUARTE et ACHENBACH 2007; HOSSAIN, POSSART et al. 2009; STEINKE, WELTIN et al. 2011]. Dans [A. LION et M. JOHLITZ 2012] par exemple, les auteurs postulent une énergie libre résultant de la contribution d'une partie volumique, d'une partie décrivant le phénomène de coupure de chaînes et d'une partie décrivant le phénomène de réticulation. Ils introduisent deux variables internes avec une évolution arrhénienne pour décrire les phénomènes compétitifs. Une variable p est introduite pour décrire le phénomène de réticulation et une variable q est introduite pour décrire le phénomène de scission. Les vitesses d'évolution des deux variables internes sont données par les relations (1.24) et (1.25).

$$\dot{p} = f_p(E, \theta, q, p) \quad \text{avec } p(0) = 0 \quad (1.24)$$

$$\dot{q} = f_q(E, \theta, q, p) \quad \text{avec } q(0) = 0 \quad (1.25)$$

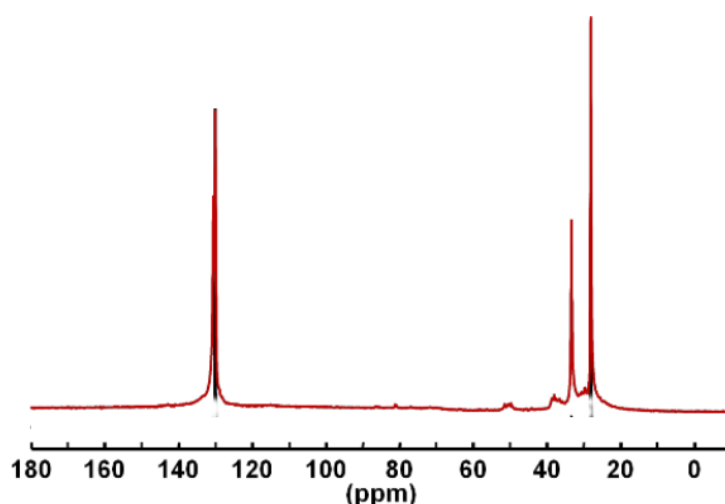
f_q et f_p sont des fonctions décrivant la cinétique d'évolution des phénomènes de scission et de réticulation. $(q = 0, p = 0)$ correspond à l'état du matériau vierge et $(q = 1, p = 1)$ correspond à l'état du matériau complètement vieilli.

D'autres auteurs se basant sur la théorie de la mécanique des milieux continus multiphasiques ont proposé des modèles pour modéliser le vieillissement chimique [LUSTIG, CARUTHERS et al. 1992; Michael JOHLITZ et Alexander LION 2012].

1.3.2 Caractérisation expérimentale du vieillissement

RMN : Résonance magnétique nucléaire

Le phénomène de vieillissement modifie la structure chimique des matériaux. Ainsi pour l'étudier, on a souvent recours à des méthodes d'analyses spectroscopiques permettant de donner des informations sur la microstructure des matériaux. Pour caractériser par exemple les réseaux de vulcanisation, des moyens à l'instar des spectroscopies UV, IR [HUKE et KENDALL 1964; LINNIG et STEWART 1958] ont d'abord été utilisés sans grande efficacité. De nos jours des méthodes basées sur la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) sont souvent utilisées. Cette méthode basée sur la propriété qu'ont certains nucléides de présenter un moment nucléaire résiduel quand ils sont placés dans un champ magnétique renseigne sur la structure locale des matériaux. Ainsi la RMN carbone-13 est souvent utilisée pour caractériser la structure des élastomères. Cependant sa faible teneur dans la nature (environ 1.1%) ne rend pas son utilisation aisée. La RMN carbone-13 peut être utilisée pour caractériser la densité de réticulation [VALENTIN, CARRETORO-GONZALEZ et al. 2008] ou pour déterminer la composition en



Polybutadiène			
Motif	PBI-4 _{cis}	PBI-4 _{trans}	PBI-2
Proportion molaire relative (%)	96,8	2,6	0,6

Figure 1.17 – RMN 13C sur un polybutadiène

isomères d'un polymère. L'application de cette méthode à un polybutadiène étudié dans [POUMEYROL 2013] permet de déterminer la composition en isomères trans, cis et 1,2 polybutadiène (2.6%, 96.8% et 0.6% respectivement) (voir figure 2.12).

Bien que cette méthode puisse être utilisée pour caractériser la densité de réticulation ou les isomères de conformations présents dans un matériau, elle ne peut pas renseigner par exemple sur la longueur des ponts de réticulations. Dans le cas d'une vulcanisation au soufre, une autre alternative serait d'utiliser la RMN-soufre 33 qui peut renseigner sur l'environnement chimique de l'atome de soufre. Koenig [Jack L. KOENIG 1999] imagine les structures schématisées de l'environnement du soufre suivant la figure 1.18. Poumeyrol montre dans sa thèse [POUMEYROL 2013] que son utilisation requiert l'application d'un haut champ magnétique et est difficile à mettre en œuvre. D'autre part, Campbell [CAMPBELL 1969; CAMPBELL 1970; LOO 1974] se basant sur une méthode de clivage sélectif des liaisons par des traitements chimiques détermine la distribution des différents ponts sulfures. Cette méthode est très incertaine parce qu'une fois l'agent de traitement chimique adéquat trouvé, la détermination de la densité des ponts $-S_x-$ est basée sur des modèles de comportement élastiques ou sur l'utilisation des tests de gonflement. D'autre part, on trouve dans la littérature que suivant l'agent de traitement chimique utilisé, on peut obtenir de grands écarts sur les mesures de densité de réticulation.

Essais de gonflement

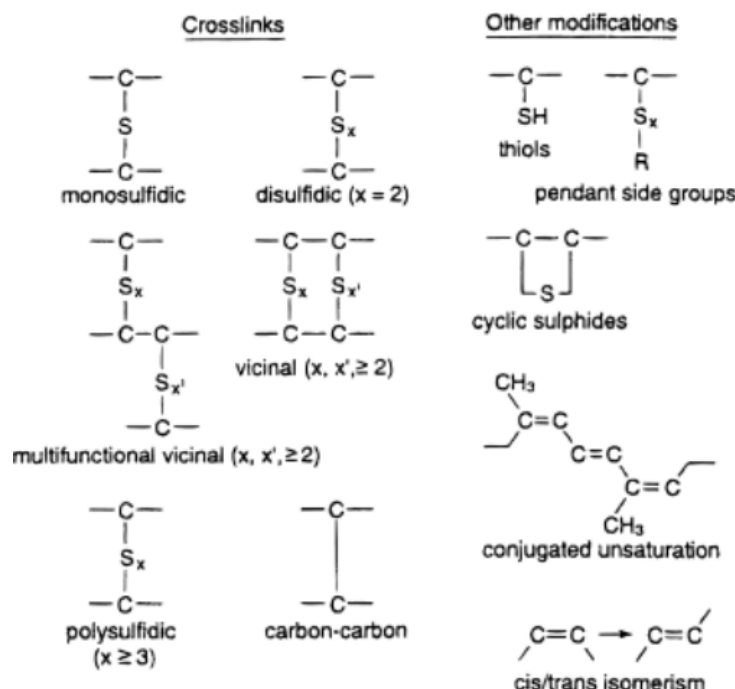


Figure 1.18 – Structures susceptibles d'être formées lors de la vulcanisation au soufre

L'essai de gonflement est un test couramment utilisé pour quantifier la densité de réticulation des élastomères. En effet, les élastomères gonflent quand ils sont mis en contact avec un solvant adéquat. Ce phénomène est caractérisé par une augmentation rapide du volume du polymère quand il est plongé dans le solvant suivi d'une phase d'équilibre où le volume n'évolue plus.

Pour décrire le phénomène de gonflement, on a souvent recours à la théorie de Flory-Rehner [Paul J. FLORY et REHNER 1943] basée sur la mécanique statistique. Cette théorie considère que le phénomène de gonflement est régi par deux forces thermodynamiques dérivant d'une énergie libre de mélange ϕ_{mel} et d'une énergie libre élastique ϕ_{el} . L'équilibre entre ces deux forces thermodynamiques donnent l'équation (1.26) [Paul J. FLORY et REHNER 1943] connue sous le nom de l'équation de Flory-Rehner.

$$- [\ln(1 - \nu_2) + \nu_2 + \chi \nu_2^2] = \frac{V_1}{\bar{\nu} M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \left(\nu_2^{\frac{1}{3}} - \frac{\nu_2}{2} \right) \quad (1.26)$$

ν_2 désigne la fraction volumique du polymère après gonflement, χ est le paramètre d'interaction polymère-solvant, V_1 le volume molaire du solvant, $\bar{\nu}$ est le volume spécifique du polymère, M_c est la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulations et M est la masse molaire du polymère.

ϕ_{mel} est donnée par la relation :

$$\phi_{mel} = -kT(N_1 \log \nu_1 + N_2 \log \nu_2 + \chi N_1 \nu_2) \quad (1.27)$$

N_1 désigne le nombre de molécules du solvant et N_2 , le nombre de molécules de chaînes macromoléculaires constituant l'élastomère. $\nu_1 = \frac{N_1}{N_1 + xN_2}$ et $\nu_2 = \frac{xN_2}{N_1 + xN_2}$ où x représente le nombre de segments de chaînes constituant la chaîne macromoléculaire.

L'expression 1.27 donnant l'énergie de mélange des molécules du solvant avec celles de l'élastomère suppose que les segments de chaînes et les molécules du solvant soient de mêmes dimensions. D'autre part, Flory introduit une énergie libre élastique de la forme :

$$\phi_{el} = -\frac{1}{2} \frac{RT}{M_c} \left(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - \log \frac{V}{V_0} \right) \quad (1.28)$$

Dans l'expression 1.28, R désigne la constante des gaz parfaits, V_0 le volume du polymère avant gonflement et V le volume du polymère gonflé. λ_x , λ_y et λ_z désignent respectivement les élongations suivant x , suivant y et suivant z du matériau sous l'effet de gonflement. Cette expression suppose une distribution gaussienne des chaînes et l'isotropie du matériau [Voir BRUCK 1961 pour le cas anisotrope]. Elle fait également l'hypothèse que le facteur d'interaction χ est constant. Ce qui constitue une hypothèse forte au vu des travaux [EICHINGER et P. J. FLORY 1968; OROFINO et P. J. FLORY 1957; P. J. FLORY et DAOUST 1957; BRISTOW et WATSON 1958; ORWOLL 1977; GOTTLIEB et HERSKOWITZL 1981] qui montrent par exemple que ce facteur est dépendant de la fraction volumique du polymère dans le solvant. Il est également fonction de la densité de réticulation [HORTA et PASTORIZA 2005; MCKENNA, FLYNN et al. 1988; MCKENNA, FLYNN et al. 1989; HORKAY, MCKENNA et al. 2000]. Par ailleurs, cette expression ne tient pas compte de la présence des charges dans le matériau ni ne fait la différence entre les ponts de réticulations et d'éventuelles liaisons physiques. De plus, la quantité $\frac{1}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right)$ représente la densité de réticulation et est obtenue en supposant que les chaînes forment un réseau ne présentant pas de cycles, que toutes les chaînes sont élastiquement actives et que la masse molaire des chaînes pendantes est égale à celle des chaînes élastiquement actives [VERDU et COLIN 2008]. Vu ces hypothèses, il est clair que l'équation de Flory-Rehner donne une mesure qualitative plutôt que quantitative de la densité de réticulation. D'autres théories ont été proposées comme par exemple celle de l'équation (1.29) où le modèle du réseau fantôme [JAMES et GUTH 1947b] est utilisé pour décrire ϕ_{el} .

$$- [\log(1 - \nu_2) + \nu_2 + \chi \nu_2^2] = \frac{V_1}{\bar{\nu} M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \left(1 - \frac{2}{f} \right) \nu_2^{\frac{1}{3}} \quad (1.29)$$

f représente la fonctionnalité des nœuds.

Les sections précédentes ont fait ressortir les aspects mécaniques, thermiques et chimiques du comportement des élastomères. En réalité, ces trois aspects coexistent quand le matériau est sollicité. Le chapitre qui va suivre focalise sur les interactions entre ces trois aspects.

1.4 Synthèse

A travers des éléments bibliographiques, ce chapitre a recensé les différents phénomènes qui ont lieu dans les élastomères et les principaux paramètres les gouvernant. Ces phénomènes coexistent dans le comportement global exhibé par les élastomères et interagissent entre eux. Dans la littérature, le couplage thermo-mécanique a été largement étudié. Le chapitre suivant porte sur la caractérisation expérimentale du vieillissement thermique, ses conséquences en terme de comportement mécanique et sur l'état physico-chimique des matériaux.

Campagnes expérimentales sur le polybutadiène chargé

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'impact des évolutions physico-chimiques dues au vieillissement sur le comportement mécanique ainsi que les différents couplages qui peuvent exister entre ces aspects. Pour ce faire, des essais de caractérisation mécanique (en statique et en dynamique), thermiques (vieillissement sous température) et physico-chimique (essais de gonflement) sont pratiqués sur les matériaux. Les matériaux sont protégés du contact avec l'air pour éviter les effets thermo-oxydatifs car cet aspect qui implique des phénomènes diffusifs (et donc hétérogènes) n'est pas l'objectif de ce travail. A part le caractère observationnel de ces essais sur le couplage thermo-chimio-mécanique, ils sont également réalisés dans l'esprit de pouvoir construire un modèle de comportement traduisant le couplage multiphysique qui sera présenté dans le 3^e chapitre.

Plan du chapitre

2.1	Motivations de la campagne expérimentale	41
2.1.1	Aspects généraux	41
2.1.2	Choix des matériaux d'étude	42
2.2	Protocole de vieillissement et de caractérisation	43
2.2.1	Procédure de vieillissement	43
2.2.2	Essais de caractérisation physico-chimique	43
2.2.3	Caractérisation du comportement mécanique	46
2.3	Caractérisation physique des matériaux à l'état vierge	52
2.3.1	Rhéométrie des trois matériaux	52
2.3.2	Essais RMN	53
2.3.3	Essais DSC	53
2.3.4	Dilatométrie	54
2.4	Vieillissement en conditions de contraintes libres	59
2.4.1	Suivi de la masse et du volume	59
2.4.2	Suivi de la densité de réticulation	59
2.4.3	Sur le comportement statique	66
2.4.4	Sur le comportement dynamique	75
2.5	Vieillissement sous contraintes	86
2.5.1	Vieillissement thermique des H2 sous fluage	86
2.5.2	Evolution des dimensions des éprouvettes	88
2.5.3	Essai d'anisotropie	91
2.6	Conclusion	95

2.1 Motivations de la campagne expérimentale

2.1.1 Aspects généraux

L'objet premier de ces essais est de caractériser l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques des élastomères dans le cas particulier du polybutadiène. Sous l'effet de la température, il est bien connu [A. LION et M. JOHLITZ 2012; Michael JOHLITZ et Alexander LION 2012; HERZIG, M. JOHLITZ et al. 2016] que le réseau formé par les chaînes élastomériques peut être le siège de deux phénomènes : La scission des chaînes et la formation de nouveaux ponts entre les chaînes (maturation). Des résultats de la thèse de Delattre [Alexis DELATTRE 2014] suggèrent l'existence d'effets compétitifs de ces deux phénomènes quand une éprouvette diabolo en polybutadiène est soumise à des sollicitations cycliques. En effet, sur la figure 2.1, on observe une décroissance de la raideur dynamique du diabolo pendant les 10000 premiers cycles de sollicitations et une augmentation de cette raideur après les 10000 cycles corrélée avec la stabilisation de la température en surface. L'évolution de la courbe de raideur dynamique sur les 10000 premiers cycles peut être comprise comme une manifestation du phénomène d'assouplissement thermique. L'auteur attribue la partie de la courbe où la raideur augmente à la création de nouveaux ponts de réticulation entre les chaînes d'élastomères initiée par l'auto-échauffement du diabolo. Durant ces deux phases, il est également probable que se produise le phénomène de scission des chaînes même s'il est difficile à caractériser.

Cette étude vise à traiter la question de l'impact de ces phénomènes chimiques, en l'occurrence l'évolution de la densité de réticulation, sur l'évolution des propriétés du matériau en statique et en dynamique. Dans la littérature, on trouve des auteurs qui ont travaillé sur l'impact de la densité de réticulation sur les

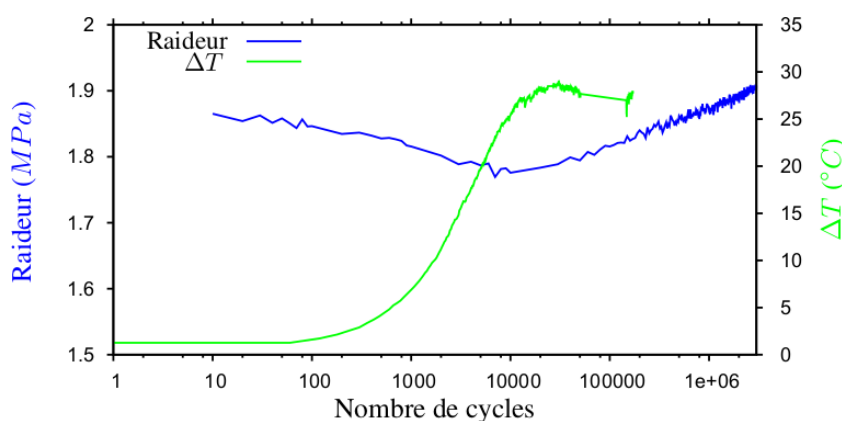


Figure 2.1 – Mise en évidence du couplage thermo-chimio-mécanique [Alexis Delattre 2014]

caractéristiques mécaniques des élastomères comme le module élastique, la résistance à la fatigue, résistance à la rupture, la dureté, l'effet Mullins, l'effet Payne ... [Paul J. FLORY et REHNER 1943; PAYNE 1966; PAYNE et WHITTAKER 1971; ERMAN et P. J. FLORY 1982; CLAVREUL 1997; ASSINK, GILLEN et al. 2002; HSU, CHANG-LIAO et al. 2007; SAUX 2010; SHABANI 2013]. Cependant, il reste des interrogations comme l'influence de l'état initial du réseau (ponts polysulfures/monosulfures, densité de réticulation initiale) sur la cinétique de l'évolution du réseau et celle des propriétés matériaux sous l'effet du vieillissement thermique. Une autre interrogation est l'impact que pourrait avoir une contrainte mécanique sur ces cinétiques.

Les essais qui suivent ont pour objectif de répondre à ces questions. Les applications industrielles qui pourraient être traitées suite à cette étude concernent majoritairement des pièces techniques pour l'aéronautique qui travaillent sous chargement thermo-mécanique à des températures inférieures à 90°C. Il a été constaté lors de nos essais que les propriétés physico-chimiques des matériaux retenus pour cette étude évoluent à peine à 50°C. Pour ces raisons, les températures d'essais dans ce travail se trouvent dans la plage 50°C-90°C.

2.1.2 Choix des matériaux d'étude

Pour étudier l'évolution des propriétés physico-chimiques des élastomères, un protocole d'essais basé sur un mélange à base de polybutadiène chargé à 40 phr en noir de carbone a été élaboré. Ce mélange a été vulcanisé au soufre à 98% (voir tableau 2.1) suivant trois conditions de process qui diffèrent de par la température et le temps de vulcanisation. L'un des matériaux est vulcanisé à 130 °C pendant 55 minutes, un autre à 150 °C pendant 17 minutes et un dernier à 170 °C pendant 7 minutes. Ces trois conditions débouchent sur trois matériaux dont la répartition des types de ponts et la densité de réticulation diffèrent.

	Ep-130-55	Ep-150-17	Ep-170-7
Température de vulcanisation	130°C	150°C	170°C
Durée de vulcanisation	55'	17'	7'
Taux de vulcanisation	98%	98%	98%
Taux de gonflement initiaux	300%	310%	340%

Table 2.1 – Caractéristiques des matériaux d'étude (La formulation est la même pour les trois matériaux mais les procédés sont différents).

2.2 Protocole de vieillissement et de caractérisation

2.2.1 Procédure de vieillissement

Le vieillissement thermique a été effectué dans un four sans ventilation. Pour minimiser les effets d'oxydation, les éprouvettes sont mises dans des sachets dans lesquels on crée un vide partiel.

Afin de caractériser la cinétique de l'évolution de la densité de réticulation des matériaux, ces derniers ont été soumis à des essais de vieillissement thermique. Trois températures de vieillissement ont été effectuées : 50°C, 70°C et 90°C. L'évolution de la densité de réticulation est caractérisée à travers des tests de gonflement qui sont effectués à différentes durées de vieillissement. L'impact de l'évolution de la densité de réticulation sur les propriétés mécaniques est étudié à travers des essais mécaniques qui sont réalisés systématiquement après chaque vieillissement (voir tableau 2.2). Une éprouvette ayant subi des caractérisations mécaniques n'est plus remise dans l'enceinte thermique. Deux éprouvettes de chacun des trois matériaux sont caractérisées pour chaque durée de séjour dans l'enceinte thermique en vue de suivre les caractéristiques moyennes et de s'assurer que la dispersion des résultats reste raisonnable.

	50°C	70°C	90°C
Durée totale de vieillissement	31 jours	29 jours	22 jours
Périodicité des tests de gonflement	0J*, 5J, 10J, 17J, 31J	0J, 1.5J, 4J, 8J, 12J, 19J, 25J, 29J	0J, 1.5J, 4J, 8J, 11J, 15J, 19J, 22J
Périodicité des tests mécaniques	5J, 10J, 17J, 31J	0J, 1.5J, 4J, 8J, 12J, 19J, 25J, 29J	0J, 1.5J, 4J, 8J, 11J, 15J

Table 2.2 – Tableau de protocole sur l'évolution du taux de gonflement

*xJ : Durée de vieillissement de x jours

Les éprouvettes ont été mises dans des sacs dans lesquels du vide a été créé à l'aide d'une pompe dans le but de minimiser les effets d'oxydation. Des éprouvettes H2 ont été majoritairement utilisées afin de minimiser d'éventuels effets de gradient de propriétés dans le processus de vieillissement.

2.2.2 Essais de caractérisation physico-chimique

Pour caractériser l'évolution de la densité de réticulation, le choix s'est porté sur des tests de gonflement dans du xylène. L'insolubilité des trois matériaux

d'étude a été vérifiée.

Le test de gonflement est régi par la norme NF ISO 1817 d'août 2015. Cette norme est basée sur l'accroissement de masse de l'échantillon immergé dû à l'absorption de solvant. Elle préconise un séchage de l'échantillon après immersion dans le solvant pour tenir compte des effets d'extraction éventuels de constituants de l'échantillon (plastifiants, huiles ...). Dans le cas des trois matériaux étudiés, on a une insolubilité quasi parfaite des échantillons. De ce fait, les taux de gonflement dans cette étude sont mesurés par rapport aux masses initiales des échantillons. Aussi le test de gonflement peut-il être décliné en trois étapes :

- Prélèvement d'échantillons et mesure de leurs masses initiales m_0
- Trempage des échantillons dans un solvant choisi (xylène dans cette étude) pendant Δt . Δt est la période au bout de laquelle les masses d'échantillons ne varient plus
- Mesure des masses m après Δt

Le taux de gonflement Q est calculé à travers la formule (2.1).

$$Q = \frac{(m - m_0)}{m_0} \quad (2.1)$$

m_0 est la masse avant immersion dans le solvant d'un échantillon et m la masse après immersion. Les éprouvettes vieillies sont des H2⁽¹⁾ (voir figure 2.6). Pour la caractérisation physico-chimique des éprouvettes, 5 échantillons cylindriques de 3mm de diamètre sont découpés dans la zone utile des H2 et soumis au test de gonflement. Ces échantillons sont découpés dans la zone utile pour pouvoir faire la liaison entre les taux de gonflement mesurés et les propriétés mécaniques des éprouvettes qui, grâce à la forme haltère des éprouvettes, sont homogènes dans la zone utile.

Choix de la durée Δt

Pour déterminer la durée Δt , un protocole a été imaginé suivant les directives de la section 2.2.2. Des échantillons cylindriques des trois matériaux sont mis dans du xylène et dix mesures de masses sont étalées sur trois jours pour déterminer au bout de combien de temps les échantillons saturent. Les pesées sont réalisées avec la balance Ohaus Pioneer PA64 d'une précision de 0.1mg.

Six échantillons de 3mm de diamètre et cinq échantillons de 6mm de diamètre sont mis dans des bocal contenant chacun 20mL de solvant. Tous les échantillons ont une épaisseur de 2mm. Les solvants sont renouvelés toutes les 24h. Les résultats de cet essai sont donnés dans le tableau 2.3.

(1). H2 : éprouvette sous forme d'haltère et d'épaisseur 2mm. Les autres dimensions sont définies par la norme ISO37.

Ep-130-55		Ep-150-17		Ep-170-7	
$\phi 3mm$	$\phi 6mm$	$\phi 3mm$	$\phi 6mm$	$\phi 3mm$	$\phi 6mm$
$\Delta t = 0$ $m = 0.090$	$\Delta t = 0$ $m = 0.280$	$\Delta t = 0$ $m = 0.090$	$\Delta t = 0$ $m = 0.278$	$\Delta t = 0$ $m = 0.089$	$\Delta t = 0$ $m = 0.294$
$\Delta t = 65$ $m = 0.324$	$\Delta t = 60$ $m = 0.881$	$\Delta t = 75$ $m = 0.345$	$\Delta t = 70$ $m = 0.942$	$\Delta t = 95$ $m = 0.354$	$\Delta t = 90$ $m = 1.028$
$\Delta t = 160$ $m = 0.355$	$\Delta t = 155$ $m = 1.062$	$\Delta t = 170$ $m = 0.375$	$\Delta t = 165$ $m = 1.108$	$\Delta t = 180$ $m = 0.354$	$\Delta t = 175$ $m = 1.028$
$\Delta t = 240$ $m = 0.364$	$\Delta t = 245$ $m = 1.100$	$\Delta t = 256$ $m = 0.382$	$\Delta t = 253$ $m = 1.158$	$\Delta t = 263$ $m = 0.394$	$\Delta t = 260$ $m = 1.275$
$\Delta t = 1255$ $m = 0.364$	$\Delta t = 1250$ $m = 1.121$	$\Delta t = 1262$ $m = 0.381$	$\Delta t = 1260$ $m = 1.183$	$\Delta t = 1270$ $m = 0.394$	$\Delta t = 1267$ $m = 1.309$
$\Delta t = 1473$ $m = 0.365$	$\Delta t = 1470$ $m = 1.121$	$\Delta t = 1480$ $m = 0.379$	$\Delta t = 1478$ $m = 1.180$	$\Delta t = 1488$ $m = 0.390$	$\Delta t = 1485$ $m = 1.310$
$\Delta t = 1680$ $m = 0.359$	$\Delta t = 1677$ $m = 1.124$	$\Delta t = 1786$ $m = 0.379$	$\Delta t = 1684$ $m = 1.179$	$\Delta t = 1702$ $m = 0.392$	$\Delta t = 1690$ $m = 1.307$
$\Delta t = 2671$ $m = 0.362$	$\Delta t = 2668$ $m = 1.125$	$\Delta t = 2677$ $m = 0.378$	$\Delta t = 2675$ $m = 1.183$	$\Delta t = 2683$ $m = 0.391$	$\Delta t = 2681$ $m = 1.310$
$\Delta t = 2901$ $m = 0.360$	$\Delta t = 2891$ $m = 1.124$	$\Delta t = 2898$ $m = 0.380$	$\Delta t = 2896$ $m = 1.181$	$\Delta t = 2903$ $m = 0.390$	$\Delta t = 2901$ $m = 1.310$
$\Delta t = 3852$ $m = 0.364$	$\Delta t = 3850$ $m = 1.126$	$\Delta t = 3857$ $m = 0.380$	$\Delta t = 3855$ $m = 1.183$	$\Delta t = 3862$ $m = 0.391$	$\Delta t = 3860$ $m = 1.311$

Table 2.3 – Résultat du test de gonflement sur les trois matériaux vierges - $m[g]$, $\Delta t[min]$

Les évolutions des taux de gonflement Q des trois matériaux sont représentées sur la figure 2.2. Elles montrent que les échantillons de $3mm$ saturent plus vite (au bout de 10h) que les échantillons de $6mm$ (au bout de 30h). Cependant, la taille des échantillons n'a pas d'effets sur le taux de gonflement à saturation. Dans la suite, les tests de gonflement sont réalisés pour un temps de séjour dans le solvant Δt de 48 heures.

Pour savoir si l'évolution du réseau d'élastomère sous vieillissement thermique est identique dans les différentes éprouvettes (H2 et plot goodrich), des résultats d'essais de gonflement sur des plots goodrich et sur des H2 du matériau EP-170-7 sont comparés sur la figure 2.3. Les géométries des éprouvettes sont décrites sur la figure 2.6. Pour les plots, les échantillons sont découpés dans les zones centrales. La figure 2.3 nous permet de constater que les évolutions des taux de gonflement sont identiques pour les H2 et les plots goodrich. Il peut donc être supposé que les évolutions du réseau réticulé durant le vieillissement est semblable pour les différentes géométries étudiées.

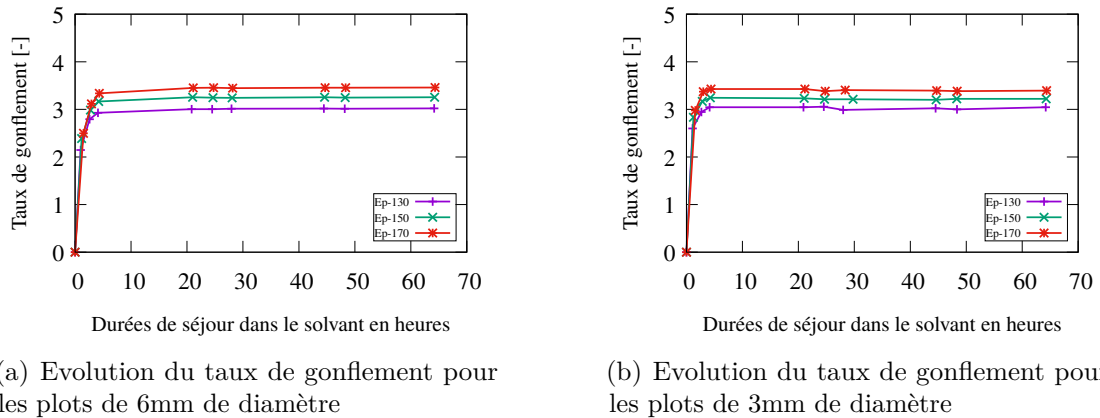


Figure 2.2 – Etude de la cinétique de saturation du gonflement pour différentes tailles de prélèvements

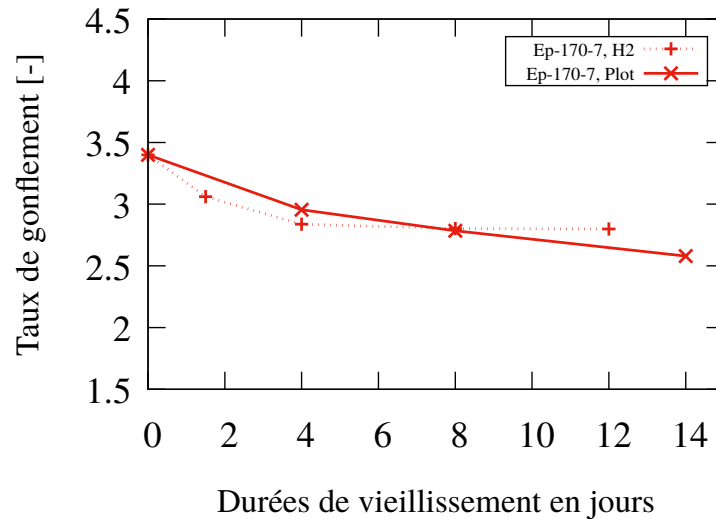


Figure 2.3 – Evolutions comparées du taux de gonflement sur des H2 et des plots goodrich utilisés pour les essais de compression

2.2.3 Caractérisation du comportement mécanique

Les évolutions des propriétés mécaniques en statique et en dynamique sont étudiées à travers des essais de relaxation par paliers, des essais dynamiques et de compressibilité. En effet, il est connu que le vieillissement thermique impacte le comportement aux temps longs des matériaux élastomères [HERZIG, M. JOHLITZ et al. 2016; TOBOLSKY, PRETTYMAN et al. 1944]. Les essais de relaxation par paliers permettent de caractériser ce comportement grâce aux mesures des contraintes à l'équilibre sur les paliers de relaxation. Ce test est défini ci-après. De même, le comportement aux temps courts des matériaux est impacté par

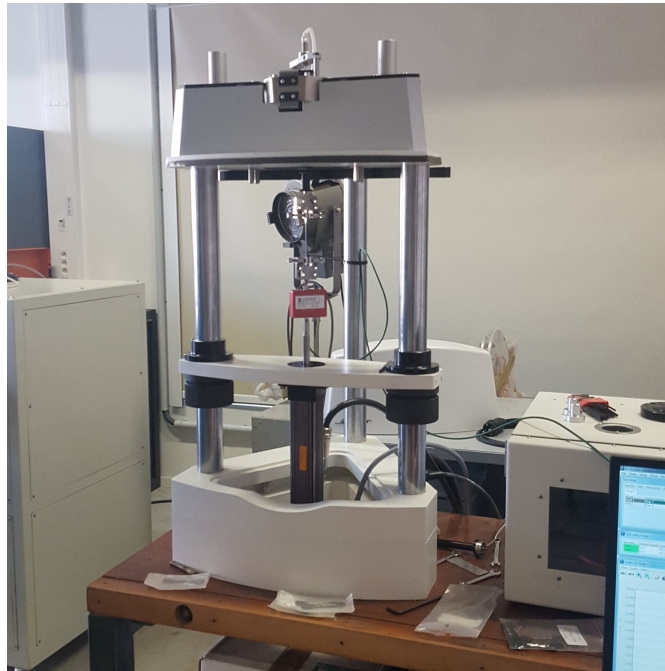


Figure 2.4 – Machine d'essai Bose Electroforce 3200 pour les essais de relaxation par paliers et dynamiques

le vieillissement thermique [TOBOLSKY, PRETTYMAN et al. 1944]. Les essais de caractérisation dynamique définis dans cette section permettent d'étudier cet impact.

Les essais de relaxation par paliers et les essais dynamiques sont réalisés sur des éprouvettes H2 et des plots cylindriques (voir figure 2.6). Les dimensions des éprouvettes H2 sont définies par la norme ISO37. Ces deux essais ont été effectués sur une machine Bose electroforce 3200 Series de 450N (figure 2.4). Les essais de mesure de la compressibilité ont été réalisés sur les plots goodrich avec une machine de traction/compression MTS 322 Test frame de 100kN (figure 2.5).

Caractérisation du comportement statique

L'essai de relaxation par paliers en charge et décharge est composé de deux blocs (voir figure 2.7) dont un premier pour assouplir le matériau (dé-mullinisation) et un deuxième composé de paliers de relaxation.

Blocs composant le signal de relaxation

- Mullins : 6 cycles triangulaires entre 0mm et 49mm à une vitesse de $58.8mm/min$.

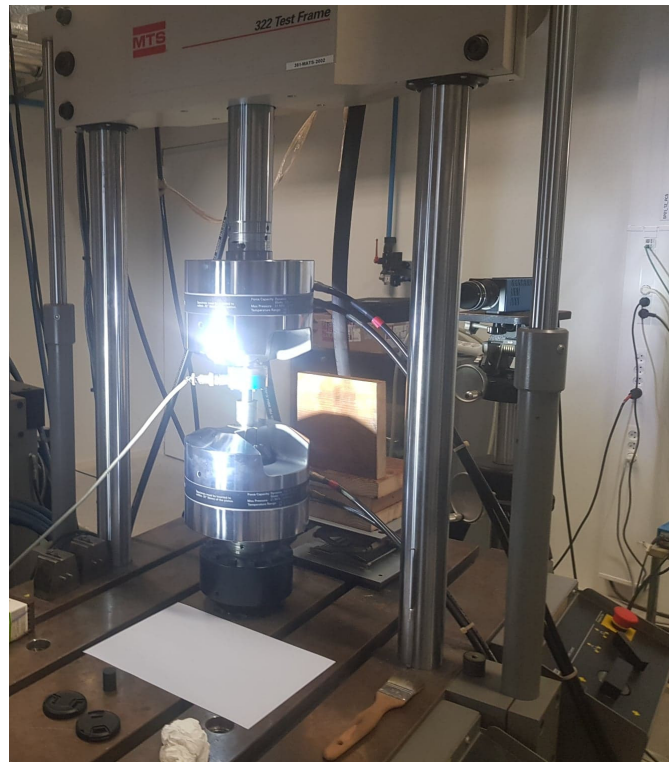


Figure 2.5 – Machine d'essai MTS 322

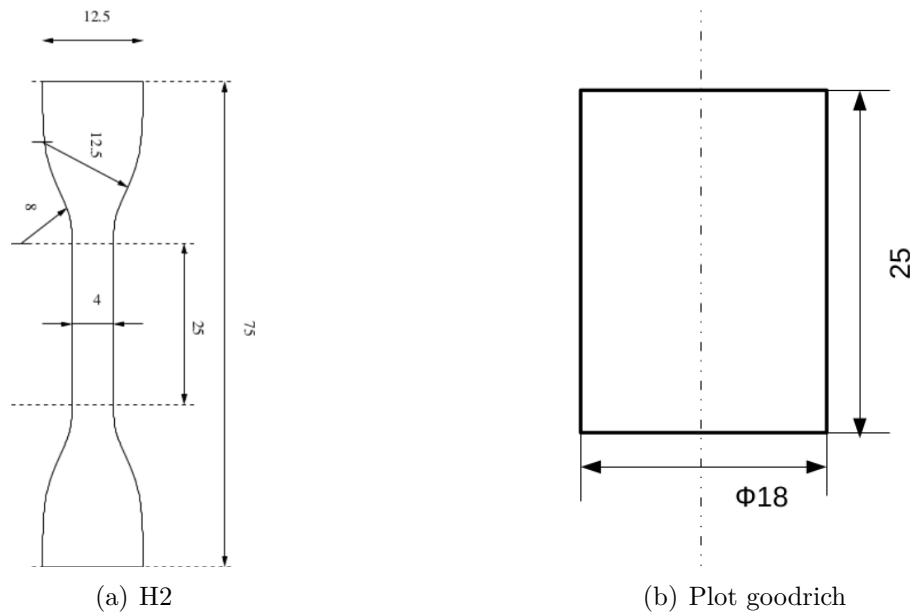
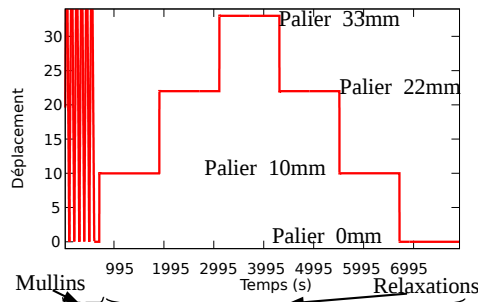
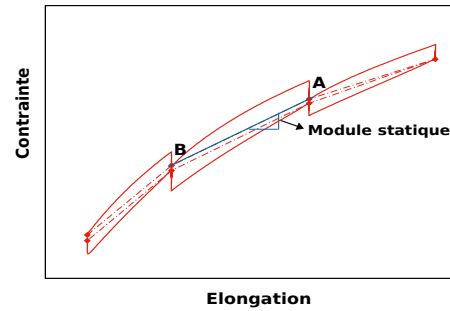


Figure 2.6 – Géométries des éprouvettes utilisées pour la caractérisation mécanique (les dimensions sont en mm)



(a) Signal du test de relaxation



(b) Définition du module statique

Figure 2.7 – Signal et exploitation de l'essai de relaxation par paliers en charge et décharge.

- Relaxations : 3 paliers en montée et en descente avec une durée de 20 min chacun.

Le comportement des matériaux aux temps longs est mesuré par le module statique. Ce paramètre est défini arbitrairement ici comme étant la pente de la droite reliant les points de fin de relaxation correspondant aux déplacements 10mm et 22mm pendant la phase de montée (voir figure 2.7(b)).

Hormis la caractérisation du comportement aux temps longs des matériaux, cet essai permet également de mesurer les effets du vieillissement thermique sur les temps de relaxation des matériaux et sur les premières montées en charge (effet Mullins).

Caractérisation du comportement dynamique

Les caractéristiques mécaniques instantanées des éprouvettes sont mesurées à travers des essais dynamiques dont le signal est défini sur la figure 2.8. Ces essais ont été effectués sur la même machine que celle des essais de relaxation par paliers.

Les essais dynamiques ont permis de recueillir les informations suivantes :

- Evolution de la raideur dynamique
La raideur $\mathcal{R}$ est définie comme étant la pente de la droite reliant les points extrêmes d'un cycle donné (voir figure 2.9).

$$\mathcal{R} = \frac{\Pi_A - \Pi_B}{\lambda_A - \lambda_B}$$

$\Pi = F/S_0$. $\lambda = \frac{l}{l_0}$. $l_0 = 25mm$ (longueur de la zone utile des H2), l est la longueur de la zone utile après déformation. S_0 est la section droite de

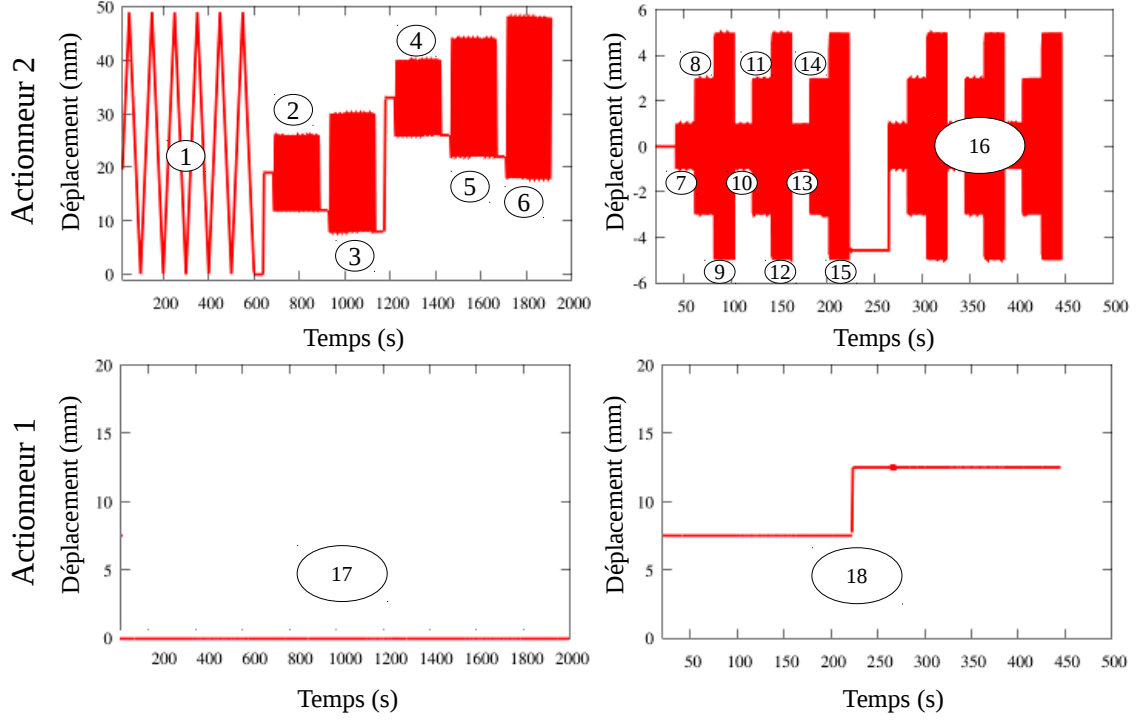


Figure 2.8 – Signal de l'essai dynamique (l'actionneur 1 permet d'imposer des signaux sinusoïdaux, l'actionneur 2 un préchargement ou une pré-déformation)

l'éprouvette dans la zone utile dans la configuration non déformée et F , l'effort mesuré au niveau des mors de la machine. Une relation d'interpolation entre le déplacement ΔU mesuré au niveau des mors et l'élongation λ a été établie (voir l'annexe A.2 pour plus de détails).

$$\lambda = 1 + 0.35 \frac{\Delta U}{25}$$

- Evolution de l'aire d'hystérésis
L'aire d'hystérésis $\mathcal{A}$ est définie comme étant l'aire de la boucle ABA.

$$\mathcal{A} = \sum_{ABA} \Pi \cdot \Delta \lambda$$

Dans la suite, nous définissons l'élongation statique λ_{Sta} comme étant la quantité l_{Sta}/l_0 où l_{Sta} est la longueur de la zone utile correspondant à la pré-déformation statique imposée. Nous définissons également l'amplitude dynamique Amp_{Dyn} comme étant la quantité $0.35 * \Delta U / 25$ où ΔU correspond à l'amplitude

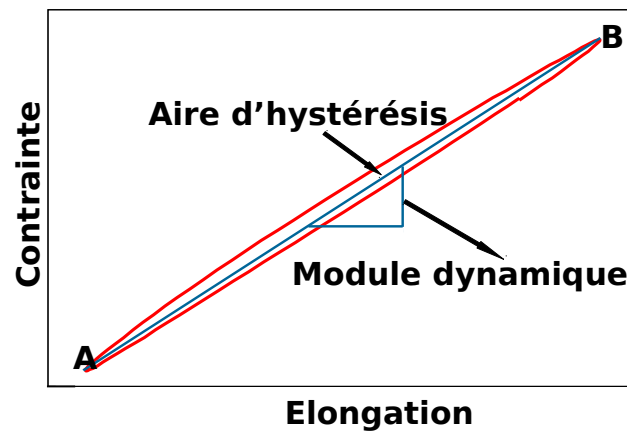


Figure 2.9 – Définition de la raideur dynamique

dynamique imposée.

Caractérisation du comportement hydrostatique

Des plots goodrich de dimensions $\phi 18mm \times 25mm$ ont été soumis à des durées de vieillissement thermique différentes à $70^\circ C$: 4 jours, 8 jours et 14 jours. Ensuite ces éprouvettes ont été soumises à des tests de compressibilité pour caractériser l'impact du vieillissement thermique sur la compressibilité des plots. Le schéma de montage de ce test est montré sur la figure 2.10. Un piston ④ vient comprimer l'éprouvette ③ maintenue dans une matrice ②. Le couple (force, déplacement) à la surface supérieure de l'éprouvette est mesuré en vue de calculer le module de compressibilité. Les résultats sont montrés dans la section 2.4.3.

Le jeu maximal entre la matrice et le plot goodrich est de $1mm$. Ce montage est dépourvu de système de centrage des plots et de lubrification.

