REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique Université A. MIRA de Bejaïa Faculté de la Technologie Département de Génie Mécanique

Mémoire

Présenté par

Youcef Iabbassen

Pour l'obtention du diplôme de

Magister

Filière : Génie Mécanique Option : Energétique et Rhéologie

Thème

Analyse critique des différentes approches de l'effet Mullins : Tentative de prise en compte de l'effet visqueux.

Soutenu le : 22 / 12 /2008

Devant le jury :

M. A. ATI	Pr. U. A. M. B	Président
M. D. SADAOUI	MC. U. A. M. B	Examinateur
M. F. REZGUI	MC. U. A. M. B	Examinateur
M. H. BECHIR	Pr. U. A. M. B	Rapporteur

Remerciements

Dieu merci

Je tiens à remercier Professeur H. BECHIR, de m'avoir proposé ce sujet. Monsieur A. ATI, Professeur à l'université de Bejaia, me fait présider le jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie vivement Monsieur D. SADAOUI, Maitre de conférences à l'université de Bejaia, pour l'honneur qui m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie vivement Monsieur F. REZGUI, Maitre de conférences à l'université de Bejaia, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier tous le personnel du département de Génie Mécanique et mes collègues.

J'adresse un grand merci à ma famille : Mes parents, ma femme, mes frères et sœurs qui m'ont soutenu en toute circonstance.

En fin, que tous ceux et toutes celles qui ont, de près ou de loin, un rapport avec la réalisation de ce travail, selon le cas, trouvent l'expression de mon sincère reconnaissance.

Résumé

Le phénomène d'hystérésis des élastomères est connu sous le nom de l'effet Mullins. Ce phénomène est caractérisé physiquement par une perte de rigidité dés le premier cycle de chargement. Beaucoup de travaux sont consacrés à l'étude et à la modélisation de l'effet Mullins sans tenir compte de l'effet visqueux. Dans la réalité le comportement des polymères dépend de leur microstructure, ainsi l'histoire thermomécanique joue un rôle considérable sur les propriétés mécaniques des polymères. Des phénomènes de relaxation et de fluage sont observés sur les élastomères, à cause de la viscosité.

Dans ce travail, on présente une analyse critique des différentes approches de l'effet Mullins. Un certain nombre de modèles ont été proposé; une approche de l'effet Mullins avec prise en compte de l'effet visqueux est développée, dans ce mémoire. Ensuite, nous avons identifié et valider notre modèle en utilisant les résultats expérimentaux obtenus sur l'élastomère EPDM.

Mots clés : Macromolécules, Elastomères, Grandes déformations, Effet Mullins, Viscoélasticité, Endommagement.

Introduction générale1			
Chapitre I : Définitions et propriétés mécanique des élastomères			
Introduction			
I.1.1. Interactions charge-charge5			
I.1.2. Interactions polymère-charge			
 I.2. Propriétés mécaniques des élastomères et des élastomères chargés			
I.2.2.1. Effet Mullins7			
I.2.2.2.Description du phénomène7			
I.2.2.3. Expérience de Mullins			
I.2.2. 4. Hypothèse d'isotropie9			
I.2.2.5. Recouvrance du phénomène9			
I.2.3. Endommagement et propriétés ultimes9			
I.2.4. Viscoélasticité			
I.2.4.2. Fluage			
I.2.5. Modèles rhéologiques en viscoélasticité linéaire11			
I.2.6. Les modèles classiques			

Chapitre II : Analyse critique des différentes approches de l'effet Mullins

Introduction	
II.2. Les lois de comportement hyperélastique	12
II.2.1. L'incompressibilité	13

II.2. 2. Les matériaux hyperélastiques	13
II.3. La théorie de la mécanique de l'endommagement	.15
II.4. La théorie de modification du réseau pour l'effet Mullins	.17
II.4.1. Modèle statistique Gaussien	17
II.4.2. Modèle statistique non Gaussien	17
II.4.3. Elasticité d'une seule chaine	.17
II.4.4.Modèle Full de réseau	18
II.4.5. Modèle simplifié	.18
II.4.8.Application de la théorie de modification du réseau à un modèle à 8 chaines	.19
II.5. Modification de l'équation constitutive utilisant la théorie d'altération du réseau	19
Conclusion	20

