

Une formulation du couplage thermo-chimio-mécanique, application aux matériaux élastomères chargés

T.A. NGuyen Van¹, S. Lejeunes¹, D. Eyheramendy², A. Boukamel³

¹ LMA, CNRS UPR7051, France, {thienan,lejeunes}@lma.cnrs-mrs.fr

² ECM, LMA-CNRS, France, dominique.eyheramendy@centrale-marseille.fr

³ EHTP, Casablanca, Maroc, boukamel@ehpt.ac.ma

Résumé:

Les élastomères chargés présentent un comportement complexe incluant des phénomènes thermiques, chimiques et mécaniques fortement couplés. Dans cette communication, nous proposons un modèle rhéologique thermo-chimio-mécanique en petites perturbations permettant d'intégrer ces effets. Ce modèle est basé sur un modèle mécanique viscoélastique, une partie intégrant la dilatation thermique et une loi de vulcanisation.

Abstract:

Filled rubber exhibits a complex behavior involving strong coupling of thermo-chemo-mechanical phenomena. In this paper, we introduce a rheological model of thermo-chemo-mechanical coupling in small deformations which takes into account the thermo-chemo-mechanical coupling. For the mechanical part, this model is based on a visco-elasticity law. The thermal part takes into account the thermal expansion. For the chemical one, an idealized vulcanization evolution law is considered.

Mots clefs : Couplage, visco-élasticité, thermodynamique.

1 Introduction

L'utilisation des matériaux élastomères fortement dissipatifs touche un grand nombre de secteur de l'industrie: aéronautique, automobile, et des loisirs... L'utilisation de ce type de matériau est doublement critique, car d'une part ces pièces en élastomères sont souvent soumises à des sollicitations thermo-mécaniques très sévères (grandes déformations, sollicitations dynamiques, auto-échauffement...) et d'autre part, la micro-structure des élastomères chargés s'avère très complexe (matériau multiphasiques: gomme et agrégats/agglomérats de charges, interactions complexes entre les différents constituants...), induisant ainsi des couplages de plusieurs mécanismes physico-chimiques et différentes échelles d'interactions. Afin de modéliser le phénomène d'auto-échauffement, il faut donc prendre en compte le couplage thermo-mécanique dans la modélisation du comportement de ces matériaux. Des exemples de modélisation du comportement thermo-mécanique à l'échelle macroscopique peuvent être trouvés par exemple dans [1],[2]. Une approche à l'échelle micro de la modélisation du comportement thermo-mécanique peut être trouvée dans [3].

Du point de vue de la chimie, on trouve dans la littérature de nombreux modèles pour décrire la vulcanisation et la mise en œuvre d'élastomère. On trouve par exemple des approches mécanistiques basées sur les schémas de réactions cinétiques entre les composants des élastomères (voir [4-6]) et les approches phénoménologiques basées sur les équations cinétiques (voir [7]).

Du point de vue du couplage thermo-chimio-mécanique, nous avons pu, par exemple, observer au cours d'essais de fatigue un phénomène de rigidification du comportement des matériaux, contraire au phénomène d'endommagement (ceci est observé lors de des premiers cycles) (voir [8]). Cette rigidification peut être attribuée à un phénomène de re-cuisson, thermiquement activé, entre les chaînes moléculaires (voir figure 1). L'élévation de température due à un auto-échauffement et l'existence de soufre dans ce matériau va activer les réactions de réticulation. Les nouveaux ponts créés entre les chaînes par ces réactions vont entraîner une rigidification de l'élastomère. Dans [9], une approche thermo-chimio-mécanique en petites déformations

basée sur l'introduction de variables internes permet de décrire les effets thermo-mécaniques et de prédire l'état de vulcanisation dans des matériaux de type caoutchouc. Ce modèle peut couvrir le comportement de matériaux à l'état non réticulé et à l'état réticulé. Dans [10], une première approche phénoménologique du couplage thermo-chimio-mécanique en grandes déformations pour des matériaux polymères therm durcissables est présentée.