2.3 Caractérisation physique des matériaux à l'état vierge

2.3.1 Rhéométrie des trois matériaux

Le suivi rhéométrique en cours de vulcanisation (voir figure 2.11) montre que le couple maximal atteint est d'autant plus grand que la température est basse. Ceci confirme que le matériau Ep-130-55 est plus raide que les deux autres. Cette étude a permis de calibrer le temps pour lequel on a une vulcanisation de 98% à chaque température de vulcanisation. Ce temps est celui pour lequel 98% du couple maximal est atteint. On constate également que le temps d'induction

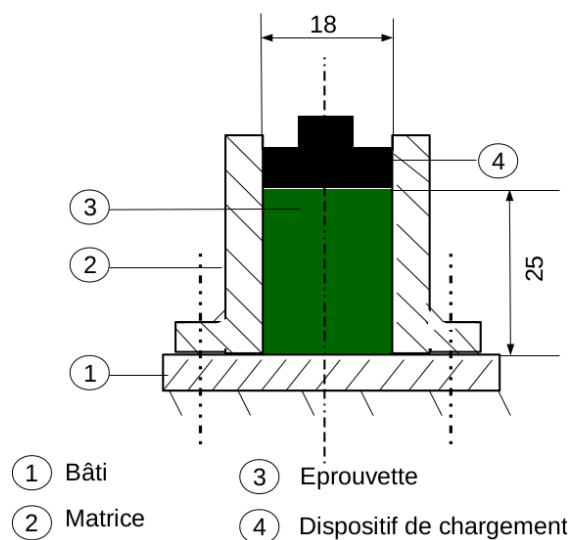
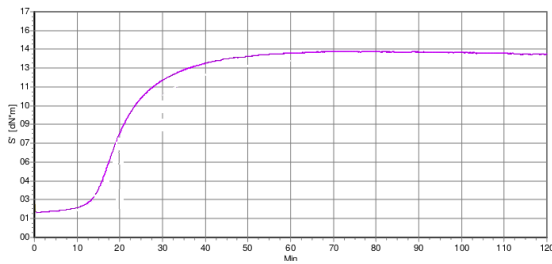
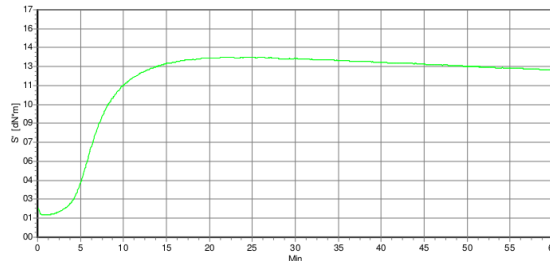


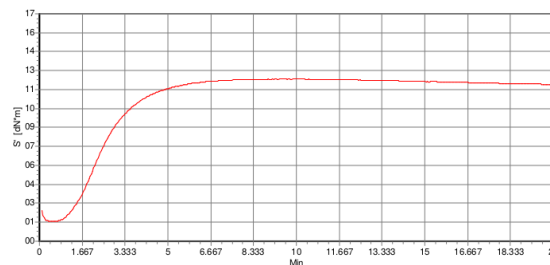
Figure 2.10 – Principe de l'essai de compressibilité hydrostatique



(a) Matériau EP-130-55 : Le maximum du couple S' est atteint au bout de 55 minutes



(b) Matériau EP-150-17 : Le maximum du couple S' est atteint au bout de 17 minutes



(c) Matériau EP-170-7 : Le maximum du couple S' est atteint au bout de 7 minutes

Figure 2.11 – Étude rhéométrique des trois matériaux. Cette étude a été faite par la société SMAC

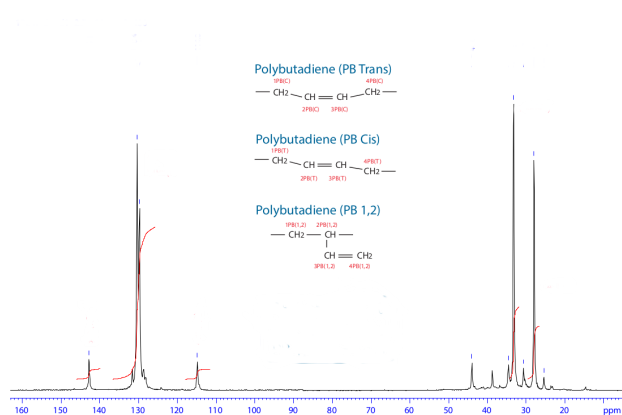
est d'autant plus court que la température est élevée. De même pour les trois températures d'essai, une réversion est observée après un palier plus ou moins long. En outre, plus la température est élevée, plus la réversion arrivera tôt.

2.3.2 Essais RMN

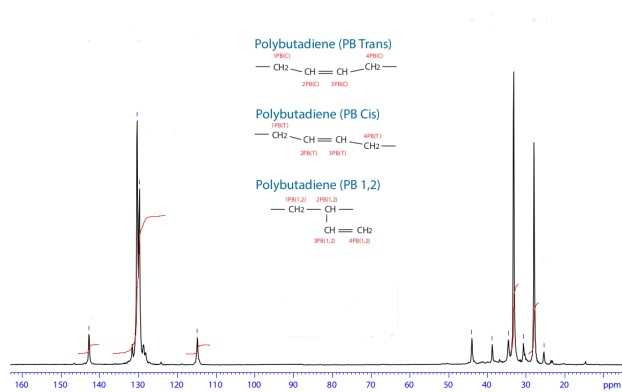
Pour confirmer le fait que les trois matériaux obtenus sont bien de compositions (structure chimique) identiques, nous avons réalisé une analyse par RMN Carbone avec l'aide du pôle de spectrométrie de l'ICR (Institut de Chimie Radiculaire). Les résultats présentés sur la figure 2.12 permettent de confirmer que l'on a une même répartition des isomères du polybutadiène. Ceci va dans le sens de l'utilisation d'une même formulation pour l'élaboration des trois matériaux et du fait qu'ils ne sont différents que de par leurs densités de réticulation et leurs longueurs moyennes de ponts-soufre.

2.3.3 Essais DSC

L'essai DSC révèle que la température de vulcanisation n'a pas d'effets sur la température de transition vitreuse. Les trois matériaux ont une température de



(a) Matériau EP-130-55



(b) Matériau EP-170-7

Figure 2.12 – Résultats RMN des matériaux EP-130-55 et EP-170-7. Ces mesures ont été effectuées à l'ICR, Aix-Marseille Université

transition vitreuse autour de -81°C . Le fait que l'on ait la même température de transition vitreuse pour les trois matériaux confirme leur vulcanisation à saturation (98%). Pour chaque matériau, deux pas sont effectués. On observe autour de 105°C un phénomène irréversible. Nous attribuons ce phénomène à une évaporation de volatiles ou à un changement de phase d'un des ingrédients (antiozonant, antioxydant ...). Ce phénomène ne peut pas se produire dans la campagne de vieillissement vu que les températures de vieillissement (50°C , 70°C et 90°C) sont en deçà de cette température.

2.3.4 Dilatométrie

Dans le but d'étudier l'influence du procédé de vulcanisation sur la propension à la dilatation, une étude dilatométrique a été effectuée sur des plots goodrich

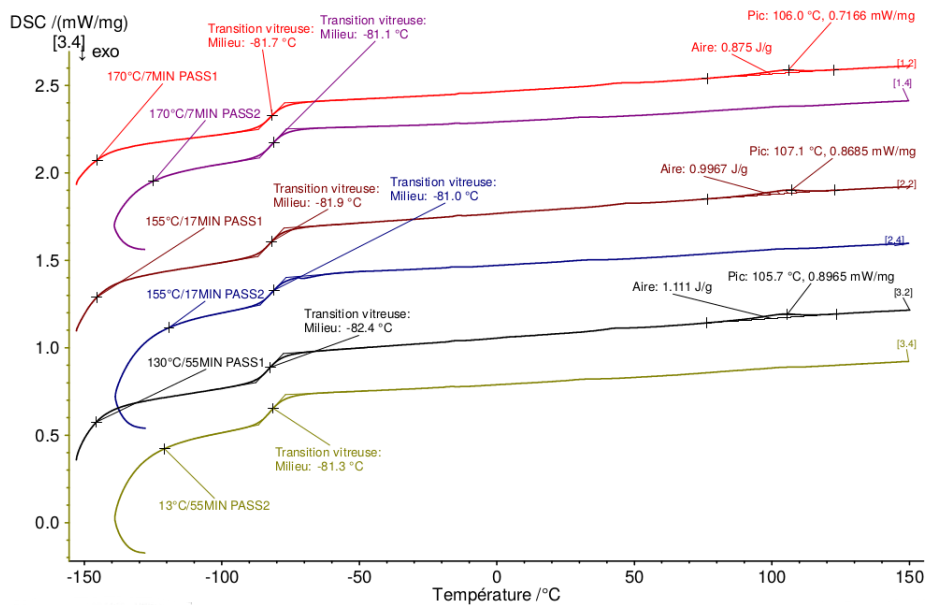


Figure 2.13 – Résultats des essais DSC pour les trois matériaux. Ces essais DSC ont été réalisés au CERMEL, Université de Tours

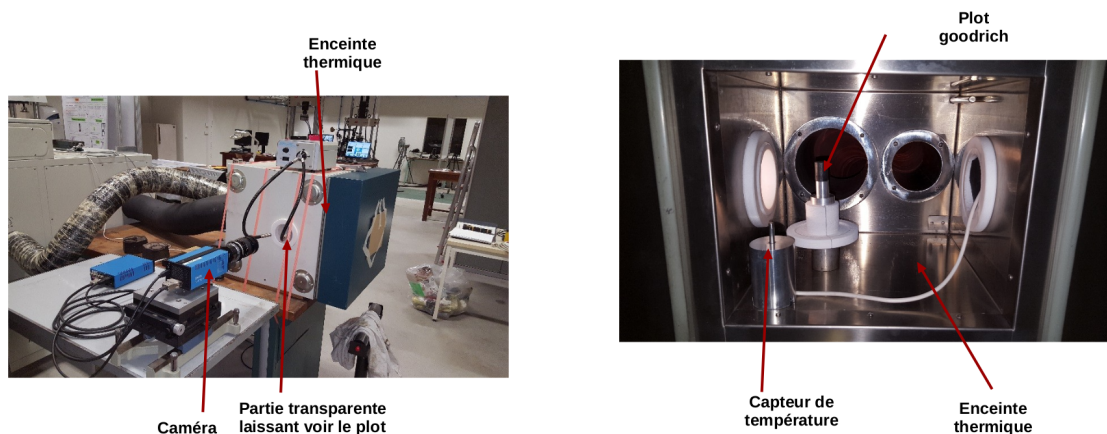


Figure 2.14 – Moyens expérimentaux utilisés pour l'étude dilatométrique

au LMA. Les plots goodrich sont mis dans une enceinte thermique dans laquelle est disposé un capteur de température (figure 2.14).

Le profil de température de la figure 2.15 (sept paliers de température : 20°C, -20°C, 20°C, 60°C, 100°C, 60°C et 20°C) a été appliqué aux trois matériaux. La mesure des déformations est faite par corrélation d'images. Lorsque la température de l'enceinte est stabilisée, la caméra procède à la prise d'une série d'images toutes les 10 secondes durant 20 minutes. Pour ce besoin, nous avons utilisé une caméra pco.2000 de résolution 2048x2048 pixels.

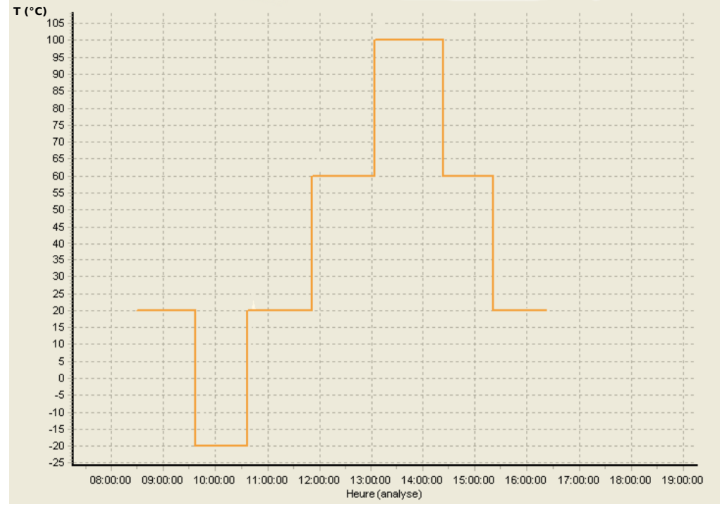


Figure 2.15 – Profil de température appliqué au plot goodrich pour l'étude dilatométrique

Pour des raisons de limite des moyens expérimentaux à notre disposition pour cet essai (une seule caméra), l'analyse des déformations n'est faite que dans le plan xy (voir figure 2.16). Ceci suppose qu'une génératrice initialement dans le plan xy reste dans le plan xy après déformation. Le coefficient de dilatation linéique α_l et le coefficient de dilation volumique α_v sont définies par les expressions (2.2) et (2.3).

$$\alpha_l = \frac{1}{\Delta T} \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{où} \quad \Delta l = l_t - l_0 \quad (2.2)$$

$$\alpha_v = \frac{1}{\Delta T} \frac{\Delta V}{V_0} \quad \text{où} \quad \Delta V = V_t - V_0 \quad (2.3)$$

Dans les relations (2.2) et (2.3), $l_0 = A_0 B_0$ et $l_t = A_t B_t$ où A_0 et B_0 sont deux points du plot à une température T_0 . A_t et B_t sont ces deux points à $T_0 + \Delta T$ après une hausse ΔT de température. V_0 est un volume avant dilatation et ΔV l'augmentation de volume. Si on suppose la dilatation homogène et isotrope dans le plot, $\Delta V/V_0$ peut être calculée par la formule (2.4).

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_l (3 + 3\alpha_l \Delta T + \alpha_l^2 \Delta T^2) \Delta T \quad (2.4)$$

Pour bien suivre les déplacements, un mouchetis de peinture est appliqué sur les deux génératrices suivies. En effet l'analyse dilatométrique est faite en suivant les déplacements de cinq points sur chaque génératrice des plots comme le montre la figure 2.17.

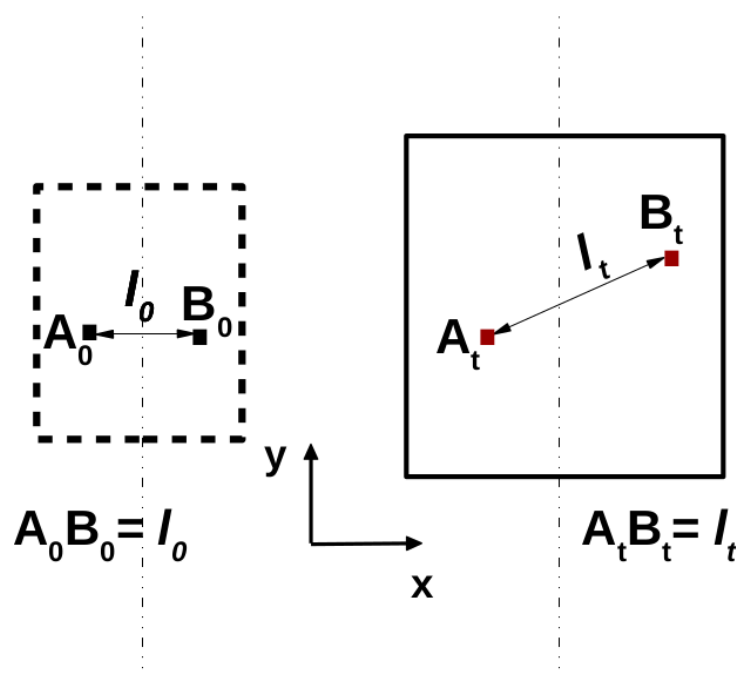


Figure 2.16 – Suivi de la dilation des plots goodrich

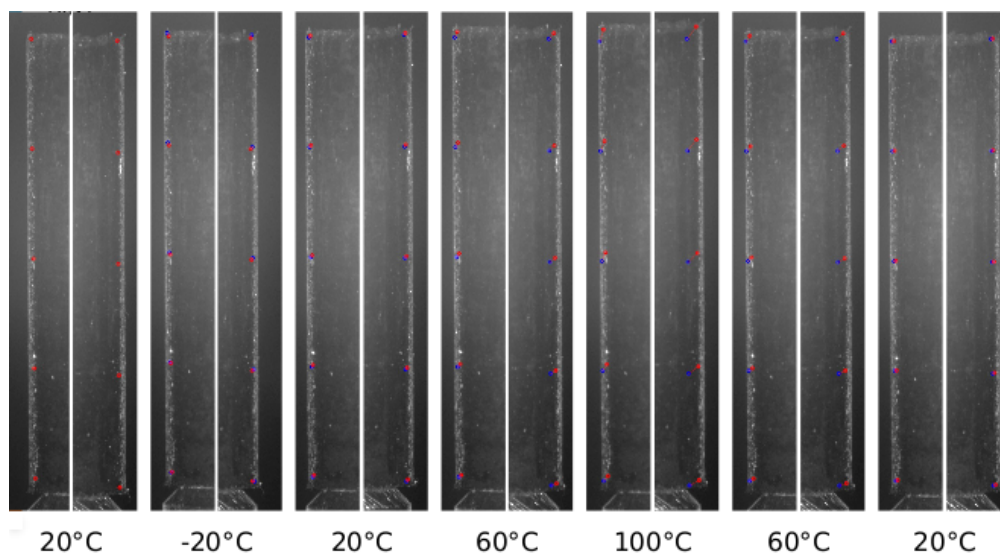


Figure 2.17 – Choix des points suivis dans l'analyse dilatométrique

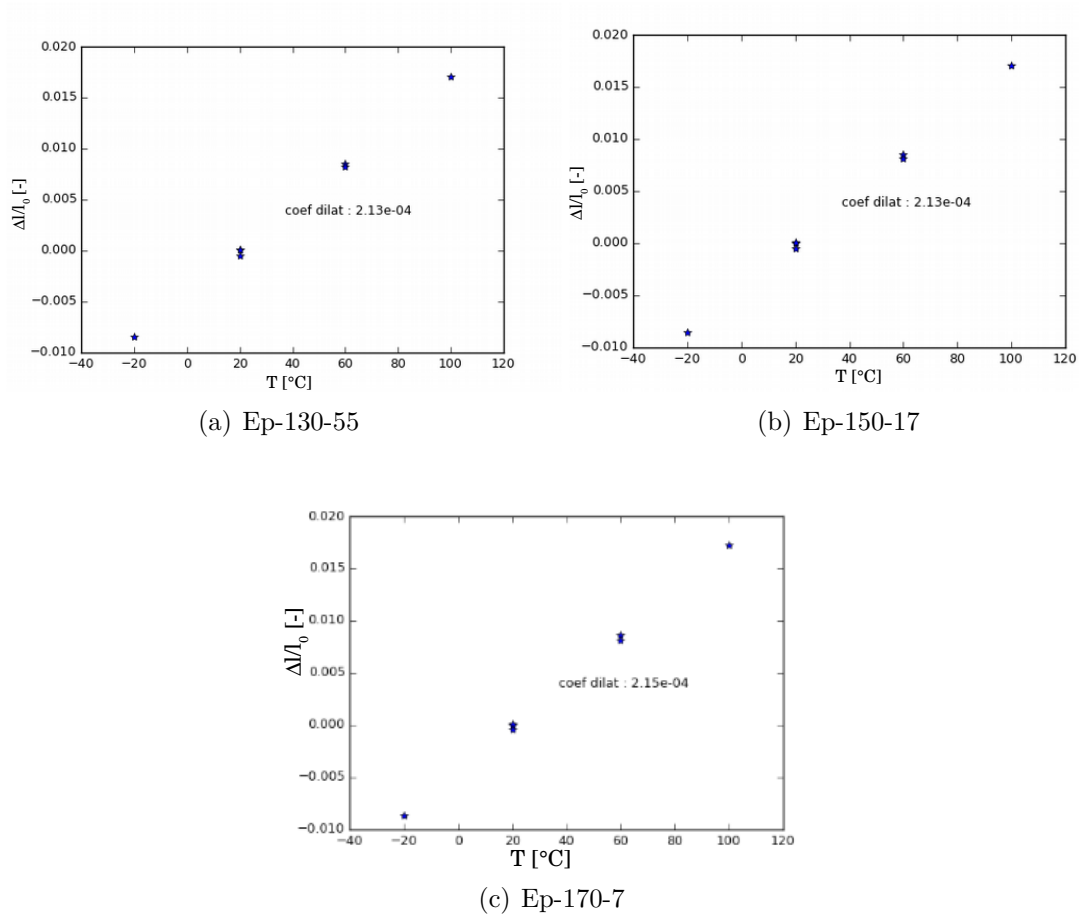


Figure 2.18 – Coefficients de dilatation linéique des matériaux d'étude

Les figures 2.18 et 2.19 traduisent les résultats de cette étude. Elle montre qu'ils ont tous un coefficient de dilatation linéique de l'ordre de $2 \times 10^{-4} K^{-1}$ et une dilatation volumique autour de $6 \times 10^{-4} K^{-1}$. Pour une analyse plus fine, il faudrait refaire cette étude en utilisant un système de stéréocorrélation afin de prendre en compte le déplacement hors plan. Néanmoins ces valeurs sont en concordance avec celles trouvées dans la littérature [RODAS, ZAÏRI et al. 2016; HOLZAPFEL et SIRNO 1996; KRAUS et GRUVER 1970; THIELE et COHEN 1980] et montrent que la longueur des ponts n'aurait pas d'influences sur les coefficients de dilatation. Ceci n'est pas le cas des paramètres comme le taux de vulcanisation, le taux de charges et le niveau de déformation comme nous pouvons le voir dans [THIELE et COHEN 1980; KRAUS et GRUVER 1970; MASON 2003].

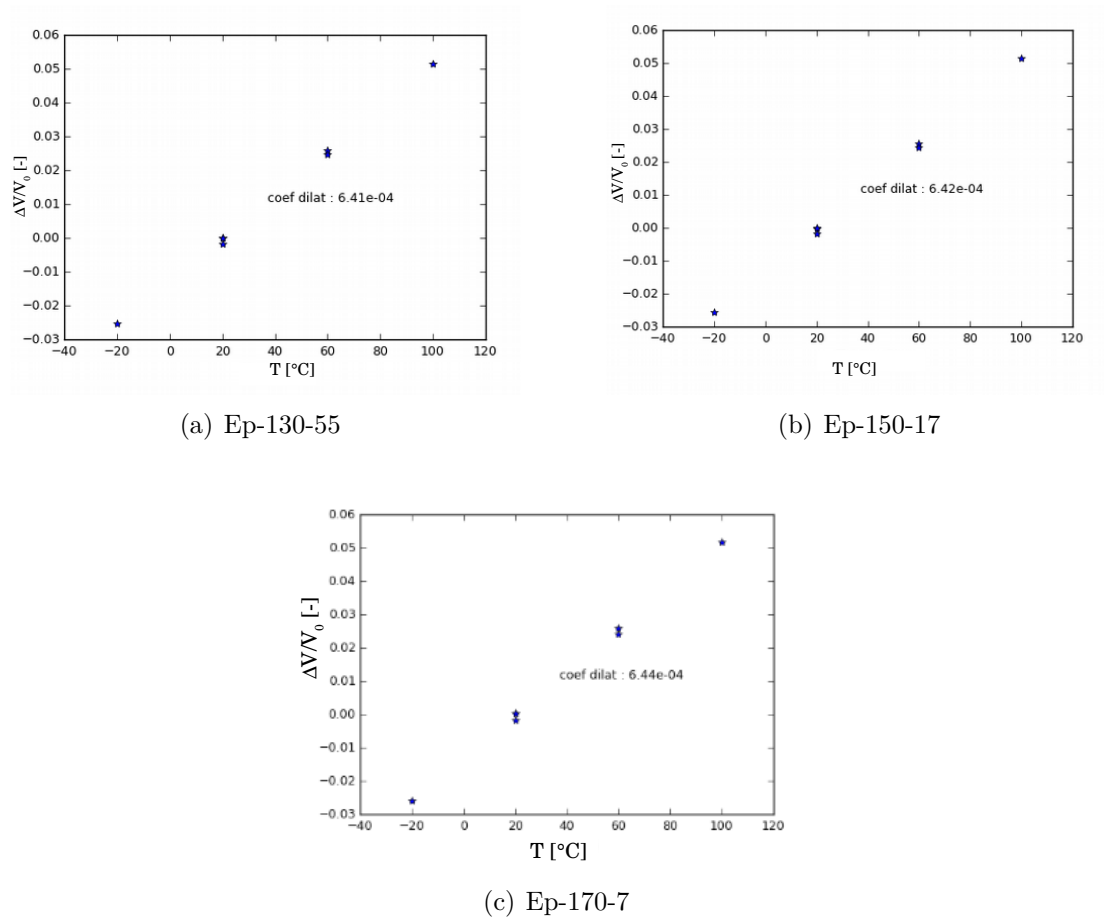


Figure 2.19 – Coefficients de dilatation volumique des matériaux d'étude

2.4 Vieillissement en conditions de contraintes libres

2.4.1 Suivi de la masse et du volume

Des mesures de masses et de dimensions des éprouvettes ont été systématiquement effectuées avant et après vieillissement thermique. Ces mesures ont révélé que pour les trois températures (50 °C, 70 °C et 90 °C), les masses et dimensions des éprouvettes n'ont pas eu d'évolution mesurable avec les moyens utilisés : une balance de précision de 0.1mg et un pied à coulisse.

2.4.2 Suivi de la densité de réticulation

L'inverse du taux de gonflement évolue dans le même sens que la densité de réticulation (équation de Flory-Rehner). Ainsi pour traduire la création de nou-

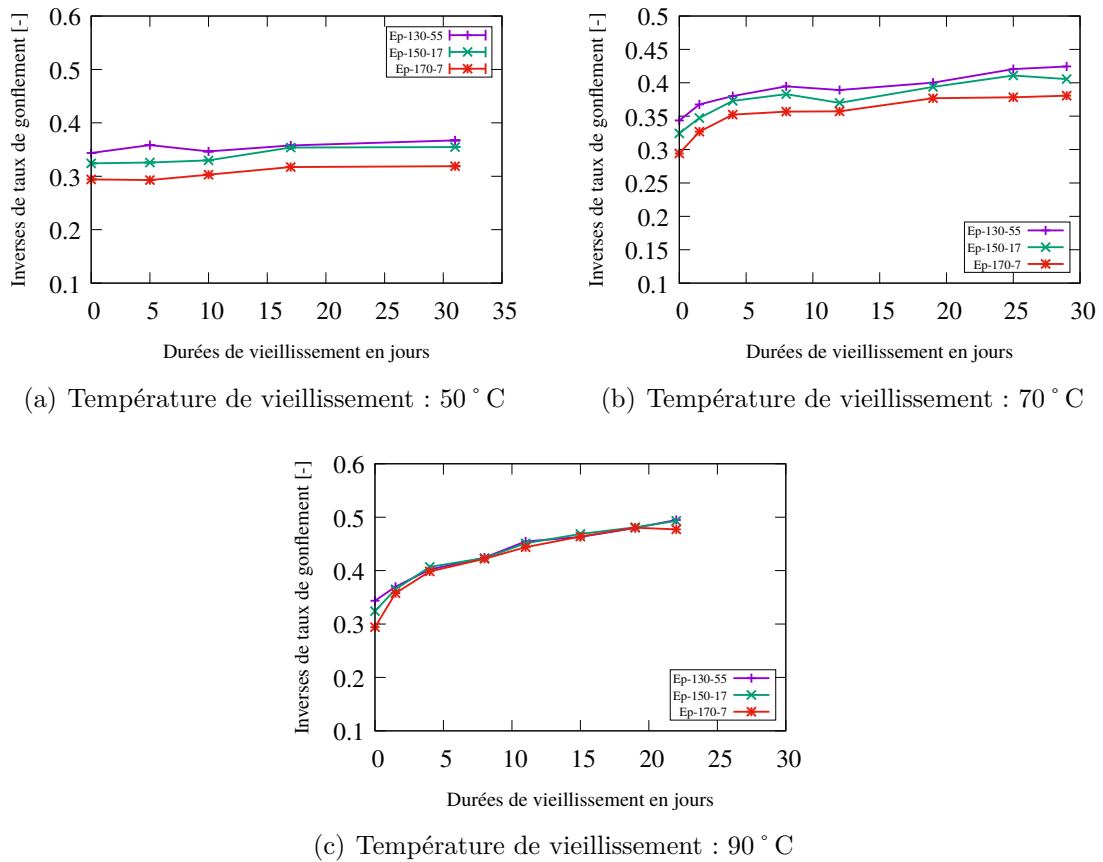


Figure 2.20 – Evolution des inverses des taux de gonflement

veaux ponts, l'inverse du taux de gonflement est un bon indicateur (l'évolution de la densité de réticulation en moles de chaînes par unité de volume en fonction de l'inverse du taux de gonflement pour un réseau idéalisé est montré en annexe A.4).

Sur la figure 2.20, sont montrées les évolutions des inverses des taux de gonflement des trois matériaux pour les trois températures de vieillissement. On remarque une augmentation relativement importante de la densité de réticulation sur les éprouvettes vieilles à 90°C par rapport aux éprouvettes vieilles à 70°C et 50°C. A 50°C, il n'y a pratiquement pas d'évolution des densités de réticulation.

Au-delà de cette température, les densités de réticulation des trois matériaux semblent évoluer vers un palier déterminé par la température de vieillissement thermique. Par ailleurs, sur la figure 2.20(c), les inverses des taux de gonflement des trois variétés de matériaux évoluent de manière identique à partir de 5 jours de séjour dans l'enceinte thermique. Il est possible donc que le maximum atteint par les inverses des taux de gonflement ne soit piloté que par le taux de soufre

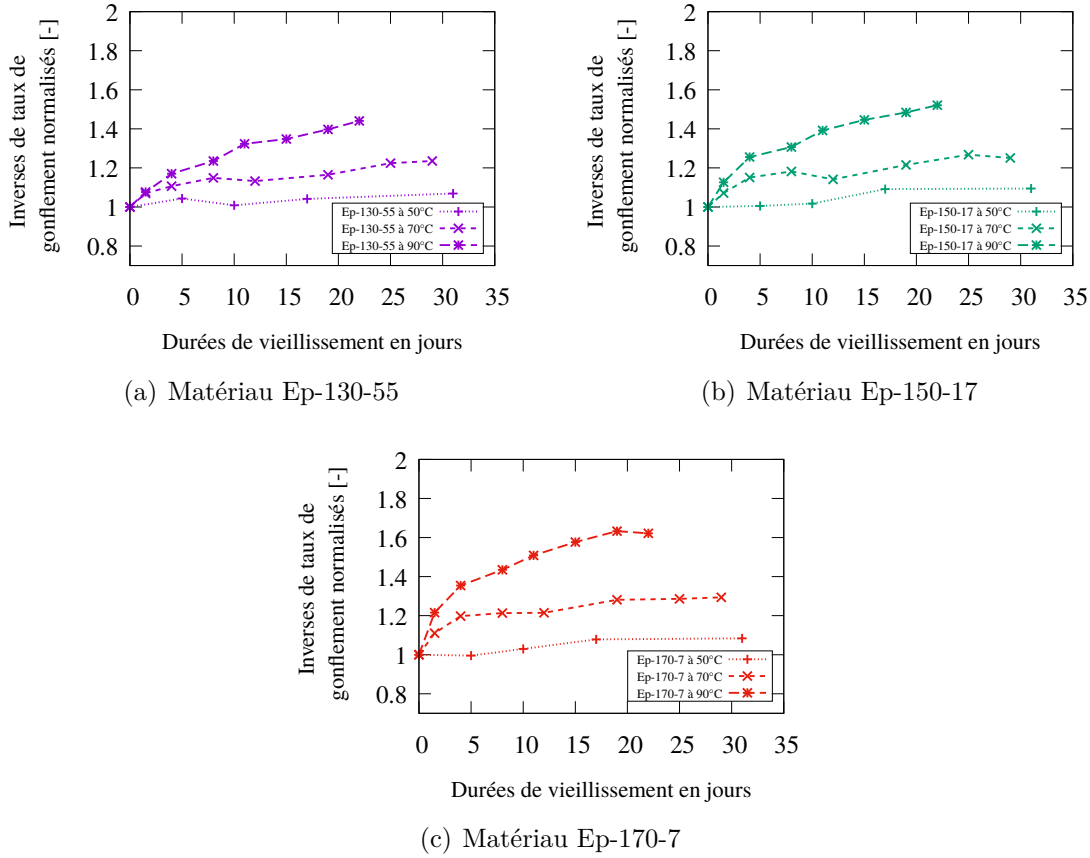


Figure 2.21 – Evolution relative des inverses des taux de gonflement

et le taux d'accélérateur initiaux qui sont ici identiques pour les trois matériaux.

Sur la figure 2.21, sont montrées les évolutions des inverses normalisés des taux de gonflement. Elle montre que l'Ep-170-7 a une évolution plus rapide que les matériaux Ep-130-55 et Ep-150-17. Ceci est dû au fait que le matériau Ep-170-7 est essentiellement composé de ponts polysulfures qui nécessitent moins d'énergie de rupture que les éprouvettes Ep-130-55 et Ep-150-17 et donc susceptible d'évoluer plus rapidement que les deux derniers. La figure 2.22 montre les énergies de rupture par types de ponts.

En général, les modèles de cinétique d'évolution du réseau d'élastomères s'écrivent sous la forme de la relation (2.5) [CUADRADO, BORRAJO et al. 1983; PRIME 1973; SOUROUT et M. R. KAMAL 1976; PILOYAN, RYABCHIKOV et al. 1966; S. N. LEE, CHIU et al. 1992; A. LION et M. JOHLITZ 2012].

$$\dot{\alpha} = k(T) * g(\alpha) \quad (2.5)$$

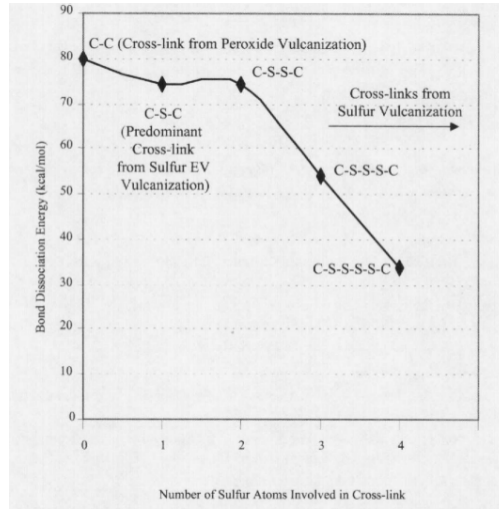


Figure 2.22 – Evolution de l'énergie de dissociation de ponts soufre en fonction du nombre d'atomes de soufre [Dluzneski 2001]

où α est un paramètre décrivant la cinétique d'évolution du réseau, g une fonction de α et k une constante de vitesse souvent supposée arrhénienne.

Pour calculer les vitesses d'évolution des inverses de taux de gonflement, les fonctions inverses de taux de gonflement ont été approximées par une fonction monotone de la forme :

$$q = a + (1 + t/86400)^b \quad (2.6)$$

où a et b dépendent de la température de vieillissement et du matériau. Une identification de ces paramètres dans le logiciel Mathematica donne respectivement pour les températures de vieillissement de 50°C, 70°C et 90°C les expressions (2.7), (2.8) et (2.9) pour le matériau Ep-130-55.

$$q_{11} = -0.657 + (1 + t/86400)^{0.006} \quad (2.7)$$

$$q_{12} = -0.655 + (1 + t/86400)^{0.021} \quad (2.8)$$

$$q_{13} = -0.667 + (1 + t/86400)^{0.045} \quad (2.9)$$

Pour le matériau Ep-150-17, l'identification des paramètres a et b donne respectivement pour les températures 50°C, 70°C et 90°C les expressions (2.10), (2.11) et (2.9).

$$q_{21} = -0.682 + (1 + t/86400)^{0.009} \quad (2.10)$$

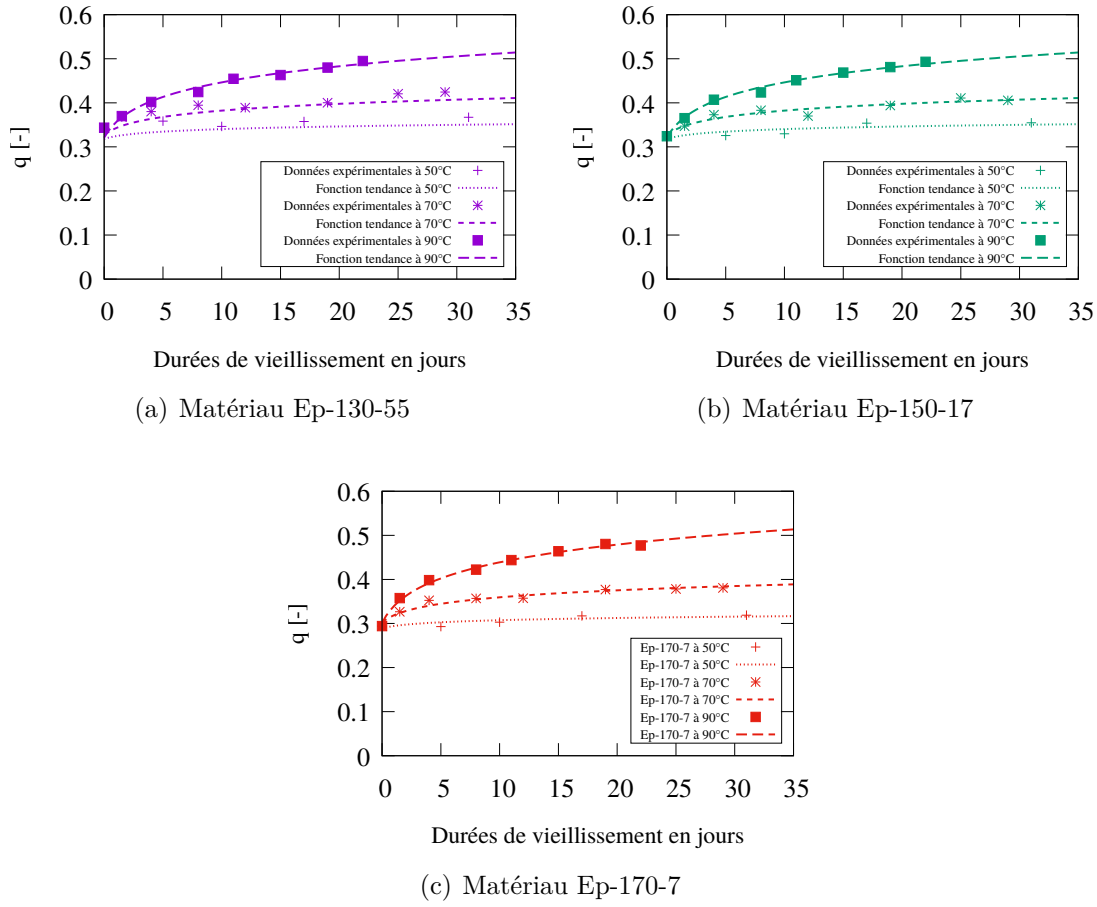


Figure 2.23 – Fonctions de tendance des inverses des taux de gonflement

$$q_{22} = -0.673 + (1 + t/86400)^{0.023} \quad (2.11)$$

$$q_{23} = -0.679 + (1 + t/86400)^{0.049} \quad (2.12)$$

Pour le matériau Ep-170-7, les fonctions d'évolution des inverses de taux de gonflement sont données par les relations (2.13), (2.14) et (2.15).

$$q_{31} = -0.711 + (1 + t/86400)^{0.008} \quad (2.13)$$

$$q_{32} = -0.698 + (1 + t/86400)^{0.023} \quad (2.14)$$

$$q_{33} = -0.699 + (1 + t/86400)^{0.054} \quad (2.15)$$

La figure 2.23 montre les fonctions modèle et les inverses des taux de gonfle-

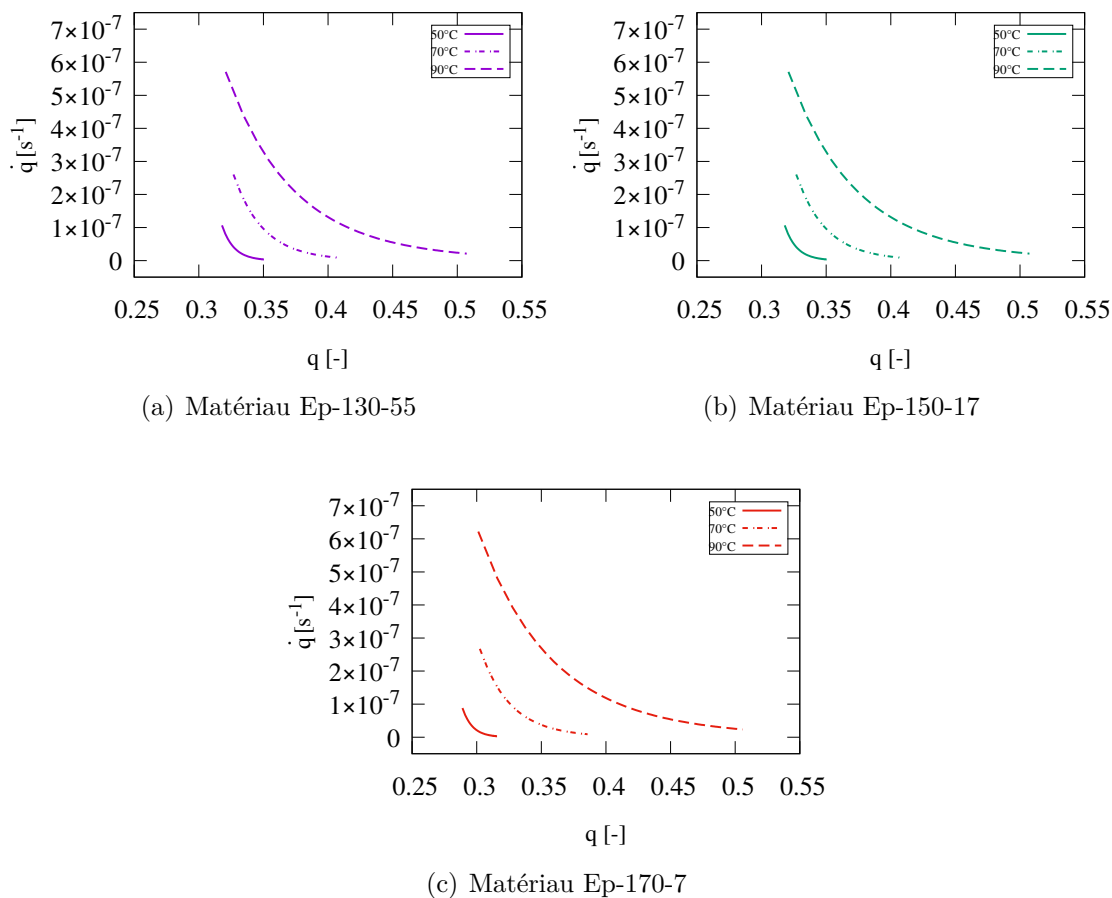
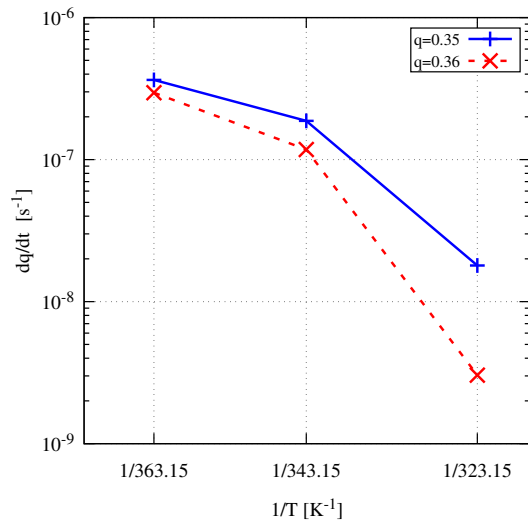


Figure 2.24 – Evolutions des dérivées des inverses des taux de gonflement en fonction des taux de gonflement

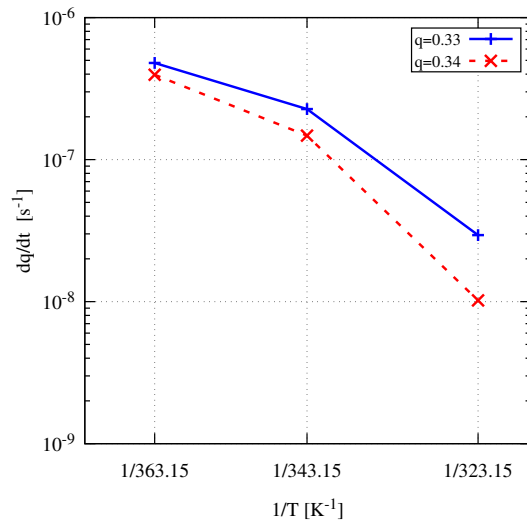
ment en fonction de la durée de vieillissement pour les trois matériaux. A partir des fonction de tendance des inverses de taux de gonflement, on peut calculer leurs dérivées temporelles $\dot{q}$. Ces dérivées en fonction des inverses de taux de gonflement sont montrées sur la figure 2.24.

Pour un inverse de taux de gonflement q donné, on peut déterminer les dérivées temporelles correspondantes pour les trois températures. Ces dérivées sont tracées en fonction de l'inverse de la température pour quelques valeurs d'inverses de taux de gonflement sur la figure 2.25.

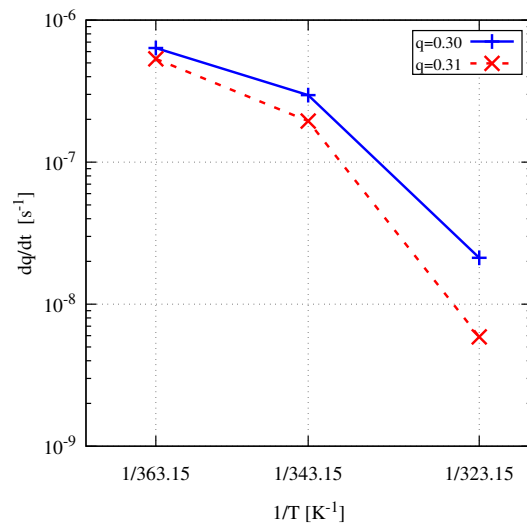
On observe à travers ces courbes que les évolutions des inverses des taux de gonflement sont non linéaires. La cinétique d'évolution du réseau ne suivrait donc pas la loi d'Arrhenius dans la plage de température étudiées.



(a) Matériau Ep-130-55



(b) Matériau Ep-150-17



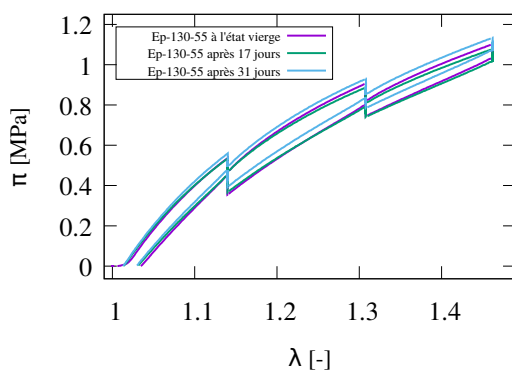
(c) Matériau Ep-170-7

Figure 2.25 – Cinétique d'évolution des réseaux de chaînes en fonction de la température

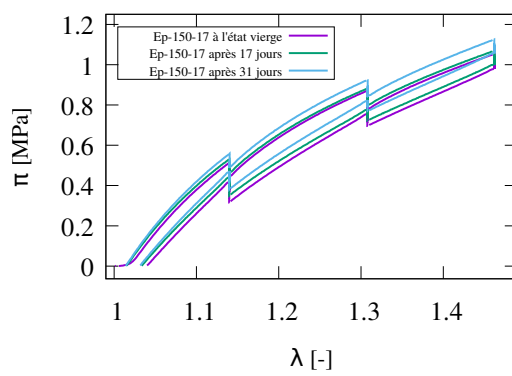
2.4.3 Sur le comportement statique

L'étude du comportement à long terme des matériaux est faite à travers le suivi de l'évolution des modules statiques définis précédemment, des temps de relaxation et des modules de compressibilité. Les figures 2.26, 2.27 et 2.28 montrent les hystérésis d'équilibre issus des essais de relaxation par paliers pour les trois matériaux et les trois températures de vieillissement. On observe à travers ces courbes une rigidification des trois matériaux avec la durée de vieillissement. Cette rigidification est d'autant plus rapide que la température de vieillissement est importante. A 50°C, il n'y a pas une grande évolution du comportement des trois matériaux. Même après 31 jours de vieillissement, les comportements des trois matériaux sont très proches de leurs comportements initiaux. Néanmoins la figure 2.26 montre que le matériau Ep-170-7 est initialement, relativement moins raide que les deux autres. On observe également une évolution moins rapide de l'Ep-130-55 que les deux autres vieillis à 70°C. Ceci est largement atténué pour ceux vieillis à 90°C. Tout se passe comme si plus le matériau est composé de ponts courts, moins son comportement est sensible à la température.

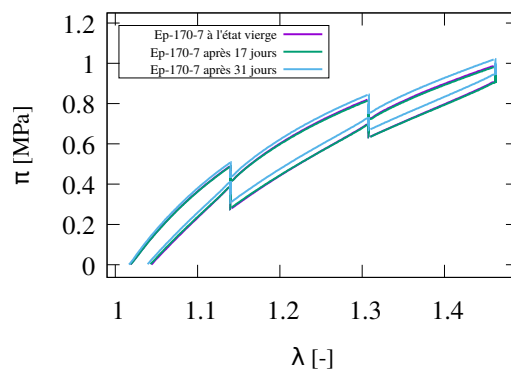
Les évolutions des comportements des matériaux sont donc dépendantes de leurs réseaux de chaînes. Pour étudier les évolutions de la rigidité des trois matériaux, leurs modules statiques sont représentés en fonction des inverses de taux de gonflement sur la figure 2.29. Elle traduit une rigidification des matériaux avec l'augmentation de la densité de rigidification. En plus les modules ont une évolution quasi linéaire avec les inverses de taux de gonflement. Une étude de l'évolution des inverses de taux de gonflement en fonction de la densité de réticulation suivant la théorie de Flory est montrée en annexe et montre une relation affine entre les inverses des taux de gonflement et la densité de réticulation telle définie par Flory. Le fait que les modules statiques aient une évolution affine par rapport aux inverses des taux de gonflement (voir figure 2.29) va dans le sens de la théorie de Flory qui prédit une proportionnalité entre le module de Young et la densité de réticulation.