Chapitre III : Intégration de l'effet visqueux dans la modélisation de l'EPDM

III.1. Modélisation de l'effet Mullins d'élastomères chargés21
III.1.1.Résolution de l'équation différentielle sans le second membre
III.1.2.Résolution de l'équation différentielle avec le second membre23
III.2. Validation du modèle25
III.2.1. Loi du comportement dans le cas de l'essai de traction25
III.2.1.1. Comportement hyperélastique et Identification des paramètres μ_0 et J_{0m} 26
III.2.1.2.Modélisation de l'effet Mullins et iIdentification des paramètres du matériau.29
III.2.1.3. Prédiction du comportement pour d'autres niveaux d'élongations34
III.3. Modélisation de l'effet Mullins tenant compte de l'effet visqueux35
III.3.1. Identification du temps de relaxation τ
Conclusion
Conclusion générale
Références bibliographiques

Introduction générale

Les élastomères sont des matériaux polymères communément appelés caoutchoucs, rappelant ainsi l'origine du précurseur des élastomères, à savoir le caoutchouc naturel. Le terme élastomère, plus moderne, est parfois employé pour désigner les matériaux de synthèse ayant des propriétés caoutchoutiques.

Par leurs propriétés particulières, les élastomères sont des matériaux pour lesquels les domaines d'utilisation de plus en plus variés se multiplient. Ainsi, l'industrie automobile, l'aéronautique, l'industrie du textile mais aussi le bâtiment, l'industrie électromécanique et le secteur médical représentent quelques domaines où l'utilisation de ce matériau ne cesse de se développer. En effet, leur facilité à subir des déformations importantes tout en restant dans le domaine élastique, leur caractère plus ou moins amortissant, leur faible masse volumique font des caoutchoucs des matériaux à part. De plus, leur facilité de mise en œuvre ainsi que leurs formulations multiples permettent un grand choix d'élastomères répondant aux critères désirés.

Le comportement des élastomères est complexe élasticité, compressibilité, hystérésis, effet Mullins, viscosité ... et chaque élastomère possède un comportement mécanique différent suivant les éléments qui le composent.

Les élastomères chargés (au noir de carbone ou silices) montrent un comportement hyper viscoélastique. Lors de chargements cycliques, on observe l'effet Mullins qui se caractérise physiquement par une perte de rigidité après un premier cycle de chargement. Ce phénomène physique a été étudié en détails par Mullins (1969). Plusieurs approches ont été proposées pour modéliser ce phénomène. En premier quelques auteurs suivent la théorie phénoménologique de double réseau de Mullins et Tobin (1957) qui considèrent que la matière est composée de deux phases l'une est douce et l'autre est rigide. Pendent la déformation une partie de la phase dure est rompue et transformer à une phase douce. Cette approche est adoptée par Winweman et Huntley (1994) et Huntley et al (1996-1997) qui considèrent que la contrainte devrait être corrigée par une fonction scalaire qui dépend de la mesure de la déformation. De la même façon Beatty et Krishnaswamy (2000) et Zuniga et Beatty (2002) ont proposé une mesure qui dépend des invariants de déformation. Ces modèles décrivent bien l'adoucissement des contraintes et leurs formulations bien adoptées à la simulation par éléments finis. Néanmoins, ces équations constitutives ne sont pas bien adoptées pour les matériaux qui possèdent un grand adoucissement de contrainte. Récemment Qi et Boyce (2004) utilisent des approches similaires pris en compte la quantité de charges du caoutchouc, considérant que l'adoucissement des contraintes est produit seulement dans les charges. Dorfman et Ogden (2003) ; Kazakeviciute-Makovska et Kacianauskas (2004) ont proposé une théorie originale dans le quel l'adoucissement de contrainte évolue durant le chemin de déchargement cyclique au lieu de la direction de chargement.

Deuxièmement, la théorie générale de la mécanique d'endommagement appliquée à l'effet Mullins depuis les années 80. Simo (1987) à introduit la structure thermodynamique, et a proposé l'équation à trois dimensions. Récemment Chagnon et al (2004) ont démontré que la théorie d'endommagement mécanique et l'approche de double réseaux sont semblable .