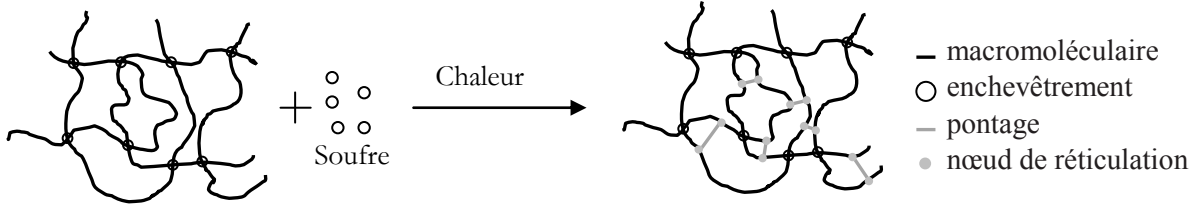


FIG. 1- Représentation du procédé de réticulation

Dans ce papier, nous proposons un modèle thermo-chimio-mécanique qui vise à représenter le comportement couplé d'un élastomère. Ce modèle est basé sur les principes de la thermodynamique des processus irréversibles. Notre modèle, rhéologique, est basé sur une décomposition de la déformation en trois parties: une contribution mécanique, une contribution de la dilatation thermique, une contribution de retrait chimique. La formulation thermodynamique prend en compte ces trois contributions. L'évolution de la réticulation est représentée par une réaction cinétique simple.

Dans la première partie de ce papier, on présente un modèle phénoménologique dans un cadre thermodynamique cohérent. Dans la deuxième partie, un exemple thermo-chimio-mécanique est proposé afin d'illustrer les phénomènes de couplage pris en compte par le modèle.

2 Modèle phénoménologique

Le modèle proposé est basé sur la décomposition de la déformation totale en $\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon}}_m + \underline{\underline{\varepsilon}}_\theta + \underline{\underline{\varepsilon}}_\xi$ avec $\underline{\underline{\varepsilon}}_\theta = \alpha(\theta - \theta_0)\mathbf{1}$ et $\underline{\underline{\varepsilon}}_\xi = \beta.g(\xi)\mathbf{1}$ où α est le coefficient de dilatation thermique et β est le coefficient de retrait chimique, θ et θ_0 sont les températures absolues à l'état actuel et à l'état initial, ξ représente le taux de réticulation qui traduit l'état d'avancement d'une réaction de vulcanisation simplifiée. De plus, on suppose que la déformation mécanique est incompressible : $Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}_m) = 0$

2.1 Cadre thermodynamique

On suppose que l'énergie libre de Helmholtz se décompose de la manière suivante :

$$\Psi = \Psi(\underline{\underline{\varepsilon}}_m, \theta, \xi) = \Psi_m(\underline{\underline{\varepsilon}}_m, \theta, \xi) + \Psi_\theta(\theta, \xi) + \Psi_c(\theta, \xi) + e_0 - \theta_0 s_0 \quad (2.1)$$

avec e_0 et s_0 , l'énergie interne et l'entropie à l'état initial.

Dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, les équations constitutives doivent satisfaire l'inégalité de Clausius-Duhem (second principe) :

$$\Phi = \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} - \rho \dot{\Psi} - \rho s \dot{\theta} - \frac{1}{\theta} q \cdot \text{grad} \theta \geq 0 \quad (2.2)$$

avec ρ la masse volumique, q le flux de chaleur, $\underline{\underline{\sigma}}$ le tenseur des contraintes et s l'entropie.

En utilisant (2.1) dans (2.2), on peut obtenir la définition suivante de l'entropie:

$$s = -\frac{\partial \Psi(\underline{\underline{\varepsilon}}_m, \theta, \xi)}{\partial \theta} + \frac{1}{\rho} \alpha (\underline{\underline{\sigma}} : \mathbf{1}) \quad (2.3)$$

où $\mathbf{1}$ est le tenseur identité.