(a) Matériau Ep-130-55

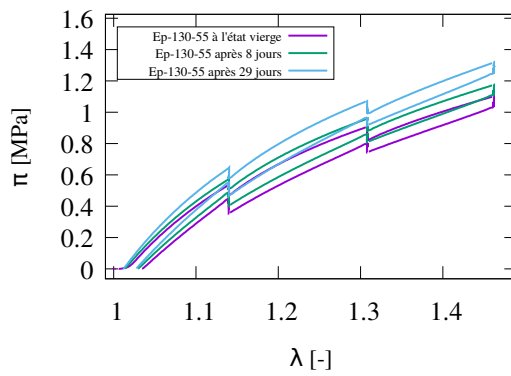


(b) Matériau Ep-150-17

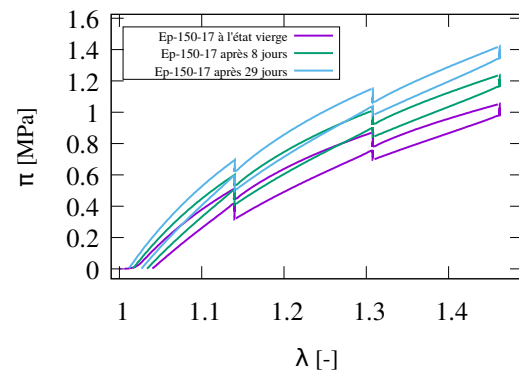


(c) Matériau Ep-170-7

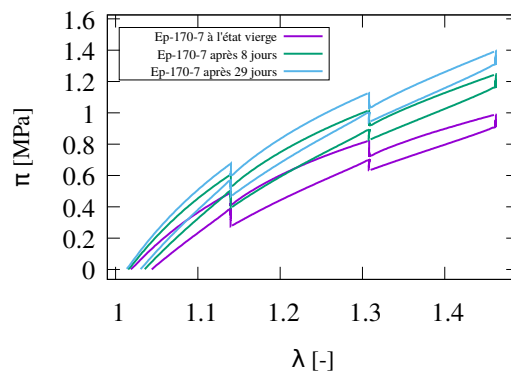
Figure 2.26 – Impact du vieillissement thermique sur le comportement mécanique des matériaux vieillis à 50°C



(a) Matériau Ep-130-55

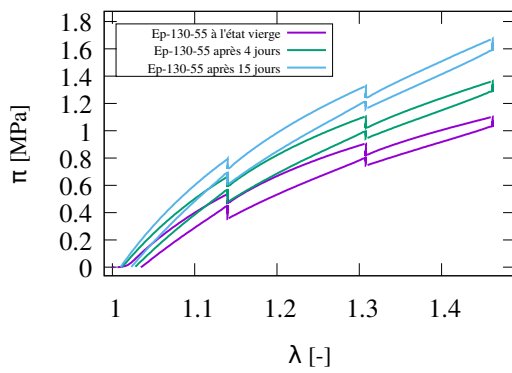


(b) Matériau Ep-150-17

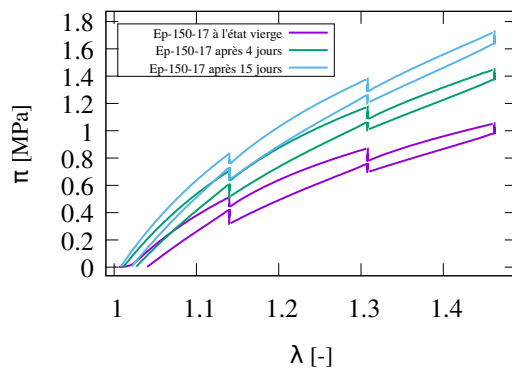


(c) Matériau Ep-170-7

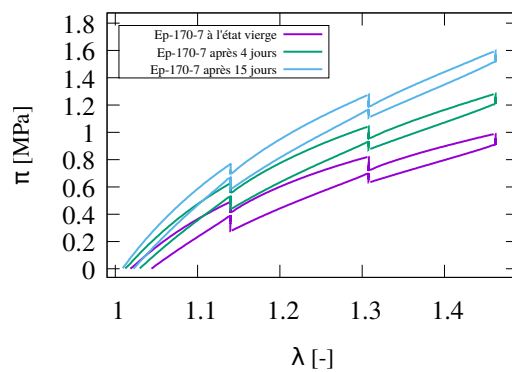
Figure 2.27 – Impact du vieillissement thermique sur le comportement mécanique des matériaux vieillis à 70°C



(a) Matériau Ep-130-55



(b) Matériau Ep-150-17



(c) Matériau Ep-170-7

Figure 2.28 – Impact du vieillissement thermique sur le comportement mécanique des matériaux vieillis à 90°C

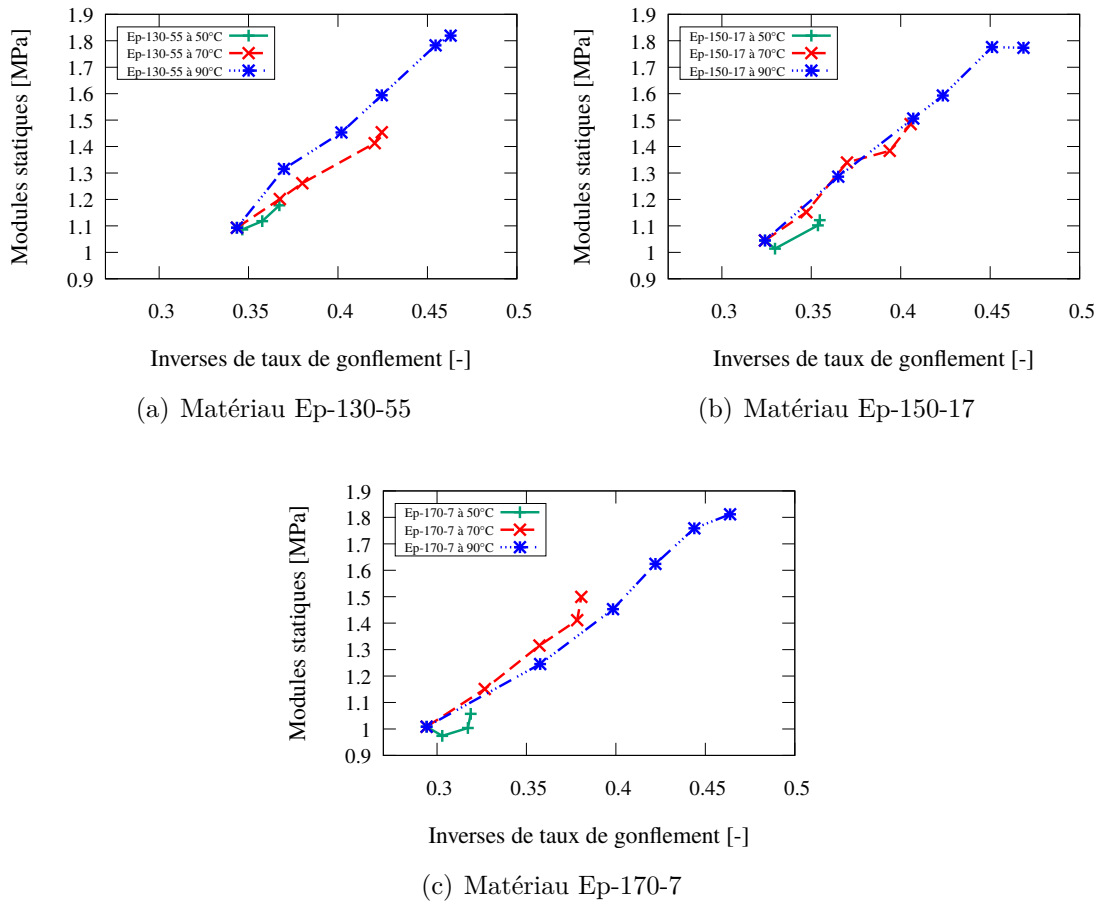


Figure 2.29 – Evolutions des modules statiques en fonction des inverses de taux de gonflement

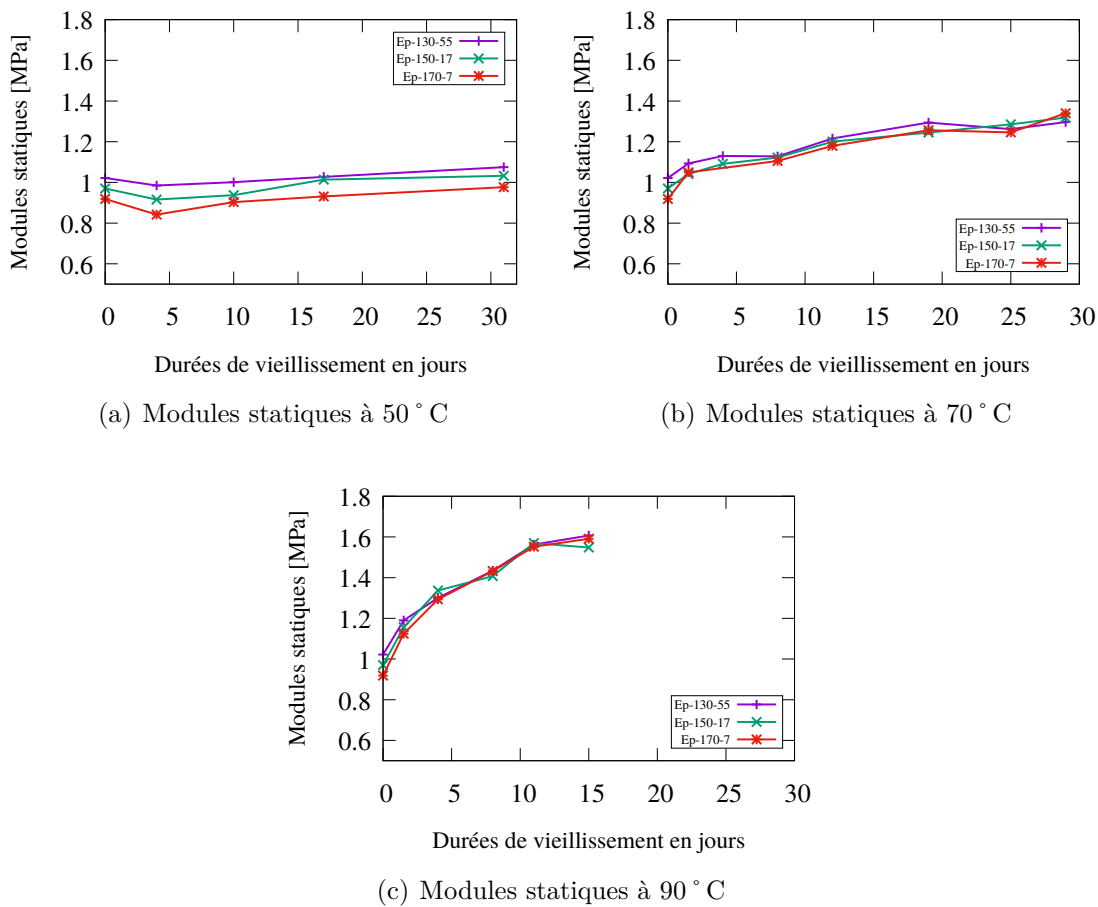


Figure 2.30 – Evolution de la raideur statique

Sur la figure 2.30, les modules statiques évoluent dans le même sens que les inverses de taux de gonflement. Les différentes courbes sont suffisamment proches pour considérer que l'inverse du taux de gonflement est au premier ordre un paramètre pertinent pour traduire l'évolution du réseau macromoléculaire ou du moins ses conséquences sur le comportement mécanique. Ceci est en concordance avec la théorie statistique de l'élasticité des caoutchoucs pour lequel le module de cisaillement est linéairement proportionnel au nombre de chaînes élastiquement actives. On ne note pas une grande différence dans l'évolution des raideurs des trois matériaux. On peut dire que la longueur des ponts de réticulation a une influence mineure sur la rigidité des matériaux ainsi que sur leur évolution. Il semble donc justifié de ramener ces ponts en des nœuds de réticulation pour la modélisation mécanique des comportements des matériaux.

En comparant l'évolution de l'assouplissement entre les premiers et deuxièmes cycles à différentes durées de vieillissement, on remarque que cet assouplissement reste quasiment constant quelle que soit la durée de vieillissement (figure 2.32) malgré la rigidification des matériaux (figure 2.31). La densité de réticulation semble donc ne pas influencer au premier ordre sur l'effet Mullins. Ce résultat concorde avec ce qu'on trouve dans la littérature [DIANI, BRIEU et al. 2017].

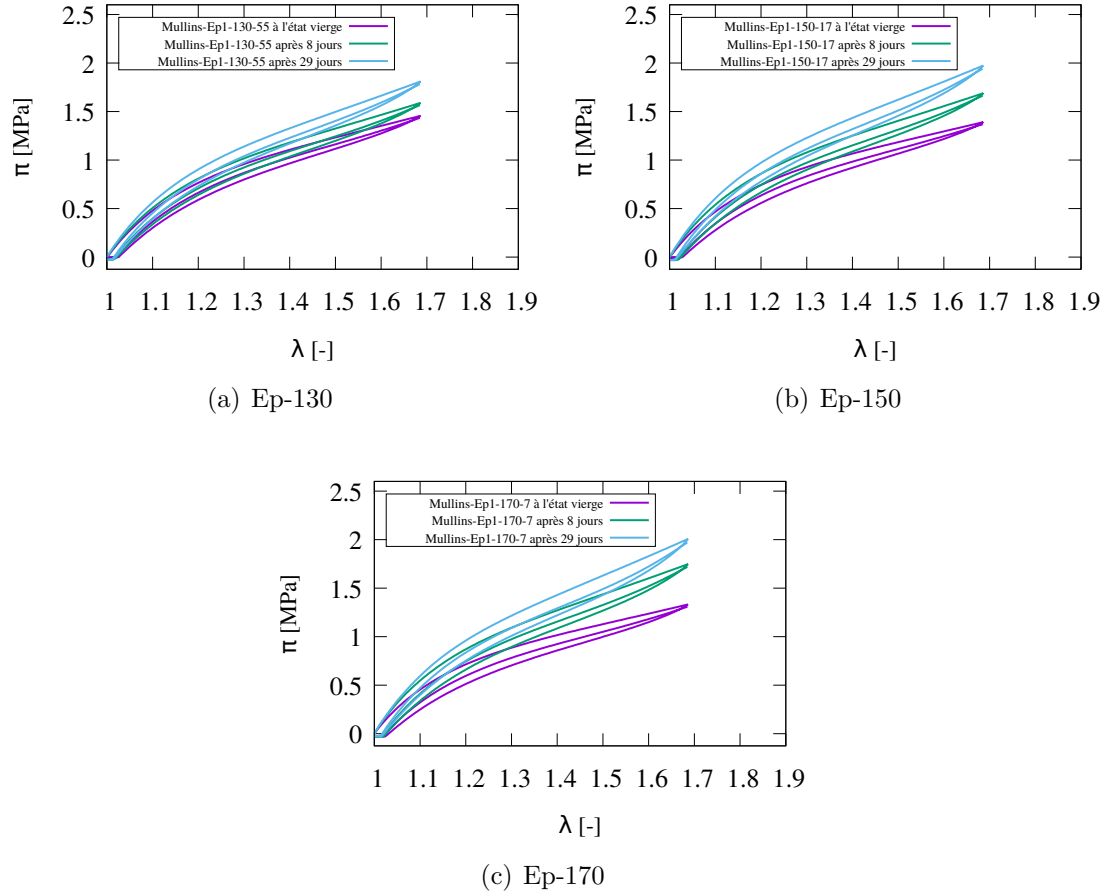


Figure 2.31 – Effet du vieillissement thermique sur le comportement mécanique des matériaux dans la phase d'assouplissement (Mullins)

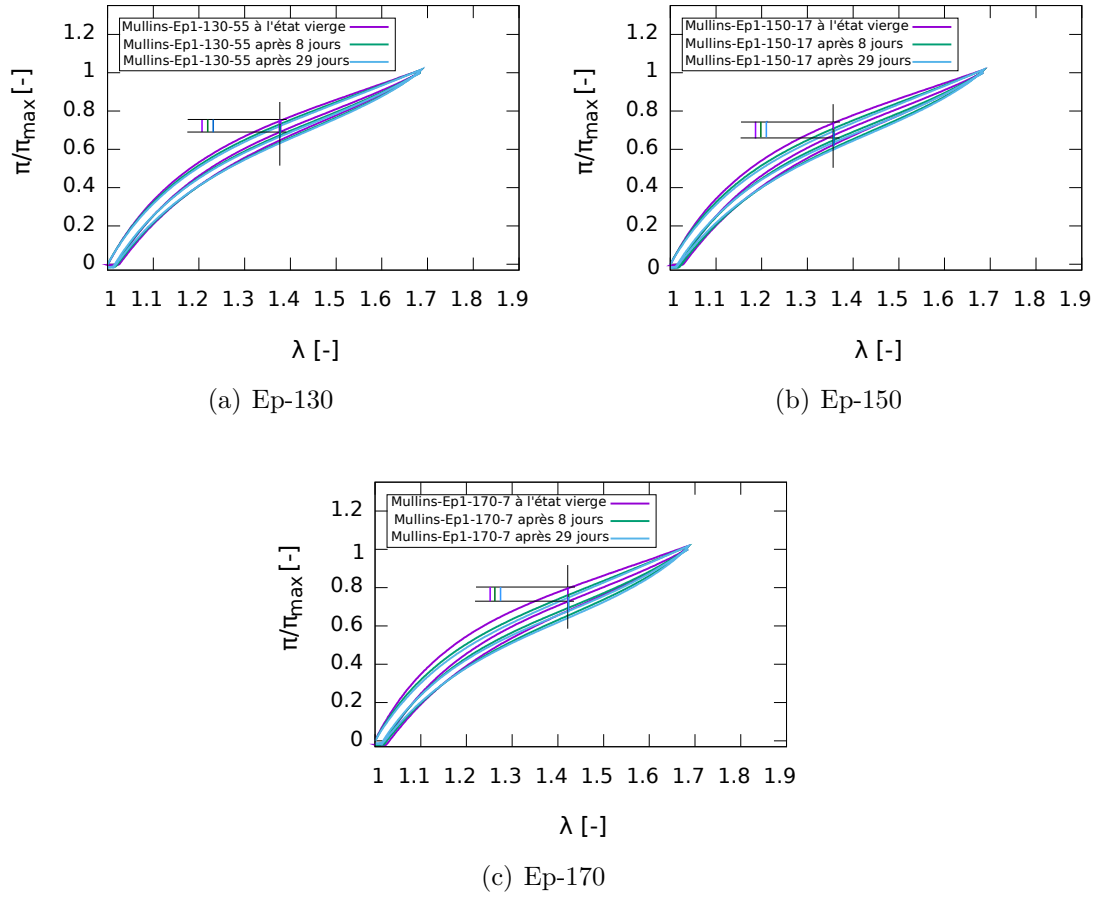


Figure 2.32 – Impact du vieillissement sur l'effet Mullins. Les forces sont normalisées par rapport à leurs valeurs d'origine. Les éprouvettes ont été vieilles à 70°C

Pour suivre l'évolution de la compressibilité mécanique des matériaux, un essai a été conçu comme décrit dans la section 2.2.3. Pour des déformations faibles, le module de compressibilité K peut être approximée par la relation suivante [GEHRMANN, KRÖGER et al. 2017] :

$$\frac{\Delta F}{S_0} = -K \frac{\Delta V}{V} \quad (2.16)$$

où F est la force appliquée, S_0 , la section de l'éprouvette et V son volume à l'état libre de déformations.

La figure 2.34 montre l'évolution de la pression hydrostatique en fonction de la variation de volume à l'état vierge et après 4, 8 et 14 jours de vieillissement. On remarque à travers cet essai que le vieillissement thermique n'a pas d'impact sur la compressibilité du matériau. Une interpolation dans la zone linéaire

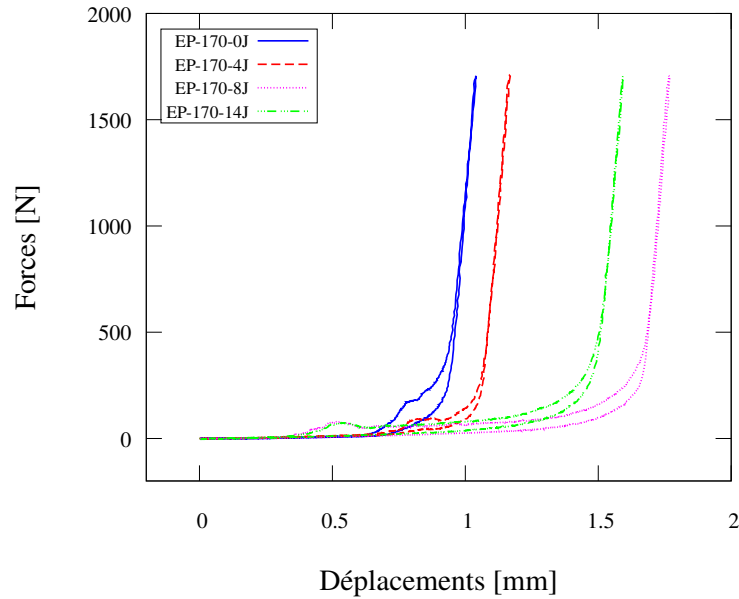


Figure 2.33 – Évolution de la force en fonction du déplacement en compression isostatique

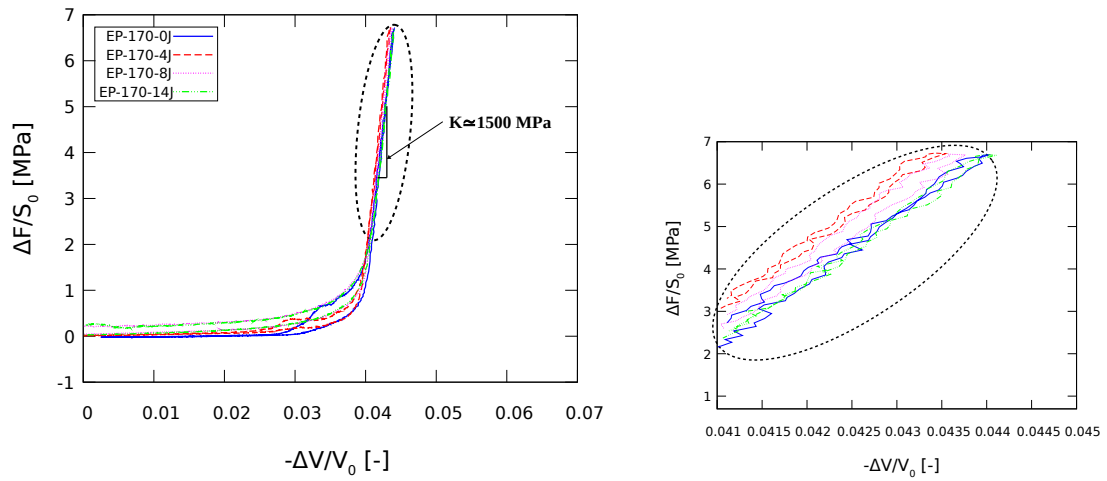


Figure 2.34 – Évolution de la compressibilité mécanique en fonction de la durée du vieillissement thermique

de l'évolution du module de compressibilité (voir le zoom à droite de la figure 2.34) donne un module $K \approx 1500 \text{ MPa}$. La première partie de la courbe située entre 0 et 0.04 est due au jeu laissé entre la matrice et le plot de compression. Dans cette partie, les plots se trouvent dans un état de compression simple impacté par le vieillissement comme on peut le voir sur la figure 2.33. En dehors de cette zone, les éprouvettes présentent un comportement linéaire sans hystérésis.

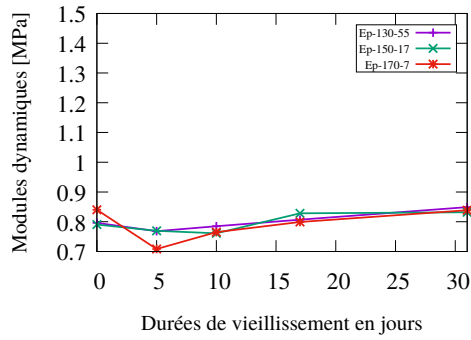
Cette première étude a fait ressortir les éventuelles influences du vieillissement thermique sur le comportement statique des matériaux. La section suivante traite des influences du vieillissement thermique sur le comportement des matériaux en dynamique.

2.4.4 Sur le comportement dynamique

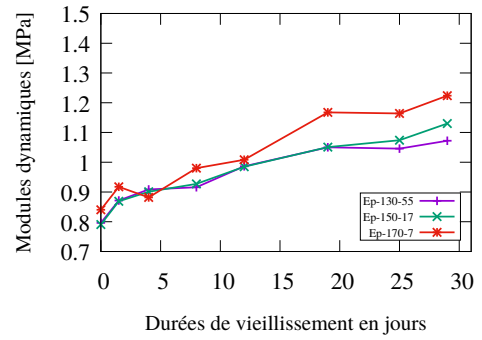
La figure 2.35 montre l'évolution des modules dynamiques en fonction du vieillissement. Elle montre une augmentation générale de la rigidité des matériaux sous l'effet du vieillissement. Ce résultat a d'une part été également obtenu sur l'évolution des modules statiques et est d'autre part observé sur les figures 2.36, 2.37 et 2.38. Ces figures présentent les cycles stabilisés après différents jours de vieillissement. Ceci conforte l'idée suivant laquelle, sous le vieillissement thermique en état libre de contrainte et en absence d'effets oxydatifs, le phénomène prépondérant est la création de nouveaux réseaux. Plus les matériaux sont réticulés, plus les modules dynamiques sont importants (figure 2.39). On observe également à travers les figures 2.36, 2.37 et 2.38 une décroissance des aires d'hystérésis en fonction de la durée de séjour dans l'enceinte thermique (même si ce résultat n'est pas très visible sur les éprouvettes vieilles à 50°C).

La diminution des aires d'hystérésis en fonction du temps de vieillissement est clairement montrée par la figure 2.40 où sont représentées les évolutions des aires d'hystérésis des trois matériaux. Le matériau EP-170-7 dissipe plus que les deux autres. On peut affirmer que de manière générale les aires d'hystérésis évoluent dans le sens inverse de l'évolution des densités de réticulation.

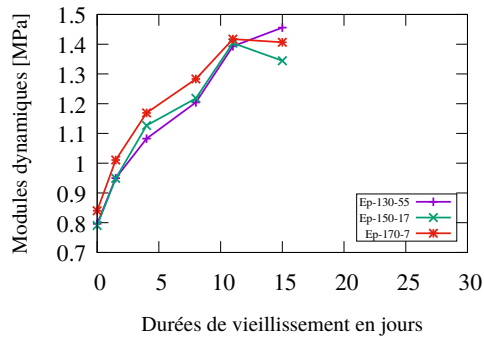
(2). f : fréquence, λ_{Sta} : élongation statique, Amp_{Dyn} : amplitude dynamique



(a) Module dynamique après vieillissement à 50 °C

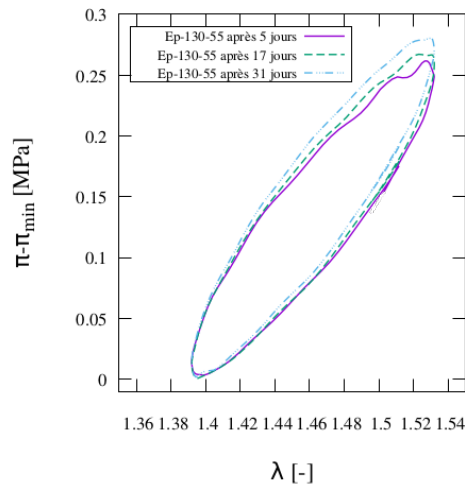


(b) Module dynamique après vieillissement à 70 °C

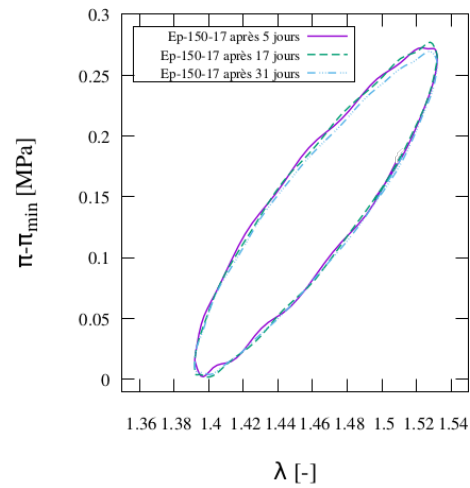


(c) Module dynamique après vieillissement à 90 °C

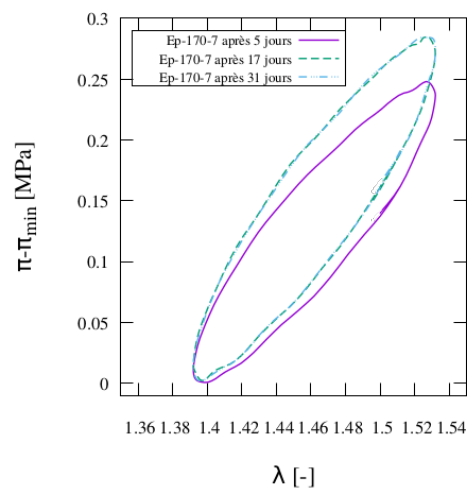
Figure 2.35 – Evolution de la raideur dynamique,
($f = 0.1Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.42\%$, $Amp_{Dyn} = 21\%$)



(a) Ep-130-55



(b) Ep-150-17



(c) Ep-170-7

Figure 2.36 – Cycles stabilisés à l'ambient pour des éprouvettes vieilles à 50 °C, ($f = 3Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.46$, $Amp_{Dyn} = 7\%$)⁽²⁾

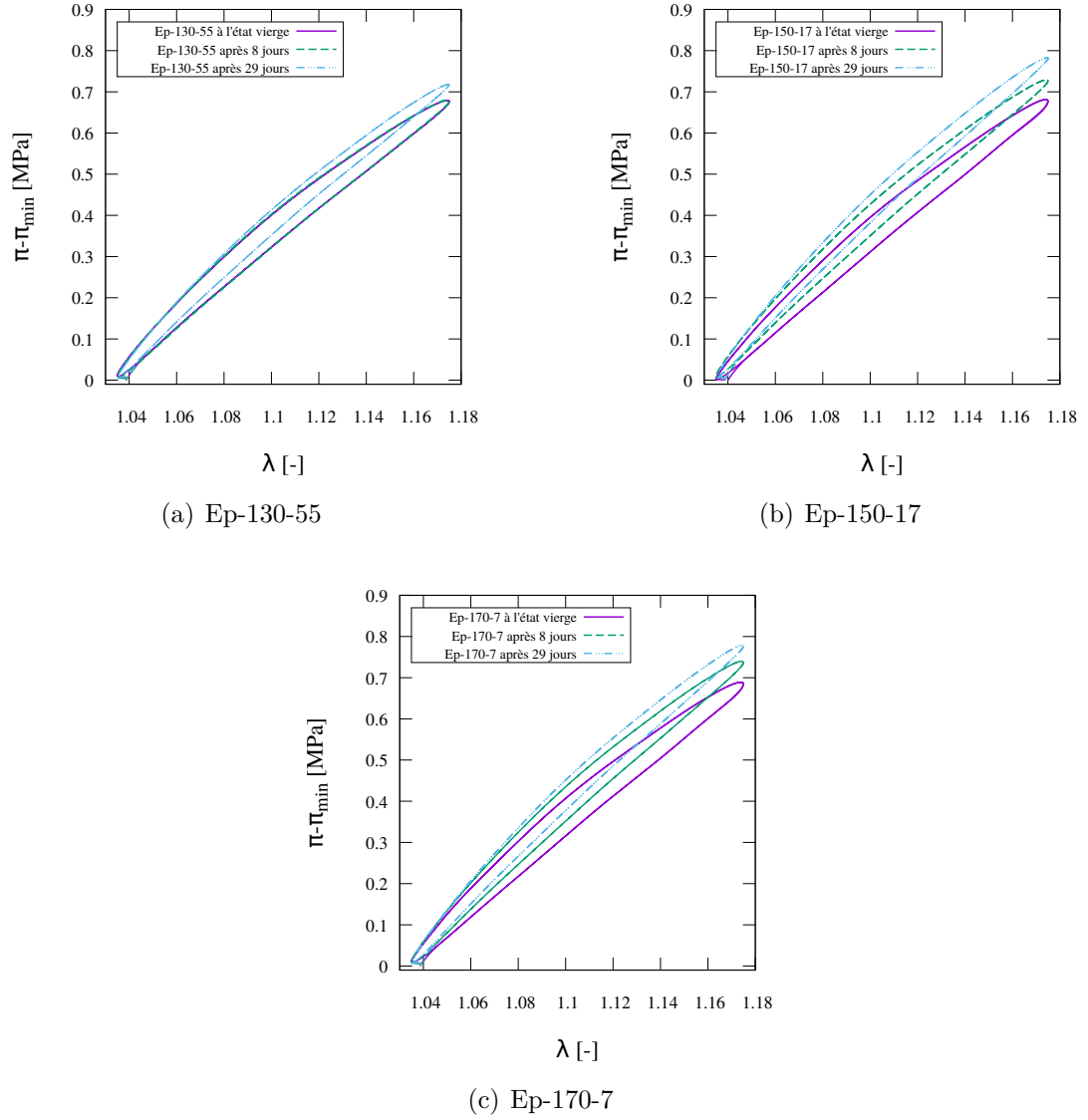
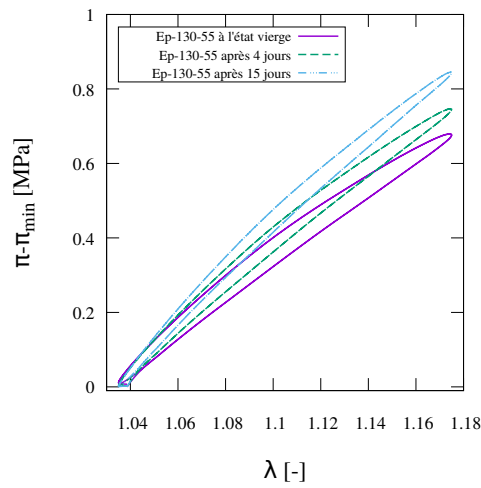
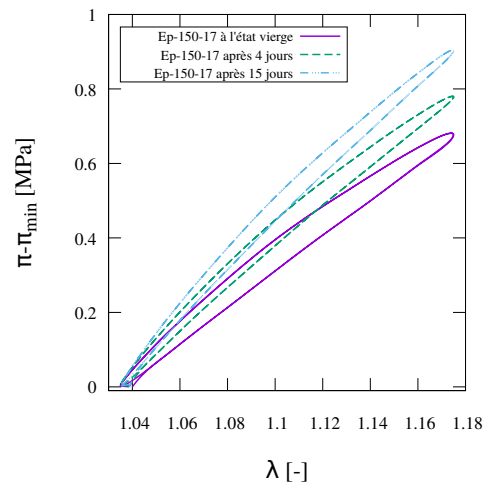


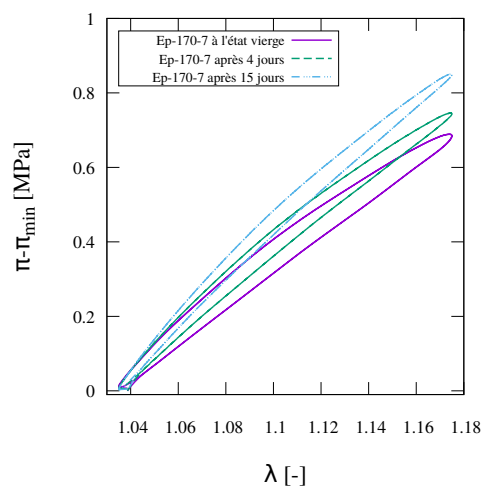
Figure 2.37 – Cycles stabilisés à l'ambient pour des éprouvettes vieilles à 70 °C, $f = 10Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.11$, $Amp_{D_{yn}} = 7\%$



(a) Ep-130-55



(b) Ep-150-17



(c) 1Ep-170-7

Figure 2.38 – Cycles stabilisés à l'ambient pour des éprouvettes vieilles à 90°C ,
 $f = 10\text{Hz}$, $\lambda_{Sta} = 1.11$, $Amp_{Dyn} = 7\%$

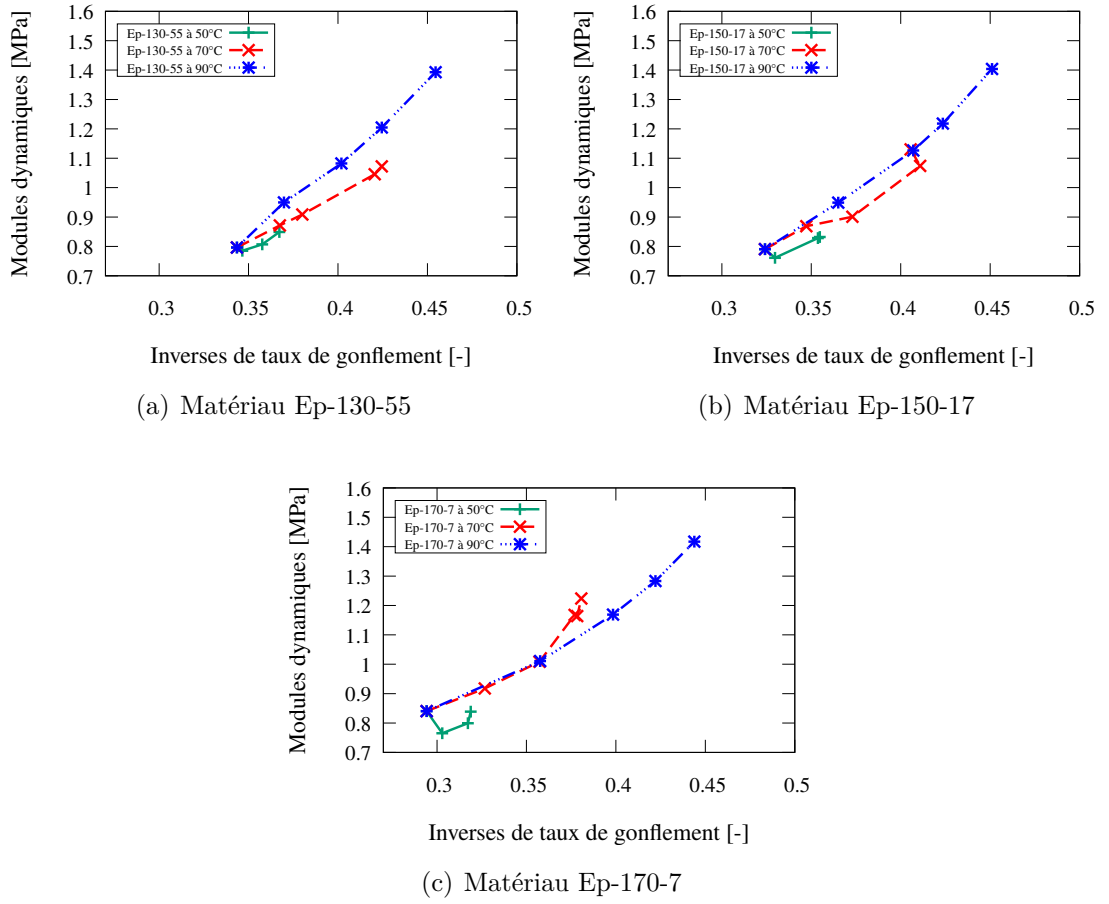
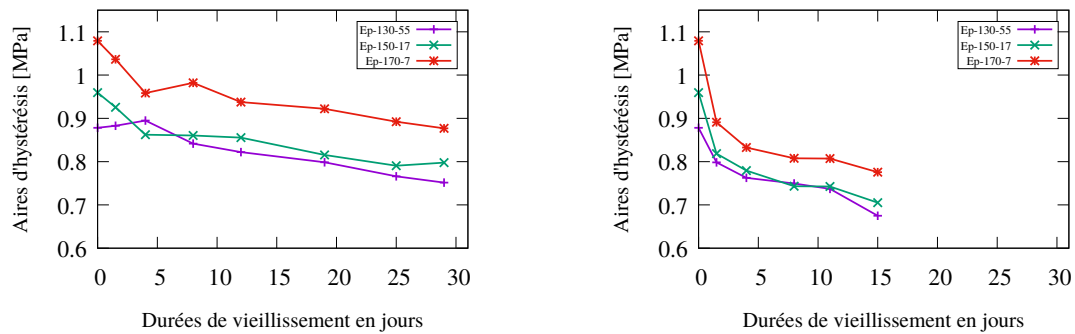


Figure 2.39 – Evolutions des modules dynamiques en fonction des inverses de taux de gonflement, ($f = 0.1Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.46$, $Amp_{Dyn} = 21\%$)



(a) Aire d'hystérésis après vieillissement à 70 °C

(b) Aire d'hystérésis après vieillissement à 90 °C

Figure 2.40 – Évolution des aires d'hystérésis pour
 $(f = 3Hz, \lambda_{Sta} = 1.11\%, Amp_{Dyn} = 7\%)$

Seules les évolutions à quelques fréquences et amplitudes sont montrées dans cette section (voir annexes pour les autres fréquences et amplitudes).

La figure 2.41 représente l'évolution de la raideur dynamique en fonction des amplitudes dynamiques et suivant différentes durées de vieillissement. Les raideurs dynamiques sont normalisées par rapport à celles calculées à 4% de déformation. On observe une diminution relative de l'effet Payne avec l'augmentation de la durée de vieillissement. Ceci contredit les observations de Payne et Whittaker [PAYNE et WHITTAKER 1971] qui stipulent la non-influence de la densité de réticulation sur l'effet Payne.

De manière générale le vieillissement thermique semble impacter la dépendance à l'amplitude dynamique du comportement mécanique (figure 2.43). Par contre, bien que les modules dynamiques augmentent et que les aires d'hystérésis diminuent en fonction du vieillissement, la dépendance de ces deux paramètres à la fréquence semble ne pas être impactée (figures 2.42 et 2.44).

Les temps de relaxation des matériaux sont impactés par le vieillissement thermique. A partir de l'exploitation des essais de relaxation, on remarque que ces temps augmentent avec la durée de vieillissement (figure 2.45).