Tous ces modèles phénoménologique sont souvent implémentés facilement dans les applications par éléments finis, mais ne peut pas décrire le phénomène d'adoucissement des contraintes en grande déformation de l'élastomère, cela du au couplage entre la densité d'énergie de déformation et la loi d'évolution de la variable d'endommagement.

Troisièmement, quelques équations constitutives développés à base physique considérant l'évolution du réseau du polymère sous chargement tel proposé par Bueche (1960-1961) Govindjee et Simo (1991) ont proposé une formulation tridimensionnelle qui limite l'évolution des chaines de réseau. Ils considèrent que les chaines cassent progressivement avec la déformation maximale imposée. Plus récemment, Drozdov et Dorfmann (2001) ont considéré que les chaines macromoléculaires sont composées de deux types de chaines pliées et étendues. Quand le matériau est déformé, les chaines macromoléculaires s'étendent et la quantité de liaisons évolue .Cela permis à représenter l'adoucissement des contraintes et les positions permanentes mais la forme analytique de ce modèle n'est pas facilement utilisable pour les problèmes numériques. Markmann et al (2002) considérant l'évolution des liaisons croisées dans le réseau polymère pendent la déformation. Plus récemment, Horega et al (2004) ont utilisé une approche semblable basée sur la limite d'extensibilité des chaines, le modèle dérivé est basé sur la fonction d'énergie de déformation

de Gent (1996). Le modèle révèle hyper-élastique pendent le premier chargement et pseudoélastique pendant le chargement ultérieur.

La modélisation de l'effet Mullins reste jusqu' à présent incomplète, le phénomène de l'écoulement visqueux été négligé. L'objectif de ce travail est l'analyse critique des approches de l'effet Mullins, et tentative de prise en compte de l'effet visqueux. L'énergie de déformation proposée est la sommation de l'énergie du à l'écoulement visqueux, et l'énergie de Gent corriger par une fonction d'endommagent. La loi du comportement fait intervenir un certain nombre de paramètres matériau, un essai expérimental adéquat est nécessaire pour déterminer ces derniers.

Ce mémoire est composé de trois chapitres. Dont le premier est consacré aux définitions et propriétés des élastomères. Le deuxième chapitre, l'analyse critique des approches de l'effet Mullins proposés par différents auteurs. Le dernier chapitre, construction d'une loi de comportement et tentative de la prise en compte de l'effet visqueux dans la modélisation de l'effet Mullins, et simulation des paramètres d'un élastomère EPDM utilisant les résultats expérimentales de l'essai de traction uniaxiale.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

Introduction

Un élastomère est un polymère constitué de chaines longues et flexibles qui possède l'impressionnante faculté de pouvoir supporter de très grandes déformations. Il se caractérise aussi par la quasi recouvrance de ses propriétés initiales quand la sollicitation cesse. La recouvrance est rendue possible par la vulcanisation qui est un processus de création de liaisons chimiques entre les chaines macromoléculaires, celles-ci formant alors un réseau tridimensionnel stable. Toutefois, l'amélioration des performances d'un élastomère requiert, dans la plupart des applications, d'accroitre les propriétés mécaniques de l'élastomère (module élastique, résistance à la déchirure, et propriétés à la rupture), et d'augmenter sa capacité à dissiper en partie l'énergie fournie. L'influence de la charge est observée dans tous les domaines de déformations. Aux petites déformations, la quasi-linéarité du module élastique du polymère disparait avec l'introduction de la charge. Aux grandes déformations, la consolidation augmente considérablement.

Les interfaces polymère/charges jouent un rôle important dans les propriétés mécaniques. Le renforcement est optimisé en présence d'interactions fortes aux interfaces (greffage, adsorption).

On a des polymères cristallisés, amorphes et évidemment toutes les possibilités intermédiaires avec des polymères semi-cristallins (taux de cristallinité variable).



Fig. I.1. Présentation d'un polymere chargé

Fig. I.2. Structure amorphe et cristallisée

Région amorphe

Branchement

Région cristalline

I.1. Interactions charge-charge et polymère-charge [Ramier J (2004)]

• La charge

La charge consiste en une phase rigide introduite, entre autre, pour l'amélioration des propriétés mécaniques. Le renforcement lié à la présence de charges permet d'accroitre le domaine d'application des élastomères.