Dans la suite, on considère que la dissipation est constituée de trois parties indépendamment positives (voir [11]). Elles consistent en une contribution purement mécanique Φ_{int} , une contribution purement thermique Φ_{th} et une contribution chimique:

$$\Phi = \Phi_{\text{int}} + \Phi_{\text{th}} + \Phi_C \geq 0 \quad (2.4)$$

De la même manière, on choisi de décomposer le pseudo-potentiel de dissipation φ en les parties suivantes :

$$\varphi = \varphi_{\text{int}} + \varphi_{\text{th}} + \varphi_C \quad (2.5)$$

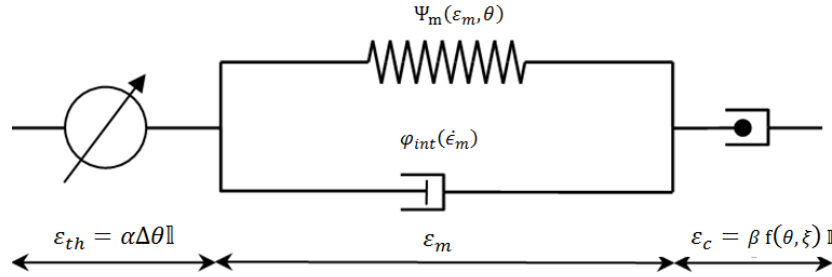


FIG. 2- Model rhéologique thermo-chimio-mécanique

2.2 Modèle rhéologique

Le modèle rhéologique adopté est représenté à la figure 2. La partie mécanique est constituée par un modèle viscoélastique de Kevin-Voigt qui est défini par les potentiels suivants :

$$\Psi_m(\underline{\varepsilon}_m, \theta, \xi) = 2\mu(\theta, \xi) \underline{\varepsilon}_m : \underline{\varepsilon}_m \quad (2.6)$$

$$\varphi_m(\underline{\dot{\varepsilon}}_m, \theta, \xi) = \frac{\eta(\theta, \xi)}{2} \underline{\dot{\varepsilon}}_m : \underline{\dot{\varepsilon}}_m \quad (2.7)$$

$$\text{avec } \text{tr}(\underline{\varepsilon}_m) = \text{tr}(\underline{\dot{\varepsilon}}_m) = 0$$

où μ est le module de cisaillement qui est choisi linéaire en fonction de la température et linéaire en fonction du taux de réticulation. η est le coefficient de viscosité qui est choisi non-linéaire en fonction de la température mais linéaire en fonction du taux de réticulation.

La partie thermique est définie par les potentiels suivants:

$$\Psi_\theta(\theta, \xi) = -C \left(\theta \ln \frac{\theta}{\theta_0} - (\theta - \theta_0) \right) \quad (2.8)$$

$$\varphi_{\text{th}}(q, \theta) = \frac{1}{2k\theta} q \cdot q \quad (2.9)$$

avec C capacité calorifique, k conductivité.

La partie chimique qui décrit le phénomène de retrait est représentée par les potentiels :

$$\Psi_C(\theta, \xi) = A(\theta)(1 - \xi)^{n+1} \quad (2.10)$$

$$\varphi_C(\dot{\xi}) = \frac{1}{2} \dot{\xi} \cdot \dot{\xi} \quad (2.11)$$

où $A(\theta) = A_1 \exp\left(-\frac{E_a}{R\theta}\right)$ est la loi d'Arrhenius qui décrit la variation de vitesse de réaction chimique en fonction de la température avec E_a l'énergie de l'activation d'une réaction chimique, R la constante des gaz parfaits, A_1 un paramètre à identifier.

2.3 Les équations constitutives

L'introduction d'un pseudo-potentiel, de dissipation dans le cadre des matériaux standards généralisés, nous permet de satisfaire l'inégalité de Clausius-Duhem (2.2) en utilisant la normalité des forces et des flux thermodynamiques. On en déduit les équations constitutives du modèle :

- Comportement mécanique :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \left[\rho \frac{\partial \Psi(\underline{\underline{\varepsilon}}_m, \theta, \xi)}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}_m} + \frac{\partial \varphi_{\text{int}}}{\partial \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_m} \right]^D + p \mathbf{1} \quad (2.12)$$

où p est un multiplicateur de Lagrange assimilable à la pression hydrostatique, qui est déterminé par la résolution des équations d'équilibre, D est un opérateur déviatorique.

- Comportement thermique:

$$q = k \cdot \text{grad} \theta \quad (2.13)$$

- Comportement chimique :

$$\dot{\xi} = 3\beta p \frac{\partial g(\xi)}{\partial \xi} - \rho \frac{\partial \Psi(\underline{\underline{\varepsilon}}_m, \theta, \xi)}{\partial \xi} \quad (2.14)$$

L'évolution du taux de réticulation est décrite par un modèle très simple de type phénoménologique et intégré un terme dépendant de la pression multiplié par une fonction de saturation $\frac{\partial g(\xi)}{\partial \xi} \rightarrow 0$ quand $\xi \rightarrow 1$.