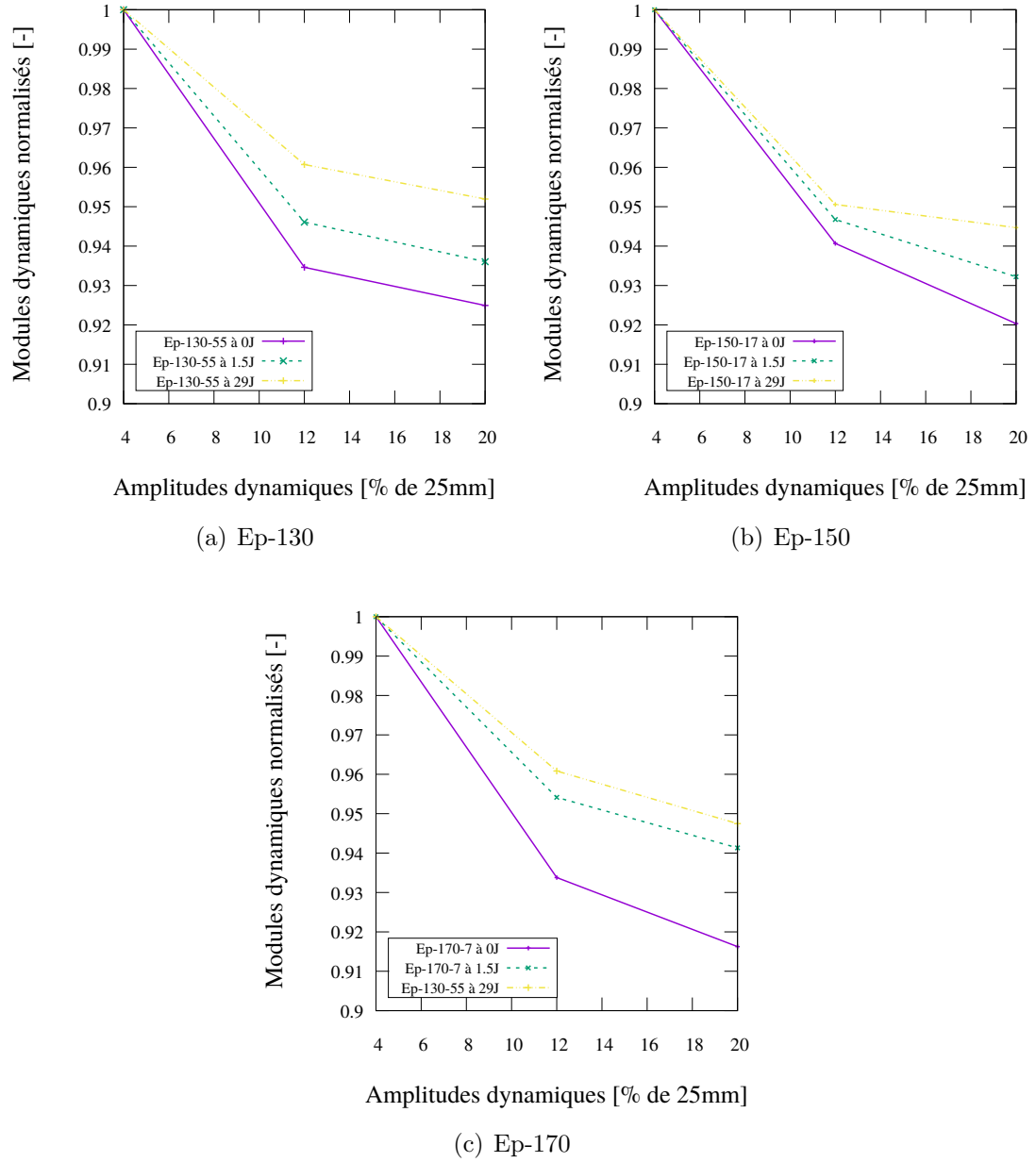


Figure 2.41 – Impact du vieillissement sur l'effet Payne. Température de vieillissement : 70°C, ($f = 3Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.11$)

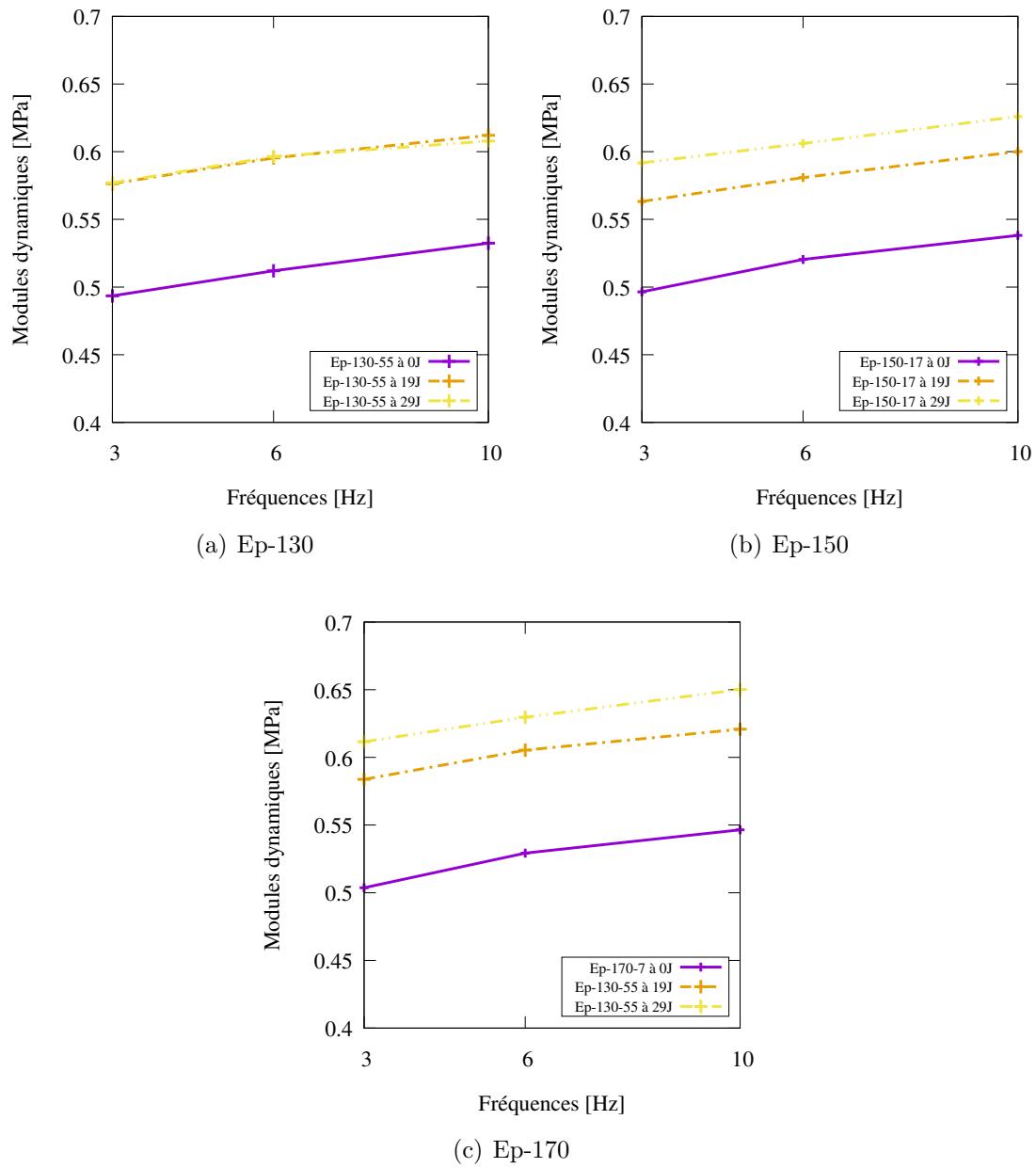


Figure 2.42 – Impact du vieillissement sur l'effet Payne. Température de vieillissement : 70°C, ($\lambda_{Sta} = 1.11$, $Amp_{Dyn} = 7\%$)

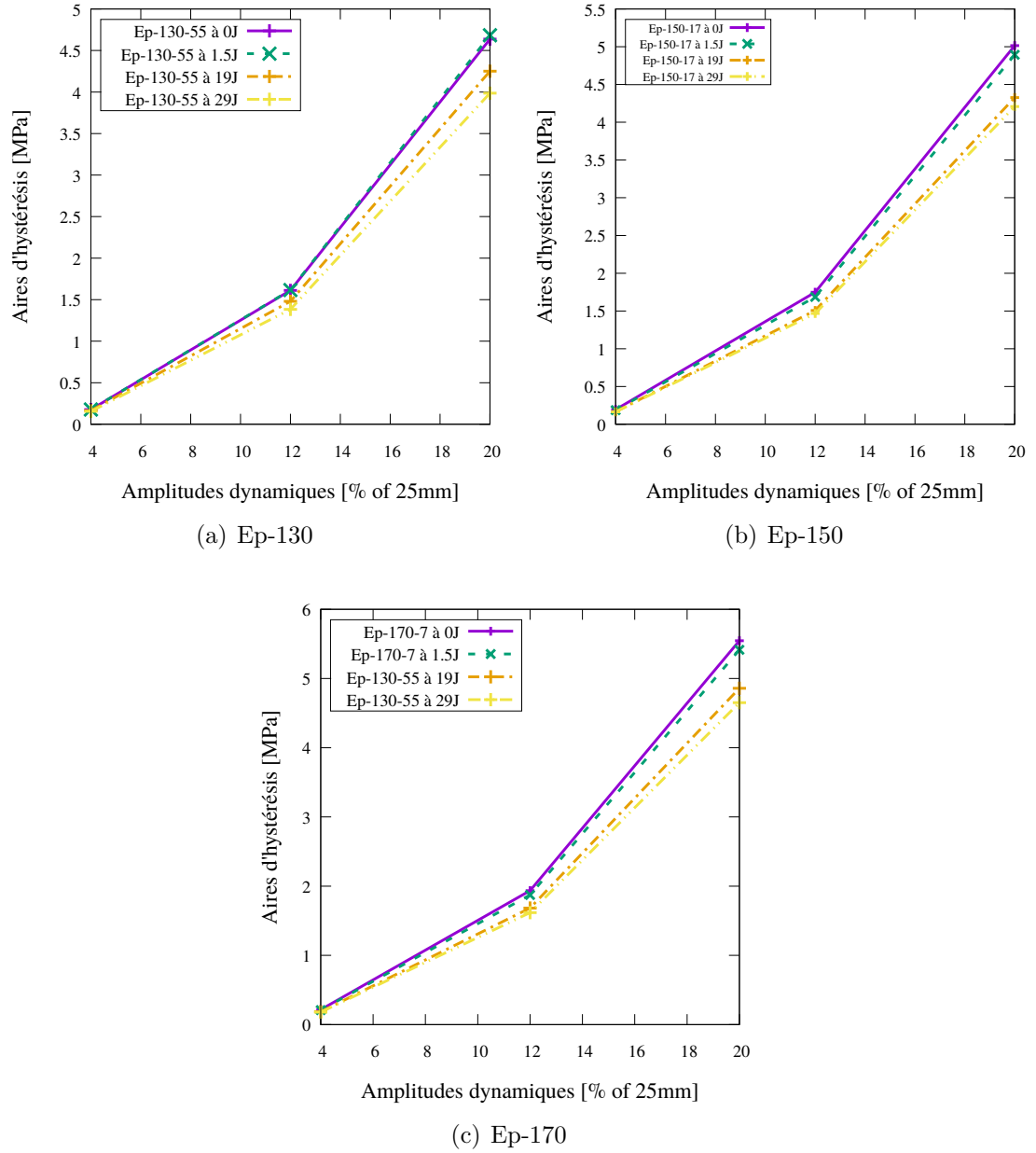


Figure 2.43 – Aires d'hystérésis en fonction d'amplitudes dynamiques. Température de vieillissement : 70°C, ($f = 10Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.11$)

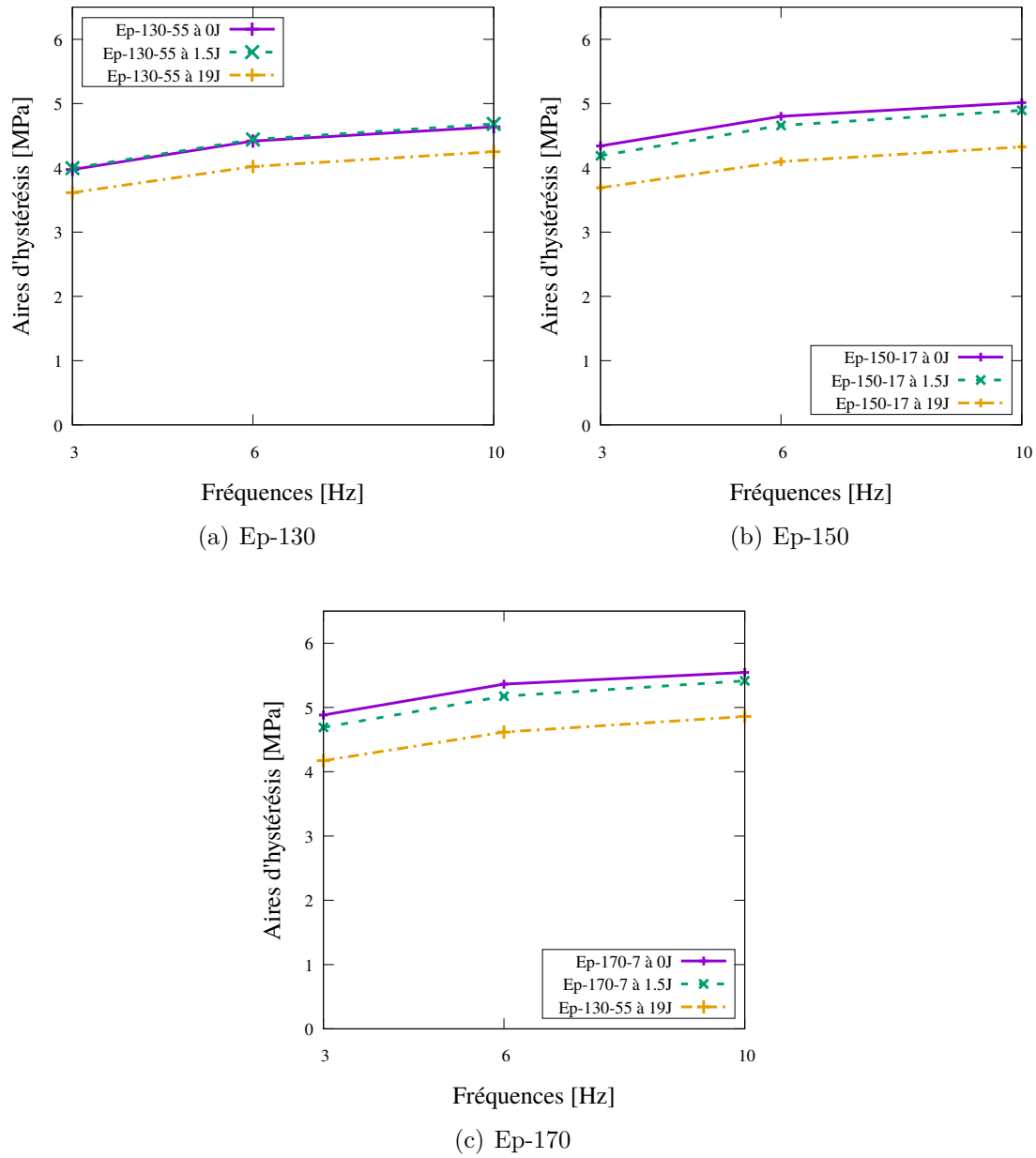


Figure 2.44 – Aires d'hystérésis en fonction de fréquences. Température de vieillissement : 70°C, ($\lambda_{Sta} = 1.11$, $Amp_{Dyn} = 7\%$)

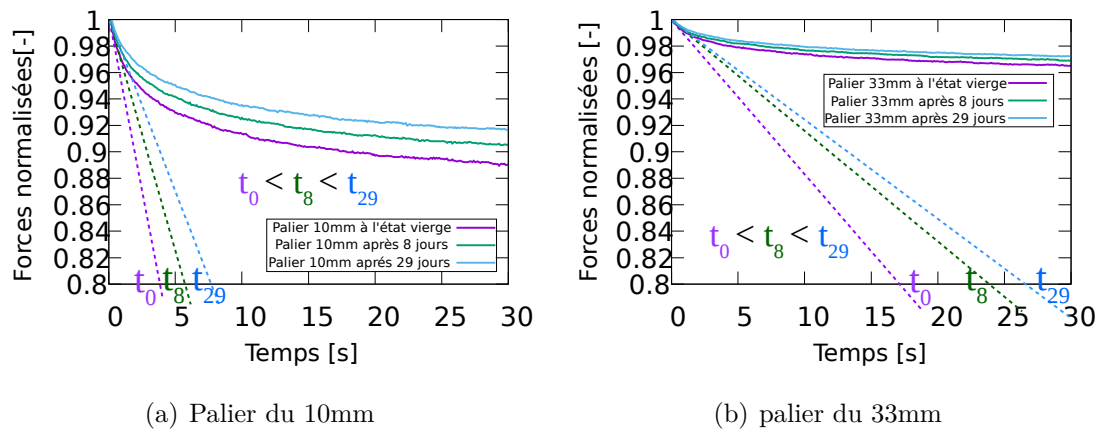


Figure 2.45 – Impact du vieillissement sur le temps de relaxation d'Ep-130-55 vieillies à 70°C

Les sections 2.2.3 et 2.2.3 ont montré les influences de l'évolution de la microstructure des matériaux sur leur comportement macroscopique. Les évolutions des réseaux ont été stimulées par le vieillissement thermique sous un état libre de contraintes. La section suivante s'interroge sur l'impact que peut avoir une contrainte mécanique sur l'évolution de la microstructure des matériaux.

2.5 Vieillissement sous contraintes

2.5.1 Vieillissement thermique des H2 sous fluage

Dans le but d'étudier l'évolution de la physico-chimie des matériaux sous contraintes mécaniques, des éprouvettes H2 auxquelles sont suspendues des masses de 300g sont introduites dans un four à 70°C (figure 2.46). On vient ensuite prélever périodiquement ces éprouvettes pour les caractériser à travers des essais statiques, dynamiques et physico-chimiques (essai de gonflement). Ces essais sont les mêmes que ceux décrits dans les sections 2.2.3, 2.2.3 et 2.2.2. A cause de la déformation rémanente après le vieillissement, les paramètres matériaux (modules statiques, modules dynamiques et aires d'hystérésis) représentés sur les figures 2.48 et 2.49 ont été calculés en tenant compte de la déformation de la zone utile après fluage et relaxation à l'ambient.

Au regard de la figure 2.47 qui montre les évolutions des inverses des taux de gonflement en fonction de la durée de vieillissement, les matériaux EP-130-55 et EP-150-17 semblent évoluer moins rapidement en fluage que sans fluage. Ceci peut être dû à la sollicitation mécanique ou aux conditions d'essais (absence de dispositif de protection des éprouvettes contre l'oxydation lors des essais de

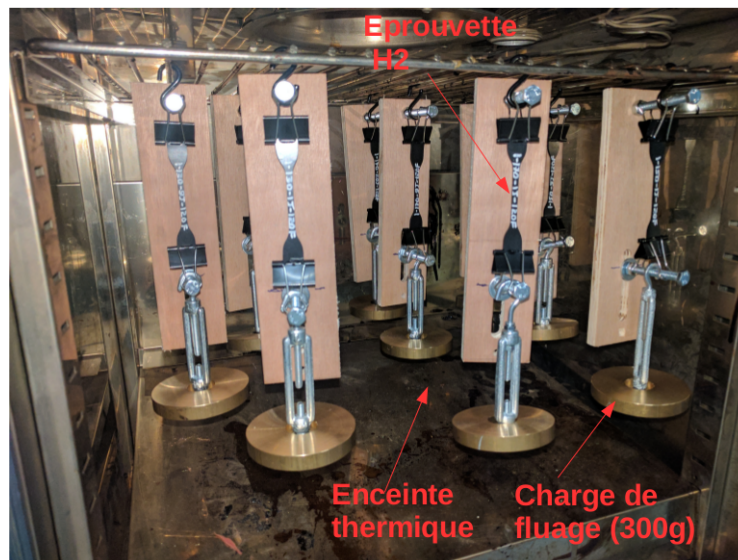


Figure 2.46 – Dispositif d'essai pour fluage à 70 °C

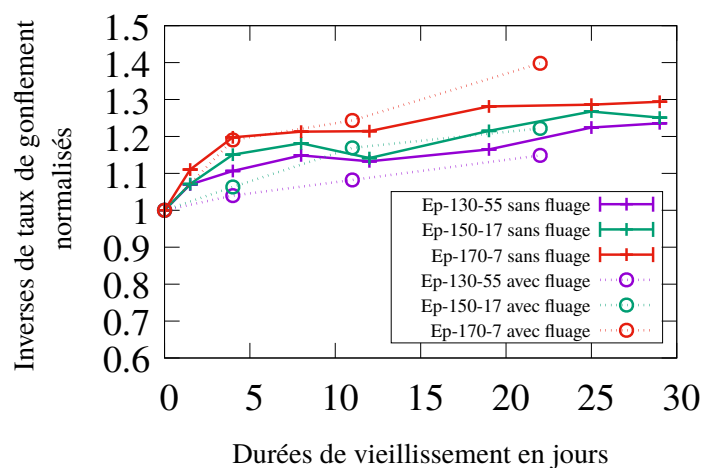


Figure 2.47 – Taux de gonflement sous fluage à 70 °C

fluage). Pour l'Ep-170-7, on observe que la densité de réticulation de l'éprouvette vieillie sans fluage semble évoluer moins rapidement que celle vieillie sous fluage. En effet l'EP-170-7 est constitué de chaînes relativement plus longues que les deux autres matériaux et présente certainement un enchevêtrement de chaînes plus important. Sous fluage, les chaînes seraient plus étirées dans le cas de l'EP-170-7 dans la direction de sollicitation, ce qui accentue la rigidification du matériau par rapport au cas du vieillissement sans fluage.

Cette hypothèse semble être confirmée par les évolutions des modules statiques et dynamiques sur les figures 2.48 et 2.49(a). On remarque également

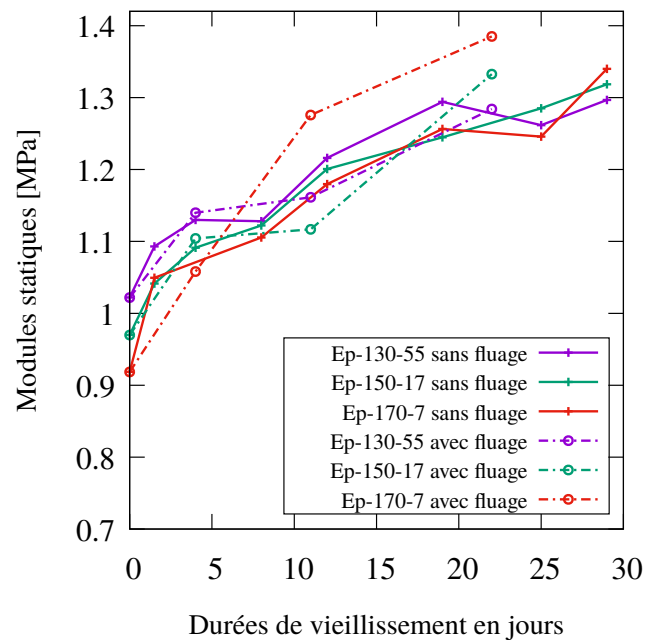


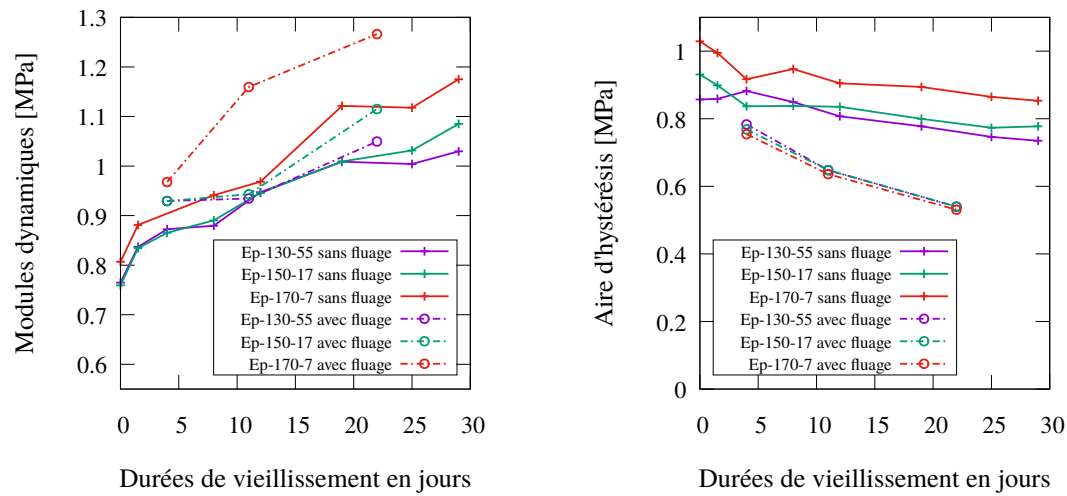
Figure 2.48 – Evolution de la raideur statique sous fluage à 70 °C

que les aires d'hystérésis des éprouvettes ayant vu le fluage sont moins importantes que celles des éprouvettes vieilles en condition libre de contraintes mécaniques (figure 2.49(b)). Les modules et les aires d'hystérésis sont calculés par rapport aux dimensions des éprouvettes après fluage et relaxation complète.

Afin d'avoir plus d'éléments de réponses sur l'évolution du réseau sous fluage, la zone de tête des H2 qui a vu moins de déformation mécanique et la zone de la section utile qui en a vu plus sont caractérisées par gonflement. Les résultats sont montrés en figure 2.50. On remarque une évolution similaire de la densité de réticulation que sur la figure 2.47. Ce résultat montre un léger gradient de densités de réticulation dans les éprouvettes et traduirait une influence de la sollicitation de fluage sur l'évolution du réseau de chaînes des matériaux. Ce gradient serait plus important sur l'EP-170-7 parce qu'il est composé de chaînes plus longues.

2.5.2 Evolution des dimensions des éprouvettes

Au cours du vieillissement thermique sous fluage, des mesures dimensionnelles ont été réalisées pour étudier leurs variations. Cet essai a montré que le vieillissement thermique semble ne pas avoir d'impacts sur les configurations finales des éprouvettes (tableau 2.4). En effet les déformations des trois matériaux sont du même ordre de grandeur.



(a) Evolution de la raideur dynamique après vieillissement à 70 ° C sous fluage
($f = 0.1Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.46$, $Amp_{Dyn} = 21\%$)

(b) Evolution de l'aire d'hystérésis après vieillissement à 70 ° C sous fluage
($f = 3Hz$, $\lambda_{Sta} = 1.11$, $Amp_{Dyn} = 7\%$)

Figure 2.49 – Evolution des paramètres dynamiques après vieillissement à 70 ° C sous fluage

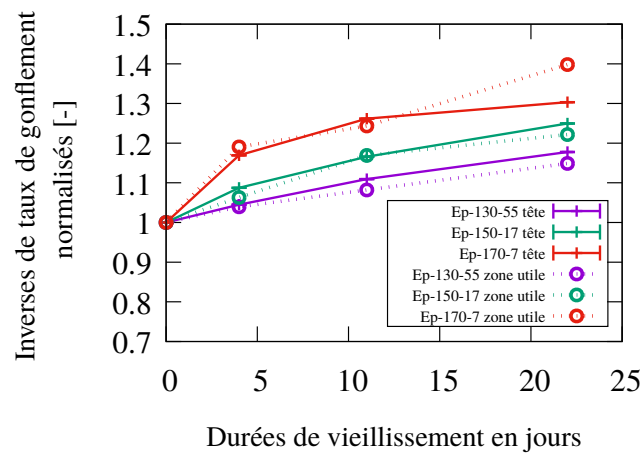


Figure 2.50 – Evolutions des inverses des taux de gonflement dans les zones de tête et utile des H2

Longueur des éprouvettes [mm]	0 Jr	4 Jrs	11 Jrs	22 Jrs
Matériaux				
Ep-130	75	76.5	78	80.5
Ep-150	75	77	78	80.5
Ep-170	75	77.5	78.5	81

Table 2.4 – Evolution des longueurs des éprouvettes après vieillissement thermique et relaxation complète à l'ambient



Figure 2.51 – Fluage à l'ambient des H2

Pour confirmer ou infirmer ce résultat, le même essai a été repris à l'ambient (voir figure 2.51). Les résultats de ce dernier essai sont montrés dans le tableau 2.5.

Longueur des éprouvettes [mm]		
	0 Jr	22 Jrs
Materiau		
Ep-130	75	79
Ep-150	75	79.5
Ep-170	75	80

Table 2.5 – Longueurs des éprouvettes après fluage et relaxation complète à l'ambient

Ce dernier essai confirme que l'évolution de la densité de réticulation, dans la plage considérée, n'a pas d'impact sur la variation de dimensions des éprouvettes (ni en terme de volume ni en terme de longueur), confirmant ainsi les précédentes observations. En effet, les trois matériaux ont une déformation du même ordre de grandeur (environ 7% de la longueur initiale) après 22 jours de vieillissement.

Aussi, pour vérifier si l'application d'un chargement permanent induit à l'ambient une évolution de réticulation dans les matériaux, des tests de gonflement ont été pratiqués sur les éprouvettes vieilles à l'ambient sous fluage et sans

fluage. Les résultats de ce test sont résumés dans le tableau 2.6.

Ep-130-55		Ep-150-17		Ep-170-7	
Etat initial	Après fluage	Etat initial	Après fluage	Etat initial	Après fluage
3	2.9	3.1	3.1	3.4	3.3
3.4% de réduction		0% de réduction		2.94% de réduction	

Table 2.6 – Impact du fluage sur la densité de réticulation

Le test de gonflement montre qu'il n'y pas de variations majeures en terme de densité de réticulation entre les réseaux des matériaux ayant vu 30 jours de fluage à l'ambient et les états initiaux des réseaux. Les différences entre les taux de gonflement des éprouvettes après fluage et des éprouvettes dans leurs états initiaux sont de l'ordre de la dispersion mesurée dans la caractérisation au gonflement. Ces différences mineures peuvent être également dues au fait que ces essais aient été faits à l'air libre (pas de dispositif de protection contre l'oxydation). Ceci semble montrer que le chargement mécanique seul dans la plage considérée ne suffit pas pour faire évoluer le réseau macromoléculaire du moins pour des chargements modérés.

2.5.3 Essai d'anisotropie

Les résultats de la section 2.5.1 ont motivé cet essai. Dans le but d'approfondir les évolutions des propriétés matériaux sous fluage, des essais de vieillissement ont été conduits sur des plaques en extension (encore appelé essai de cisaillement pur). Après relaxation complète et retour à l'ambient, des éprouvettes H2 sont découpées dans les directions de la largeur et de la longueur des éprouvettes (voir figure 2.52(a)) pour vérifier si la charge induit des effets d'anisotropie à l'intérieur de la plaque. Des charges de 10 kg ont été accrochées à des plaques les allongeant d'environ 10%. Les plaques avec les charges ont ensuite été introduites dans une enceinte thermique comme le montre la figure 2.53. Un calcul avec le logiciel Abaqus a permis dans un premier temps de déterminer une zone de déformations quasi-homogènes dans laquelle les H2 seront découpées (voir annexe A.3).

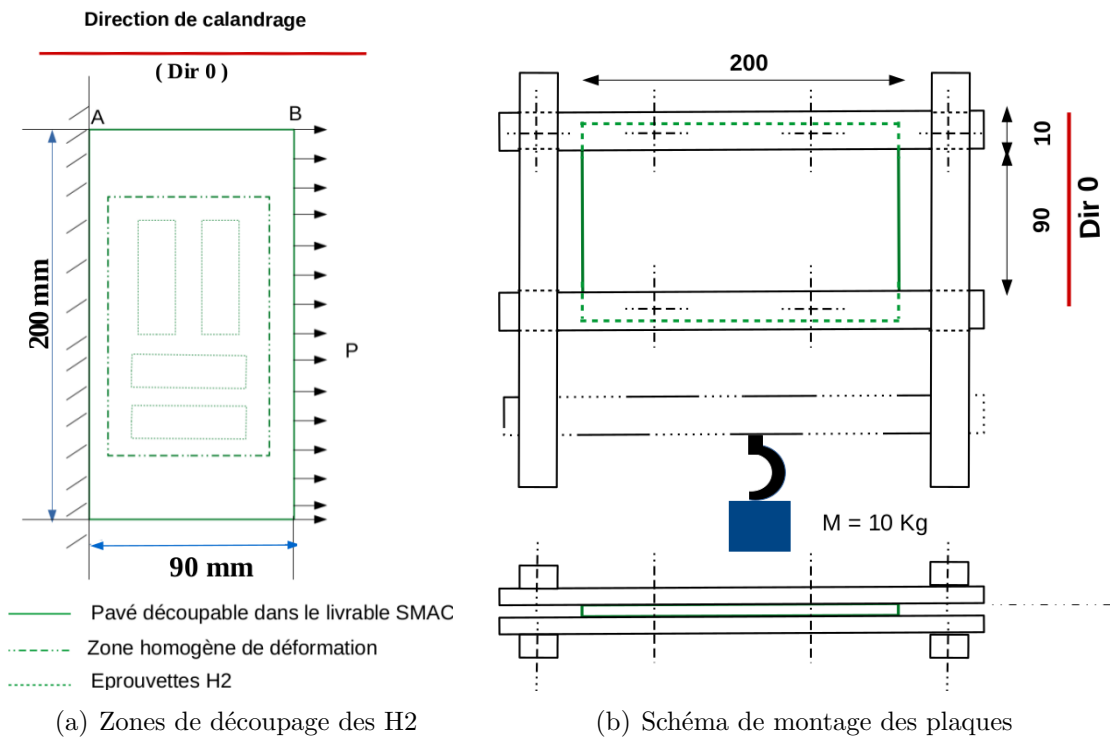
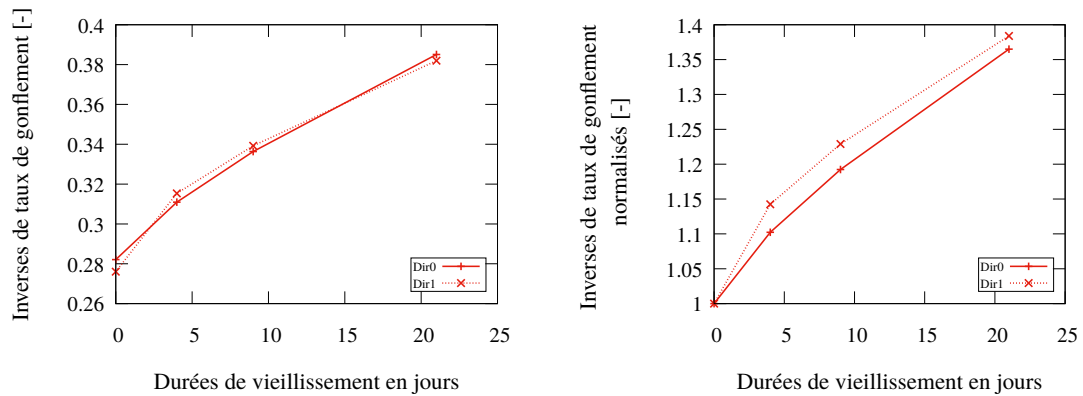


Figure 2.52 – Principe de l'essai d'anisotropie

Les plaques ont été élaborées avec le matériau vulcanisé à 170°C pendant 7 minutes, constitués de ponts longs susceptibles de plus d'évolutions que les deux autres. La direction de calandrage a été notée sur chaque plaque et constitue la direction à 0° par rapport au chargement d'extension. Quatre caractérisations correspondant à quatre durées de séjour (état vierge, 4 jours, 9 jours et 21 jours) dans l'enceinte thermique ont été effectuées. Les dimensions des plaques sont montrées sur le schéma de principe en figure 2.52. Les mêmes caractérisations mécaniques des sections 2.4.3 et 2.4.4 ont été conduites sur les éprouvettes H2 découpées dans les plaques. Pour la caractérisation physico-chimique, des essais de gonflement ont été faits sur des petits plots découpés dans la zone utile des H2.



Figure 2.53 – Essai de vieillissement thermique de plaques sous contraintes mécaniques de cisaillement

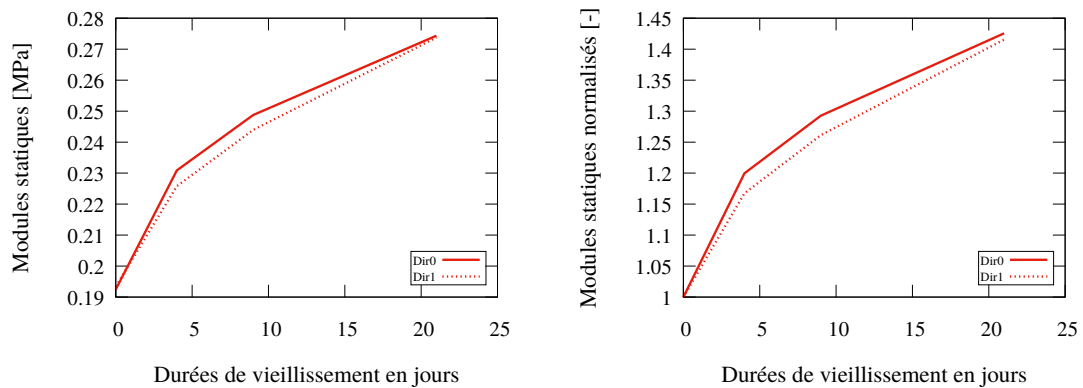


(a) Évolution de l'inverse des taux de gonflement (b) Évolution de l'inverse des taux de gonflement normalisés

Figure 2.54 – Évolution de l'inverse des taux de gonflement

Dir 0 : Direction de calandrage

Dir 1 : 90° par rapport à la direction de calandrage



(a) Évolution des raideurs statiques

(b) Évolution des raideurs statiques normalisées

Figure 2.55 – Évolution des raideurs statiques

Dir 0 : Direction de calandrage

Dir 1 : 90° par rapport à la direction de calandrage

La figure 2.55 montre les évolutions des raideurs statiques dans la direction du chargement (Dir 0) et dans la direction perpendiculaire à la direction de chargement. On observe qu'à l'état vierge, les deux directions ont quasiment la même rigidité. Cependant, quand on fait vieillir les matériaux, ils deviennent légèrement plus raides dans la direction du chargement que dans la direction transverse même si cette différence s'estompe avec la durée du vieillissement. La différence d'évolution des propriétés du matériau dans les deux directions sont très mineures et peuvent être dues à différentes sources comme les erreurs de

mesure ou les phénomènes thermo-oxydatifs vu que les plaques n'ont pas été particulièrement protégées contre l'oxydation.

La figure 2.54 montre les évolutions des inverses de taux de gonflement dans les deux directions. On observe qu'elles sont les mêmes. Ce résultat semble confirmer le fait que le fluage thermique n'induit pas une évolution directionnelle du réseau.

Le tableau 2.7 montre les évolutions des allongements des plaques en fonction des durées de vieillissement. Les hauteurs des éprouvettes avec charges et sans charges évoluent plus rapidement au début du séjour dans l'enceinte et ensuite semblent se stabiliser. Ces évolutions sont similaires à celles de la section 2.5.2.

	Hauteur initiale à l'ambient	Hauteur après 1h dans l'enceinte thermique	Hauteur après 4 jours dans l'enceinte thermique	Hauteur après 9 jours dans l'enceinte thermique	Hauteur après 21 jours dans l'enceinte thermique
Ep-170-7 avec charge	100 mm	102 mm	103 mm	105 mm	105 mm
Ep-170-7 après retrait de la charge et relaxation totale	—	—	93 mm	94 mm	97 mm

Table 2.7 – Impact du vieillissement sous fluage sur les dimensions des éprouvettes après retour à l'ambient

2.6 Conclusion

A travers ces essais, nous avons observé que le coefficient de dilatation thermique a une évolution affine en fonction de la température et ne dépend pas des conditions de vulcanisation des matériaux (température et temps de vulcanisation pour un taux de vulcanisation donné). De même le module de compressibilité ne semble pas être impacté. Nous avons également observé que l'Ep-170 est plus dense en ponts-soufres longs (polysulfures) que les deux autres matériaux.

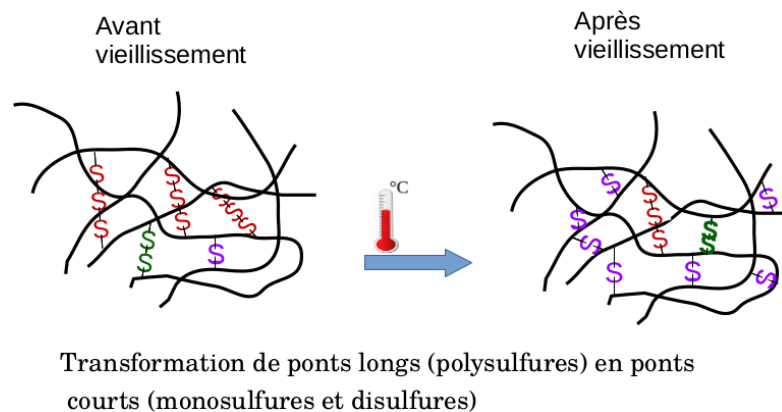
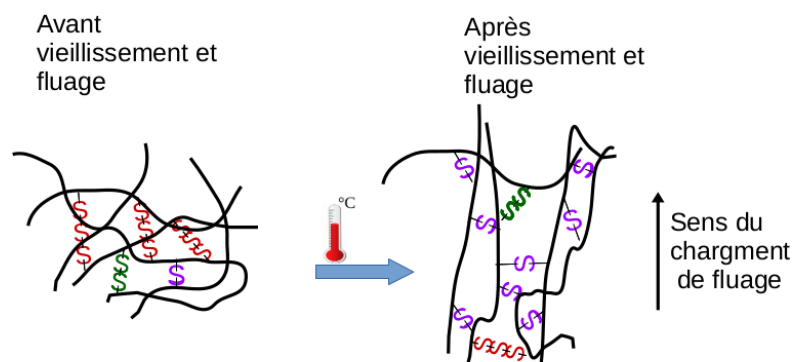


Figure 2.56 – Évolution générale du réseau d'élastomères

Ce résultat est en concordance avec les évolutions des raideurs statiques et dynamiques observées. Il peut être vu comme une conséquence des phénomènes de scission des ponts soufres longs et créations de ponts courts (monosulfure ou disulfure) sur les sites non saturés des chaînes carbonées constituant les matériaux. Un schéma descriptif de ce phénomène est montré en figure 2.56. Les tests de fluage thermique montrent que la sollicitation mécanique appliquée impacte la cinétique de l'évolution du réseau et cet impact dépend de la configuration initiale des matériaux. Le fluage thermique semble ralentir la rigidification dans le cas des éprouvettes Ep-130-55 et Ep-150-17 composées de chaînes majoritairement courtes alors que cette rigidification est accélérée sur l'Ep-170-7 constituée de ponts majoritairement longs et donc de chaînes plus enchevêtrées que dans le cas des deux premiers matériaux. Nous conjecturons que ce dernier résultat est dû au fait que les chaînes de l'Ep-170-7 sont susceptibles de plus se déployer dans la direction du chargement que les chaînes des deux autres matériaux. La figure 2.57 montre de manière schématique l'évolution du réseau de chaînes sous chargement dans le cas de l'Ep-170-7. Par ailleurs, on observe que ni le vieillissement thermique, ni le fluage thermique n'ont d'impact majeur sur les évolutions des propriétés dimensionnelles des éprouvettes.

Un autre essai qui serait bénéfique pour approfondir ces observations serait d'étudier d'autres états de contraintes (cisaillement par exemple) et l'impact du vieillissement sur l'évolution de la physico-chimie des matériaux sous d'autres niveaux de déformations.



Désenchevêtrement des chaînes dans la direction du chargement et transformation de ponts longs (polysulfures) en ponts courts (monosulfures et disulfures).

Figure 2.57 – Évolution du réseau d'élastomères sous chargement (fluage en traction)

Un modèle de comportement thermo-chimio-mécanique

L'objectif ici est de proposer un modèle pour traduire les comportements observés au chapitre 2. Nous nous basons sur un cadre de modélisation partiellement établi dans des travaux précédents qui vise à traduire le comportement thermo-chimio-mécanique quasi-incompressible d'élastomères chargés. Nous proposons également une procédure d'identification des paramètres matériaux essentiellement sur la base du matériaux EP-130. Enfin, nous présentons une comparaison des résultats du modèles par rapport aux essais présentés dans le chapitre 2.

Plan du chapitre

3.1	Introduction	101
3.2	Cadre thermodynamique	101
3.2.1	Cinématique et choix des variables internes	101
3.2.2	Approche en énergie hybride	104
3.2.3	Forme générale de l'inégalité de Clausius-Duhem	105
3.2.4	Equation d'équilibre thermique (forme locale)	107
3.3	Proposition d'un modèle thermo-chimio-mécanique	108
3.3.1	Partie mécanique (Maxwell généralisée et effet Payne)	109
3.3.2	Partie chimique	111
3.4	Identification des paramètres matériaux et discussion	112
3.4.1	Identification des paramètres de la partie chimique	112
3.4.2	Identification des paramètres de la branche hyperélastique (matériau Ep-130 uniquement)	115
3.4.3	Identification des paramètres viscoélastiques (matériau Ep-130 uniquement)	115
3.4.4	Résultats d'identification	117
3.5	Simulation numérique par éléments-finis	120
3.5.1	Formulation du problème	120
3.5.2	Obtention des termes du couplage chimio-mécanique à partir des essais de fluage	122

3.1 Introduction

On se base dans cette étude sur une approche phénoménologique pour proposer une loi de comportement multiphysique. La description de l'état thermodynamique du milieu matériel est basée sur la méthode de l'état local et la prise en compte des phénomènes irréversibles se fait à travers l'introduction de variables internes. Le cadre thermodynamique que nous utilisons, et qui est rappelé ci-dessous, se base à la fois sur le concept de l'énergie hybride présenté dans [S. LEJEUNES et EYHERAMENDY 2018] et sur une approche thermo-chimio-mécanique qui est décrite dans [T.A.N'GUYEN 2016; S. LEJEUNES, EYHERAMENDY, BOUKAMEL, A. DELATTRE et al. 2018b]. L'implémentation numérique de ces modèles dans un code élément-finis ayant également été en grande partie déjà réalisée dans la thèse de Thien An N'guyen [VAN 2012]. Nous avons exploité ces développements pour pouvoir conduire des premières simulations numériques qui sont présentées dans ce chapitre.

Pour la partie identification, nous nous sommes essentiellement focalisés sur le matériau EP-130-55 car nous disposons d'une base expérimentale plus complète établie dans la thèse de Alexis Delattre [Alexis DELATTRE 2014] et en particulier d'essais mécaniques sur H2 à différentes températures. Nous avons d'ailleurs adopté le modèle mécanique proposé par Alexis Delattre pour représenter l'effet Payne [DELATTRE, LEJEUNES et al. 2016].

Les différentes hypothèses que nous avons faites sont détaillées dans les sections suivantes mais sans surprise nous avons exploité les constats suivants (sur la base des résultats du chapitre précédent) :

- pas de variation de volume macroscopique due à l'évolution physico-chimique des réseaux.
- absence d'effet d'anisotropie induite par le vieillissement.
- pas d'influence de l'évolution physico-chimique sur le comportement hydrostatique
- prise en compte d'un couplage état mécanique/évolution physico-chimique
- existence d'une température d'induction en dessous de laquelle il n'y a pas d'évolutions physico-chimique.

3.2 Cadre thermodynamique

3.2.1 Cinématique et choix des variables internes

Dans la littérature, beaucoup de modèles sont basés sur la notion d'états intermédiaires pour la prise en compte des phénomènes dissipatifs. Ces états per-

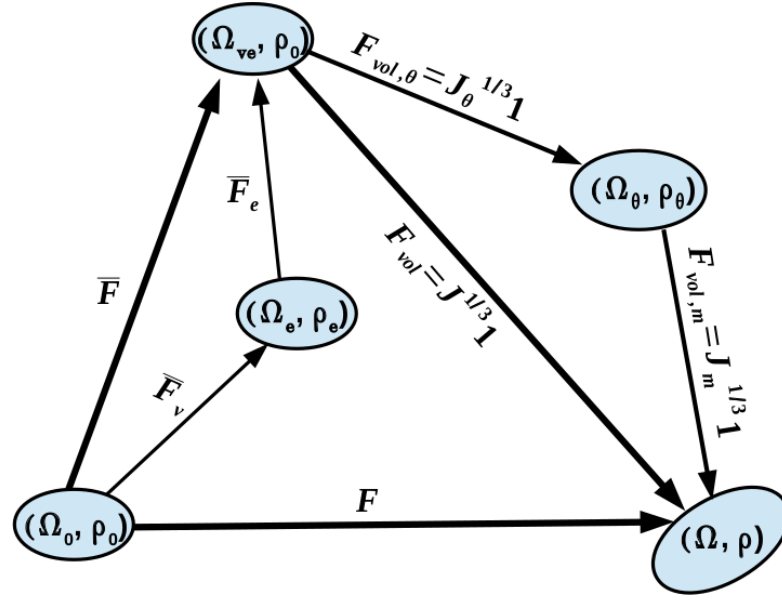


Figure 3.1 – Vue schématique de la décomposition multiplicative du tenseur gradient de déformation $\mathbf{F}$

mettent l'introduction des variables internes pour la prise en compte des phénomènes dissipatifs (comportement visqueux) ou des contraintes physiques comme l'incompressibilité. Une approche similaire est adoptée ici. Nous supposons que le tenseur gradient de déformation $\mathbf{F}$ peut se décomposer, de manière unique, en une partie isochore $\bar{\mathbf{F}}$ et une composante de dilatation $\mathbf{F}^{vol}$. L'objectif sous-jacent de cette décomposition est la prise en compte de la contrainte de quasi-incompressibilité. La partie isochore du tenseur gradient de déformation est supposée être décomposable en une partie visqueuse $\bar{\mathbf{F}}_v$ et une partie élastique $\bar{\mathbf{F}}_e$. Cette décomposition initialement proposée par Lee [E. H. LEE 1969] pour la plasticité et Sidoroff pour la viscosité [SIDOROFF 1974], est largement adoptée dans la littérature [S. LEJEUNES, EYHERAMENDY, BOUKAMEL, A. DELATTRE et al. 2018b; A. LION et M. JOHLITZ 2012, ...]. En supposant que le comportement visqueux est la manifestation de plusieurs phénomènes évolutifs avec des temps caractéristiques différents, une généralisation de cette décomposition peut être faite en faisant l'hypothèse que chaque phénomène i contribue au comportement visqueux général à travers la relation $\bar{\mathbf{F}} = \bar{\mathbf{F}}_e \bar{\mathbf{F}}_v^i$. La décomposition du tenseur gradient de déformation en une partie élastique et une partie visqueuse n'a pas de justifications physiques évidentes comme il peut en avoir en élastoplasticité et il faut de plus noter qu'elle n'est pas unique (elle est définie à une rotation près).

De ces décompositions, découlent les relation cinématiques (3.1) qui sont sché-

matés à la figure 3.1.

$$\begin{cases} \mathbf{F} = \mathbf{F}^{vol} \bar{\mathbf{F}} \\ \mathbf{F}^{vol} = J^{1/3} \mathbf{1} \\ \bar{\mathbf{F}} = J^{-1/3} \mathbf{F} = \bar{\mathbf{F}}_e \bar{\mathbf{F}}_v^i \end{cases} \quad (3.1)$$

A partir de ces décompositions, nous définissons les grandeurs cinématiques suivantes $\bar{\mathbf{B}}$ et $\bar{\mathbf{B}}_e^i$, tenseurs de déformation de Cauchy-Green gauche respectivement associés à la partie isochore du tenseur gradient de déformation $\bar{\mathbf{F}}$ et à sa partie élastique $\bar{\mathbf{F}}_e^i$.

$$\bar{\mathbf{B}} = \bar{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{F}}^T \quad (3.2)$$

$$\bar{\mathbf{B}}_e^i = \bar{\mathbf{F}}_e^i \cdot \bar{\mathbf{F}}_e^{iT} \quad (3.3)$$

Nous supposons que toutes variations de volume macroscopique ne peut avoir que deux origines : une dilatation thermique, J_Θ , libre de contraintes mécaniques et une variation de volume mécanique, J_m , qui induit un état de pression hydrostatique. Nous avons donc :

$$J = J_m J_\Theta \quad (3.4)$$

$$J_\Theta = 1 + \alpha_\Theta (\Theta - \Theta_0) \quad (3.5)$$

Conformément aux essais de dilatométrie, nous avons adopté une forme linéaire pour la dilatation thermique, α_Θ désigne le coefficient de dilatation thermique, Θ est la température dans la configuration actuelle et Θ_0 la température dans la configuration de référence. De même nous ignorons dans cette description cinématique les variations de volume éventuelles qui seraient liées à l'évolution chimique du réseau vu que nous n'en avons pas observé lors des essais de vieillissement thermique.

Le suivi de l'évolution du réseau de chaînes des matériaux sous l'effet du vieillissement thermique se fait à travers la variable interne, scalaire, ξ définie par la relation (3.45). En effet, nous supposons que l'état du matériau en un point x est lié de manière univoque à la capacité à gonfler dans un solvant d'un élément de volume pris autour du point.

$$\xi(\mathbf{x}, t) = \frac{q(\mathbf{x}, t) - q(\mathbf{x}, 0)}{q_{90}(\mathbf{x}, \infty) - q(\mathbf{x}, 0)} \quad (3.6)$$

$q(\mathbf{x}, 0)$ désigne l'inverse du taux de gonflement à l'état de référence, $q_{90}(\mathbf{x}, \infty)$ l'inverse du taux de gonflement pour une durée de vieillissement infinie à 90°C (on ne tient pas compte des phénomènes de réversion) et $q(\mathbf{x}, t)$ l'inverse de taux de gonflement à l'état actuel. Nous pouvons remarquer que la variable ξ vaut 0 dans la configuration initiale et est inférieure à 1 pour une durée de vieillissement quelconque dans la plage de température de vieillissement étudiée. La

cinétique d'évolution de cette variable interne est étudiée dans la section 3.3.2.