Ainsi selon les applications et le renforcement souhaité, différents types de charges peuvent être utilisés :

-Très peu renforçantes : Craie naturelle, talc

-Semi-renforçante : Kaolins, silicoaluminates, carbonates de calcium (étanchéité)

-Renforçantes : Noir de carbone, silice (pneumatique).

I.1.1. Interactions charge-charge

Les propriétés et la structure des silices dépendent directement de leur voie de

Synthèse. Les différentes formes rencontrées sont les suivantes (Figure 2) :

- les particules élémentaires, dont la taille est comprise entre 10 et 40 nm,

- les agrégats, ou amas insécables, constitués de particules élémentaires,

- les agglomérats, de taille importante, correspondant à des associations d'agrégats, pouvant être fractionnés lors du malaxage.



Fig. I.3. Les différentes échelles de taille de la silice

Ce sont généralement des objets fractals, c'est-à-dire que l'évolution des propriétés P, comme la surface spécifique ou la masse volumique apparente, obéit à une loi de puissance de la taille L de l'objet :

 $P \propto Lm$

où m est sa dimension fractale.

I.1.2. Interactions polymère-charge

Les interactions polymère-charge peuvent être de nature physique (liaisons hydrogène,

Vander Waals) ou chimique (liaison covalente) en fonction de la nature des constituants et des additifs introduits dans le réacteur.

Dans le cas des élastomères renforcés par de la silice précipitée présentant certains agents de couplage, il a été montré qu'une couche de polymère lié, ou immobilisé, se développait à la surface des charges. Les propriétés finales du composite dépendront de celles de ses constituants (nature de la matrice, forme et dimensions du renfort) mais également de cette interphase.

Selon le type d'interactions entre polymère et charge, on peut obtenir du polymère :

- chimiquement lié, ou chimisorbé : le polymère n'est alors pas extractible par un bon solvant.

- physisorbé : bien que présentant des interactions importantes avec les charges, ce polymère reste soluble.

I.2. Propriétés mécaniques des élastomères et des élastomères chargés [Moreau C (2000)] I.2.1.Comportement mécanique d'un élastomère-élasticité caoutchoutique

Les matériaux caoutchoucs sont considérés isotropes, incompressible et hyperélastique. La modélisation du comportement mécanique des élastomères passe par le choix d'une loi de comportement permettant de reproduire qualitativement et quantitativement la repense mécanique du matériau. Un élastomère qui subit une sollicitation mécanique possède une repense viscoélastique. Pour de très faibles sollicitations le comportement de l'élastomère est linéaire et le module est indépendant de la déformation (ou la contrainte) appliquée. Pour de plus grandes déformations, le comportement devient non linéaire.

I.2.2. Comportement mécanique d'un élastomère chargé aux grandes déformations

Les élastomères chargés possèdent une grande capacité d'élongation associée à un phénomène dissipatif.

I.2.2.1. Effet Mullins

Le comportement mécanique des élastomères chargés est modifié après l'application d'une première extension. Cette extension entraine une perte de rigidité pour les déformations rémanente. Ce phénomène appelé effet Mullins est recouvrable partiellement à température ambiante sur des temps très longs ou en quelques heures à des températures proches de celle de la vulcanisation, une rigidité retrouvée par la réactivation du processus de vulcanisation.

Mullins assimile le renforcement dans la gamme de déformation supérieure à 1 à une modification de l'élasticité par une amplification de la contrainte et de la déformation. Lors de la sollicitation, les zones pauvres en charges sont principalement déformées ce qui augmente localement la contrainte. Expérimentalement, Yatsuyanagi et col montrent par des observations au microscope électronique à transmission (MET) la rupture du réseau secondaire (agglomérats) durant la déformation. Une réorganisation du réseau de charges sous l'effet de la traction est également observée par AFM (Atomic Force Microscope) et par une augmentation de la conductivité dans la direction de traction avec des mélanges chargés avec des noirs de carbone.

En considérant que la matrice subit localement de fortes déformations, certains auteurs interprètent l'effet Mullins par des phénomènes faisant intervenir essentiellement les chaines macromoléculaires. Bueche l'interprète comme la rupture de chaines attachées sur des particules adjacentes. Du fait de la distribution en taille des chaines inter particulaires, à chaque déformation, un certain nombre de chaines atteignent leur limite d'extensibilité. Les chaines cassées lors de la première déformation ne participent donc plus aux déformations suivantes expliquant l'adoucissement de la contrainte observé entre deux montées en déformation.