En utilisant la conservation de l'énergie (premier principe), on obtient l'équation de la chaleur :

$$\underbrace{\rho C_{\underline{\underline{\varepsilon}}_m, \xi} \dot{\theta}}_{\textcircled{1}} + \underbrace{\text{div} q}_{\textcircled{2}} = \underbrace{\frac{\partial \varphi_{\text{int}}(\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_m, \theta, \xi)}{\partial \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_m} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_m}_{\textcircled{3}} + \underbrace{\frac{\partial \varphi_c}{\partial \dot{\xi}} \dot{\xi}}_{\textcircled{4}} + \underbrace{\rho r}_{\textcircled{5}} + \rho \theta \underbrace{\left(\frac{\partial^2 \Psi(\underline{\underline{\varepsilon}}_m, \theta, \xi)}{\partial \theta \partial \underline{\underline{\varepsilon}}_m} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_m + \frac{\partial^2 \Psi(\underline{\underline{\varepsilon}}_m, \theta, \xi)}{\partial \theta \partial \xi} \dot{\xi} - \frac{\alpha}{\rho} 3\dot{p} \right)}_{\textcircled{6}} \quad (2.15)$$

La capacité calorifique à déformation mécanique constante et taux de réticulation constant est alors définie par :

$$C_{\underline{\underline{\varepsilon}}_m, \xi} = -\theta \left. \frac{\partial^2 \Psi(\underline{\underline{\varepsilon}}_m, \theta, \xi)}{\partial \theta^2} \right|_{\underline{\underline{\varepsilon}}_m, \xi}$$

Dans l'équation (2.15): les composantes $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$ correspondent respectivement aux termes d'absorption et de fuite de chaleur. Le terme $\textcircled{3}$ représente la dissipation intrinsèque (mécanique) qui est homogène à une source volumique de chaleur interne. Le terme $\textcircled{4}$ représente la dissipation due à la réticulation. La grandeur $\textcircled{5}$ est une source volumique de chaleur interne. Enfin les termes de couplage $\textcircled{6}$ traduisent la dépendance entre les problèmes mécanique, thermique et chimique.

Au final, le modèle proposé est régi par la résolution des équations couplées (2.12), (2.14) et (2.15) ainsi que par la définition de 16 paramètres matériau.

3 Exemple d'application : traction uniaxiale en déformation plane

On considère le problème du couplage thermo-chimio-mécanique dans un cas homogène et adiabatique. Le problème numérique se résume à la résolution d'équations différentielles, dans lequel les dépendances en espace sont négligées. Ces équations sont résolues grâce au logiciel de calcul formel Mathematica.

On impose la déformation totale, sinusoïdale $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(2\pi ft)$, comme suit:

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

avec des conditions de bords telles que le tenseur des contraintes soit défini de la

manière suivante : $\underline{\underline{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$.