Enfin, pour tenir compte de l'effet Payne, nous utilisons le même formalisme que Delattre. Nous introduisons un mécanisme d'endommagement pour chaque mécanisme de viscosité (et donc pour chaque temps caractéristique) qui traduit la baisse de la rigidité lorsque l'on augmente l'amplitude dynamique. Nous négligeons la recouvrance de cet effet (augmentation de la rigidité lorsque l'on augmente l'amplitude dynamique). Nous introduisons donc n variables internes ω_i . Les lois d'évolutions de ces variables sont discutées dans la section 3.3.1.

3.2.2 Approche en énergie hybride

Dans la littérature, les formes d'énergie libre que l'on trouve sont écrites soit en fonction des grandeurs cinématiques, approche de Helmholtz, $(\bar{\mathbf{B}}, J, \dots)$ ou soit en fonction des grandeurs sthéniques, approche de Gibbs, $(\boldsymbol{\sigma}, p \dots)$. Ici, on propose une énergie libre mixte fonction des variables cinématiques et d'une variable sthénique supplémentaire notée q [S. LEJEUNES et EYHERAMENDY 2018]. En plus, on fait l'hypothèse que cette énergie mixte ou hybride, notée φ , peut être écrite comme la somme d'une partie mécanique φ_m , d'une partie thermique φ_{therm} et d'une partie chimique φ_{chem} . Cette décomposition de l'énergie libre se justifie par le fait qu'il peut exister des transformations (une petite variation de température par exemple) qui se font à contraintes libres et qui n'entraînent aucune évolution du réseau de macromolécules (seule la partie φ_{therm} est non nulle), des transformations thermo-chimiques se déroulant à contraintes libres (seule φ_{chem} et φ_{therm} contribuent) et d'autres transformations thermomécaniques n'entraînant pas d'évolutions du réseau de macromolécules. D'autre part, étant donné que le niveau d'énergie correspondant à un chargement hydrostatique est très supérieur à celui d'un chargement isochore, la partie mécanique est supposée décomposable en une partie isochore φ_{iso} et une partie volumique φ_{vol} . On obtient donc la décomposition suivante :

$$\varphi(\bar{\mathbf{B}}, \bar{\mathbf{B}}_e^i, \omega_i, q, \xi, \Theta) = \overbrace{\varphi_{iso}(\bar{\mathbf{B}}, \bar{\mathbf{B}}_e^i, \omega_i, \xi, \Theta)}^{\varphi_m} + \varphi_{vol}(q, \Theta) + \varphi_{therm}(\Theta) + \varphi_{chem}(\xi, \Theta) \quad (3.7)$$

L'énergie mixte ou hybride peut être reliée à l'énergie libre de Helmholtz à l'aide de la relation suivante [S. LEJEUNES et EYHERAMENDY 2018] :

$$\psi(\bar{\mathbf{B}}, \bar{\mathbf{B}}_e^i, \omega_i, J, \xi, \Theta) = \varphi(\bar{\mathbf{B}}, \bar{\mathbf{B}}_e^i, \omega_i, q, \xi, \Theta) - \beta(J, \Theta, q) \quad (3.8)$$

ou β est un potentiel supplémentaire à définir afin de relier la variable sthénique supplémentaire q à la variation de volume J et à la température Θ .

3.2.3 Forme générale de l'inégalité de Clausius-Duhem

Dans la configuration de référence, le premier principe de la thermodynamique sous sa forme locale (conservation de l'énergie) s'écrit :

$$\rho \dot{e} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} + r - \text{div}_x \mathbf{q}_\Theta \quad (3.9)$$

où e est l'énergie interne spécifique, ρ est la masse spécifique dans la configuration actuelle, $\boldsymbol{\sigma}$ désigne la contrainte de Cauchy, $\mathbf{D}$ est le tenseur taux de déformation : $\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T)$ où $\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}}\mathbf{F}^{-1}$, r est une densité massique de chaleur externe, div_x est la divergence eulérienne et $\mathbf{q}_\Theta$ est le flux de chaleur eulérien.

Dans la configuration actuelle la production d'entropie s doit satisfaire l'inégalité (3.10) (second principe de la thermodynamique)

$$\rho \Theta \dot{s} - r + \text{div}_x - \frac{\text{grad}_x \Theta}{\Theta} \cdot \mathbf{q}_\Theta \geq 0 \quad (3.10)$$

où div_x est le gradient eulérien de la température. L'énergie interne e est relié à l'énergie libre hybride par l'égalité suivante :

$$\varphi = e - s\Theta + \beta \quad (3.11)$$

A partir de la relation (3.11), la dérivée par rapport au temps de l'énergie libre mixte peut être écrite sous la forme :

$$\dot{\varphi} = \dot{e} - \dot{s}\Theta - s\dot{\Theta} + \dot{\beta} \quad (3.12)$$

A partir des définitions (3.7) et (3.8), on peut exprimer les dérivés temporelles $\dot{\varphi}$ et $\dot{\beta}$, telles que :

$$\begin{aligned} \dot{\varphi} = & 2 \left(\bar{\mathbf{B}} \frac{\partial \varphi}{\partial \bar{\mathbf{B}}} \right)^D : \mathbf{D} + \left(\sum_{i=1}^N \bar{\mathbf{B}}_e^i \frac{\partial \varphi}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e^i} \right)^D : \mathbf{D} + \frac{\partial \varphi}{\partial \Theta} \dot{\Theta} + 2 \sum_{i=1}^N \left(\bar{\mathbf{B}}_e^i \frac{\partial \varphi}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e^i} \right) : \bar{\mathbf{D}}_v^{\circ i} \\ & - \frac{\partial \varphi}{\partial q} \dot{q} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial \varphi}{\partial \omega_i} \dot{\omega}_i - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \dot{\xi} \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\dot{\beta} = J \frac{\partial \beta}{\partial J} \mathbf{1} : \mathbf{D} + \frac{\partial \beta}{\partial \Theta} \dot{\Theta} + \frac{\partial \beta}{\partial q} \dot{q} \quad (3.14)$$

$\bar{\mathbf{D}}_v^{\circ i}$ est le tenseur taux de déformation objectif associé à l' $i^{\text{ème}}$ mécanisme de viscosité et défini par :

$$\bar{\mathbf{D}}_v^{\circ i} = \bar{\mathbf{R}}_e^i \bar{\mathbf{D}}_v^i \bar{\mathbf{R}}_e^{iT} \quad (3.15)$$

ou $\bar{\mathbf{R}}_e^i$ est issu de la décomposition polaire de $\bar{\mathbf{F}}_e^i$ ($\bar{\mathbf{F}}_e^i = \bar{\mathbf{V}}_e^i \bar{\mathbf{R}}_e^i$).

Des relations (3.11), (3.12), (3.13) et (3.14) on obtient l'inégalité (3.16) connue sous le nom de l'inégalité de Clausius-Duhem (ϕ est la dissipation totale) :

$$\boxed{\begin{aligned} \phi = & \left(\boldsymbol{\sigma} - 2\rho \left(\bar{\mathbf{B}} \frac{\partial \varphi}{\partial \bar{\mathbf{B}}} + \sum_{i=1}^N \bar{\mathbf{B}}_e^i \frac{\partial \varphi}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e^i} \right)^D + J\rho \frac{\partial \beta}{\partial J} \mathbf{1} \right) : \mathbf{D} - \rho \left(s + \frac{\partial \varphi}{\partial \Theta} - \frac{\partial \beta}{\partial \Theta} \right) \dot{\Theta} \\ & + 2\rho \sum_{i=1}^N \left(\bar{\mathbf{B}}_e^i \frac{\partial \varphi}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e^i} \right) : \bar{\mathbf{D}}_v^i - \rho \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q} - \frac{\partial \beta}{\partial q} \right) \dot{q} - \rho \sum_{i=1}^N \frac{\partial \varphi}{\partial \omega_i} \dot{\omega}_i - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \dot{\xi} \\ & - \frac{\text{grad}_x \Theta}{\Theta} \mathbf{q}_\Theta \geq 0 \quad \forall \mathbf{D}, \dot{\Theta}, \bar{\mathbf{D}}_v^i, \dot{q}, \mathbf{q}_\Theta, \dot{\omega}_i, \dot{\xi} \end{aligned}} \quad (3.16)$$

Nous utilisons l'expression proposée dans Lejeunes et al. [S. LEJEUNES et EYHERAMENDY 2018] pour le potentiel β :

$$\beta = \frac{q(1 - J_m)}{\rho_0} \quad (3.17)$$

où ρ_0 est la masse spécifique dans la configuration initiale ($\rho_0 = J\rho$).

On suppose que la dissipation totale provient uniquement de la diffusion de chaleur, des effets de viscosité, de l'évolution des variables d'endommagement et de l'évolution physico-chimique. De cette hypothèse, on déduit les lois constitutives suivantes obtenues à partir de l'inégalité de Clausius-Duhem (3.16) :

$$\boldsymbol{\sigma} = \overbrace{2\rho \left(\bar{\mathbf{B}} \frac{\partial \varphi_{iso}}{\partial \bar{\mathbf{B}}} \right)^D}^{\boldsymbol{\sigma}_{eq}} + \frac{q}{J_\Theta} \mathbf{1} + \sum_{i=1}^N \overbrace{2\rho \left(\bar{\mathbf{B}}_e^i \frac{\partial \varphi_{iso}}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e^i} \right)^D}^{\boldsymbol{\sigma}_v^i} \quad (3.18)$$

$$s = -\frac{\partial \varphi_{iso}}{\partial \Theta} - \frac{\partial \varphi_{vol}}{\partial \Theta} - \frac{\partial \varphi_{chem}}{\partial \Theta} - \frac{\partial \varphi_{therm}}{\partial \Theta} + \frac{q}{\rho_0} \frac{J\alpha_\Theta}{J_\Theta^2} \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial \varphi_{vol}}{\partial q} = \frac{\partial \beta}{\partial q} = \frac{(1 - J_m)}{\rho_0} \quad (3.20)$$

$\boldsymbol{\sigma}_{eq}$ est la contrainte après relaxation totale de $\boldsymbol{\sigma}$: $\boldsymbol{\sigma}_{eq} = \boldsymbol{\sigma}(t \rightarrow \infty)$, $\boldsymbol{\sigma}_v^i$ est la contrainte visqueuse associée à l' $i^{ème}$ mécanisme de viscosité : $\boldsymbol{\sigma}_v^i(t \rightarrow \infty) = 0$. L'équation (3.20) est la loi constitutive de q et de la relation (3.18) nous pouvons remarquer que la pression hydrostatique est définie à partir de la variable supplémentaire q et de la dilatation thermique, telle que : $p = q/J_\Theta$.

En supposant que les variables internes évoluent indépendamment les unes des autres [GERMAIN, NGUYEN et al. 1983], on obtient les inégalités suivantes à

partir de 3.16 :

$$\phi_{vis}^i = 2\rho \left(\bar{\mathbf{B}}_e^i \frac{\partial \varphi_{iso}}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e^i} \right) : \bar{\mathbf{D}}_v^{\sigma^i} = \sigma_v^i : \bar{\mathbf{D}}_v^{\sigma^i} \geq 0 \quad \forall \bar{\mathbf{D}}_v^{\sigma^i} \quad i = 1..N \quad (3.21)$$

$$\phi_{payne}^i = -\rho \frac{\partial \varphi_{iso}}{\partial \omega^i} \dot{\omega}^i = A_\omega \dot{\omega}^i \geq 0 \quad \forall \dot{\omega}^i \quad i = 1..N \quad (3.22)$$

$$\phi_\xi = -\rho \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \dot{\xi} = A_\xi \dot{\xi} \geq 0 \quad \forall \dot{\xi} \quad (3.23)$$

$$\phi_\Theta = \left(-\frac{\text{grad}_x \Theta}{\Theta} \right) \mathbf{q}_\Theta = \mathbf{A}_\Theta \mathbf{q}_\Theta \geq 0 \quad \forall \mathbf{q}_\Theta \quad (3.24)$$

où σ_v^i , A_ω , A_ξ , $\mathbf{A}_\Theta$ sont les forces thermodynamiques associées aux flux thermodynamiques $\bar{\mathbf{D}}_v^{\sigma^i}$, $\dot{\omega}^i$, $\dot{\xi}$, $\mathbf{q}_\Theta$. Il nous reste donc à définir des lois complémentaires qui vont relier les forces et les flux thermodynamiques.

Nous pouvons sans surprise exprimer la loi complémentaire de la dissipation thermique en adoptant une loi de conduction isotrope de Fourier, telle que :

$$\mathbf{q}_\Theta = -k_\Theta \text{grad}_x \Theta \quad (3.25)$$

A défaut d'éléments expérimentaux démontrant le contraire, nous supposons que le coefficient de conductivité k_Θ n'est pas impacté par le vieillissement thermique et n'est pas dépendant de l'état mécanique.

3.2.4 Equation d'équilibre thermique (forme locale)

En utilisant la forme eulérienne du premier principe thermodynamique (conservation d'énergie), nous pouvons obtenir l'expression suivante :

$$\rho \Theta \dot{s} = \sum_{i=1}^N \phi_{vis}^i + \sum_{i=1}^N \phi_{payne}^i + \phi_\xi + \rho r - \text{div}_x \mathbf{q}_\Theta \quad (3.26)$$

ou div_x est la divergence eulérienne, r est un apport extérieur de chaleur défini par unité de masse. Après de la dérivé temporelle de l'entropie, eq. (3.19), nous pouvons obtenir la forme locale suivante :

$$\rho C_p \dot{\Theta} = \sum_{i=1}^N \phi_{vis}^i + \sum_{i=1}^N \phi_{payne}^i + \phi_\xi + \rho r + l_m + l_q + l_\xi - \text{div}_x \mathbf{q}_\Theta \quad (3.27)$$

ou C_p est la capacité calorifique isobarique (telle que l'on peut la mesurer par DSC) :

$$C_p = -\Theta \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Theta^2} - \frac{\partial^2 \beta}{\partial \Theta^2} \right) = -\Theta \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Theta^2} + \frac{2Jq\alpha_\Theta^2}{J_\Theta^3 \rho_0} \right) \quad (3.28)$$

Les termes de couplages l_m , l_q et l_ξ sont définis par :

$$\begin{aligned} l_m &= \Theta \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial \Theta} : \mathbf{D} - \Theta \sum_{i=1}^N \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}_v^i}{\partial \Theta} : \bar{\mathbf{D}}_v^{\circ i} + \Theta \sum_{i=1}^N \frac{\partial A_\omega}{\partial \Theta} \dot{\omega}_i \\ l_q &= -\Theta \frac{\alpha_\Theta}{J_\Theta^2} \dot{q} \\ l_\xi &= \frac{\partial A_\xi}{\partial \Theta} \dot{\xi} \end{aligned} \quad (3.29)$$

3.3 Proposition d'un modèle thermo-chimio-mécanique

Les essais effectués dans le chapitre 2 n'ont montré aucune anisotropie dans le comportement mécanique des matériaux ni dans leurs évolutions physico-chimiques. Nous considérons donc que les matériaux ont un comportement isotrope, de plus les essais DSC ont montré une dépendance linéaire de la capacité calorifique à la température et nous adoptons les potentiels suivants :

$$\begin{aligned} \rho_0 \varphi_{iso} &= C_{10}(\xi, \Theta) (I_1(\bar{\mathbf{B}}) - 3) + C_{01}(\xi, \Theta) (I_2(\bar{\mathbf{B}}) - 3) \\ &\quad + \sum_{i=1}^N \omega_i \frac{\mu_i(\xi, \Theta)}{2} (I_1(\bar{\mathbf{B}}_e^i) - 3) \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\rho_0 \varphi_{therm} = C_0 \left(\Theta - \Theta_0 - \Theta \log \left(\frac{\Theta}{\Theta_0} \right) \right) - C_1 \frac{(\Theta - \Theta_0)^2}{2\Theta_0} \quad (3.31)$$

Dans les équations précédentes, C_{10} , C_{01} sont les paramètres de Mooney-Rivlin supposés dépendants de ξ et de Θ au vu des observations expérimentales du chapitre 2. μ_i est le module de cisaillement de l' $i^{\text{ème}}$ élément de viscosité, dépendant de ξ et de Θ . Les quantités I_1 et I_2 sont respectivement le premier et le second invariant du tenseur de déformation. C_0 et C_1 définissent la capacité calorifique à pression constante.

Pour la contribution chimique nous avons constaté un comportement non Arrhénien et nous émettons l'hypothèse qu'il existe une température d'induction, noté Θ_{ind} , en dessous de laquelle les évolutions physico-chimiques ne sont pas possibles ou demeurent négligeables. Nous adoptons donc la forme suivante :

$$\rho_0 \varphi_{chem} = C_2 \left(\tanh \left(\frac{\Theta - \Theta_{ind}}{m\Theta_0} \right) \frac{(1 - \xi)^{n+1}}{n+1} - \tanh \left(\frac{\Theta - \Theta_{ind}}{m\Theta_0} \right) \right) \quad (3.32)$$

avec m , n et C_2 sont des paramètres contrôlant l'évolution physico-chimique.

Enfin pour la partie volumique, nous reprenons la forme proposée dans S. LEJEUNES et EYHERAMENDY 2018.

$$\rho_0 \varphi_{vol} = -k \left(\exp \left(\frac{q}{k} \right) \right) + q + k \quad (3.33)$$

On suppose que le module de compressibilité k ne dépend pas de ξ et de Θ , conformément aux observations du chapitre 2. C_2 est un paramètre calorifique relatif au processus chimique. Enfin n est un paramètre des réactions chimiques.

3.3.1 Partie mécanique (Maxwell généralisée et effet Payne)

Le comportements aux temps longs

A partir de la relation (3.18), la contrainte aux temps longs peut être écrite sous la forme suivante :

$$\sigma_{eq} = 2J^{-1}C_{10}(\xi, \Theta)\bar{\mathbf{B}}^D + 2J^{-1}C_{01}(\xi, \Theta)(I_1(\bar{\mathbf{B}})\bar{\mathbf{B}} - \bar{\mathbf{B}}^2)^D + \frac{q}{J_\Theta}\mathbf{1} \quad (3.34)$$

La relation (3.20) permet d'écrire la loi de compressibilité (3.35).

$$J_m = \exp \left(\frac{q}{k} \right) \quad (3.35)$$

Le comportement viscoélastique

De la relation (3.18), on peut écrire l' $i^{\text{ème}}$ contrainte visqueuse de la façon suivante :

$$\sigma_v^i = J^{-1}\mu_i(\xi, \Theta)\omega_i\bar{\mathbf{B}}_e^i{}^D \quad i = 1..N, \quad \omega_i \in [0, 1] \quad (3.36)$$

S'inspirant de la loi d'écoulement visqueuse de Maxwell, le tenseur taux de déformation objectif peut être écrit de la manière suivante :

$$\bar{\mathbf{D}}_v^i = \frac{1}{\eta_i(\xi, \Theta, \omega_i)}\sigma_v^i \quad i = 1..N \quad (3.37)$$

$\eta_i(\xi, \Theta, \omega_i)$ est le paramètre visqueux de l' $i^{\text{ème}}$ branche de Maxwell.

Cette forme de loi d'écoulement visqueuse garantit la contrainte de positivité de la dissipation visqueuse (3.37). Cette loi d'écoulement peut également s'écrire

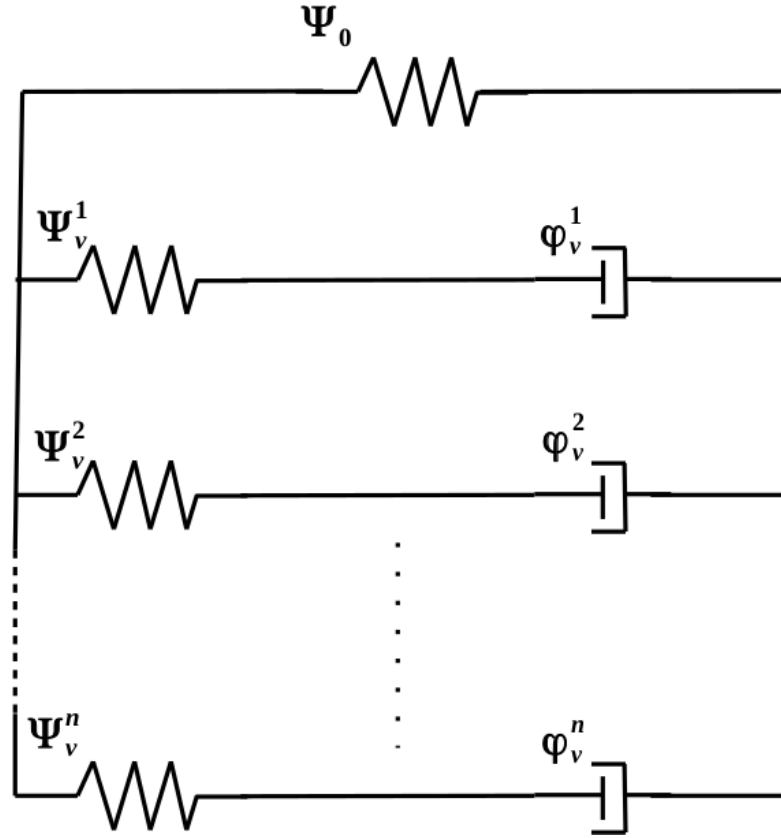


Figure 3.2 – Schéma rhéologique du modèle

sous la forme suivante (en utilisant l'expression de $\dot{\bar{\mathbf{B}}}_e^i$) :

$$\begin{cases} \dot{\bar{\mathbf{B}}}_e^i = \mathbf{L}\bar{\mathbf{B}}_e^i + \bar{\mathbf{B}}_e^i\mathbf{L}^T - \frac{2}{3}(\mathbf{1} : \mathbf{L})\bar{\mathbf{B}}_e^i - \frac{1}{J\tau_i}\bar{\mathbf{B}}_e^i\bar{\mathbf{B}}_e^{iD} \\ \bar{\mathbf{B}}_e^i(t=0) = \mathbf{1} \end{cases} \quad i = 1..N \quad (3.38)$$

ou $\tau_i = \eta_i/2\omega_i\mu_i$ est un temps caractéristique du comportement visqueux liée à l' $i^{\text{ème}}$ contrainte visqueuse.

La partie mécanique du modèle peut-être interprétée comme un modèle de Maxwell généralisé endommageable. Il est schématisé à la figure 3.2.

Prise en compte de l'effet Payne

D'un point de vue phénoménologique, l'effet Payne est la dépendance non linéaire à l'amplitude de sollicitation d'un élastomère chargé lorsqu'il est soumis à une sollicitation sinusoïdale. Il se manifeste par un assouplissement du matériau quand on augmente l'amplitude de sollicitation. Ses origines sont discutées

dans le chapitre 1 (la section 1.2.3). Il faut noter que cet effet est partiellement recouvrable, c'est à dire que si l'on fait croître puis décroître les amplitudes dynamiques, on retrouve partiellement la rigidité dynamique initiale.

Pour tenir compte de la partie diminution de la rigidité (uniquement en amplitudes croissantes donc) de ce phénomène, nous avons introduit des variables internes ω_i assimilables à de l'endommagement. Ces variables sont prises décroissantes ($\frac{d\omega_i}{dt} \leq 0$) et de valeurs initiales 1.

Des relations (3.30) et (3.22), on déduit l'expression (3.39) pour la dissipation liée à l'effet Payne :

$$\phi_{payne}^i = -J^{-1} \frac{\mu_i(\xi, \Theta)}{2} (I_1(\bar{\mathbf{B}}_e^i) - 3) \dot{\omega}_i \geq 0 \quad i = 1..N \quad \forall \dot{\omega}_i \quad (3.39)$$

Pour satisfaire la contrainte de positivité de la dissipation liée à l'effet Payne, nous postulons la loi d'évolution (3.40) avec pour hypothèse la non dépendance à la vitesse et à la température de l'effet Payne.

$$\dot{\omega}_i = -\frac{1}{h_i} \left\langle \omega_i - \left(\frac{3}{I_1(\bar{\mathbf{B}})} \right)^{r_i} \right\rangle, \quad \omega_i(t=0) = 1 \quad i = 1..N \quad (3.40)$$

h_i et r_i sont des paramètres matériaux et $\langle \rangle$ définissent les crochets de Macaulay. Ces paramètres sont supposés indépendant de ξ .

3.3.2 Partie chimique

Dans le but de satisfaire la contrainte de positivité de la dissipation chimique exprimée en (3.23), on postule la loi d'évolution chimique suivante (nous interdisons les phénomènes de réversion chimique tel que $\dot{\xi} \geq 0 \forall \xi, \Theta$) :

$$\dot{\xi} = k_\xi(\Theta) \langle A_\xi \rangle \quad (3.41)$$

A_ξ est la force thermodynamique chimique (appelée encore affinité chimique) qui est définie par la relation suivante d'après la définition (3.42) :

$$\begin{aligned} A_\xi = -\rho \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = & J^{-1} C_2 \tanh \left(\frac{\Theta - \Theta_{ind}}{\Theta_0 m} \right) (1 - \xi)^n - J^{-1} \frac{\partial C_{10}}{\partial \xi} (I_1(\bar{\mathbf{B}}) - 3) \\ & - J^{-1} \frac{\partial C_{01}}{\partial \xi} (I_2(\bar{\mathbf{B}}) - 3) - J^{-1} \sum_{i=1}^N \omega_i \frac{1}{2} \frac{\partial \mu_i}{\partial \xi} (I_1(\bar{\mathbf{B}}_e^i) - 3) \end{aligned} \quad (3.42)$$

on suppose que la constante de vitesse de cinétique chimique, $k_\xi(\Theta)$, suit la loi

d'Arrhenius :

$$k_\xi(\Theta) = A \exp^{-\frac{E_a}{R\Theta}} \quad (3.43)$$

où $R = 8.314 J/mol/K$ est la constante des gaz parfaits et E_a une énergie d'activation et A un paramètre de vitesse cinétique.

On peut remarquer à travers les équations (3.42) et (3.41) que C_{10} , C_{01} et μ_i sont des fonctions croissantes de ξ (rigidification des matériaux avec le vieillissement thermique) et que l'évolution chimique sera moins importante sous chargement mécanique, comparée à l'évolution dans un cas libre de contraintes mécaniques. On peut également remarquer qu'en conditions libres de contraintes, la loi d'évolution chimique se réduit à l'expression suivante :

$$\dot{\xi} = J^{-1} A C_2 \exp^{-\frac{E_a}{R\Theta}} \left\langle \tanh \left(\frac{\Theta - \Theta_{ind}}{\Theta_0 m} \right) \right\rangle (1 - \xi)^n \quad (3.44)$$

Le ratio A/C_2 permet de contrôler, pour une même vitesse de cinétique chimique (produit AC_2), l'influence de l'état mécanique vis à vis de l'évolution physico-chimique. D'autre part l'on peut également remarquer que pour $\Theta \gg \Theta_{ind}$ le terme $\tanh$ tends vers 1 et nous retrouvons une cinétique d'Arrhénius standard.

3.4 Identification des paramètres matériaux et discussion

3.4.1 Identification des paramètres de la partie chimique

Les paramètres de la partie chimique du modèle sont identifiés à partir des résultats des tests de gonflement pour les trois températures de vieillissement (50°C, 70°C et 90°C). Il s'agit en effet de déterminer les paramètres E_a , m , n et le produit AC_2 de l'expression (3.44). Pour faire le lien avec la partie expérimentale nous devons utiliser l'expression eq. (3.45), n'ayant pas accès de manière explicite à la quantité $q_{90}(\mathbf{x}, \infty)$, nous choisissons arbitrairement de redéfinir cette expression par :

$$\xi(\mathbf{x}, t) = \frac{q(\mathbf{x}, t) - q(\mathbf{x}, 0)}{q_{90}(\mathbf{x}, 1e7) - q(\mathbf{x}, 0)} \quad (3.45)$$

la valeur $t = 1e7s$ correspondant à 115 jours de vieillissement est déterminée en utilisant l'extrapolation des points expérimentaux déjà présentée au chapitre 2. Nous pouvons ensuite procéder en deux étapes : tout d'abord nous utilisons les extrapolations des points expérimentaux pour reconstruire des graphiques d'Arrhénius ($\dot{q}$ en fonction de $1/\Theta$ ou $\dot{\xi}$ en fonction de $1/\Theta$ pour différentes valeurs q ou ξ). En normalisant les courbes obtenues et en formulant une erreur moindre carrée mesurant la distance entre points expérimentaux et modèle, nous pouvons obtenir les paramètres m et E_a (cf. figure 3.3 pour le matériau Ep-130). Pour cette identification nous avons fixé arbitrairement la température d'induc-

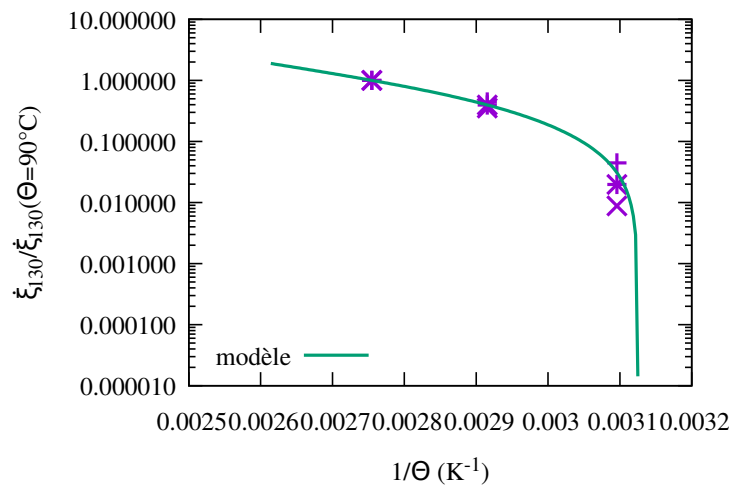


Figure 3.3 – Exemple d’identification de la partie de cinétique thermique de l’évolution physico-chimique pour le matériau Ep-130 (la température d’induction est fixée à 47°C)

tion à 47°C .

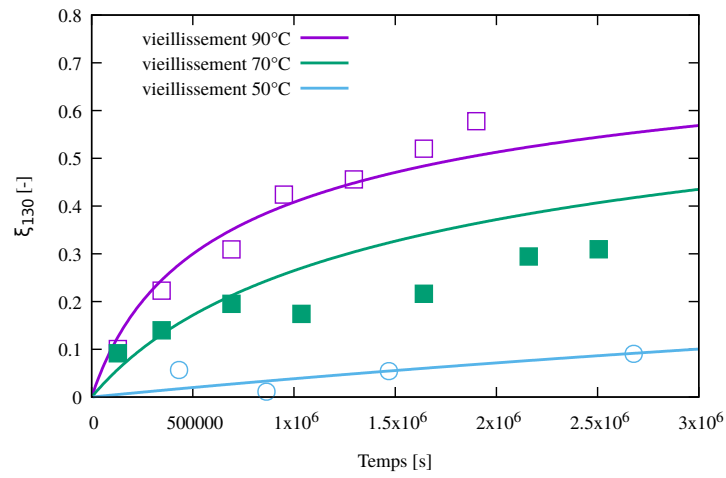
Une fois les paramètres Ea et m identifiées, nous pouvons obtenir des expressions analytiques de l’intégration de l’expression eq. (3.44) à température fixée. Pour $n > 1$, on a :

$$\xi(t) = AC_2 f(\Theta) (1 - (1 + (n - 1)t)^{\frac{1}{1-n}}) \quad (3.46)$$

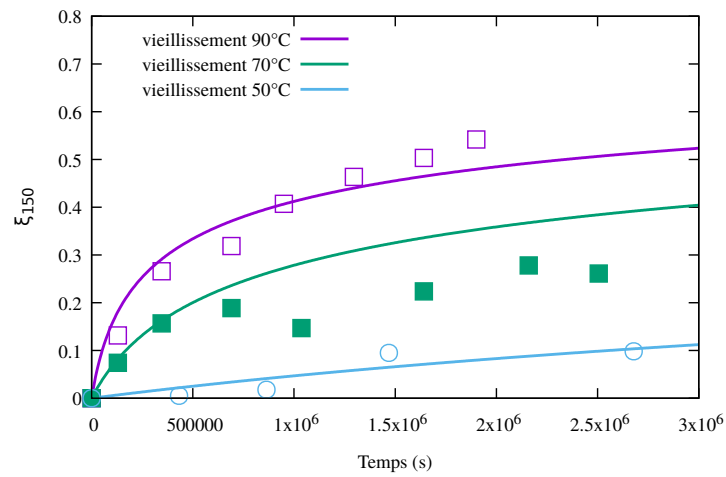
ou $f(\Theta)$ représente la dépendance à la température. A partir de cette expression nous pouvons formuler une erreur des moindres carrées fonction du produit AC_2 et du paramètre n . En minimisant cette erreur, nous pouvons identifier ces coefficients (nous n’avons pas à ce stade de moyen de déterminer séparément A ou C_2). Les résultats d’identification sont résumés dans le tableau 3.1 et la comparaison des résultats issus du modèle cinétique et les données expérimentales est montrée sur les figures 3.4.

	$Ea[J]$	$m[-]$	$n[-]$	$AC_2[s^{-1}]$
Ep-130-55	25662.9	41.2413	4	0.188279
Ep-150-17	33577	61.2269	6	6.87461
Ep-170-7	25261.3	56.3803	4	0.177693

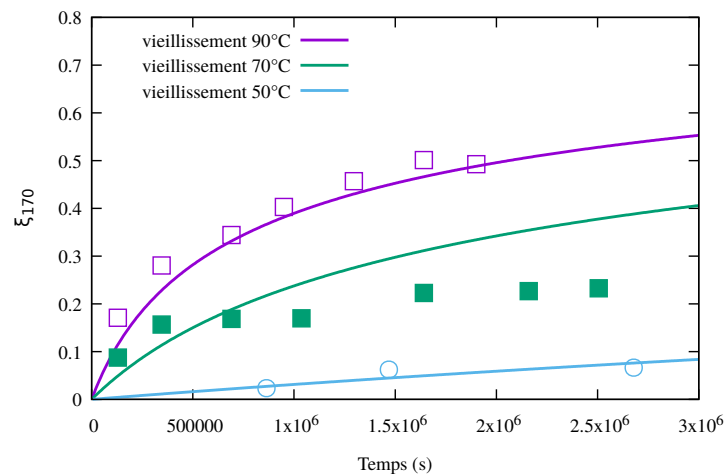
Table 3.1 – Paramètres identifiés pour la partie chimique du modèle



(a) Matériau Ep-130-55



(b) Matériau Ep-150-17



(c) Matériau Ep-170-7

Figure 3.4 – Évolutions comparatives des valeurs expérimentales et de modélisation du paramètre ξ

3.4.2 Identification des paramètres de la branche hyperélastique (matériau Ep-130 uniquement)

Pour déterminer les deux paramètres hyperélastiques nous faisons l'hypothèse que leur dépendance à la température et au vieillissement sont découplés tel que nous pouvons supposer la forme additive linéaire suivante :

$$\begin{cases} C_{10}(\xi, \Theta) = C_{10}^a \xi + C_{10}^b \frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0} + C_{10}^0 \\ C_{01}(\xi, \Theta) = C_{01}^a \xi + C_{01}^b \frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0} + C_{01}^0 \end{cases} \quad (3.47)$$

Θ_0 est la température de référence : $\Theta_0 = 20^\circ\text{C}$. Il s'agit d'une hypothèse forte qui permet de reproduire indépendamment les dépendances à la température et au vieillissement de manière consistante par rapport aux résultats expérimentaux que nous avons mais mériterait sans aucun doute des essais complémentaires ⁽¹⁾ pour être validé ou amélioré.

Comme dans le cas précédent l'identification est faite en deux étapes : nous utilisons tout d'abord les essais en température à l'état vierge ($\xi = 0$) d'Alexis Delattre sur le matériau Ep-130. Ceci nous permet d'obtenir les paramètres C_{10}^0 , C_{01}^0 , C_{10}^b , C_{01}^b . Nous pouvons ensuite utiliser les essais du chapitre 2 réalisés à l'ambient ($\Theta = \Theta_0$) après différentes durées de vieillissement. Nous obtenons les paramètres C_{10}^a , C_{01}^a .

La figure 3.5 montre les résultats issus de l'identification des paramètres de la branche hyperélastique pour le matériau Ep-130-55. Les résultats sur la dépendance à la durée du vieillissement sont montrés sur la figure 3.5(a) et la figure 3.5(b) illustre la dépendance à la température ⁽²⁾

3.4.3 Identification des paramètres viscoélastiques (matériau Ep-130 uniquement)

Pour déterminer de manière efficace les paramètres viscoélastiques et d'endommagement pour Payne (avec un temps de calcul raisonnable), nous choisissons une méthode d'identification qui peut être déclinée en trois étapes :

1. on fixe un ensemble de temps caractéristiques ($\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_P$) et un ensemble des paramètres descriptifs de l'effet Payne ($h_1, r_1, h_2, r_2, \dots, h_P, r_P$) que l'on suppose indépendants de ξ and Θ . Ceci permet de résoudre chaque équation d'évolution (viscosité et endommagement) pour chaque cas tests

(1). En faisant par exemple des essais mécaniques en température après vieillissement

(2). Les résultats expérimentaux sont issus des essais de relaxation en traction réalisés sur des éprouvettes diabolo [Alexis DELATTRE 2014].

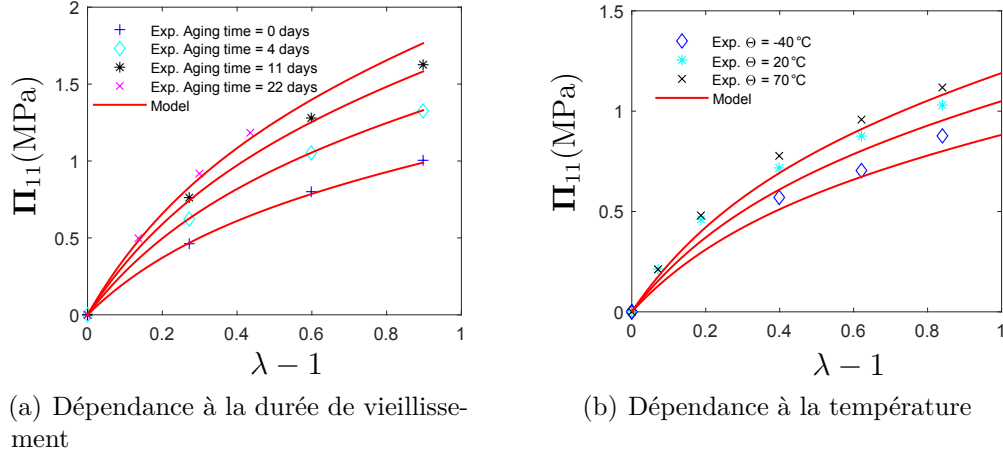


Figure 3.5 – Identification du comportement à l'équilibre du matériau Ep-130-55

mécaniques séparément et une expression semi-analytique de la fonction erreur est ainsi obtenue. Les modules de cisaillement associés aux paramètres fixés $(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_P)$ sont supposés être des fonctions linéaires de ξ and Θ , tel que :

$$\mu_i^v(\xi, \Theta) = \mu_i^a \xi + \mu_i^b \frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0} + \mu_i^0 \quad i = 1..N \quad (3.48)$$

2. les paramètres μ_i sont identifiés dans une seconde étape par la minimisation de la fonction erreur entre les valeurs expérimentales et numériques des aires d'hystérésis et des modules dynamiques définie par la relation (3.49).

$$Err_{neq}(p_v) = \sum_{j=1}^{N_{cyclictets}} \left[\frac{R^j(p_v) - R_{exp}^j}{R_{exp}^j} \right]^2 + \sum_{j=1}^{N_{cyclictets}} \left[\frac{A^j(p_v) - A_{exp}^j}{A_{exp}^j} \right]^2 \quad (3.49)$$

R_{exp}^j et R^j sont respectivement les modules dynamiques expérimentaux et les modules dynamiques dynamiques obtenus par le modèle. A_{exp}^j et A^j sont respectivement les aires d'hystérésis expérimentales et les aires d'hystérésis obtenues par le modèle. $p_v = \{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_P\}$. Comme pour la partie hyperélastique, nous utilisons de manière séparés les essais en température d'Alexis Delattre et les essais fait à l'ambient après vieillissement.

3. Le nombre de branches effectives noté N ($N \leq P$) est déterminé suite à l'identification en éliminant les branches qui ne contribue pas à l'erreur des moindres carrées. Il faut pour cela se fixer un seuil de tolérance qui est ici pris à 5%. Si l'identification n'est pas satisfaisante l'étape 1 est reprise avec un nouveau tirage de paramètres.

Cette procédure heuristique est très dépendante du tirage initial et ne peut conduire à l'obtention d'un minimum global. Elle permet néanmoins d'obtenir avec des temps de calcul raisonnables des minimums locaux.

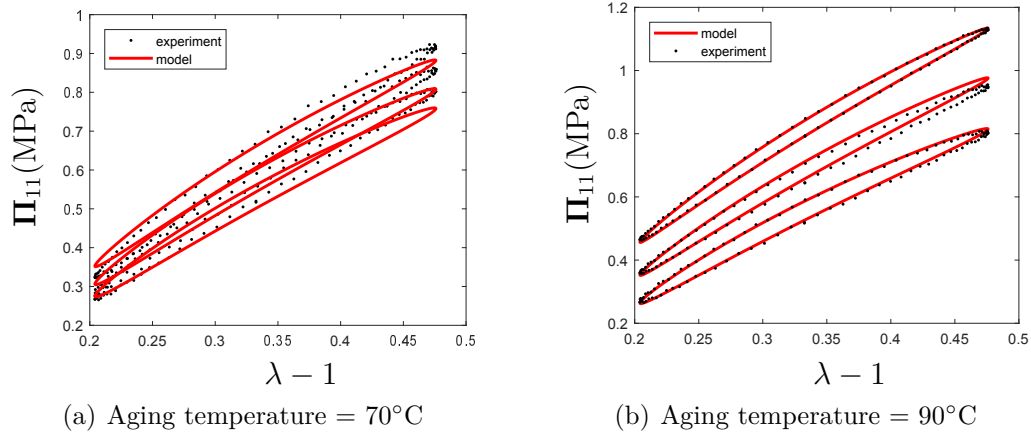


Figure 3.6 – Comportement à l'équilibre à différentes durées de vieillissement ($f = 10Hz$, $\lambda Sta = 0.34$, $AmpDyn = 0.136$)

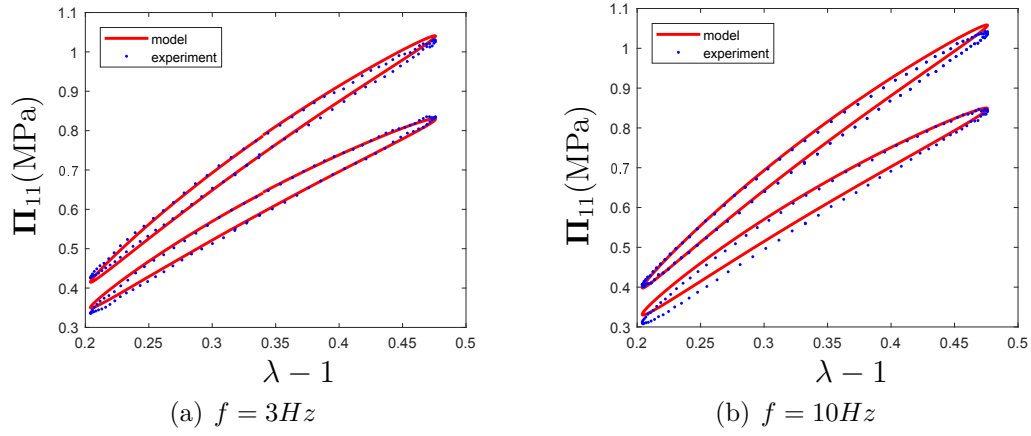


Figure 3.7 – Hystérésis d'équilibre pour différentes températures de vieillissement (Durée = 8 jours, $\lambda Sta = 0.34$, $AmpDyn = 0.136$)

3.4.4 Résultats d'identification

La figure 3.7 montre les hystérésis à l'équilibre pour les données expérimentales et le modèle pour différentes températures de vieillissement à amplitudes dynamiques, prédéformations statiques et durée de vieillissement fixées.