I.2.2.2.Description du phénomène

Considérons un élastomère soumis à une histoire de déformation maximale quasi statique. On tire le matériau jusqu'à λ'_A , le comportement est donné par la courbe 1. La décharge à partir λ'_A se fait en suivant la courbe 2, si en recharge de o à $\lambda'_B > \lambda'_A$ les contraintes suivent la courbe 2 jusqu'à λ'_A puis la courbe 1, La décharge à partir λ'_B suit la courbe 3 au dessous de la courbe 2.

Si le matériau n'est plus jamais soumis à une extension supérieure à λ'_B il se comporte de manière élastique et restera sur la courbe 3. C'est pourquoi ce type de matériau est dit pseudo-élastique.

En réalité, le phénomène d'adoucissement de contrainte n'est pas complet pendant la première charge, en fait, lors de chargement cyclique à déformation maximale constante, un adoucissement continu dans le temps est observé. Cependant 90% de l'adoucissement apparait pendant le premier cycle de chargement, puis se stabilise au bout de trois à quatre cycles. Les figures suivantes présentes respectivement la variation d'élongations en fonction du temps et l'effet Mullins.





Fig. I.4. Variation des élongations en fonction du temps. Fig. I.5.Effet Mullins

I.2.2.3. Expérience de Mullins

Mullins a étudié en détail le phénomène d'adoucissement des contraintes, il réalise plusieurs essais expérimentales sur cinq mélanges différents pour tenter de mieux comprendre et d'expliquer ce phénomène.

Ses principales remarques furent les suivantes :

 Tous les élastomères, vulcanisés et non réticulé, chargés et non chargés présentent ce phénomène d'adoucissement avec une importance plus grande pour les élastomères chargés ;

- Le module d'un élastomère, i.e. la contrainte pour une élongation donnée, diminue après un premier cycle pour les déformations inférieures ou égales à la déformation maximale imposée lors du premier cycle ;
- Lorsque la déformation est supérieure aux cycles précédents. Le matériau n'est pas adouci ;
- Le plus grand pourcentage de l'adoucissement est obtenu lors du premier cycle avec une stabilisation du comportement après 3 ou 4 Cycles suivant les élongations imposées, plus l'élongation est grande, plus le nombre de cycle permettant la stabilisation du matériau est importante.

I.2.2. 4. Hypothèse d'isotropie

Mullins montre expérimentalement pour des essais de traction sur une plaque d'élastomère jusqu'à stabilisation. Que les propriétés élastiques des bandelettes découpées dans le sens de stabilisation et dans le sens perpendiculaire sont différentes. Le fait de stabiliser le matériau pour un trajet de chargement ne le stabilise pas pour tous les chargements, d'où l'importance de réaliser cette stabilisation dans le sens de la sollicitation étudiée.

I.2.2.5. Recouvrance du phénomène

Mullins étudié le recouvrement des propriétés en traction initiale après un premier cycle, il en déduit que le phénomène d'adoucissement est plus au moins réversible. Après un certain temps, le matériau permet une récupération plus rapide et plus importante.

I.2.3. Endommagement et propriétés ultimes

La présence de charges modifie les propriétés à la rupture. L'origine de cette augmentation provient de phénomène d'adoucissement de contrainte ayant pour conséquence l'amplification de la contrainte mais n'explique pas l'augmentation de la déformation à la rupture. Lors des grandes déformations il apparait de fortes concentrations de contrainte autour des plus gros agglomérats de renfort. Cette concentration de contrainte amorce une décohésion à l'interface entre la charge et la matrice, mise en évidence expérimentalement en traction et par gonflement.

I.2.4. Viscoélasticité

Il s'agit de la dépendance des modules d'élasticité avec la vitesse de sollicitation qui conduit `a des courbes de comportement contrainte déformation dépendantes du temps.