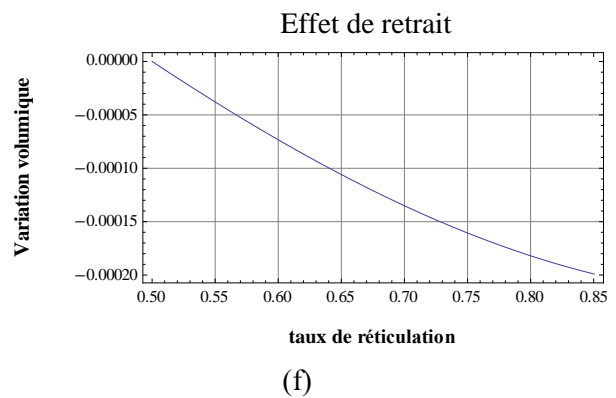
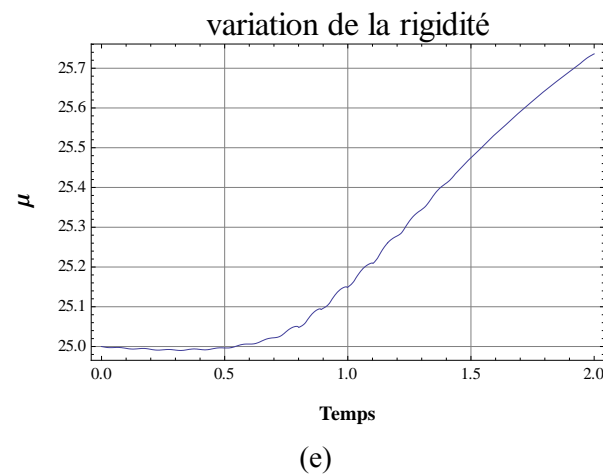
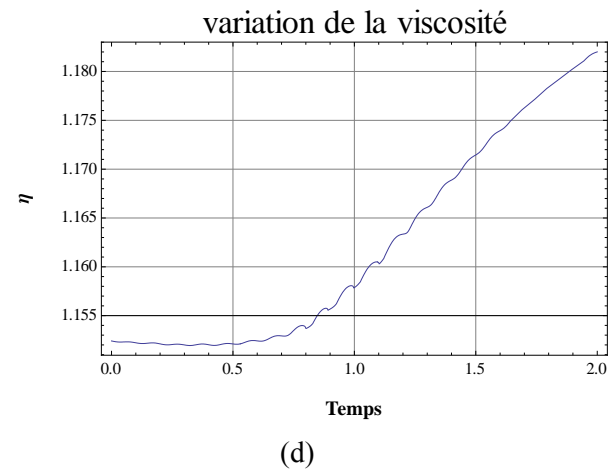
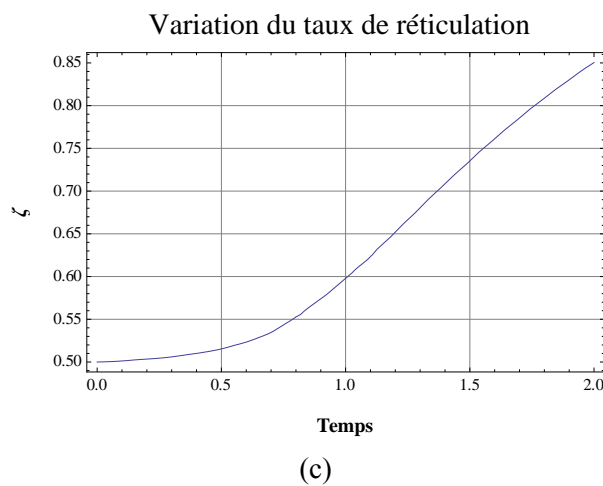
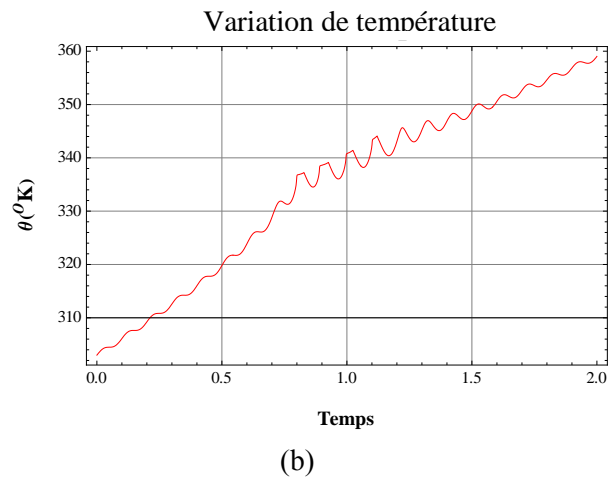
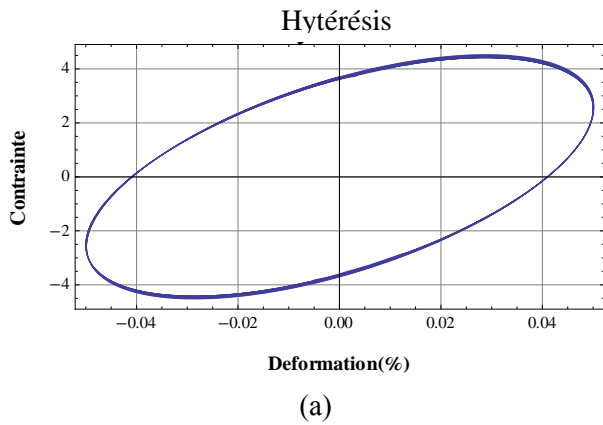