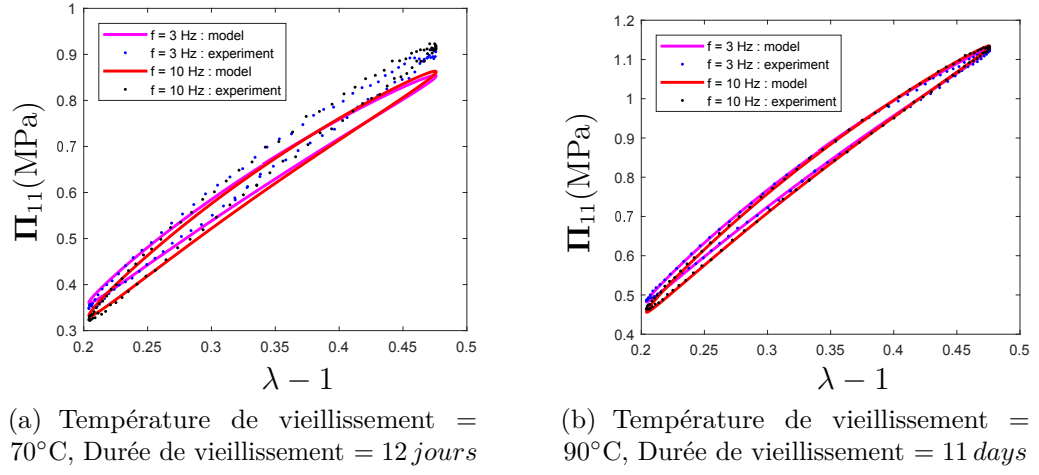


Figure 3.8 – Hystérésis d'équilibre pour 3Hz et 10Hz ($\lambda Sta = 0.34$, $AmpDyn = 0.136$)

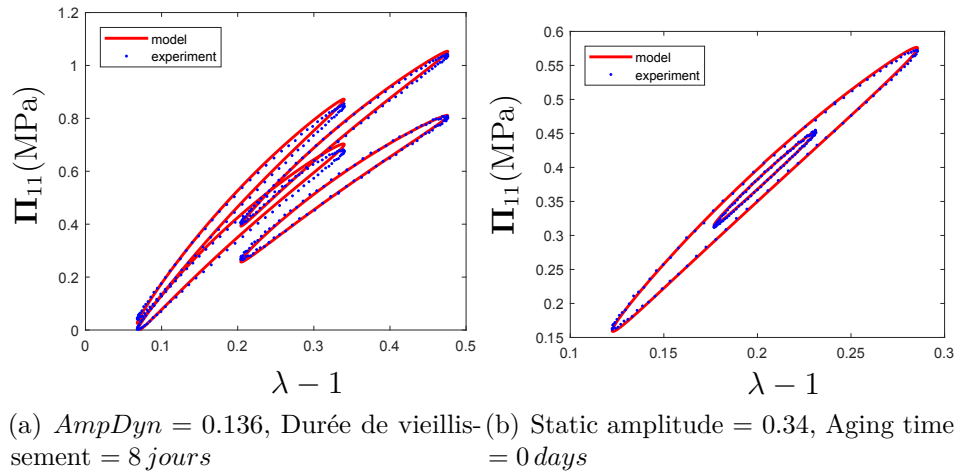
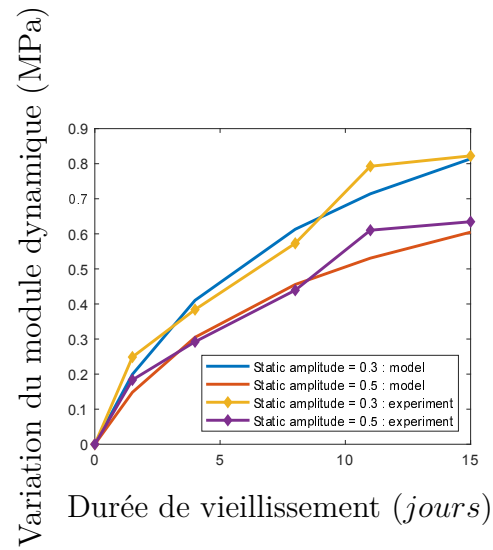
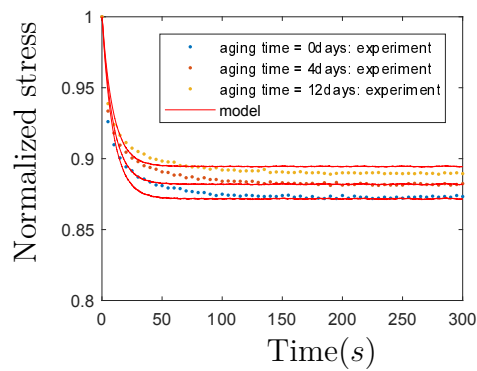


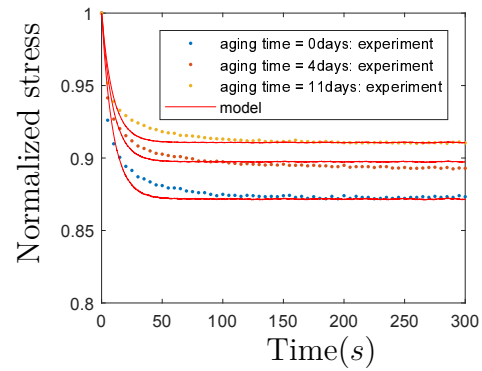
Figure 3.9 – Hystérésis d'équilibre à différentes prédéformations statiques pour ($f = 10Hz$, température de vieillissement = 90°C)



(a) Impact de la prédéformation sur la variation de l'amplitude dynamique ($AmpDyn = 0.136$)



(b) 70°C



(c) 90°C

Figure 3.10 – Courbes de relaxation (Palier de 10mm) pour différentes durées de vieillissement

3.5 Simulation numérique par éléments-finis

3.5.1 Formulation du problème

Nous reprenons ici en grande partie les travaux de thèse de Thien An Nguyen [VAN 2012]. L'équilibre thermo-mécanique sous sa forme locale peut s'écrire en configuration mixte :

$$\begin{aligned} \text{DIV}_{\mathbf{X}} \boldsymbol{\Pi} + \rho_0 \mathbf{f} &= \mathbf{0} \quad \forall \mathbf{X} \in \Omega_0 \\ \rho_0 C_p \dot{\Theta} &= J \sum_{i=1}^N \phi_{vis}^i + J \sum_{i=1}^N \phi_{payne}^i + J \phi_{\xi} + \rho_0 r + J l_m + J l_q + J l_{\xi} - \text{DIV}_{\mathbf{X}} \mathbf{Q}_{\Theta} \quad \forall \mathbf{X} \in \Omega_0 \end{aligned} \quad (3.50)$$

où Ω_0 est le domaine dans la configuration initiale, $\text{DIV}_{\mathbf{X}}$ est l'opérateur de divergence lagrangien, $\mathbf{Q}_{\Theta} = J \mathbf{q}_{\Theta} \mathbf{F}^{-T}$ est le flux thermique dans la configuration de référence, $\mathbf{f}$ sont les efforts de volumes courants exprimés par unité de volume non-déformée, $\boldsymbol{\Pi} = J \boldsymbol{\sigma} \mathbf{F}^{-T}$ est le premier tenseur de contrainte de Piola-Kirchhoff. Les équations (3.50) doivent être complétées par des conditions aux limites et des conditions initiales :

$$\begin{aligned} \Theta(t=0) &= \Theta_0 \quad \text{dans} \quad \Omega_0 \\ \Theta &= \theta \quad \text{sur} \quad \partial\Omega_{\Theta} \quad \mathbf{Q}_{\Theta} \mathbf{N} dS = Q_0 \quad \text{sur} \quad \partial\Omega_Q \\ \mathbf{u} &= \mathbf{u}_0 \quad \text{sur} \quad \partial\Omega_u \quad \boldsymbol{\Pi} \mathbf{N} dS = \mathbf{T} \quad \text{sur} \quad \partial\Omega_f \end{aligned} \quad (3.51)$$

Ces équations d'équilibres sont fortement couplées et doivent être résolues en utilisant les relations d'évolutions et de comportements définies précédemment. Afin de pouvoir tenir compte, sur le plan numérique, de la contrainte de quasi-incompressibilité et du fait que l'évolution physico-chimique est fortement couplée à l'état thermo-mécanique, nous proposons d'adopter une formulation faible qui s'approche de celle proposée par Thien An Nguyen dans sa thèse et qui nous permet de limiter les développements à réaliser. En considérant les équations locales (3.50), (3.51), (3.35), (3.41), nous proposons la formulation à 4 champs

suivantes :

Trouver $(\mathbf{u}, q, \Theta, \xi)$, tel que $\forall (\delta \mathbf{u}, \delta q, \delta \Theta, \delta \xi)$

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega_0} (\Pi_{eq}^{DEV} + \sum_{i=1}^N \Pi_v^i + q \frac{J}{J_\Theta} \mathbf{F}^{-T}) : \mathbf{F}(\delta \mathbf{u}) d\Omega_0 - \int_{\Omega_0} \rho_0 \mathbf{f} \delta \mathbf{u} d\Omega_0 - \int_{\partial \Omega_f} \mathbf{T} \delta \mathbf{u} dS = 0 \\
& \int_{\Omega_0} \rho_0 C_p \dot{\Theta} \delta \Theta d\Omega_0 - \int_{\Omega_0} \left(J \sum_{i=1}^N \phi_{vis}^i + J \sum_{i=1}^N \phi_{payne}^i + J \phi_\xi + \rho_0 r + J l_m + J l_q + J l_\xi \right) \delta \Theta d\Omega_0 \\
& \quad - \int_{\Omega_0} \mathbf{Q} \text{GRAD}_{\mathbf{x}} \delta \Theta d\Omega_0 + \int_{\partial \Omega_Q} \mathbf{Q}_0 \delta \Theta dS = 0 \\
& \int_{\Omega_0} \left(\frac{J}{J_\Theta} - \exp \left(\frac{q}{k} \right) \right) \delta q d\Omega_0 = 0 \\
& \int_{\Omega_0} \left(\dot{\xi} - k_\xi(\Theta) \langle A_\xi \rangle \right) \delta \xi d\Omega_0 = 0
\end{aligned} \tag{3.52}$$

avec $\Pi_{eq}^{DEV} = J \sigma_{eq}^D \mathbf{F}^{-T}$ et $\Pi_v^i = J \sigma_v^i \mathbf{F}^{-T}$. Ces équations sont ensuite discrétisées en temps avec un schéma de type Euler implicite. Le pas de temps $\Delta t = (t_n, t_{n+1})$ est tel que tous les champs sont connus à l'instant précédent t_n et sont inconnus à l'instant t_{n+1} . Le système d'équations précédentes devient :

Trouver $(\mathbf{u}^{n+1}, q^{n+1}, \Theta^{n+1}, \xi^{n+1})$, tel que $\forall (\delta \mathbf{u}, \delta q, \delta \Theta, \delta \xi)$

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega_0} (\Pi_{eq}^{DEV^{n+1}} + \sum_{i=1}^N \Pi_v^{i^{n+1}} + q^{n+1} \frac{J^{n+1}}{J_\Theta^{n+1}} \mathbf{F}^{-T^{n+1}}) : \mathbf{F}(\delta \mathbf{u}) d\Omega_0 - \int_{\Omega_0} \rho_0 \mathbf{f}^{n+1} \delta \mathbf{u} d\Omega_0 - \\
& \quad \int_{\partial \Omega_f} \mathbf{T}^{n+1} \delta \mathbf{u} dS = 0 \\
& \int_{\Omega_0} \rho_0 \frac{C_p}{\Delta t} (\Theta^{n+1} - \Theta^n) \delta \Theta d\Omega_0 - \int_{\Omega_0} \left(J^{n+1} \sum_{i=1}^N \phi_{vis}^{i^{n+1}} + J^{n+1} \sum_{i=1}^N \phi_{payne}^{i^{n+1}} + J^{n+1} \phi_\xi^{n+1} \right. \\
& \quad \left. + \rho_0 r^{n+1} + J^{n+1} l_m^{n+1} + J^{n+1} l_q^{n+1} + J^{n+1} l_\xi^{n+1} \right) \delta \Theta d\Omega_0 - \int_{\Omega_0} \mathbf{Q}^{n+1} \text{GRAD}_{\mathbf{x}} \delta \Theta d\Omega_0 + \\
& \quad \int_{\partial \Omega_Q} \mathbf{Q}_0^{n+1} \delta \Theta dS = 0 \\
& \int_{\Omega_0} \left(\frac{J^{n+1}}{J_\Theta^{n+1}} - \exp \left(\frac{q^{n+1}}{k} \right) \right) \delta q d\Omega_0 = 0 \\
& \int_{\Omega_0} \left(\frac{\xi^{n+1} - \xi^n}{\Delta t} - k_\xi(\Theta^{n+1}) \langle A_\xi^{n+1} \rangle \right) \delta \xi d\Omega_0 = 0
\end{aligned} \tag{3.53}$$

La discrétisation spatiale des équations précédentes peut être faite avec une procédure de Galerkin standard. Nous utilisons une discrétisation de type éléments finis standard où tous les champs sont construits sur la même grille excepté le champs q qui est défini de manière discontinue élément par élément et d'un

ordre inférieur au champ cinématique. Le système discret non linéaire obtenu est linéarisé (nous utilisons une méthode de Newton-Raphson standard pour le résoudre). Ceci nous conduit au problème linéaire suivant :

$$\mathbf{K}_t \Delta \mathbf{d} = \mathbf{r} \quad (3.54)$$

où $\Delta \mathbf{d} = \mathcal{A}_e \Delta \mathbf{d}^e$, $\mathbf{r} = \mathcal{A}_e \mathbf{r}^e$ et

$$\mathbf{K}_t = \mathcal{A}_e \mathbf{K}_t^e, \quad \mathbf{K}_t^e = \begin{bmatrix} K_{tuu}^e & K_{tu\Theta}^e & K_{tuq}^e & K_{tu\xi}^e \\ K_{t\Theta u}^e & K_{t\Theta\Theta}^e & K_{t\Theta q}^e & K_{t\Theta\xi}^e \\ K_{tqu}^e & K_{tq\Theta}^e & K_{tqq}^e & K_{tq\xi}^e \\ K_{t\xi u}^e & K_{t\xi\Theta}^e & K_{t\xi q}^e & K_{t\xi\xi}^e \end{bmatrix} \quad (3.55)$$

où $\mathcal{A}_e$ est l'opérateur d'assemblage, K^e est la contribution de l'élément e à la matrice tangente, $\mathbf{r}^e$ est la contribution au résidu, $\Delta \mathbf{d}^e = (\Delta \mathbf{u}^e, \Delta \Theta^e, \Delta q^e, \Delta \xi^e)^T$ est le vecteur d'incrément des inconnues nodales. On peut remarquer que la matrice tangente n'est pas symétrique pour notre formulation (ce qui ne pose pas de problème particuliers pour le solveur que nous utilisons).

Les équations de comportements sont calculées à chaque point de Gauss et les équations d'évolutions pour la viscosité (3.38) ou pour Payne (3.40), sont intégrées avec des schémas locaux de type Euler implicite (S. LEJEUNES, BOUKAMEL et al. 2011, Alexis DELATTRE 2014). Tous ces développements sont intégrés dans la plateforme FEMJava qui est développée au Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique.

3.5.2 Obtention des termes du couplage chimio-mécanique à partir des essais de fluage

Pour simuler l'essai de fluage, nous définissons un modèle de la façon suivante où le champ de déplacement U , la pression p , la température T et la variable de description de l'évolution du réseau macromoléculaire ξ sont les inconnus du problème :

- On modélise une éprouvette de traction H2 maillée en 3D avec des éléments hexaédriques $U2P1^0T2C2$ (une interpolation quadratique pour le champ de déplacement, une interpolation linéaire avec non continuité entre les éléments pour la pression et une interpolation quadratique pour la température et la variable ξ).
- Nous supposons les conditions aux limites adiabatiques, l'une des faces de l'H2 est fixe (le champ de déplacement est nul sur cette face) et l'autre soumise à une force constante (les nœuds de cette face sont liés de telle sorte qu'elle se comporte comme un corps rigide). La force est appliquée à une

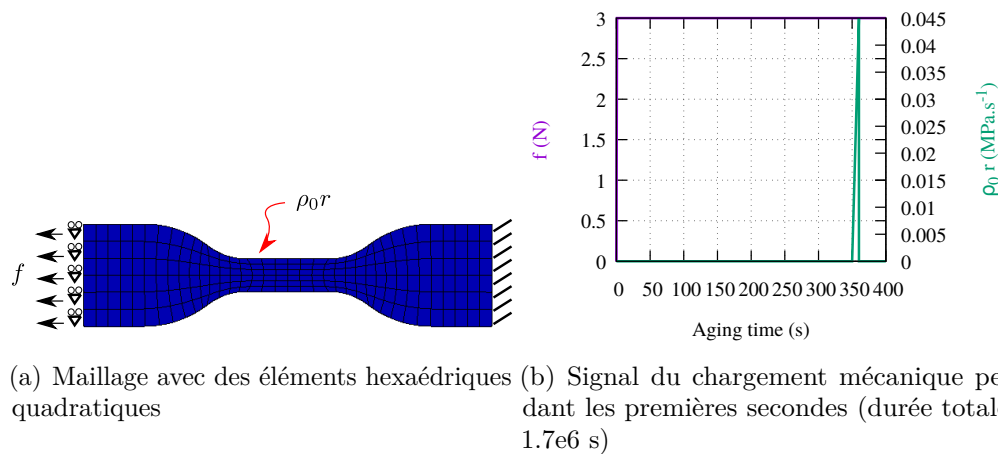
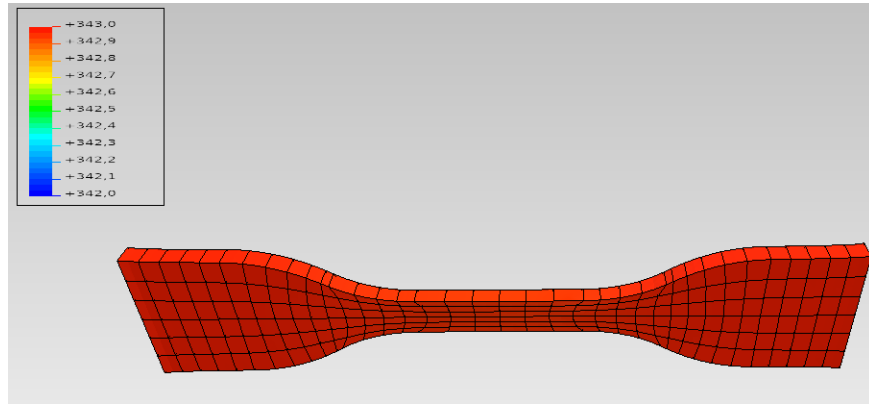


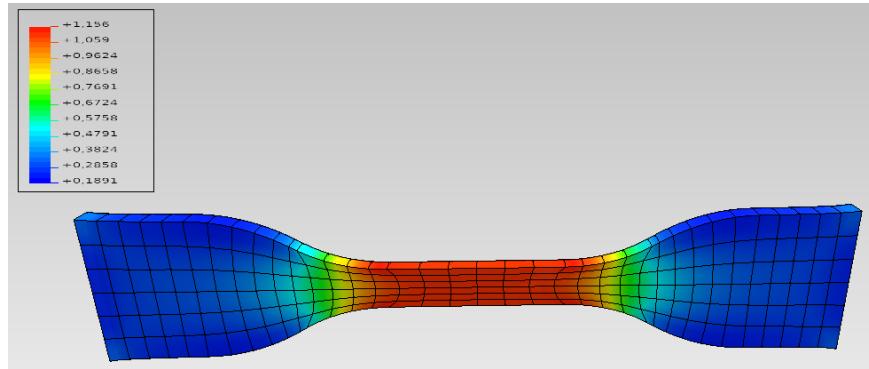
Figure 3.11 – Conditions aux limites et maillage de l'éprouvette H2 pour le test de vieillissement thermique sous fluage

température initiale de 20°C et le volume de l'éprouvette est chauffé à travers le terme volumique $\rho_0 r$ pour avoir à 70°C un champ de température homogène dans l'éprouvette (3.11). La dépendance en temps de la source de chaleur externe et la force appliquée sont montrées à la figure 3.11(b). Ces conditions limites ne sont pas clairement celles imposées dans les essais mais elles permettent d'atteindre un état de champ de température homogène après le chargement mécanique comme on peut le voir sur la figure 3.12(a). Ceci est une manière indirecte de réguler la température de l'éprouvette comme dans l'enceinte thermique.

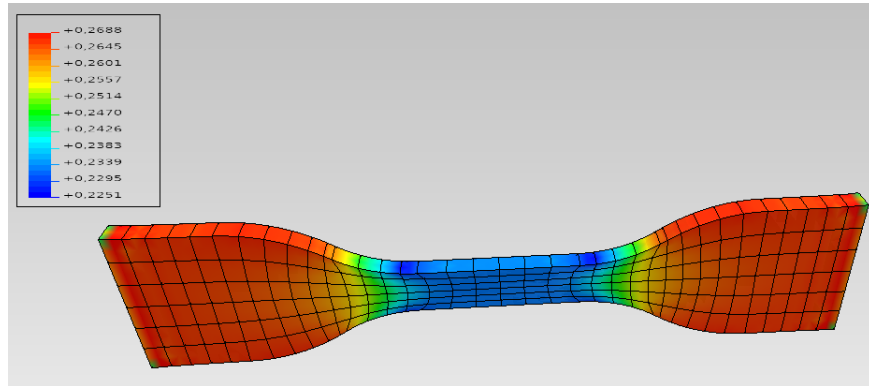
Connaissant le produit AC_2 , on peut déterminer indépendamment les paramètres C_2 et A en accord avec les données expérimentales de la figure 3.13. Comme on peut s'y attendre, les figures 3.12 montrent un champ ξ non homogène quand on applique un champ de température homogène et un chargement mécanique non homogène. Des valeurs nodales de ξ issues de cette simulation, prises en deux points de l'éprouvette (un point dans la zone centrale et un point dans la zone de tête) sont montrées à la figure 3.14. Cette figure montre un bon accord entre les résultats issus du modèle et ceux issus des essais expérimentaux. Les figures 3.15 et 3.16 montrent respectivement les évolutions de la température et de la contrainte de Cauchy aux deux nœuds précédemment choisis. L'évolution de la température montre le phénomène d'inversion thermique (diminution et augmentation de la température dues à la compétition entre la dilation thermique et l'élasticité entropique) dans les premières secondes durant le chargement mécanique. Pendant la phase de fluage (effort constant à température ambiante), on observe une décroissance de la température dans la zone centrale de l'éprouvette due au phénomène visqueux d'adoucissement thermique pendant que la température continue à croître dans la zone de tête où les effets



(a) Champ de température à la fin de l'échauffement et du chargement mécanique (K)



(b) Champ de contrainte axiale (contrainte de Cauchy en MPa) à la fin de la phase d'échauffement et du chargement mécanique



(c) Champ de la variable de conversion chimique ξ après 22 jours de vieillissement

Figure 3.12 – Simulation EF du vieillissement sous fluage ($C_2 = 1.43 \text{ MPa}$ et $A = 8.17 \text{ MPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

visqueux peuvent être ignorés. Après le fluage, durant la phase d'échauffement

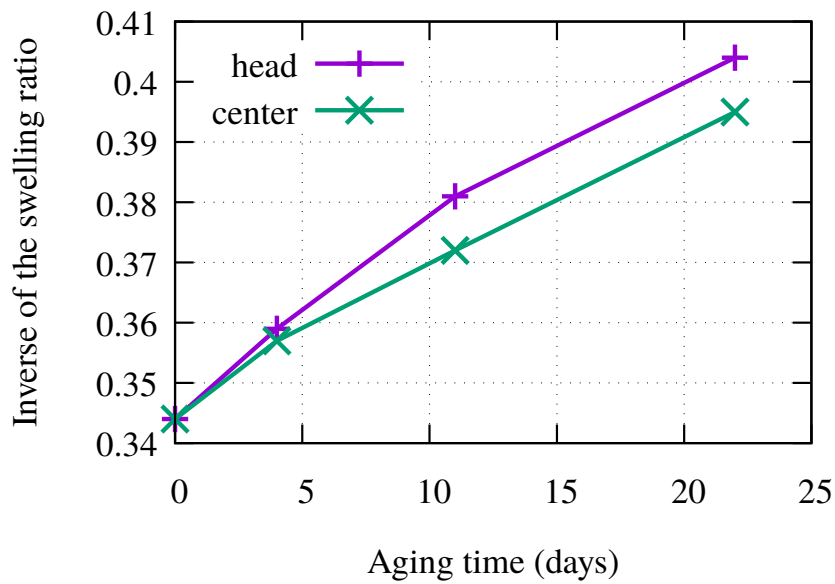


Figure 3.13 – Évolution de l'inverse du taux de gonflement en fonction du temps dans la zone de tête et dans la zone utile après le fluage

et de vieillissement, le champ de température est homogène dans l'éprouvette et augmente modérément à cause des conditions aux limites adiabatiques et de la dissipation due aux transformations chimiques qui sont exothermiques. Les résultats sur les évolutions de la contrainte de Cauchy et du déplacement durant le vieillissement montrent une relaxation de la contrainte de Cauchy dans la zone centrale pendant qu'elle reste quasiment constante dans la zone de tête. Ceci peut résulter des effets combinés de plusieurs facteurs : l'élasticité entropique (une augmentation de la température entraîne un rétrécissement de la section dans la zone utile, l'évolution du champ ξ non homogène (effet de structure) et la dilatation thermique (variation de la section de l'éprouvette dans la zone utile pendant que la force appliquée est constante). Ce test illustre le couplage fort thermo-chimio-mécanique que le modèle développé peut traduire.

Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle de comportement thermo-chimio-mécanique en déformations finies basé sur la thermodynamique des milieux irréversibles est proposé. Ce modèle est à même de rendre compte des couplages thermo-mécaniques et chimio-mécaniques présentés dans le chapitre et montre des résultats préliminaires encourageants. En particulier, il permet de traduire l'influence d'un chargement mécanique permanent couplé à du vieillissement thermique. Ceci constitue une vraie originalité de ce modèle puisqu'il ne néces-

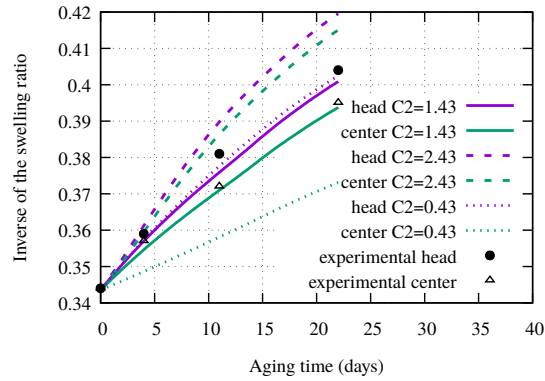
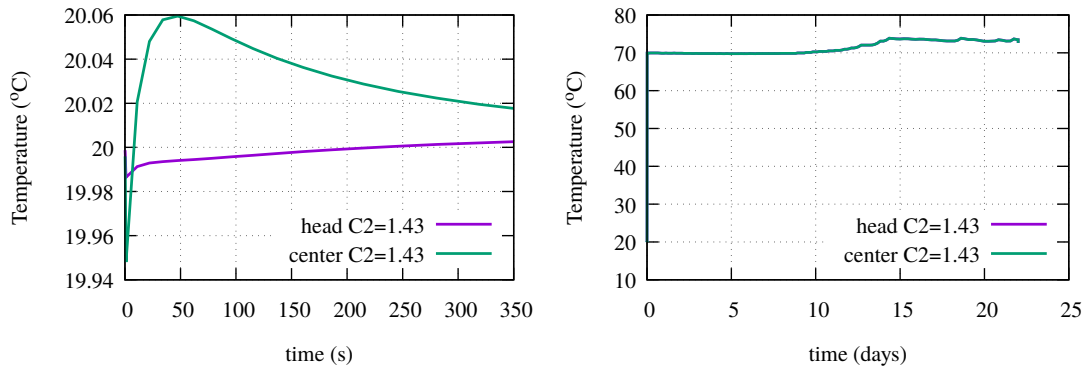


Figure 3.14 – Comparaison des résultats numériques et expérimentaux du vieillissement thermique sous fluage

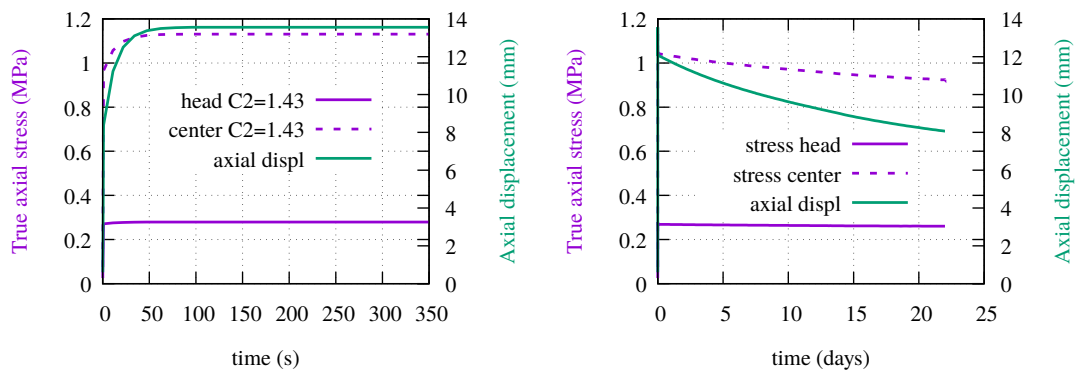


(a) Pendant le fluage à température ambiante (b) Pendant le vieillissement thermique avec fluage

Figure 3.15 – Simulation EF de l'évolution de la température en fonction du temps

site pas l'introduction d'autres mécanismes comme cela peut être le cas avec d'autres auteurs tout en restant consistant d'un point de thermodynamique.

La procédure d'identification proposée n'a pu être utilisée que sur le matériau EP-130 par manque d'essais mécaniques à différentes températures pour les deux autres matériaux. Il faudrait donc compléter cette base expérimentale afin de pouvoir tester le modèle proposé sur les essais que nous n'utilisons pas pour l'identification, notamment les essais de fluage en extension sur les plaques. Enfin il serait intéressant d'envisager de nouveaux essais expérimentaux afin d'éprouver et de valider le modèle pour d'autres cas de chargement : vieillissement sous relaxation, vieillissement sous chargements cycliques, etc.



(a) Pendant le fluage à température ambiante (b) Pendant le vieillissement thermique avec fluage

Figure 3.16 – Contraintes de Cauchy et déplacements axiaux issus de la simulation EF

CHAPITRE

Conclusion

Les matériaux de type élastomère interagissent avec leurs environnements. Les conséquences de ces interactions dépendent du milieu dans lequel ils se trouvent : milieu marin, air ambiant, ozone... A cause des applications visées, cette étude ne s'est pas intéressée aux phénomènes thermo-oxydatifs. L'échelle de temps de leur exposition à leurs environnements est un facteur important et impacte directement la durée de vie des pièces. Pour caractériser cette interaction, des essais de vieillissement thermique ont été conduits sur un polybutadiène chargé à 40 phr en noir de carbone. Il a été observé que la cinétique d'évolution des propriétés physico-chimiques des matériaux dépend de leurs états initiaux (proportion de ponts-soufre monosulfures, disulfures ou polysulfures). En effet, trois sortes de polybutadiènes égaux en proportions de constituants, vulcanisés à saturation mais différents de par leurs conditions de vulcanisation (températures et temps de vulcanisation) ont été étudiés. Les essais menés sur ces matériaux ont montré qu'en absence de phénomènes thermo-oxydatifs, la conversion de ponts polysulfures en ponts monosulfures et disulfures serait le phénomène de maturation prépondérant lorsque les matériaux sont soumis à du vieillissement thermique. En outre, il a été observé que plus le matériau est constitué de ponts polysulfures, plus la conversion est rapide. Les essais mécaniques menés ont montré une évolution de la rigidité des matériaux dans le sens d'une maturation des réseaux. Il a également été observé que le phénomène de maturation est sensible à l'état mécanique.

Ce couplage dépend de la nature des ponts. En effet, suivant que le matériau est constitué majoritairement de ponts courts (ponts monosulfures et disulfures)

ou de ponts longs (ponts polysulfures), les effets du vieillissement thermique sous contraintes mécaniques ne sont pas les mêmes. Les propriétés mécaniques sont, comme attendu, dépendantes des évolutions des réseaux réticulés hormis peut-être le comportement sphérique (module de compressibilité, absence de variation de volume due au vieillissement) qui semble insensible au vieillissement thermique tout au moins pour les conditions expérimentales que nous avons investiguées. Des études dilatométriques menés sur les matériaux ont montré que l'évolution du coefficient de dilation n'est pas sensible aux états initiaux des matériaux et qu'il a une cinétique affine par rapport à la température. Des essais DSC conduits ont montré que la température de transition vitreuse des matériaux ne dépend pas de leurs états initiaux.

L'étude expérimentale a révélé un couplage multiphysique (thermo-chimio-mécanique) fort du comportement des élastomères. Un modèle de comportement thermo-chimio-mécanique thermodynamiquement admissible basé sur les observations expérimentales a été proposé et traduit bien les effets observés. Ce modèle a été implémenté dans un code basé sur la méthode d'éléments finis qui a permis de traiter des cas de couplages forts non homogènes. Ceci a notamment permis d'identifier un terme de couplage chimio-mécanique à partir d'essais de vieillissement avec fluage.

Une procédure d'identification des paramètres matériaux a été proposée. Les premiers résultats montrent que nous pouvons reproduire les résultats expérimentaux d'au moins un des trois matériaux utilisés. Cette démarche doit être poursuivie en complétant la base expérimentale des deux autres matériaux (en particulier avec des essais mécaniques à températures contrôlées).

Sur la base de ces résultats encourageants, il nous faudrait tout d'abord valider le modèle proposé en utilisant des essais expérimentaux complémentaires comme par exemple des essais de vieillissement sous relaxation ou sous chargement cyclique. Nous pourrions ainsi conforter la prise en compte du couplage fort introduit dans la modélisation. On peut également imaginer la mise en œuvre d'essais non-homogènes en température et en contraintes sur des éprouvettes à définir.

En terme de perspectives à plus long terme, il reste un certain nombre de questions à explorer. La première concerne la caractérisation et la modélisation des densités de longueurs de ponts et leur impact sur le vieillissement. On peut penser pour cela à des techniques de gonflement différentiel ou à d'autres techniques qui ne sont pas encore au point (RMN soufre). La question du couplage avec l'endommagement sous chargement mécanique est également fondamentale. Des techniques de micro-tomographie couplées avec du vieillissement thermique sous chargement mécanique devraient permettre d'explorer cette question

et devraient donner des pistes pour le développement de modèles originaux.

CHAPITRE

ANNEXES

A.1 Sur la caractérisation dynamique

Les caractéristiques mécaniques instantanées des éprouvettes sont mesurées à travers des essais dynamiques dont le signal est défini sur la figure A.1.

Définition des blocs de la figure A.1

- ① 6 cycles triangulaires entre 0mm et 49mm à une vitesse de 58.8mm/min
- ② signal sinusoïdal de fréquence 0.1Hz et d'amplitude entre 12 et 26 mm (Déplacement statique de 19mm)
- ③ signal sinusoïdal de fréquence 0.1Hz et d'amplitude entre 8 et 30 mm (Déplacement statique de 19mm)
- ④ signal sinusoïdal de fréquence 0.1Hz et d'amplitude entre 26 et 40 mm (Déplacement statique de 33mm)
- ⑤ signal sinusoïdal de fréquence 0.1Hz et d'amplitude entre 22 et 44 mm (Déplacement statique de 33mm)
- ⑥ signal sinusoïdal de fréquence 0.1Hz et d'amplitude entre 18 et 48 mm (Déplacement statique de 33mm)
- ⑦ Déplacement statique de 7.5mm et signal sinusoïdal de fréquence 3Hz et d'amplitude entre -1 et 1 mm (Déplacement statique de 7.5mm)

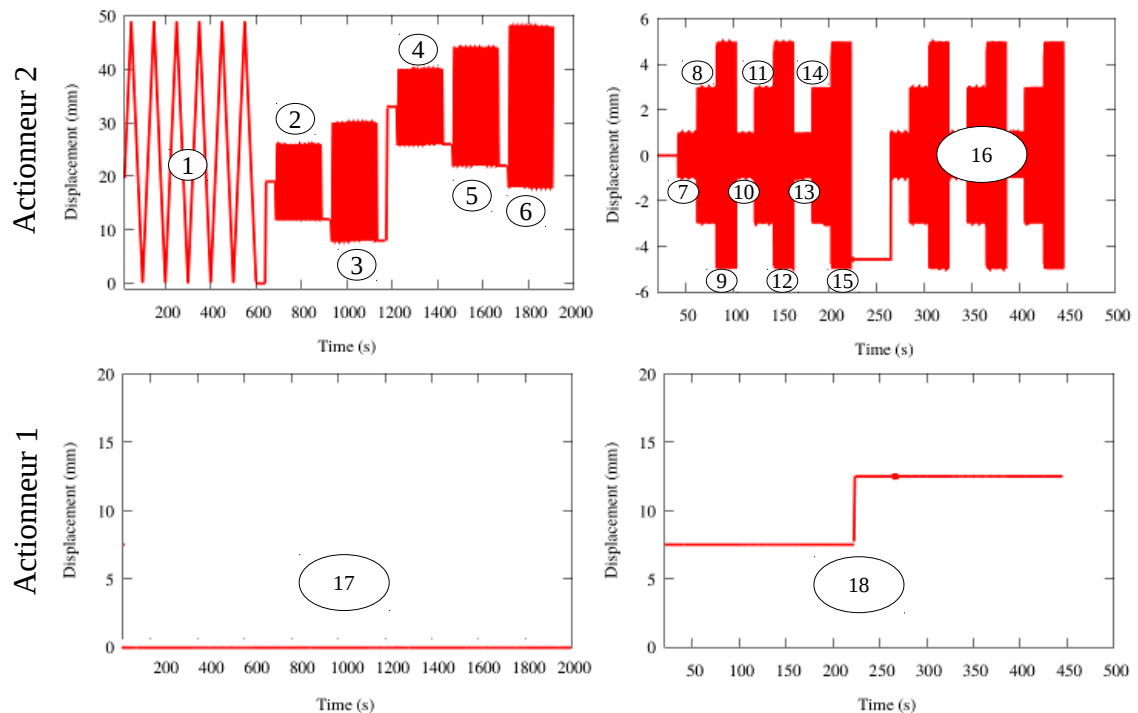


Figure A.1 – Signal de l'essai dynamique

- (8) Déplacement statique de 7.5mm et signal sinusoïdal de fréquence 3Hz et d'amplitude entre -3 et 3 mm (Déplacement statique de 7.5mm)
- (9) Déplacement statique de 7.5mm et signal sinusoïdal de fréquence 3Hz et d'amplitude entre -5 et 5 mm (Déplacement statique de 7.5mm)
- (10), (11), (12) correspondent respectivement à (7), (8) et (9) mais à 10Hz
- (13), (14), (15) correspondent respectivement à (7), (8) et (9) mais à 15Hz
- (16) correspond au bloc (7), (8), (9), (10), (8), (12), (13), (14) et (15) mais avec un déplacement statique de 12.5mm

Les essais dynamiques ont permis de recueillir les informations suivantes :

- Evolution de la raideur dynamique
Cette raideur est définie comme étant la pente de la droite reliant les points extrêmes d'un cycle donné (voir figure A.2).
- Evolution de l'aire d'hystérésis
L'aire d'hystérésis est définie comme étant l'aire de la boucle ABA.

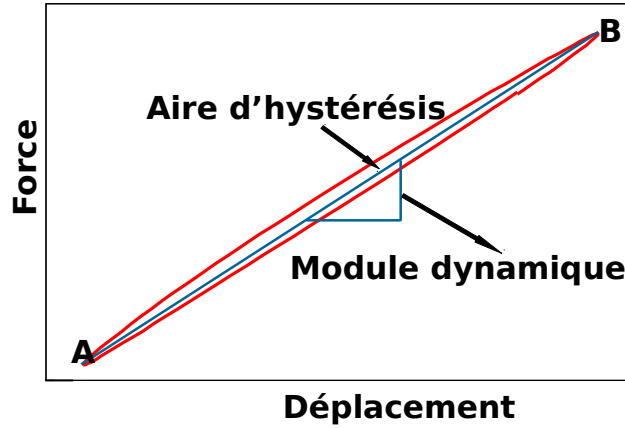


Figure A.2 – Définition de la raideur dynamique

A.2 Détermination des valeurs de contraintes et déformations locales en fonctions des valeurs globales

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes H2 et ont été pilotés en déplacement. Les éprouvettes en forme d'haltère ont l'avantage d'avoir des champs de déformation et de contrainte uniformes dans leurs zones utiles quand elles sont sollicitées. Ceci offre un réel bénéfice pour l'identification des propriétés matériaux dans les lois de comportement. Pour la mesure des valeurs locales, il a été supposé qu'il existe des relations entre les valeurs globales de contrainte et déformation et les valeurs locales et qui ne dépendent que de la géométrie des éprouvettes. Pour déterminer ces relations, un essai a été réalisé sur deux éprouvettes H2 pour plusieurs niveaux de déformations et à chaque niveau, les valeurs locales de contrainte et de déformation sont mesurées. Ces mesures ont été confrontées à celles d'une simulation abaqus pour valider les relations. Pour un déplacement de ΔU dans la direction 1, on définit les valeurs λ_{11}^{loc} , λ_{11}^{glob} , Π_{11}^{loc} et Π_{11}^{glob} comme suivant :

$$\lambda_{11}^{glob} = \frac{L_0 + \Delta U}{L_0}$$

$$\lambda_{11}^{loc} = e^{LE11} \text{ pour les valeurs issues d'abaqus}$$

$$\lambda_{11}^{loc} = \frac{l}{l_0} \text{ pour les valeurs expérimentales}$$

$$\Pi_{11}^{glob} = \frac{F}{S_0}$$

$$\Pi_{11}^{loc} = \frac{\sigma_{11}^{loc}}{\lambda_{11}^{loc}}$$

ΔU	1	λ_{11}^{glob}	λ_{11}^{loc}
0	24.41	1.00	1.00
4	27.98	1.08	1.15
8	30.75	1.16	1.26
12	34.07	1.24	1.40
16	36.68	1.32	1.50
20	38.80	1.40	1.59
24	40.21	1.48	1.65
28	42.52	1.56	1.74
32	47.00	1.64	1.93
36	51.29	1.72	2.10

Table A.1 – Valeurs expérimentales sur un H2

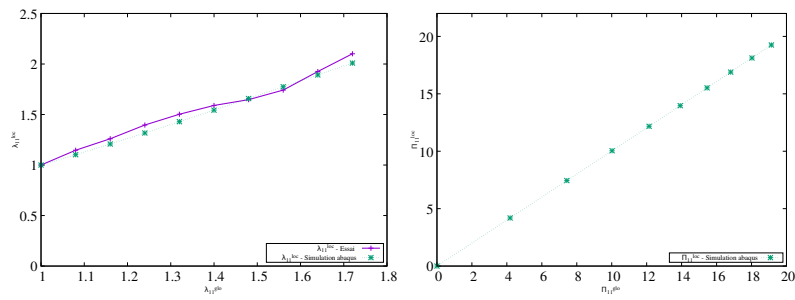
ΔU	λ_{11}^{glob}	λ_{11}^{loc}	Π_{11}^{glob}	Π_{11}^{loc}
0	1.00	1.00	0.00	0.00
4	1.08	1.10	4.19	4.19
8	1.16	1.21	7.43	7.44
12	1.24	1.32	10.02	10.04
16	1.32	1.43	12.14	12.17
20	1.40	1.54	13.92	13.97
24	1.48	1.66	15.46	15.52
28	1.56	1.77	16.81	16.90
32	1.64	1.89	18.02	18.13
36	1.72	2.01	19.13	19.25

Table A.2 – Valeurs numériques - Abaqus

La figure A.3 montre une relation affine entre les valeurs locales d'élongations et une relation linéaire entre les valeurs de contraintes. Des interpolations à l'aide du logiciel mathematica donne les relations suivantes entre ces grandeurs :

$$\lambda_{11}^{loc} \approx 0.7 * \lambda_{11}^{glob} + 0.3 \quad (\text{A.1})$$

$$\Pi_{11}^{loc} \approx \Pi_{11}^{glob} \quad (\text{A.2})$$



(a) Elongations locales en fonction d'élongations globales (b) Contraintes locales en fonction de contraintes globales

Figure A.3 – Evolution des valeurs locales en fonction des valeurs globales

A.3 L'essai d'anisotropie

Cette campagne fait suite à des observations précédemment faites sur le vieillissement thermique sous charge des éprouvettes H2.

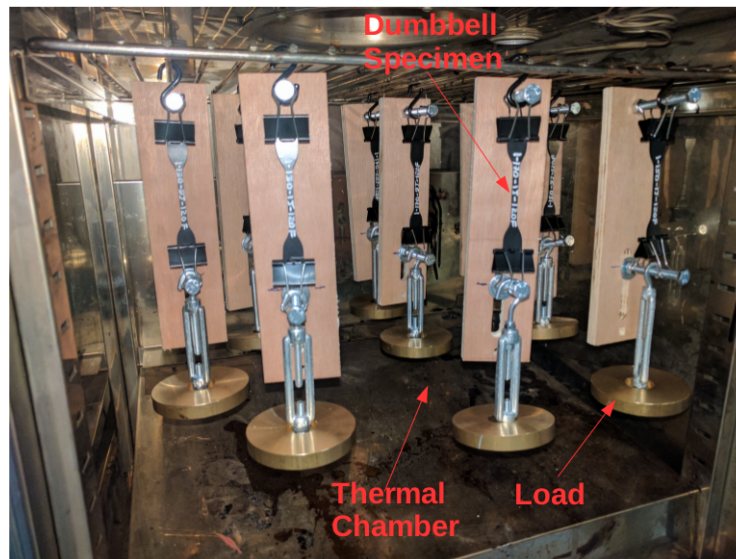
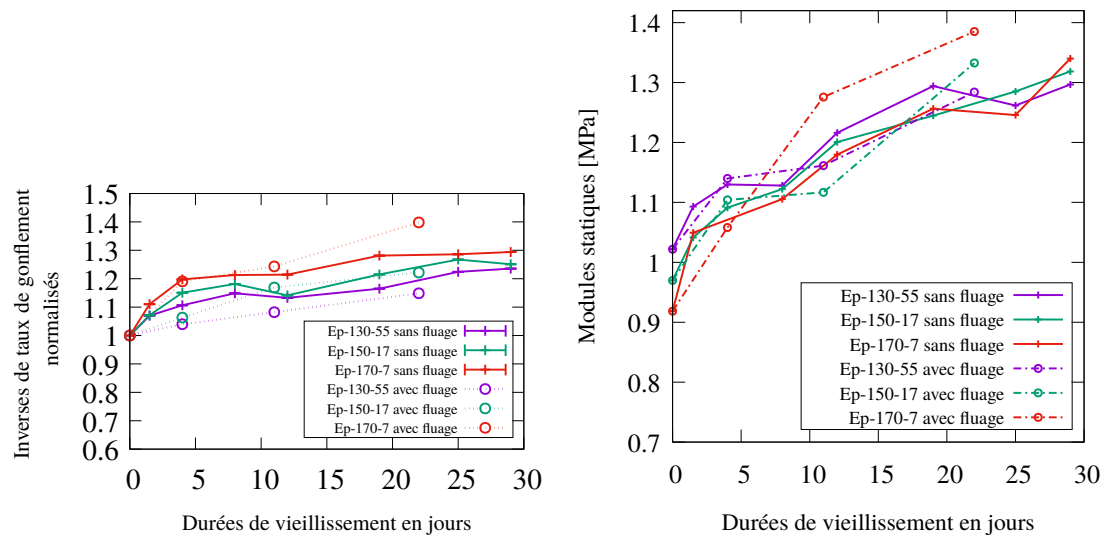


Figure A.4 – Dispositif d'essai pour fluage à 70 °C

Des éprouvettes H2 auxquelles sont suspendues des masses de 300g sont introduites dans un four à 70°C (figure A.4). On vient ensuite prélever périodiquement ces éprouvettes pour les caractériser à travers des essais statiques, dynamiques et physico-chimiques (essai de gonflement).



(a) Taux de gonflement sous fluage à 70 ° C sous fluage (b) Evolution de la raideur statique à 70 ° C sous fluage

Figure A.5 – Rapport entre densité de réticulation et raideur statique sous vieillissement thermique à 70 ° C

Bien que les évolutions des raideurs statiques semblent être en concordance avec les évolutions des inverses de taux de gonflement (figure A.5), on pourrait encore se poser des questions sur l'impact de la modification du caractère aléatoire de l'organisation des chaînes induite par la direction du chargement sur le comportement mécanique des matériaux après le vieillissement thermique. Ceci amène à effectuer d'autres essais pour investiguer le comportement directionnel des matériaux après le fluage thermique.

a) Définition du protocole d'essai

L'idée de cet essai est de faire un test de vieillissement thermique sous état de contrainte de cisaillement homogène comme décrit sur la figure A.7.

SMAC livre le matériau sous forme disques de diamètre 230mm et d'épaisseur 2mm. La première contrainte est qu'il faut que les dimensions de l'éprouvette soient en accord avec le livrable de SMAC.

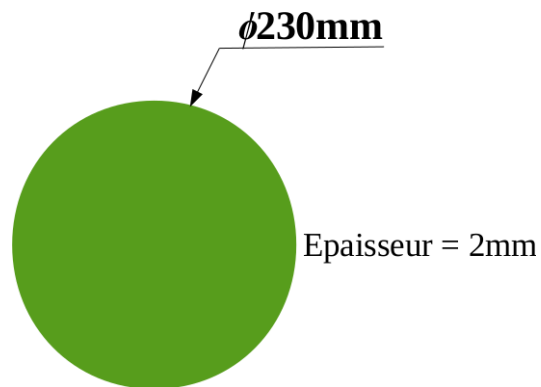


Figure A.6 – Dimension du livrable smac

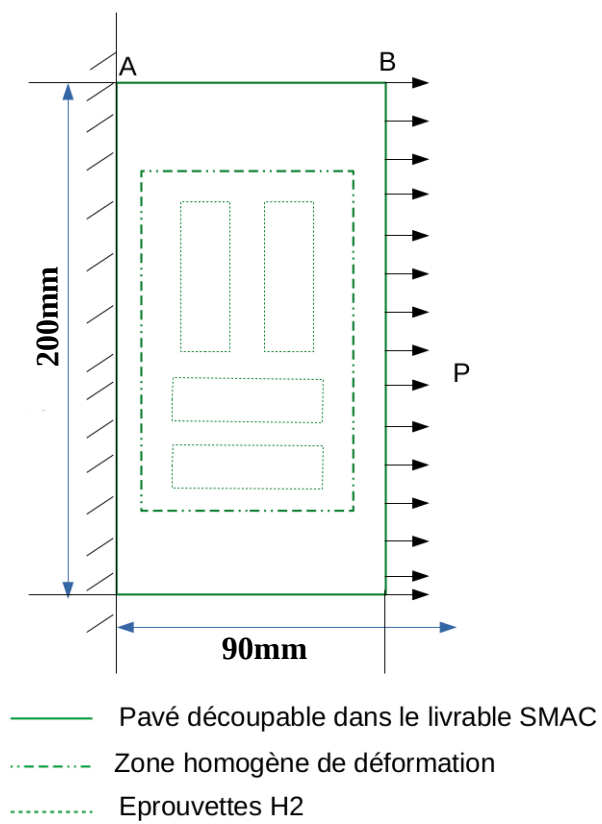


Figure A.7 – Dimensions du livrable SMAC

Pour déterminer la zone homogène de déformation, une simulation abaqus est faite.

b) Simulation abaqus des conditions d'essai

- **Matériau**

La densité d'énergie libre choisie est celle de Mooney-Rivlin. Densité d'énergie libre : $U = c_{10}(\bar{\mathbf{I}}_1 - 3) + c_{01}(\bar{\mathbf{I}}_2 - 3) + \frac{1}{D}(\mathbf{J} - 1)^2$

Les paramètres du modèle sont mentionnés dans le tableau ci-dessous.

c_{10}	c_{01}	D
$0.27[MPa]$	0	$10^{-5}[MPa]^{-1}$

Table A.3 – Paramètres du matériau

- **Conditions de bords**

Les déplacements sont bloqués dans les 3 directions sur la face A.