C'est pour les polymères que ce point est particulièrement important. Pour les autres matériaux il faut en général une température élevée pour l'obtenir. On caractérise ce phénomène par différents types d'essais :

- 1. spectrométrie de fréquence,
- 2. fluage,
- 3. relaxation

I.2.4.1. Spectrométrie de fréquence

Dans ce cas on cherche `a mesurer directement les caractéristiques élastiques par divers essais pour couvrir toute la gamme de fréquence :

- 1. fluage pour des fréquences nulles,
- 2. essais pendulaires pour des fréquences faibles (Hz),
- 3. essais de vibrations de poutres, de plaques (kHz),
- 4. propagation d'ondes (MHz).

I.2.4.2. Fluage

Dans un essai de fluage on impose une contrainte constante et on observe l'évolution des déformations (Figure 1-6).

I.2.4.3. Relaxation

Il s'agit de l'essai inverse du précédent. On déforme l'échantillon et on observe la relaxation (diminution) des contraintes (Figure 1-7).







I.2.5. Modèles rhéologiques en viscoélasticité linéaire [Saad P (2003)]

Le comportement viscoélastique est intermédiaire entre celui du solide élastique modélisé par un ressort et celui du fluide visqueux, modélisé par un amortisseur.ces élément de base serve la modélisation du comportement viscoélastique. Le comportement élastique sera du aux ressort, le comportement visqueux aux amortisseurs.

Afin de présenter correctement le comportement complexe d'un matériau, on assemble ces différents éléments en série ou en parallèle. Pour des éléments en parallèle, la fonction de relaxation de l'ensemble est la somme des fonctions de relaxation des éléments (tous les éléments subissent la même déformation, la contrainte totale est la somme de la contrainte sur chaque élément).Pour les éléments en série, la fonction de fluage de l'ensemble est la somme des fonctions de fluage des éléments (la même est apportée par tous les éléments, mais la déformation totale est la somme des déformations de chaque élément).

I.2.6. Les modèles classiques

1. amortisseur et ressort en série,

2. amortisseur et ressort en parallèle,

3. ressort en série avec un ressort et un amortisseur en parallèle. Ce dernier modèle est le plus simple qui permette une description réaliste des essais de spectrométrie fréquentielle

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini les propriétés mécaniques des élastomères et déférentes interactions entre polymère-charge et charge-charge.

L'intégration de l'effet Mullins dans l'étude du comportement mécanique des élastomères est très important pour tenir compte la perte de rigidité du matériau.

Introduction

L'effet Mullins est caractérisé physiquement par une perte de rigidité dé le premier cycle de chargement lors d'un essai de fatigue. Après un certain nombre de cycle de chargement le comportement du matériau devient stable. Donc le matériau peut être considère comme un matériau viscoélastique non linéaire pour des déformations inferieure à la déformation maximale de la première sollicitation.

Beaucoup de travaux sont consacrés à l'étude et à la modélisation de l'effet Mullins. les premiers travaux développés sont qualitatifs et unidimensionnel. Par la suite quelques auteurs ont proposé une équation à trois dimensions.

Comme il n'y a aucune explication unanime de l'origine physique de l'effet Mullins différentes approches été considérées par les auteurs. Quelques auteurs suivent la théorie phénoménologique de double réseau de Mullins et Tobin (1957) qui considèrent que la matière est composée de deux phases l'une est douce et l'autre est rigide, et les autres utilisent la théorie générale de la mécanique d'endommagement.

En 2006 Chagnon a développé un nouveau modèle constitutif pour l'effet Mullins qui pris en compte la théorie d'altération du réseau de Markmann et al (2002) pour sa signification physique ,et la densité d'énergie de déformation de Gent (1996) et Hart-Smith(1996)est considérée pour sa formulation mathématique simple et sa capacité de prédire la repense de l'élastomère en grande déformation.