FIG. 3- Résultat du modèle dans le cas de traction uniaxiale en déformations planes

Les résultats de la figure 3 montrent que dans un premier temps l'énergie dissipée mécaniquement (voir figure 3.a) conduit à l'augmentation de la température (voir figure 3.b). On constate, dans cette phase, peu d'évolution du terme chimique (voir figure 3.c) et une diminution de la rigidité (voir figure 3.e). Dans une seconde phase, on constate l'activation de la réaction chimique qui conduit à une augmentation de la rigidité. L'énergie dissipée mécaniquement est donc utilisée à la fois par la thermique et la chimie.

Ce type d'effet correspond au phénomène que nous avons constaté expérimentalement lors d'essais de fatigue en cisaillement à température d'environnement contrôlée. Après une stabilisation thermique, nous obtenons une augmentation de la rigidité, que nous attribuons à une re-cuisson du matériau. Bien entendu les hypothèses utilisées pour ce cas test sont très loin du cas expérimental, néanmoins notre modèle semble capable de reproduire qualitativement les effets multiphysiques observés.

4 Conclusions

Nous avons développé un modèle thermo-chimio-mécanique intégrant une partie mécanique viscoélastique, une partie de dilatation thermique et une loi de vulcanisation simplifiée. Au travers d'un exemple très simple (homogène et adiabatique), nous avons montré que ce modèle est à même de décrire les phénomènes de recuisson activés par la dissipation mécanique. A terme, nous souhaitons, d'une part, enrichir le modèle chimique afin de traduire les phénomènes chimiques complexes, et d'autre part, proposer une implémentation éléments finis afin de résoudre des problèmes couplés 3D. Bien entendu, une campagne expérimentale devra être mise en place afin d'identifier les paramètres du modèle et de valider les termes de couplage.

Références

- [1] A. Boukamel, S. Meo, O. Debordes, et M. Jaeger, "A thermo-viscoelastic model for elastomeric behaviour and its numerical application," *Archive of Applied Mechanics*, vol. 71, 2001, p. 785–801.
- [2] S. Reese et S. Govindjee, "Theoretical and numerical aspects in the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers," *Mechanics of Time-Dependent Materials*, vol. 1, 1997, p. 357–396.
- [3] S. Reese, "A micromechanically motivated material model for the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers," *International Journal of Plasticity*, vol. 19, 2003, p. 909–940.
- [4] R. Ding et A.I. Leonov, "A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a natural rubber compound," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 61, 1996, p. 455–463.
- [5] L. Xinhua, L. Qingting, C. Zhao-hui, et W. Dizhen, "Study on Kinetics of Natural Rubber Vulcanization by S/La (DiPDP)\ 3," *Journal of Rare Earths*, vol. 25, 2007, p. 396.
- [6] I. Han, C. Chung, S. Kim, et H. Jung, "A Kinetic Model of reversion Type Cure for Rubber Componds," *POLYMER KOREA*, vol. 22, 1998, p. 233-239.
- [7] A.E. Labban, P. Mousseau, R. Deterre, J. Bailleul, et A. Sarda, "Temperature measurement and control within moulded rubber during vulcanization process," *Measurement*, vol. 42, Juil. 2009, p. 916-926.
- [8] J. Grandcoin Laneyrie, "Contribution à la modélisation du comportement dissipatif des élastomères chargés : D'une modélisation micro-physiquement motivée vers la caractérisation de la fatigue.," 2008.
- [9] M. Andre et P. Wriggers, "Thermo-mechanical behaviour of rubber materials during vulcanization," *International journal of solids and structures*, vol. 42, 2005, p. 4758–4778.
- [10] A. Lion et P. Hofer, "On the phenomenological representation of curing phenomena in continuum mechanics," *Archives of Mechanics*, vol. 59, 2007, p. 59.
- [11] P. Germain, *Cours de mécanique des milieux continus: Théorie générale*, Masson, 1973.