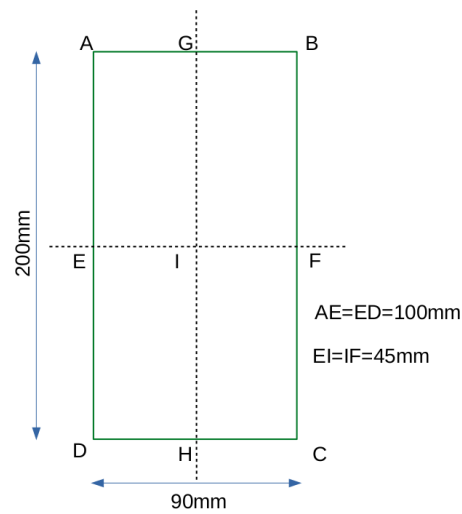
On impose un déplacement de 20mm dans la direction de la charge P sur la face B tandis que le déplacement est bloqué dans les deux autres directions.

- **Maillage** : Eléments C3D20H

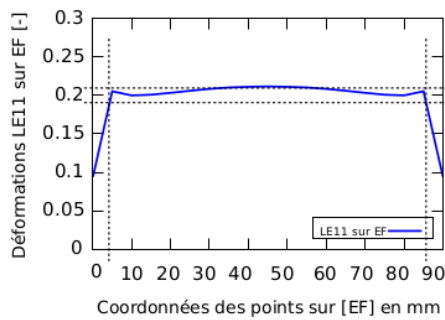
- **Résultats**

Nous représentons sur la figure A.8 la déformation LE11 sur les axes EF et les axes GH. Sur la base de cette figure, on peut considérer que la déformation LE11 est homogène dans la zone $[4.5-85.5] \times [12.5-177.5]$ avec une erreur absolue de 2%.

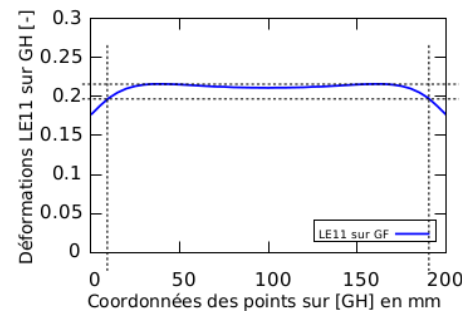
Dans la suite du dimensionnement du protocole, nous considérons la déformation homogène dans la zone $[7.5-82.5] \times [40-160]$. Les éprouvettes H2 sont découpées dans cette zone.



(a) Dimension de l'éprouvette



(b) LE11 sur EF



(c) LE11 sur GH

Figure A.8 – Déformation dans l'éprouvette

c) Montage d'essai

On imagine un essai de vieillissement sous fluage comme montré sur la figure de montage A.9. Nous avons choisi de faire cet essai avec le matériau EP-170 puisqu'il est plus susceptible d'évoluer que les deux autres.

Durée totale de vieillissement : 31 jours

Caractérisations : Etat vierge, 5 jours, 10 jours, 17 jours et 31 jours

Température de vieillissement : 70°C.

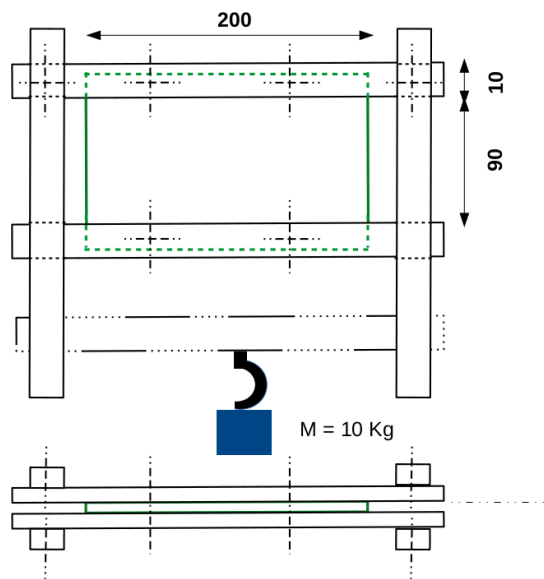


Figure A.9 – Montages pour les essais de vieillissement sous charge

A.4 Relation entre la densité de réticulation de Flory et l'inverse de taux de gonflement

Le solvant choisi pour les tests de gonflement est le xylène. L'équation de Flory-Rehner relie la proportion (volumique) de la gomme pure ν_r après gonflement à la densité de réticulation $1/M_c$ et est donnée par la relation (A.3).

$$- [\ln(1 - \nu_r) + \nu_r + \chi \nu_r^2] = \frac{V_s}{\bar{\nu} M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \left(\nu_r^{\frac{1}{3}} - \frac{\nu_r}{2}\right) \quad (\text{A.3})$$

χ : Paramètre d'interaction polymère-solvant

V_s : Volume molaire du solvant

$\bar{\nu}$: Volume spécifique du polymère

M : Masse molaire du polymère

Si on fait l'hypothèse que la relation (A.3) reste vérifiée même en cas de présence de charges dans le matériau, la quantité ν_r est donnée par la relation

$$\nu_r = \frac{V_{rb}}{V_{ra}}$$

où V_{rb} désigne le volume de polymère avant le gonflement et V_{ra} le volume de polymère après le gonflement. Les grandeurs V_{rb} et V_{ra} sont données respectivement par les relations (A.4) et (A.5).

$$V_{pb} = \frac{(1 - \phi_m)m_a}{\rho_p} \quad (\text{A.4})$$

$$V_{pa} = \frac{(1 - \phi_m)m_a}{\rho_p} + \frac{m_a - m_b}{\rho_s} \quad (\text{A.5})$$

ρ_p est la masse volumique de la gomme et ρ_s désigne la masse spécifique du solvant. m_a désigne la masse du matériau après le gonflement et m_b la masse du matériau après gonflement, avec présence de charges. On note ϕ_m la proportion massique de charges dans l'élastomère non gonflé.

Avec les définitions précédentes, la proportion de gomme ν_r , définie par l'expression $\frac{V_{rb}}{V_{ra}}$ est donnée par la relation A.6.

$$\frac{1}{\nu_r} = 1 + \frac{\rho_p}{\rho_s} \frac{m_a - m_b}{m_b} \frac{1}{1 - \phi_m} \quad (\text{A.6})$$

On retrouve cette expression dans la thèse de Ramier [RAMIER 2004].

Valeurs numériques du problème

Le paramètre d'interaction polymère solvant peut-être calculé à l'aide de la relation (A.7) [GRULKE 1999].

$$\chi = \chi_s + \chi_h = 0.34 + \frac{V_s}{RT}(\delta_r - \delta_s)^2 \quad (\text{A.7})$$

δ_r et δ_s sont les paramètres de solubilité respectifs de l'élastomère et du solvant (xylène). $\delta_r^{(1)} = 17.2 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_s = 18 \text{ MPa}^{1/2}$, $V_s = 123 * 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $R = 8.314 \text{ J/mol/K}^{-1}$ et $T = 298.15 \text{ K}$.

Avec la relation (A.7), on obtient :

$$\chi = 0.37$$

$$\rho_s = 0.863 \text{ kg/dm}^3 \text{ et } \rho_r = 1.01 \text{ g/cm}^3. \phi_m = 0.4$$

(1). Les paramètres de solubilité ont été pris dans le livre de Sperling [SPERLING 2006]

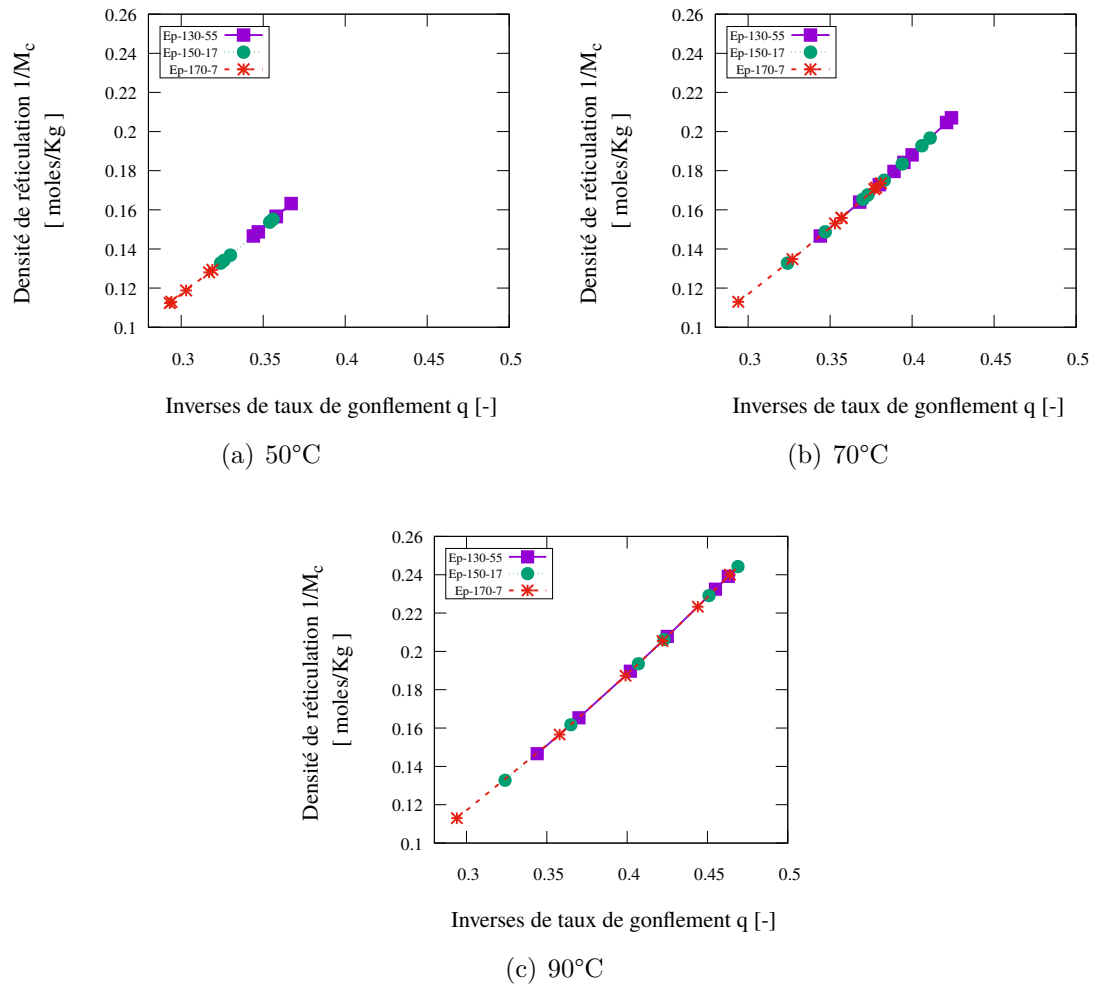


Figure A.10 – Relation entre la densité de réticulation calculée avec l'équation de Flory et l'inverse du taux de gonflement

A.5 Campagne expérimentale sur les plots cylindriques

Dans cette partie, des plots de compression ont été vieillis pendant 7 jours dans une étuve à 90°C. Ensuite des essais de relaxation par paliers et des essais de compression dynamiques sont effectués sur ces plots de diamètre 18mm et de hauteur 25mm dans le but d'étudier l'évolution des propriétés du matériau sous vieillissement thermique. Le module statique, le module dynamique et l'aire d'hystérésis sont définies comme dans la première partie.

a) Essais de relaxations par paliers

Le signal de l'essai de relaxation en compression est défini comme suit :

- 6 cycles triangulaires de fréquence 3mm/min entre 0.5mm et 5.5mm pour enlever l'effet Mullins
- 4 niveaux de relaxations : 0.5mm, 1.25mm, 2.5mm, 5mm.

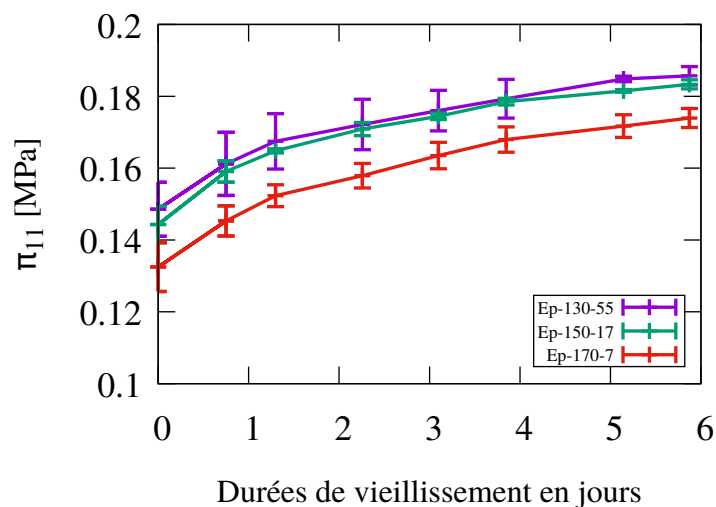


Figure A.11 – Evolution de la raideur statique

On remarque que la raideur statique est croissante avec la durée de vieillissement. Aussi remarque-t-on qu'en compression, le matériau Ep-130-55 est plus raid que l'éprouvette Ep-150-17 et ce dernier est plus raid que l'éprouvette Ep-170-7 (cf. A.11).

b) Essais de compressions dynamiques

Le signal de l'essai dynamique est défini comme suit :

- 6 cycles triangulaires entre 0.5mm et 6mm pour enlever l'effet Mullins
- Signaux sinusoïdaux : 4 fréquences (1Hz, 3Hz, 10Hz et 15Hz) X 3 amplitudes (<1-1.25>, <1-2.5>, <1-5>)

On observe une augmentation générale de la raideur dynamique et donc de la densité de réticulation et un raccourcissement des ponts. On observe également une diminution de l'aire d'hystérésis (cf. A.12). Ceci peut être interprété comme étant la conséquence du raccourcissement des ponts de réticulations.

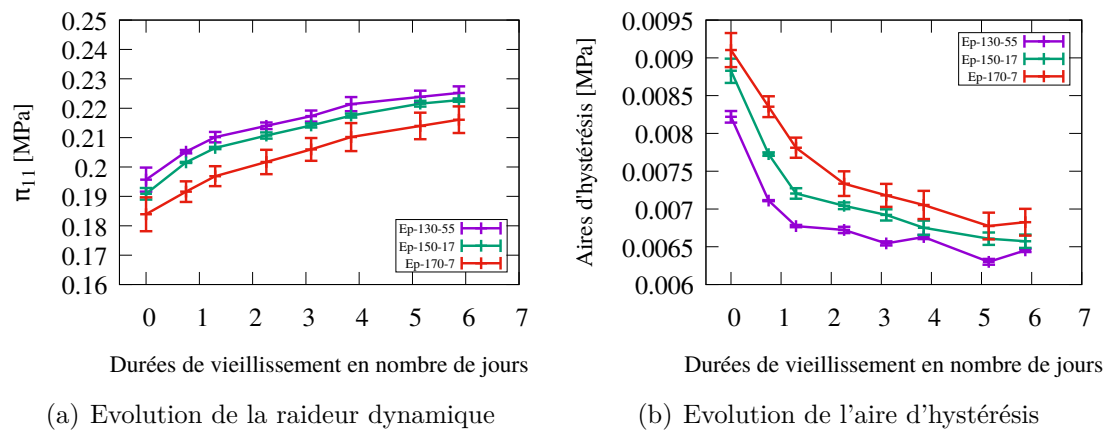


Figure A.12 – Evolution des paramètres dynamiques à fréquence=1Hz, Amplitude=5mm

On observe :

- une augmentation générale de la raideur dynamique et donc la densité de réticulation et un raccourcissement des ponts.
- une diminution de l'aire d'hystérésis. Ceci peut être interprété comme étant la conséquence du raccourcissement des ponts de réticulations.

c) Evolution de l'effet Mullins avec le vieillissement thermique

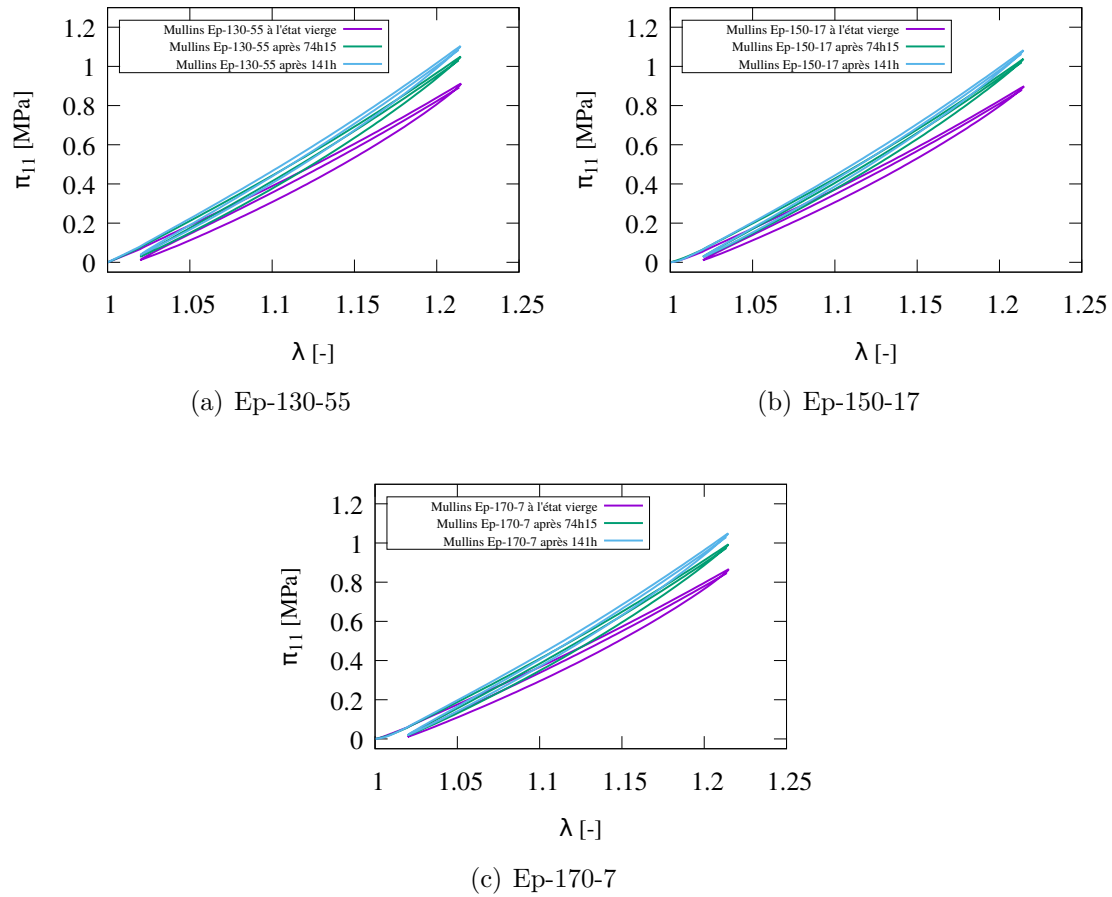


Figure A.13 – Représentation de l'évolution de l'effet mullins

On remarque un raidissement des matériaux dans la phase Mullins lors du vieillissement thermique.

d) Impact du vieillissement thermique sur les temps de relaxation en compression

On remarque que le vieillissement thermique réduit le temps de relaxation des matériaux. On observe également que le matériau relaxe plus pour les plus petites déformations que les grandes.

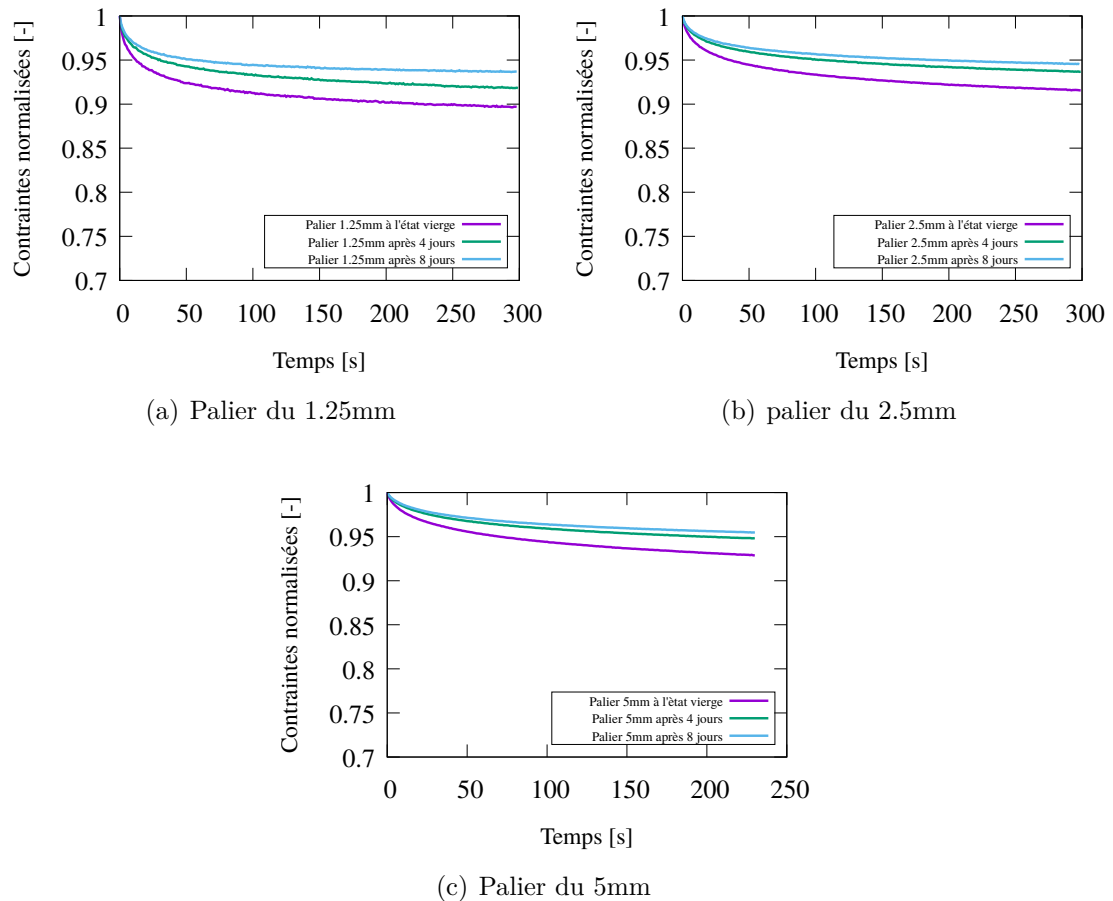


Figure A.14 – Impact du vieillissement sur la relaxation

A.6 Résultats des essais de vieillissement thermique sous fluage des H2

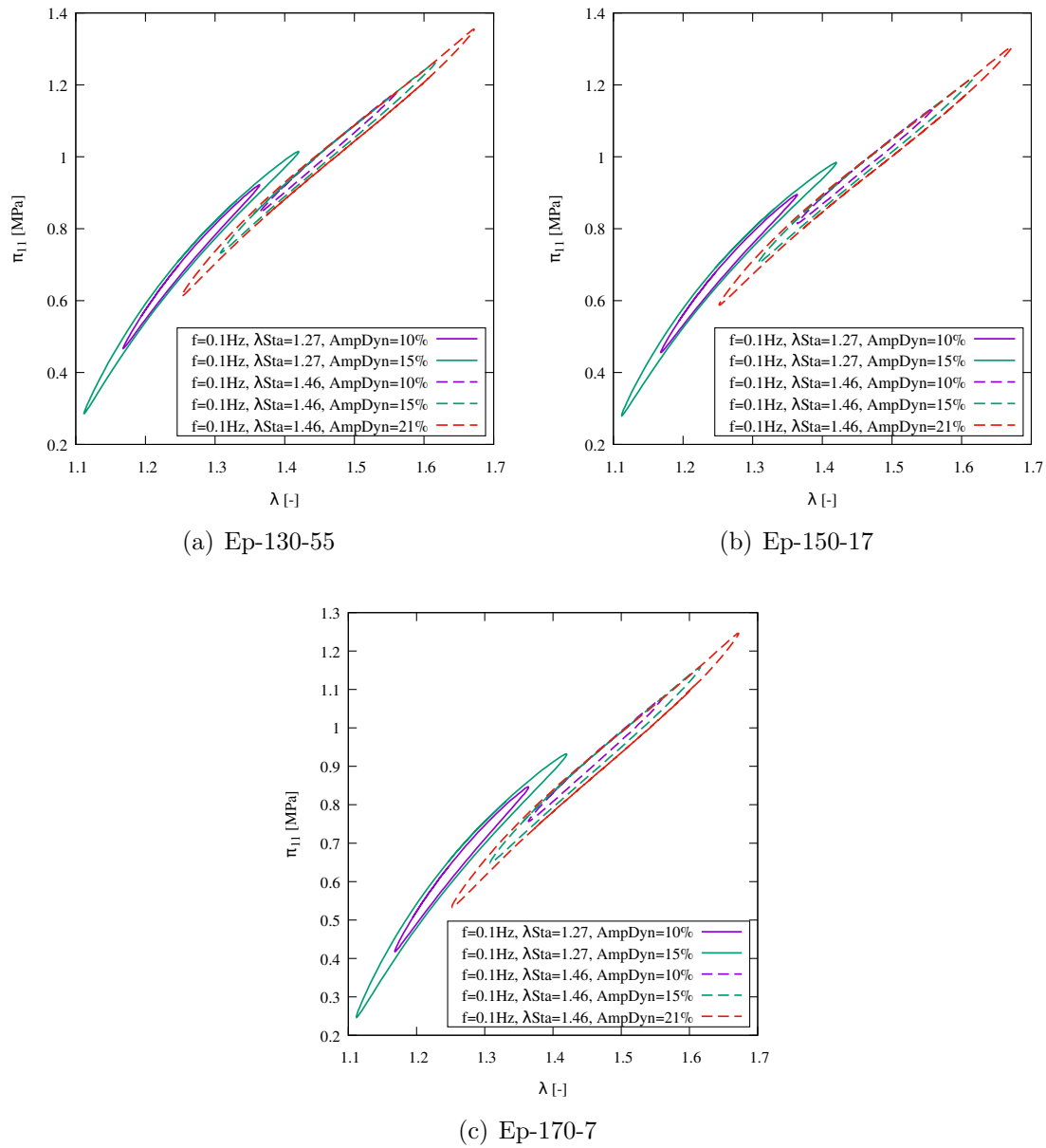


Figure A.15 – Cycles dynamiques stabilisés des H2 à l'état vierge

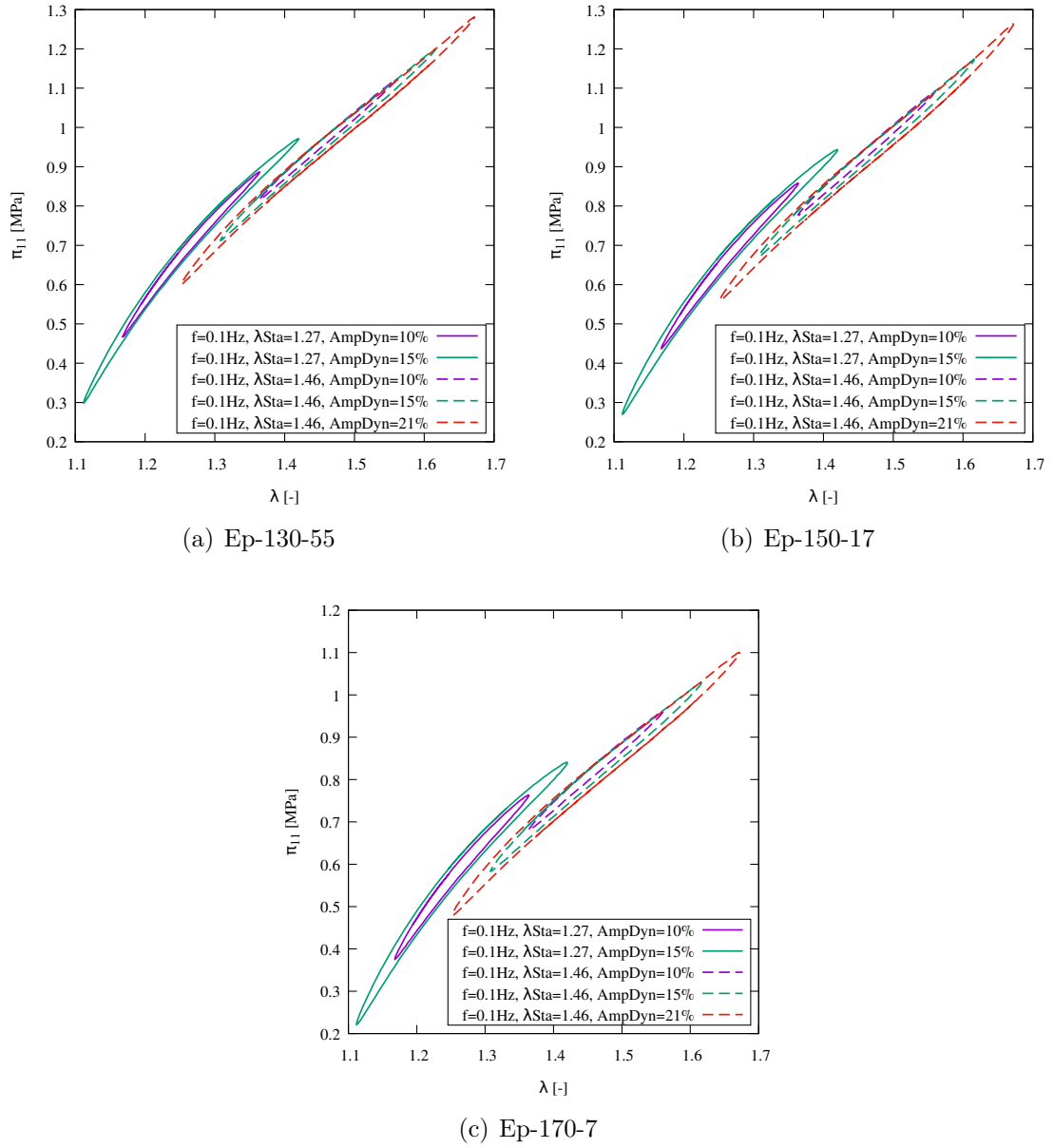


Figure A.16 – Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 5 jours de vieillissement à 50°C

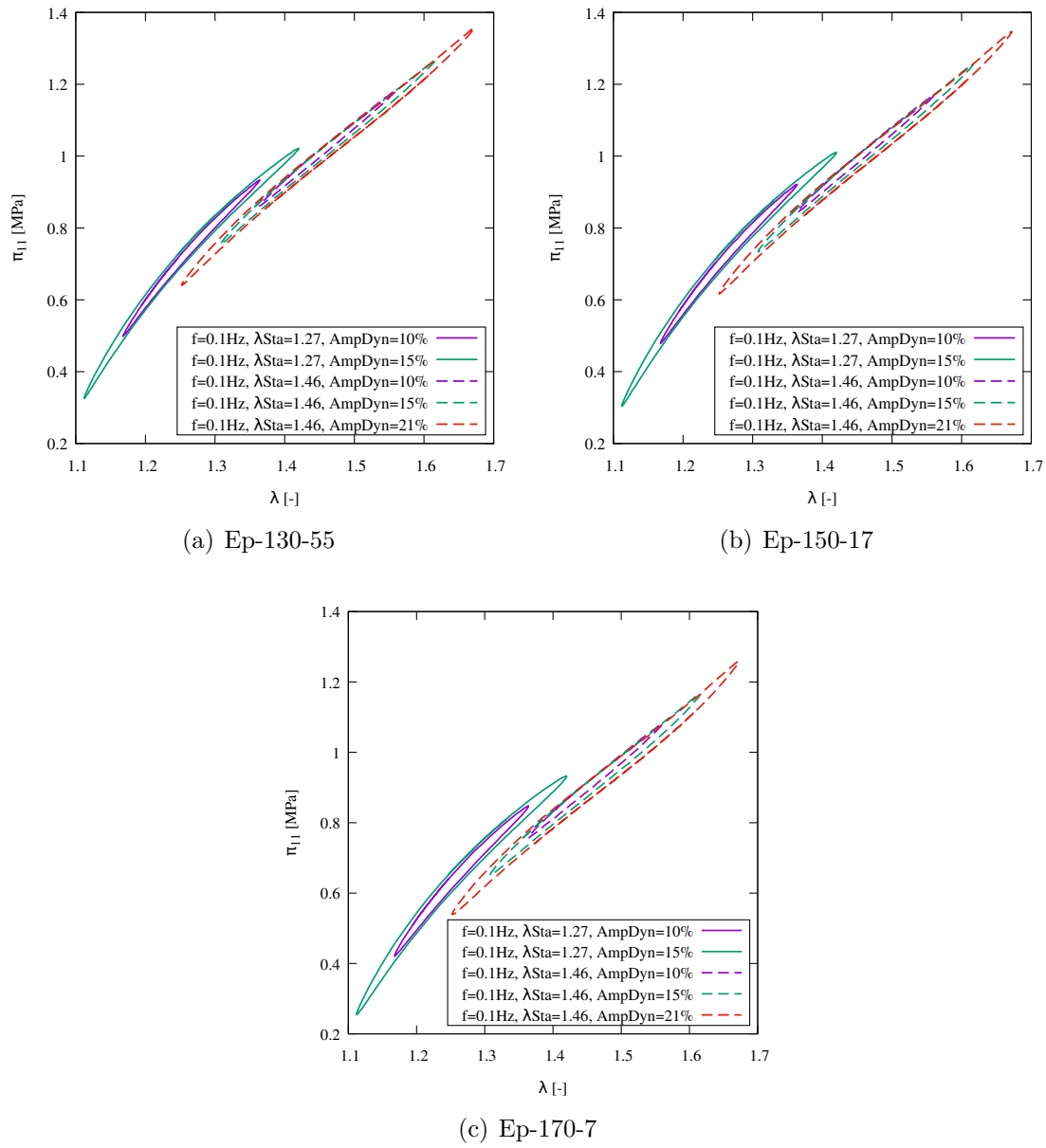


Figure A.17 – Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 17 jours de vieillissement à 50°C

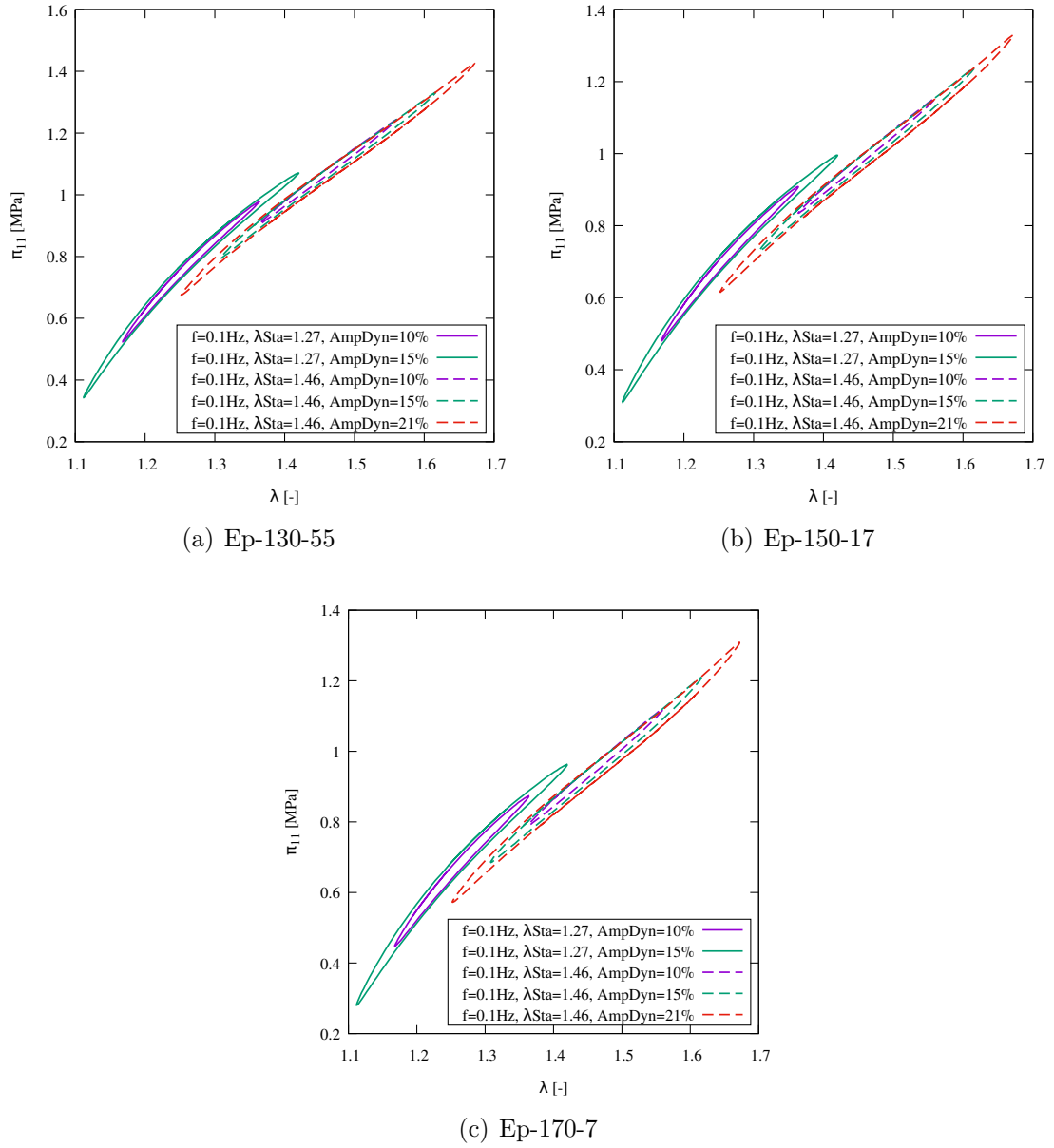


Figure A.18 – Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 31 jours de vieillissement à 50°C

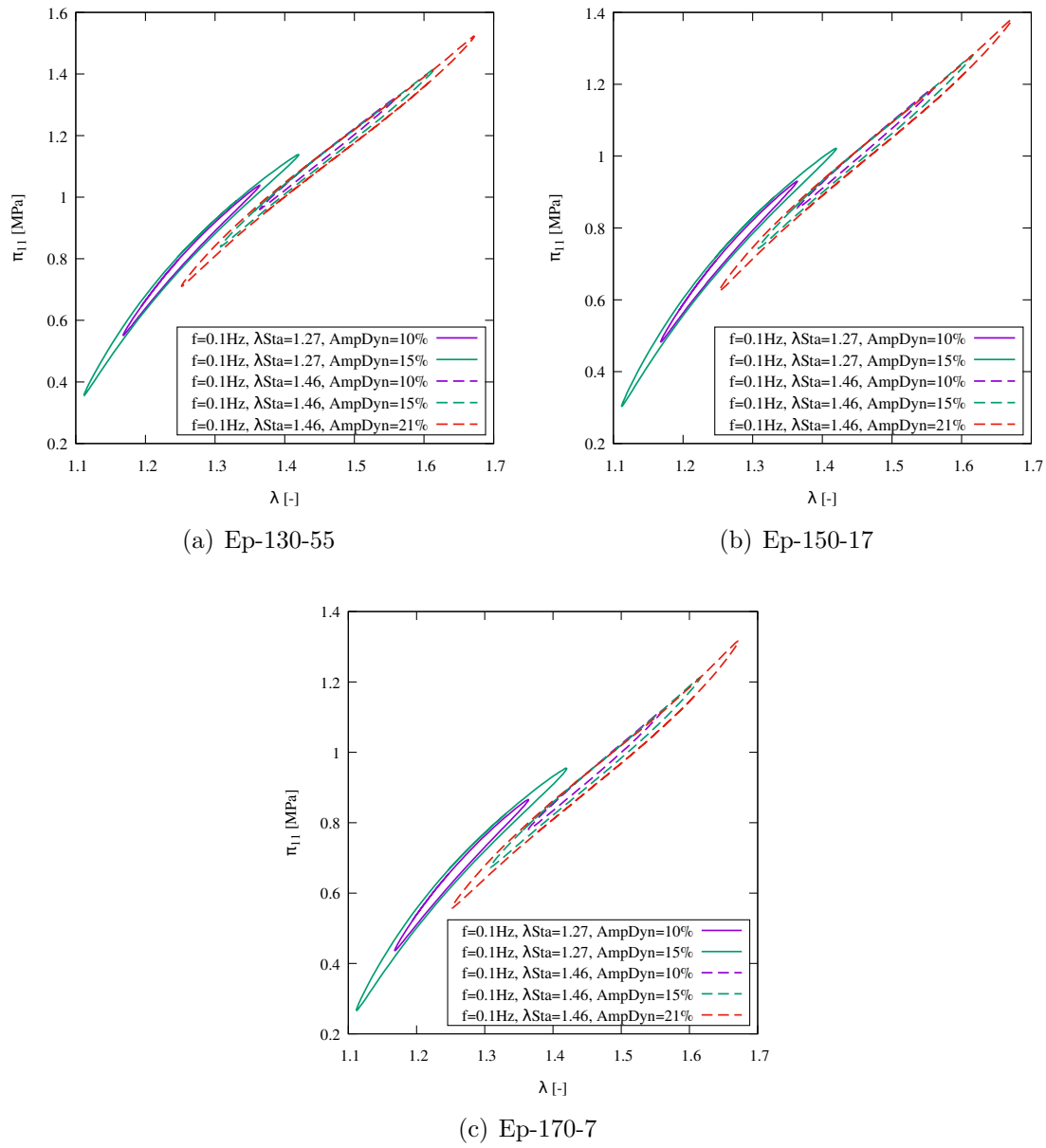
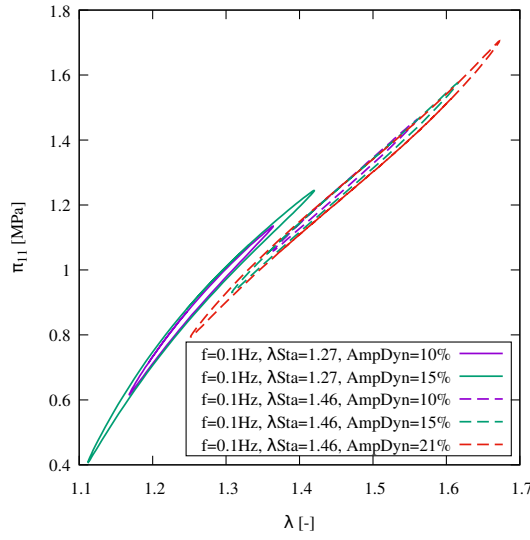
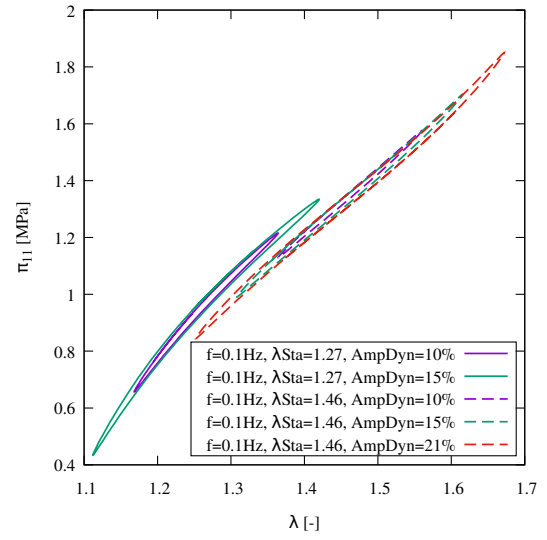


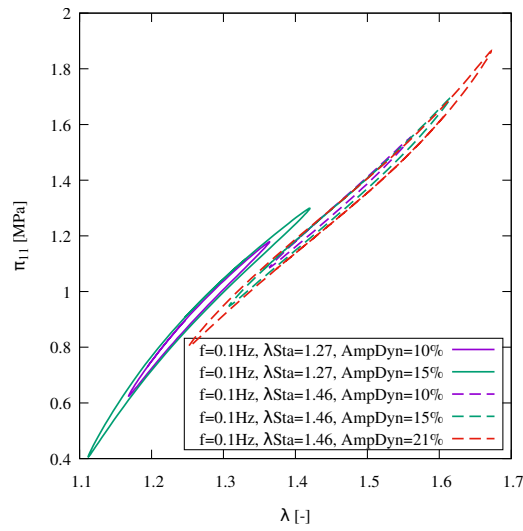
Figure A.19 – Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 4 jours de vieillissement à 70°C



(a) Ep-130-55



(b) Ep-150-17



(c) Ep-170-7

Figure A.20 – Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 29 jours de vieillissement à 70°C

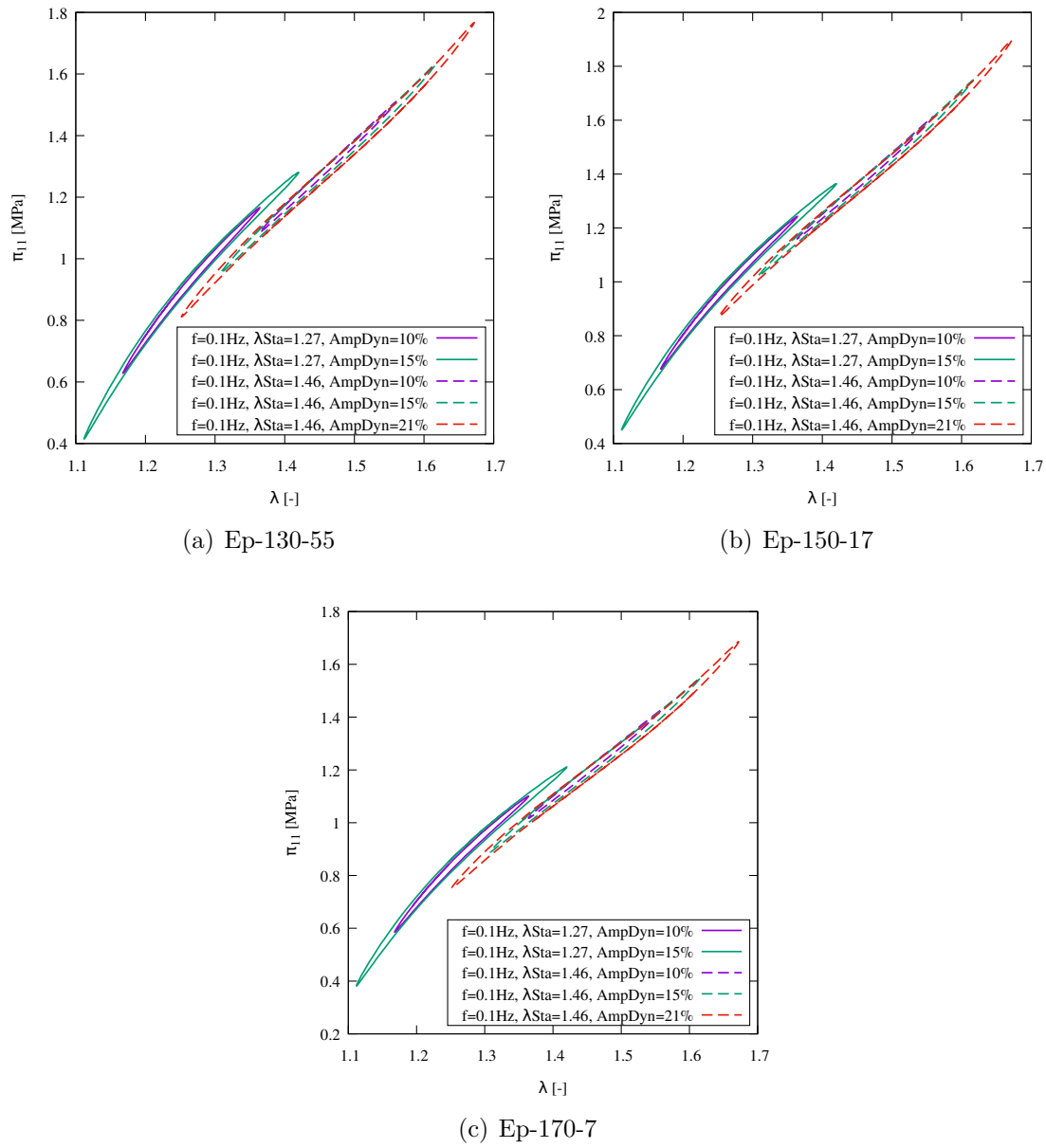


Figure A.21 – Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 4 jours de vieillissement à 90°C

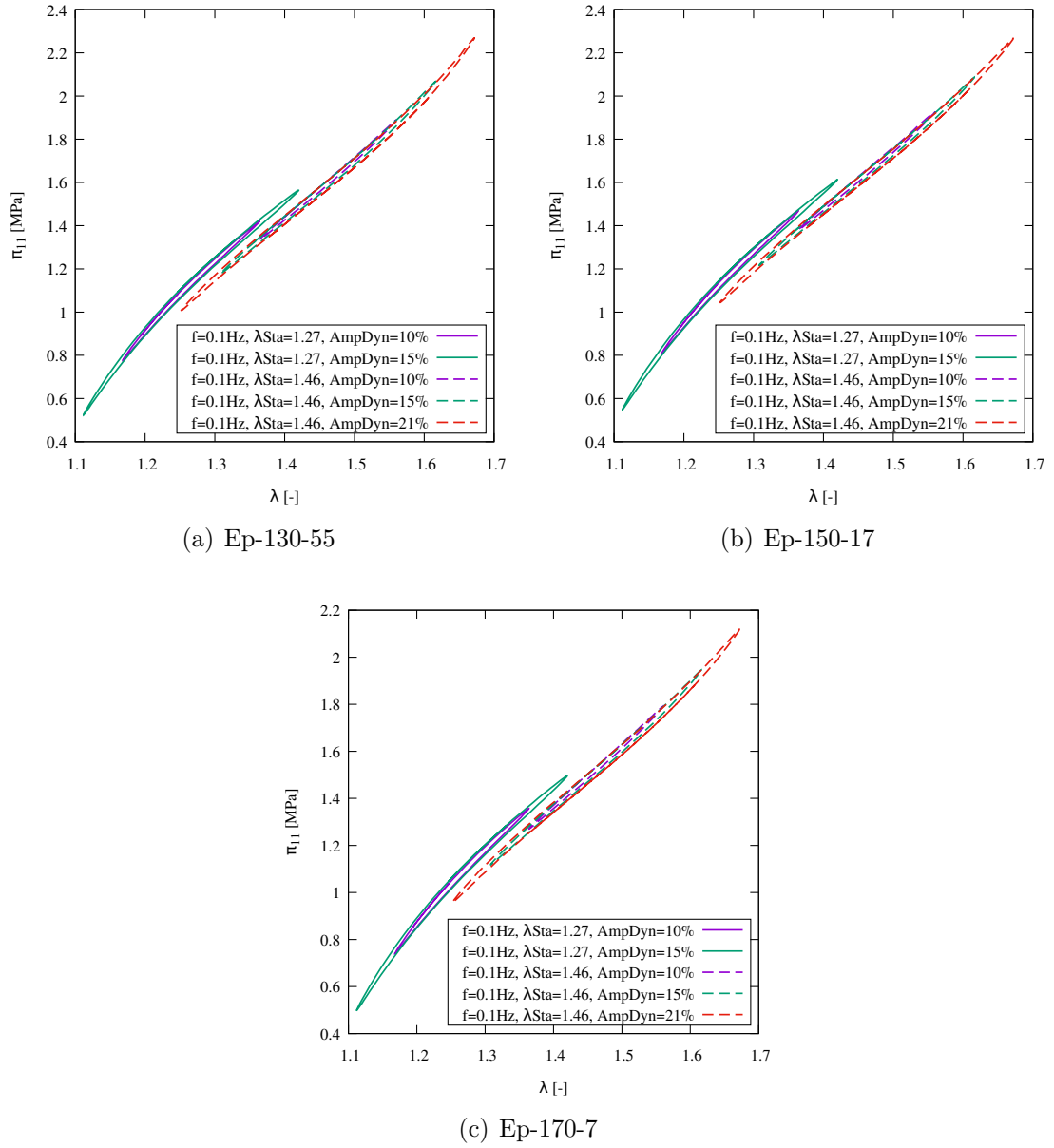


Figure A.22 – Cycles dynamiques stabilisés des H2 après 15 jours de vieillissement à 90°C

Bibliographie

- [Aho+16] K.D. AHOSE, S. LEJEUNES, D. EYHERAMENDY et F. SOSSON. « Caractérisation de l'interaction entre les phénomènes de fatigue et vieillissement thermique d'un polybutadiène chargé ». In : *4eme Journée thématique sur la caractérisation mécanique des élastomères, Marseille, France* (2016).
- [Aho+17a] K.D. AHOSE, S. LEJEUNES, D. EYHERAMENDY et F. SOSSON. « On the relative influence of mechanical and thermal effects on aging of rubber ». In : *Workshop on the Multiphysics Behavior of Rubber, Marseille, France* (2017).
- [Aho+17b] K.D. AHOSE, S. LEJEUNES, D. EYHERAMENDY et F. SOSSON. « On the thermal aging of a filled butadiene rubber ». In : *European Conference on Constitutive Models for Rubbers XI, Munich, Germany* (2017).
- [Aho+17c] K.D. AHOSE, S. LEJEUNES, D. EYHERAMENDY et L. ZHANG. « Modélisation et simulation du comportement multiphysique quasi-incompressible d'élastomères en déformations finies ». In : *CSMA, Giens, France* (2017).
- [AH97] M. AKIBA et A. S. HASHIM. « Vulcanization and crosslinking in elastomers ». In : *Progress in Polymer Science* 22 (1997), p. 475–521. DOI : [10.1016/S0079-6700\(96\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00015-9) (cf. p. 12).
- [Ame50] G. J. Van AMERONGEN. « Influence of structure of elastomers on their permeability to gases ». In : *Journal of Polymer Science* 5.3 (1950), p. 307–332. DOI : [10.1002/pol.1950.120050304](https://doi.org/10.1002/pol.1950.120050304) (cf. p. 33).
- [AW58] E. H. ANDREWS et A. WALSH. « The rupture process in carbon-loaded rubbers : An electron-microscopic investigation ». In : *Journal of polymer science* 33.126 (déc. 1958), p. 39–52. DOI : [10.1002/pol.1958.1203312606](https://doi.org/10.1002/pol.1958.1203312606) (cf. p. 19).

- [ATH46] R. D. ANDREWS, A. V. TOBOLSKY et E. E. HANSON. « The theory of permanent set at elevated temperatures in natural and synthetic rubber vulcanizates ». In : *Journal of Applied Physics* 17 (1946), p. 352–361 (cf. p. 33).
- [Aa07] A. ARRILLAGA et AL. « Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds ». In : *European Polymer Journal* 43 (2007), p. 4783–4799 (cf. p. 13).
- [AGS02] R. A. ASSINK, K. T. GILLEN et B. SANDERSON. « Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by 1H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples ». In : *Polymer* 43.4 (fév. 2002), p. 1349–1355. DOI : [10.1016/S0032-3861\(01\)00661-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00661-9) (cf. p. 42).
- [BLG99] M. BABA, J. LACOSTE et J. GARDETTE. « Crosslinking on ageing of elastomers III. A new method for evaluation of crosslinking based on density measurements ». In : *Polymer Degradation and Stability* 65.3 (sept. 1999), p. 421–424. DOI : [10.1016/S0141-3910\(99\)00031-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00031-2) (cf. p. 33).
- [BH47] J. W. BAKER et J. B. HOLDSWORTH. « The mechanism of aromatic side chain reactions with special references to the polar effects of substituents. Part 8. Kinetic elimination of the reaction of aryl isocyanates with methyl alcohols ». In : *Journal of Chemical Society* 26 (1947), p. 713–726 (cf. p. 13).
- [Bal+81] R. C. BALL, M. DOI, S. F. EDWARDS et M. WARNER. « Elasticity of entangled networks. » In : *Polymer* 27 (1981), p. 483. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386181902846> (cf. p. 17).
- [Bel+10] S. BELBACHIR, F. ZAÏRI, G. AYOUB, U. MASCHKE, M. NAÏT-ABDELAZIZ, J.M. GLOAGUEN, M. BENGUEDIAB et J.M. LEFEBVRE. « Modelling of photodegradation effect on elastic-viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films ». In : *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 58 (2010), p. 241–255. DOI : [10.1016/j.jmps.2009.10.003](https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.10.003) (cf. p. 30–32).
- [BB99] J. S. BERGSTRÖM et M. C. BOYCE. « Mechanical Behavior of Particle Filled Elastomers ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 72.4 (1999), p. 633–656. DOI : [10.5254/1.3538823](https://doi.org/10.5254/1.3538823) (cf. p. 19).
- [BP52] A. F. BLANCHARD et D. PARKISON. « Breakage of Carbon-Rubber Networks by Applied Stress ». In : *Industrial and Engineering Chemistry* (avr. 1952), p. 799–812. DOI : [10.1021/ie50508a034](https://doi.org/10.1021/ie50508a034) (cf. p. 19).

- [BSW51] G. W. BLUM, J. R. SHELTON et H. WINN. « Rubber oxidation and ageing studies ». In : *Industrial and Engineering Chemistry* 43 (1951), p. 464–471 (cf. p. 33).
- [Bou+18a] R. BOUAZIZ, K.D. AHOSE, F. SOSSON, S. LEJEUNES et D. EYHERAMENDY. *Characterization and Modeling of a filled rubber submitted to thermal ageing*. (Soumis), 2018.
- [Bou+18b] R. BOUAZIZ, S. LEJEUNES, D. EYHERAMENDY, K.D. AHOSE et F. SOSSON. « Thermo-mechanical modeling of the chemo-physical evolution of filled rubbers submitted to severe thermodynamic loadings, Milano, Italie ». In : *11th International Conference on the Mechanics of Time Dependent Materials* (2018).
- [Bou97] M. N. BOUCHEREAU. *Génie mécanique des caoutchoucs : Formulation des élastomères*. Gsell, G. et Coupar A., APOLLOR, INPL, LRCPP, FIRTEC, 1997, p. 9–33. ISBN : 2-9510704-0-3 (cf. p. 15, 16).
- [BA00] M. C. BOYCE et E. M. ARRUDA. « Constitutive models of rubber elasticity : a review ». In : *Rubber Chem. Technol.* 73 (2000), p. 504 (cf. p. 17).
- [BNS80] D. W. BRAZIER, G. H. NICKEL et Z. SZENTGYORGHY. « Enthalpic analysis of vulcanization by calorimetry. Thiuram monosulfide /sulfur vulcanization of NR, BR, SBR. » In : *Rubber Chemistry and Technology* 53 (1980), p. 160 (cf. p. 13).
- [BW58] W. BRISTOW et W. F. WATSON. « Cohesive energy densities of polymers. Part 1.—Cohesive energy densities of rubbers by swelling measurements ». In : *Transactions of the Faraday Society* 54 (1958), p. 1731–1741. DOI : [10.1039/TF9585401731](https://doi.org/10.1039/TF9585401731). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/TF9585401731> (cf. p. 37).
- [Bru61] Stephen D. BRUCK. « Extension of the Flory-Rehner Theory of Swelling to an Anisotropic Polymer System ». In : *Journal of research of the National Bureau of Standards* 65A (déc. 1961), p. 485–487. DOI : [10.1002/pol.1961.1205516237](https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205516237). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1961.1205516237> (cf. p. 37).
- [Bue58] F. BUECHE. « Tensile strength of filled GR-S vulcanizates ». In : *Journal of Polymer Science* 33.126 (déc. 1958), p. 259–271. DOI : [10.1002/pol.1958.1203312625](https://doi.org/10.1002/pol.1958.1203312625) (cf. p. 19).
- [Cam69] D. S. CAMPBELL. « Structural characterization of vulcanizates part X. Thiol-disulfide interchange for cleaving disulfide crosslinks in natural rubber vulcanizates ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 13 (juin 1969), p. 1201–1214. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.1969.070130609> (cf. p. 35).

- [Cam70] D. S. CAMPBELL. « Structural characterization of vulcanizates. XI. Network-bound accelerator residues ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 14 (juin 1970), p. 1409–1419. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1970.070140601> (cf. p. 35).
- [Cel+00] M. CELINA, A. C. GRAHAM, K. T. GILLEN, R. A. ASINK et L. M. MINIER. « Thermal Degradation Studies of a Polyurethane Propellant Binder ». In : *Rubber Chem. Technol.* 73.4 (2000), p. 678–693. DOI : [10.5254/1.3547613](https://doi.org/10.5254/1.3547613) (cf. p. 33).
- [Cla97] R. CLAVREUL. « Evolution of ethylene propylene copolymers properties during ageing ». In : *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* 131 (août 1997), p. 192–197. DOI : [10.1016/S0168-583X\(97\)00139-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00139-0) (cf. p. 42).
- [CL64] N. E. CLAXTON et J. W. LISKA. « Calculation of state of cure in rubber under variable time temperature conditions ». In : *Rubber Age* 9 (1964), p. 237–244 (cf. p. 15).
- [COR64] A. Y. CORAN. « Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 37 (1964), p. 689–697 (cf. p. 13, 15).
- [CJT95] V. A. COVENEY, D. E. JOHNSON et D. M. TURNER. « A Triboelastic Model for the Cyclic Mechanical Behavior of Filled Vulcanizates ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 68.4 (1995), p. 660–670. DOI : [10.5254/1.3538765](https://doi.org/10.5254/1.3538765) (cf. p. 19).
- [CBW83] T. R. CUADRADO, J. BORRAJO et R. J. J. WILLIAMS. « On the curing kinetics of unsaturated polyesters with styrene ». In : *J. Appl. Polym. Sci.* 28 (1983), p. 485–499 (cf. p. 61).
- [Dan66] E. M. DANNENBERG. « Molecular slippage mechanism of reinforcement ». In : *Trans. Inst. Rubber Ind.* 42 (1966), p. 26–42 (cf. p. 19).
- [DG63] G. DECKER et D. GUERRY. « An oscillating disk rheometre for measuring dynamic properties during vulcanization ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 36 (1963), p. 689–697 (cf. p. 13).
- [Del+16] A DELATTRE, S LEJEUNES, F LACROIX et S MÉO. « On the dynamical behavior of filled rubbers at different temperatures : Experimental characterization and constitutive modeling ». In : *International Journal of Solids and Structures* 90 (2016), p. 178–193. DOI : [10.1016/j.ijsolstr.2016.03.010](https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2016.03.010) (cf. p. 101).
- [Del14] Alexis DELATTRE. « Caractérisation et modélisation du comportement hyper-viscoélastique d'un élastomère chargé pour la simulation de pièces lamifiées élastomère-métal et étude en fatigue ». Thèse de doct. Sept. 2014 (cf. p. 41, 101, 115, 122).

- [DBG17] J. DIANI, M. BRIEU et P. GILORMINI. « Effect of filler content and crosslink density on the mechanical properties of carbon-black filled SBRs ». In : *CONSTITUTIVE MODELS FOR RUBBER X*. Sous la dir. d'Alexander LION et Michael JOHLITZ. CRC Press, 2017, p. 4–6 (cf. p. 21, 25, 26, 72).
- [Dim03] F. DIMIER. « Injection de systèmes réactifs : Détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation ». In : Cemef, Mines Paristech : Sophia - Antipolis, 2003 (cf. p. 13).
- [Dlu01] Peter R. DLUZNESKI. « Peroxide vulcanization of elastomers ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 74.3 (juil. 2001), p. 451–492. DOI : [10.5254/1.3547647](https://doi.org/10.5254/1.3547647) (cf. p. 62).
- [DA07] J. DUARTE et M. ACHENBACH. « On the modelling of rubber ageing and performance changes in rubbery components ». In : *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 60 (2007), p. 172–175 (cf. p. 34).
- [ETT00] S. F. EDWARDS, H. TAKANO et E. M. TERENTJEV. « Dynamic mechanical response of polymer networks ». In : *Journal of chemical physics* 11.11 (sept. 2000), p. 1. URL : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1290134>.
- [EF68] B. E. EICHINGER et P. J. FLORY. « Thermodynamics of polymer solutions. Part 2.—Polyisobutylene and benzene ». In : *Trans. Faraday Soc.* 64 (1968), p. 2053–2060. DOI : [10.1039/TF9686402053](https://doi.org/10.1039/TF9686402053) (cf. p. 37).
- [EF82] B. ERMAN et P. J. FLORY. « Relationships between stress, strain, and molecular constitution of polymer networks. Comparison of theory with experiments ». In : *Macromolecules* 15 (1982), p. 806–811. DOI : [10.1021/ma00231a023](https://doi.org/10.1021/ma00231a023). URL : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00231a023> (cf. p. 42).
- [EM89] B. ERMAN et L. MONNERIE. « Theory of elasticity of amorphous networks - effect of constraints along chains ». In : *Macromolecules* 22 (1989), p. 3342–3348. URL : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00198a026?journalCode=mamobx> (cf. p. 17).
- [FV05] Bruno FAYOLLE et Jacques VERDU. « Vieillissement physique des matériaux polymères ». In : *Techniques de l'ingénieur* (jan. 2005), p. 1. URL : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-resistance-a-la-corrosion-et-au-vieillissement-42373210/vieillissement-physique-des-materiaux-polymeres-cor108/> (cf. p. 28, 29).

- [FD57] P. J. FLORY et H. DAOUST. « Osmotic pressures of moderately concentrated polymer solutions* ». In : *J. Polym. Sci.* 25.111 (1957), p. 429–440. DOI : [10.1002/pol.1957.1202511104](https://doi.org/10.1002/pol.1957.1202511104) (cf. p. 37).
- [Flo45] Paul J. FLORY. « Tensile Strength in Relation to Molecular Weight of High Polymers ». In : *J. Am. Chem. Soc.* 67 (nov. 1945), p. 2048–2050. DOI : [10.1021/ja01227a506](https://doi.org/10.1021/ja01227a506) (cf. p. 30).
- [FR43] Paul J. FLORY et John REHNER. « Statistical mechanics of crosslinked polymer networks II. Swelling ». In : *Journal of chemical physics* 11.11 (nov. 1943), p. 1. URL : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1723792> (cf. p. 36, 42).
- [FL55] T. G. FOX et S. LOSHAEK. « Influence of Molecular Weight and Degree of Crosslinking on the Specific Volume and Glass Temperature of Polymers ». In : *J. Polym Sci* 15 (1955), p. 371–390. DOI : [10.1002/pol.1955.120158006](https://doi.org/10.1002/pol.1955.120158006) (cf. p. 30).
- [FF50] Thomas G. FOX et Paul J. FLORY. « Second Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight ». In : *J. Appl. Phys* 21 (juin 1950), p. 581–591. DOI : [10.1063/1.1699711](https://doi.org/10.1063/1.1699711) (cf. p. 30).
- [FS93] Y. FUKAHORI et W. SEKI. « Stress analysis of elastomeric materials at large extensions using the finite element method. Part II Stress and strain distribution around rigid spherical particles ». In : *Journal of Materials Science* 28.16 (août 1993), p. 4471–4482. DOI : [10.1007/BF01154959](https://doi.org/10.1007/BF01154959) (cf. p. 19).
- [GKE17] O. GEHRMANN, N. H. KRÖGER et P. ERREN. « Experimental investigation of the compression modulus at a technical EPDM, exposed to cyclic compressive hydrostatic loadings ». In : *CONSTITUTIVE MODELS FOR RUBBER X*. Sous la dir. d'Alexander LION et Michael JOHLITZ. CRC Press, 2017, p. 207–212 (cf. p. 73).
- [GNS83] P. GERMAIN, Q. S. NGUYEN et P. SUQUET. « Continuum Thermodynamics ». In : *Journal of Applied Mechanics* 50 (déc. 1983), p. 1010–1020. DOI : [10.1115/1.3167184](https://doi.org/10.1115/1.3167184) (cf. p. 106).
- [GC92] K. T. GILLEN et R. L. CLOUGH. « Rigorous experimental confirmation of a theoretical model for diffusion-limited oxidation ». In : *Polymer* 33.20 (1992), p. 4358–4365. DOI : [10.1016/0032-3861\(92\)90280-A](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90280-A) (cf. p. 33).
- [GH81] M. GOTTLIEB et M. HERSKOWITZL. « Estimation of the X parameter for poly-(dimethylsiloxane) solutions by the UNIFAC group-contribution method ». In : *Macromolecules* 14.5 (1981), p. 1468–1471. DOI : [10.1021/ma50006a064](https://doi.org/10.1021/ma50006a064) (cf. p. 37).

- [GL10] Jean GRENET et Bernard LEGENDRE. « Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) ». In : *Techniques de l'ingénieur* (déc. 2010). URL : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-thermiques-d-analyse-42384210/analyse-calorimetrique-differentielle-a-balayage-dsc-p1205/> (cf. p. 23).
- [Gru99] E. A. GRULKE. « Solubility Parameter Values ». In : *Polymer handbook*. Sous la dir. de J. BRANDRUP, E. H. IMMERGUT, E. A. GRULKE, A. ABE et D.R. BLOCH. 4^e éd. John Wiley et Sons, 1999, p. 678. ISBN : 0-471-16628-6 (cf. p. 144).
- [GG38] E. GUTH et GOLD. « On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions ». In : *Phys. Rev.* 53 (1938), p. 322 (cf. p. 20).
- [GS36] E. GUTH et R. SIMHA. « Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen. 3. Über die Viskosität von Kugelsuspensionen ». In : *Kolloid-Zeitschrift* 74.3 (1936), p. 266–275. DOI : [10.1007/BF01428643](https://doi.org/10.1007/BF01428643) (cf. p. 20).
- [HJL16] A. HERZIG, M. JOHLITZ et A. LION. « Consumption and diffusion of oxygen during the thermoxidative ageing process of elastomers ». In : *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 47 (mai 2016), p. 376–387. DOI : [10.1002/mawe.201600513](https://doi.org/10.1002/mawe.201600513) (cf. p. 41, 46).
- [HS96] G. A. HOLZAPFEL et J. C. SIRNO. « Entropy elasticity of isotropic rubber-like solids at finite strains ». In : *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 132 (mai 1996), p. 17–44. DOI : [10.1016/0045-7825\(96\)01001-8](https://doi.org/10.1016/0045-7825(96)01001-8) (cf. p. 58).
- [Hor+00] F. HORKAY, G. B. MCKENNA, P. DESCHAMPS et E. GEISLER. « Neutron Scattering Properties of Randomly Cross-Linked Polyisoprene Gels ». In : *Macromolecules* 33 (juin 2000), p. 5215–5220 (cf. p. 37).
- [HP05] Arturo HORTA et M. Alejandra PASTORIZA. « The interaction parameter of crosslinked networks and star polymers ». In : *European Polymer Journal* 41 (juil. 2005), p. 2793–2802. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305705002697> (cf. p. 37).
- [HPS09] M. HOSSAIN, G. POSSART et P. STEINMANN. « A finite strain framework for the simulation of polymer curing ». In : *Part I : Elasticity. Computational Mechanics* 44 (2009), p. 621–630 (cf. p. 34).
- [Hsu+07] Y. T. HSU, K. S. CHANG-LIAO, T. K. WANG et C. T. KUO. « Evolution of ethylene propylene copolymers properties during ageing ». In : *Polymer Degradation and Stability* 92.7 (juil. 2007), p. 1297–1303. DOI : [10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.027](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.027) (cf. p. 42).

- [HK64] D. W. HUKÉ et C. E. KENDALL. « Ultraviolet Absorption Spectroscopy in the Study of Vulcanization ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 37 (1964), p. 709–713 (cf. p. 34).
- [HWR96] H. E. HUNTLEY, A. S. WINEMAN et K. R. RAJAGOPAL. « Chemorheological relaxation, residual stress and permanent set arising in radial deformation of elastomeric hollow spheres ». In : *Mathematics and Mechanics of Solids* 1 (1996), p. 267–299 (cf. p. 34).
- [ID87] A. ISAYEV et J. DENG. « Nonisothermal vulcanization of rubber compounds ». In : *Rubber chemistry and technology* 69 (1987), p. 277–312 (cf. p. 15).
- [JG47a] H. M. JAMES et E. GUTH. « Theory of the increase in rigidity of rubber during cure. » In : *J. Chem. Phys.* 15 (1947), p. 669 (cf. p. 17).
- [JG47b] H. M. JAMES et E. GUTH. « Theory of the increase in rigidity of rubber during cure ». In : *Journal of chemical physics* 15 (nov. 1947), p. 669. URL : <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1746626> (cf. p. 37).
- [JBT05] V. JHA, J. J. BUSFIELD et A. G. THOMAS. « Investigation of interfacial slippage on filler reinforcement in carbon-black filled elastomers ». In : *Constitutive Models for Rubber IV, ECCMR Conference*. Sous la dir. de Per-Erik AUSTRELL et Leif KARI. CRC Press, 2005, p. 459–464 (cf. p. 19).
- [JL12] Michael JOHLITZ et Alexander LION. « Chemo-thermomechanical ageing of elastomers based on multiphase continuum mechanics ». In : *Continuum Mech. Thermodyn.* 25 (2012), p. 605–624. DOI : [10.1007/s00161-012-0255-8](https://doi.org/10.1007/s00161-012-0255-8) (cf. p. 34, 41).
- [KR13] A. Ramezani KAKROODI et D. RODRIGUE. « Degradation behavior of maleated polyethylene/ground tire rubber thermoplastic elastomers with and without stabilizers ». In : *Polym. Degrad. Stab.* 98.11 (nov. 2013), p. 2184–2192. DOI : [10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.017](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.017) (cf. p. 33).
- [KS73] M. E. KAMAL et S. SOUROUT. « Kinetics and thermal characterisation of thermoset cure ». In : *Polymer Engineering Sciences* 13 (1973), p. 59–64 (cf. p. 15).
- [Kar95] S. KARAM. « Modélisation de l’injection des élastomères chargés : approche expérimentale et théorique ». In : *Mines Paristech : Paris* (1995) (cf. p. 13).
- [KS99] M. KLUPPEL et J. SCHRAMM. « An Advanced Micro-Mechanical Model of Hyperelasticity and Stress Softening of Reinforced Rubbers ». In : *Proceedings of Constitutive Models for Rubber* (1999) (cf. p. 19).

- [Koe99] Jack L. KOENIG. « The Chemical Reactions of Network Structures in Elastomers ». In : *Accounts of Chemical Research* 32.9 (1999), p. 1–8. URL : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar9603118> (cf. p. 35).
- [KG70] Gerard KRAUS et J. T. GRUVER. « Thermal expansion, free volume, and molecular mobility in a carbon black-filled elastomer ». In : *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics* 8.4 (avr. 1970), p. 571–581. DOI : [10.1002/pol.1970.160080408](https://doi.org/10.1002/pol.1970.160080408) (cf. p. 58).
- [Lee69] E. H. LEE. « Elastic-plastic deformation at finite strains ». In : *Journal of Applied Mechanics* 36.1 (mar. 1969), p. 1–6. DOI : [10.1115/1.3564580](https://doi.org/10.1115/1.3564580) (cf. p. 102).
- [LCL92] S. N. LEE, M. T. CHIU et H. S. LIN. « Kinetic model for the curing reaction of a tetraglycidyl diamino diphenyl methane/diamino diphenyl sulfone (TGDDM/DDS) epoxy resin system ». In : *Polym. Eng. Sci.* 32 (août 1992), p. 1037–1046. DOI : [10.1002/pen.760321509](https://doi.org/10.1002/pen.760321509) (cf. p. 61).
- [Lej+18a] S. LEJEUNES, K.D AHOSE, D. EYHERAMENDY et F. SOSSON. « Characterization and modeling of the thermal aging in a filled rubber ». In : *International Conference on Plasticity, Damage, and Fracture, San-Juan, Porto-Rico* (2018).
- [LBM11] S. LEJEUNES, A. BOUKAMEL et S. MÉO. « Finite element implementation of nearly-incompressible rheological models based on multiplicative decompositions ». In : *Computers & Structures* 89.3 (fév. 2011), p. 411–421. DOI : [10.1016/j.compstruc.2010.11.013](https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2010.11.013) (cf. p. 122).
- [LE18] S. LEJEUNES et D. EYHERAMENDY. « Hybrid free energy approach for nearly incompressible behaviors at finite strain ». In : *Continuum Mechanics and Thermodynamics* (mai 2018), p. 1–15. ISSN : 0935-1175. DOI : [10.1007/s00161-018-0680-4](https://doi.org/10.1007/s00161-018-0680-4) (cf. p. 101, 104, 106, 109).
- [Lej+17] S. LEJEUNES, D. EYHERAMENDY, A. BOUKAMEL et K.D. AHOSE. « Constitutive modeling of a thermal aging behavior due to cyclic mechanical loadings with a multiphysics approach ». In : *11th International Conference on Advanced Computational Engineering and Experimenting, Vienna, Austria* (2017).
- [Lej+18b] S. LEJEUNES, D. EYHERAMENDY, A. BOUKAMEL, A. DELATTRE, S. MÉO et K. D. AHOSE. « A constitutive multiphysics modeling for nearly incompressible dissipative materials : application to thermo-chemo-mechanical aging of rubbers ». In : *Mechanics of time dependent materials* 12.1 (fév. 2018), p. 51–56. ISSN : 1573-2738. DOI :

- 10.1007/s11043-017-9351-2. URL : <https://doi.org/10.1007/s11043-017-9351-2>.
- [Lej+18c] S. LEJEUNES, D. EYHERAMENDY, A. BOUKAMEL, A. DELATTRE, S. MÉO et K. D. AHOSE. « A constitutive multiphysics modeling for nearly incompressible dissipative materials : application to thermo-chemo-mechanical aging of rubbers ». In : *Mechanics of Time-Dependent Materials* 22.1 (2018), p. 51–66. ISSN : 15732738. DOI : 10.1007/s11043-017-9351-2 (cf. p. 101, 102).
- [Lej+16] S. LEJEUNES, D. EYHERAMENDY, A. BOUKAMEL, T.A. N GUYEN et K.D. AHOSE. « A constitutive multiphysics modeling for dissipative materials that can undergo chemical reaction : application to the thermo-chemo-mechanical aging of rubbers ». In : *10th International Conference on Mechanics of Time Dependent Materials, Paris, France* (2016).
- [LES96] James LESEC. « Masses molaires moyennes ». In : *Techniques de l'ingénieur*. (Fév. 1996). URL : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plastochimie-et-analyse-physico-chimique-42139210/masses-molaires-moyennes-a3060/> (cf. p. 30).
- [LS58] F. J. S. LINNIG et James E. STEWART. « Infrared study of some structural changes in natural rubber during vulcanization ». In : *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 60.9 (1958). URL : <http://rubberchemtechnol.org/doi/abs/10.5254/1.3542330?code=rdiv-site> (cf. p. 34).
- [LJ12] A. LION et M. JOHLITZ. « On the representation of chemical ageing of rubber in continuum mechanics ». In : *International Journal of Solids and Structures* 49.10 (mai 2012), p. 1227–1240. DOI : 10.1016/j.ijsolstr.2012.01.014 (cf. p. 2, 34, 41, 61, 102).
- [Loo74] C. T. LOO. « High temperature vulcanization of elastomers : 2. Network structures in conventional sulfphenamide-sulphur natural rubber vulcanizates ». In : *Polymer* 15 (juin 1974), p. 357–365. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386174901773> (cf. p. 35).
- [LCP92] S. LUSTIG, J. CARUTHERS et N. PEPPAS. « Continuum thermodynamics and transport theory for polymer-fluid mixtures ». In : *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992), p. 3037–3057 (cf. p. 34).
- [MV06] G. MARCKMANN et E. VERRON. « Comparison of hyperelastic models for rubberlike materials ». In : *Rubber Chem. Technol.* 79 (2006), p. 835 (cf. p. 17).

- [Mar05] Jean-Marc MARTINEZ. « Modélisation et caractérisation du comportement hyper-visco-plastique d'un élastomère sous sollicitations multi-harmoniques et à différentes températures ». Thèse de doct. Avr. 2005 (cf. p. 8, 10).
- [Mar64] E. A. Di MARZIO. « On the Second-Order Transition of a Rubber ». In : *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A. Physics and chemistry* 68A.6 (nov. 1964), p. 611–617. DOI : [10.6028/jres.068A.059](https://doi.org/10.6028/jres.068A.059) (cf. p. 30).
- [Mas03] P. MASON. « Thermal expansion and viscoelasticity of rubber in relation to crosslinking and molecular packing ». In : *Polymer* 5 (avr. 2003), p. 625–635. DOI : [10.1016/0032-3861\(64\)90212-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(64)90212-5) (cf. p. 58).
- [MFC88] G. B. MCKENNA, K. M. FLYNN et Y. CHEN. « Mechanical and swelling behaviour of crosslinked natural rubber : Consequences of the Flory-Rehner hypothesis ». In : *Polym. Commun.* 29 (1988), p. 272–275 (cf. p. 37).
- [MFC89] G. B. MCKENNA, K. M. FLYNN et Y. CHEN. « Swelling in crosslinked natural rubber : experimental evidence of the crosslink density dependence of χ ». In : *Macromolecules* 31 (oct. 1989), p. 4507–4512. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619090020Y> (cf. p. 37).
- [Mei93] B. MEISSNER. « Bound rubber theory and experiment ». In : *Journal of applied polymer science* 50.2 (oct. 1993), p. 285–292. DOI : [10.1002/app.1993.070500210](https://doi.org/10.1002/app.1993.070500210) (cf. p. 19).
- [Mei00] B. MEISSNER. « Tensile stress-strain behaviour of rubberlike networks up to break. Theory and experimental comparison ». In : *Polymer* 41 (2000), p. 7827 (cf. p. 17).
- [Men08] Hevin P. MENARD. *Dynamic mechanical analysis : a practical introduction*. CRC Press, 2008 (cf. p. 23).
- [Mof+12] Julia Puseletso MOFOKENG, Adriaan Stephanus LUYT, Tamás TÁBI et Jozsef Gabor KOVACS. « Comparison of injection moulded, natural fibre reinforced composites with PP and PLA as matrices ». In : *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 25 (déc. 2012), p. 927–948. DOI : [10.1177/0892705711423291](https://doi.org/10.1177/0892705711423291) (cf. p. 24, 25).
- [Moo51] M. MOONEY. « The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles ». In : *J. Colloid Sci.* 6 (1951), p. 162–170 (cf. p. 20).
- [MK95] M. MORI et J. L. KOENIG. « Solid state C-13 NMR studies of vulcanized elastomers ». In : *Rub. Chem. Tech.* 68 (1995), p. 551–562 (cf. p. 13).

- [OF57] T. A. OROFINO et P. J. FLORY. « Relationship of the Second Virial Coefficient to Polymer Chain Dimensions and Interaction Parameters ». In : *The Journal of Chemical Physics* 26.5 (mai 1957), p. 1067–1076. DOI : [10.1063/1.1743472](https://doi.org/10.1063/1.1743472) (cf. p. 37).
- [Orw77] R. A. ORWOLL. « The Polymer-Solvent Interaction Parameter X ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 50.3 (juil. 1977), p. 451–479. DOI : [10.5254/1.3535155](https://doi.org/10.5254/1.3535155) (cf. p. 37).
- [Pay66] A. R. PAYNE. « Effect of dispersion on dynamic properties of filler-loaded rubbers ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 39 (mai 1966), p. 367. DOI : [10.5254/1.3544848](https://doi.org/10.5254/1.3544848). URL : <http://rubberchemtechnol.org/doi/abs/10.5254/1.3544848> (cf. p. 24, 27, 42).
- [PW63] A. R. PAYNE et W. F. WATSON. « Carbon Black Structure in Rubber ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 36 (mar. 1963), p. 148. DOI : [10.5254/1.3539533](https://doi.org/10.5254/1.3539533). URL : <http://rubberchemtechnol.org/doi/pdf/10.5254/1.3539533> (cf. p. 24, 27).
- [PW71] A. R. PAYNE et R. E. WHITTAKER. « Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 44 (mai 1971), p. 458. DOI : [10.5254/1.3547375](https://doi.org/10.5254/1.3547375). URL : <http://rubberchemtechnol.org/doi/pdf/10.5254/1.3547375> (cf. p. 24, 27, 42, 81).
- [PRN66] G. O. PILOYAN, I. D. RYABCHIKOV et O. S. NOVIKOVA. « Determination of activation energies of chemical reactions by differential thermal analysis ». In : *Nature* 5067 (1966), p. 1229–1229 (cf. p. 61).
- [Pir11] Myriam PIRE. « Caoutchouc naturel époxydé et réticulation par les acides dicarboxyliques : chimie, cinétique et propriétés mécaniques ». Thèse de doct. Oct. 2011 (cf. p. 11).
- [Pou13] Thomas POUMEYROL. « Résonance magnétique nucléaire du soufre-33 : application à la caractérisation des élastomères vulcanisés ». Thèse de doct. Déc. 2013 (cf. p. 35).
- [Pri73] R. B. PRIME. « Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction ». In : *Polym. Eng. Sci.* 13 (1973), p. 361–371 (cf. p. 61).
- [Rab+15] N. RABANIZADA, F. LUPBERGER, M. JOHLITZ et A. LION. « Experimental investigation of the dynamic mechanical behaviour of chemically aged elastomers ». In : *Archive of Applied Mechanics* (fév. 2015). DOI : [10.1007/s00419-014-0971-6](https://doi.org/10.1007/s00419-014-0971-6) (cf. p. 28).
- [Ram04] Julien RAMIER. « Comportement mécanique délastomères chargés, Influence de l'adhésion charge-polymère, Influence de la morphologie ». Thèse de doct. Mai 2004 (cf. p. 18, 143).

- [Rod+16] C. Ovalle RODAS, F. ZAÏRI, M. NAÏT-ABDELAZIZ et P. CHARRIER. « A thermo-visco-hyperelastic model for the heat build-up during low-cycle fatigue of filled rubbers : Formulation, implementation and experimental verification ». In : *International Journal of Plasticity* 79 (avr. 2016), p. 217–236. DOI : [10.1016/j.ijplas.2015.01.001](https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2015.01.001) (cf. p. 58).
- [Roo+13] S. ROOJ, A. DAS, I. A. MOROZOV, K. W. STOECKELHUBER, R. STOECKEK et G. HEINRICH. T. 76. Compos. Sci. Technol., 2013, p. 61 (cf. p. 19).
- [Sau10] Vincent Le SAUX. « Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure ». Thèse de doct. Oct. 2010 (cf. p. 28, 42).
- [Sen+05] T. Z. SEN, M. A. SHARAF, J. E. MARK et A. KLOCZKOWSKI. In : *Polymer* 46 (2005), p. 7301 (cf. p. 19).
- [Sha13] Amin SHABANI. « Vieillissement thermique et radiochimique de matrices EPDM pures et chargées d'ATH : mise au point de relations structure/propriétés ». Thèse de doct. Mai 2013 (cf. p. 42).
- [SJW05] J. A. SHAW, S. A. JONES et A. WINEMAN. « Chemorheological response of elastomers at elevated temperatures : experiments and simulations ». In : *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 53 (2005), p. 2758–2793 (cf. p. 34).
- [Sid74] F. SIDOROFF. « Un modèle viscoélastique non linéaire avec configuration intermédiaire ». In : *Journal de Mécaniques* 13.4 (déc. 1974), p. 679–713 (cf. p. 102).
- [SDI88] M. SOBAHINE, J. S. DENG et A. I. ISAYEV. « Simulation and experimental studies of injection moulding of rubber compounds », in *International Seminar on Elastomers*. In : *International Seminar on Elastomers Symposium Proceedings*, 1988, p. 115–165 (cf. p. 13).
- [SK76] S. SOUROUR et M. R. KAMAL. « Differential scanning calorimetry of epoxy cure : isothermal cure kinetics ». In : *Thermochim. Acta* 14 (1976), p. 41–59 (cf. p. 61).
- [Spe06] L.H. SPERLING. *Introduction to physical polymer science*. 4^e éd. John Wiley et Sons, 2006. Chap. 3, p. 75. ISBN : 978-0-471-70606-9 (cf. p. 144).
- [Ste+11] L. STEINKE, U. WELTIN, M. FLAMM, A. LION et M. CELINA. « Numerical analysis of the heterogeneous ageing of rubber products ». In : *Constitutive Models for Rubber VII*. Sous la dir. de JERRAMS et MURPHY. Taylor et Francis, Group London, 2011, p. 113–118 (cf. p. 34).

- [TAN16] T.A.N'GUYEN. « A thermodynamical framework for the thermo-chemo-mechanical couplings in soft materials at finite strain ». In : *Mechanics of Materials* 15 (avr. 2016), p. 158–171. ISSN : 0167-6636. DOI : [10.1016/j.mechmat.2016.01.008](https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2016.01.008) (cf. p. 101).
- [TC80] J. L. THIELE et R. E. COHEN. « Thermal Expansion Phenomena in Filled and Unfilled Natural Rubber Vulcanizates ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 53.2 (mai 1980), p. 313–320. DOI : [10.5254/1.3535043](https://doi.org/10.5254/1.3535043) (cf. p. 58).
- [TPD44] A. V. TOBOLSKY, I. B. PRETTYMAN et J. H. DILLON. « Stress relaxation of natural and synthetic rubber stocks ». In : *Journal of Applied Physics* 15.4 (avr. 1944), p. 380–395. DOI : [10.1063/1.1707442](https://doi.org/10.1063/1.1707442) (cf. p. 46, 47).
- [Tre75] L. R. G. TREOLAR. *The physics of rubber elasticity*. Oxford University Press, 1975. URL : https://books.google.fr/books/about/The_Physics_of_Rubber_Elasticity.html?id=-iyDehYpoAQC&redir_esc=y (cf. p. 15, 17).
- [Val+08] J. L. VALENTIN, J. CARRETORO-GONZALEZ, I. MORA-BARRANTES, W. CHASSÉ et K. SAALWÄCHTER. « Uncertainties in the determination of cross-link density by equilibrium swelling experiments in natural rubber ». In : *The journal of chemical Physics* 41.41 (juin 2008), p. 4717–4729. DOI : [10.1021/ma8005087](https://doi.org/10.1021/ma8005087). URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma8005087> (cf. p. 34).
- [Van12] Thien An Nguyen VAN. « Sur la modélisation et la simulation du couplage thermo-chimio-mécanique au sein des élastomères chargés ». Thèse de doct. Nov. 2012 (cf. p. 101, 120).
- [VC08] Jacques VERDU et Xavier COLIN. « Structures macromoléculaires tridimensionnelles ». In : *Techniques de l'ingénieur* (jan. 2008). URL : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plastochimie-et-analyse-physico-chimique-42139210/structures-macromoleculaires-tridimensionnelles-am3045/representation-de-la-structure-du-reseau-am3045niv10003.html> (cf. p. 37).
- [VHK09] T. A. VILGIS, G. HEINRICH et M. KLÜPPEL. Cambridge University Press, 2009. ISBN : 9780511605314 (cf. p. 19).
- [Vil56] D. S. VILLARS. « Studies on carbon black. III*. Theory of bound rubber ». In : *Journal of Polymer Science* 21.98 (août 1956), p. 257–271. DOI : [10.1002/pol.1956.120219808](https://doi.org/10.1002/pol.1956.120219808) (cf. p. 19).

- [Wan98] Meng-Jiao WANG. « Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 71 (juil. 1998), p. 545. DOI : [10.5254/1.3538492](https://doi.org/10.5254/1.3538492). URL : <http://rubberchemtechnol.org/doi/abs/10.5254/1.3538492> (cf. p. 24, 27).
- [WGM14] Emmanuel WIRTH, Fabien GUITTENY et Christophe MATHONAT. « Thermogravimétrie ». In : *Techniques de l'ingénieur* (juin 2014). URL : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-thermiques-d-analyse-42384210/thermogravimetrie-p1260/> (cf. p. 24).
- [WGC97] J. WISE, K. T. GILLEN et R. L. CLOUGH. « Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles ». In : *Polymer* 38.8 (avr. 1997), p. 1929–1944. DOI : [10.1016/S0032-3861\(96\)00716-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00716-1) (cf. p. 33).
- [Wol96] S. WOLFF. « Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers ». In : 69.3 (1996), p. 325–346. DOI : [10.5254/1.3538376](https://doi.org/10.5254/1.3538376) (cf. p. 19, 20).
- [WF91] S. W. WONG et K. C. FRISCH. « Studies of catalysed isocyanate reactions by high performance liquid chromatography ». In : *Progress Rubber and Plastic technology* 7 (1991), p. 243–270 (cf. p. 13).
- [WG93] P. D. WU et E. van der GIESSEN. « On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy-polymers ». In : *Mech. Phys. Solids* 41 (1993), p. 427 (cf. p. 17).
- [Xie10] Tao XIE. « Tunable polymer multi-shape memory effect ». In : *Nature* 464 (mar. 2010), p. 267–270. URL : <http://www.nature.com/articles/nature08863> (cf. p. 23).
- [Zél15] Yves DE ZÉLICOURT. « Caoutchoucs : méthodes d'obtention et propriétés ». In : *Techniques de l'ingénieur* (jan. 2015). URL : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/caoutchoucs-42615210/caoutchoucs-methodes-d-obtention-et-proprietes-am7705/> (cf. p. 13).
- [Zel+16] Steven Eric ZELTMANN, B. R. Bharath KUMAR, Mrityunjay DODDAMANI et Nikhil GUPTAA. « Prediction of strain rate sensitivity of high density polyethylene using integral transform of dynamic mechanical analysis data ». In : *Polymer* 28 (sept. 2016), p. 1–6. DOI : [10.1016/j.polymer.2016.08.053](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.053) (cf. p. 22).

-
- [Zha+16] Xiuying ZHAOA, Kaijing NIUA, Xua ZHENG, Pengb LI, Jiac DAVID et Liqun ZHANGA. « Morphology and performance of NR/NBR/ENR ternary rubber composites ». In : *Composites Part B : Engineering* 107 (déc. 2016), p. 106–112. DOI : [10.1016/j.compositesb.2016.09.073](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.073) (cf. p. 24).

Résumé : Cette étude s'intéresse au phénomène de vieillissement thermique d'élastomères synthétiques, amorphes, vulcanisés et additionnés de charges (noir de carbone). Sur la base d'une même formulation matériau, on étudie plus particulièrement, l'impact du procédé initial (conditions de vulcanisation), les conséquences de l'évolution physico-chimique des matériaux sur le comportement mécanique et l'influence d'un chargement mécanique permanent durant le vieillissement. Des caractérisations mécaniques (essais cycliques, relaxations par paliers, essais de compressibilité) et physico-chimiques (suivi des variations de dimension et de masse, essais de gonflement dans un solvant) sont réalisées afin de quantifier l'impact du vieillissement. Le phénomène dominant étant une augmentation de la densité de réticulation (maturation des ponts polysulfures en ponts disulfures ou monosulfures). D'une manière générale la partie expérimentale a permis de formuler un certain nombre d'hypothèses (isotropie, insensibilité de certaines caractéristiques physiques au vieillissement, etc.) qui ont guidé le développement d'un modèle multiphysique. Ce modèle s'appuie sur une approche thermo-chimio-mécanique formulée dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles avec introduction de variables internes afin de traduire d'une part les non-linéarités de comportement de ce type de matériau (grandes déformations, viscoélasticité non-linéaire et effet Payne), et d'autre part de décrire l'évolution physico-chimique du réseau macromoléculaire (qui dépend de la température et de l'état mécanique). Cette modélisation a permis d'introduire un couplage réciproque entre les états physico-chimique et mécanique.

Mots clés : vieillissement thermique, essais mécaniques, déformations finies, élastomère, incompressibilité, éléments finis.

Abstract : This study mainly concerns the thermal aging phenomenon in amorphous synthetic rubbers, initially vulcanized and filled with carbon blacks. On the basis of one material formulation, we study : the impact of the process (vulcanization condition), the influence of the chemo-physical evolution of the cross-linked network on the mechanical behavior and the influence of a permanent mechanical load during aging. Mechanical characterizations (cyclic, relaxation and hydrostatic tests) and chemo-physical ones (variation of mass and volume, swelling in solvent) are realized in order to quantify the impact of ageing. The main phenomena observed is an increase of the crosslink density (maturation of polysulfides to monosulfide or disulfide crosslinks). From a general point of view, we can formulate many hypothesis from the experimental characterizations (isotropy, non-dependence of some physical properties on ageing, etc.). For the modeling, we have adopted a thermo-chemo-mechanical approach that is based on the thermodynamics of irreversible processes and the introduction of internal variables in order to phenomenologically describe on one hand the nonlinear mechanical behavior at finite strain (nonlinear viscoelasticity, Payne effect, etc.) and on the other hand the chemo-physical evolution of the macromolecular network (which depends on temperature and mechanical state). This approach has permitted to introduce a reciprocal coupling between chemo-physical and mechanical states.

Keywords : thermal ageing, mechanical tests, finite deformations, elastomers, incompressibility, finite elements.