II.2. Les lois de comportement hyperélastique [Marckmann G (2004)]

D'une façon générale, une loi de comportement est une fonctionnelle de repense du matériau permettant de définir un lien entre l'état de contrainte et l'histoire des déformations de ce matériau. Cette loi de comportement doit satisfaire trois principes :

- Le principe de déterminisme ou principe de causalité ;
- Principe d'action locale ;
- Principe d'objectivité ou d'indifférence matérielle.

$$\overline{\overline{S}}(t) = \emptyset_{\tau \leq t} \left(\overline{\overline{C}}(\tau)\right); \quad \overline{\overline{6}}(t) = \gamma_{\tau \leq t} \left(\overline{\overline{B}}(\tau)\right)$$

$$\overline{\overline{C}} = \overline{\overline{P}}^{t} \overline{\overline{P}} \quad \overline{\overline{B}} = \overline{\overline{P}} \ \overline{\overline{P}}^{t}$$
(II. 1)

II.2.1. L'incompressibilité

Lorsque l'hypothèse d'incompressibilité est faite à priori, c'est –à-dire lorsque cette condition est imposée sur la cinématique du mouvement, les contraintes dans le matériau sont connues à une pression hydraustatitique prée P. la loi de comportement est alors de la forme :

$$\overline{\overline{S}}(t) = -p\overline{C^{-1}} + \emptyset_{\tau \le t} (\overline{\overline{C}}_{/I_x=1}(\tau))$$

$$\overline{\overline{S}}(t) = -p\overline{\overline{I}} + \gamma_{\tau \le t} (\overline{\overline{B}}_{/I_y=1}(\tau))$$
(II. 2)
(II. 3)

$$J^2 = III = I_3$$

II.2. 2. Les matériaux hyperélastiques

Les matériaux hyperélastiques sont caractérisés par l'existence d'une énergie de déformation W dépendant uniquement de l'état de déformation courant F(t) et dont dérivent les contraintes. Pour j=1 et I₃=1, les différents tenseurs de contraintes peuvent s'écrire en fonction de W.

• En écriture Lagrangienne :

$$\bar{S} = 2\frac{\partial W}{\partial \bar{C}} - p \overline{C^{-1}}$$
(II.4)

• En écriture Eulérienne :

$$\bar{\sigma} = 2\bar{B}\frac{\partial W}{\partial \bar{B}} - p\,\bar{I} \tag{II.5}$$

• En écriture mixte :

$$\overline{\overline{n}} = \frac{\partial W}{\partial \overline{F}} - p \overline{F^{-1}}$$
(II.6)

Le principe d'objectivité nous impose d'écrire W sous la forme d'une fonction scalaire exprimée en fonction du tenseur de Cauchy-Green droit C .En faisant de plus ,l'hypothèse d'isotropie, W peut s'exprimer en fonction des seuls invariants I_1, I_2 ($I_3=1$)de C

$$\mathbf{W} = \mathbf{W}(\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2) \tag{II.7}$$

$$I_{1} = \operatorname{tr} \bar{\bar{C}} = C_{11} + C_{22} + C_{22} ; \qquad I_{2} = \frac{1}{2} (\bar{I}_{1}^{2} - \operatorname{tr} \bar{C}^{2}) ; \qquad I_{3} = \det \bar{C}$$
(II.8)

On a :

$$\frac{\partial w}{\partial \bar{c}} = \frac{\partial w}{\partial I_{a}} \frac{\partial I_{a}}{\partial \bar{c}} + \frac{\partial w}{\partial I_{a}} \frac{\partial I_{a}}{\partial \bar{c}} = \frac{\partial w}{\partial I_{a}} \bar{I} + I_{1} \frac{\partial w}{\partial I_{a}} \bar{I} - \frac{\partial w}{\partial I_{a}} \bar{C}$$
(II. 9)

L'équation (4) devient :

$$\bar{S} = 2\left(\left[\frac{\partial w}{\partial I_1} + I_1 \frac{\partial w}{\partial I_2}\right] \bar{I} - \frac{\partial w}{\partial I_2} \bar{C}\right) - p\overline{C^{-1}}$$
(II. 10)

Pou l'écriture mixte en aura :

$$\bar{\pi} = 2\bar{F}\left(\left[\frac{\partial W}{\partial I_{1}} + I\mathbf{1}\frac{\partial W}{\partial I_{2}}\right]\bar{I} - \frac{\partial W}{\partial I_{2}}\bar{C}\right) - p\overline{F^{-1}}$$
(II. 11)

Ou encore dans les directions principales de 👼 les contraintes principales sont données par :

$$\sigma_i = \lambda i \frac{\partial w}{\partial \lambda \varepsilon} - p \tag{II.12}$$

$$\sigma_i = 2\left(\lambda_i^2 \frac{\partial w}{\partial I_1} - \frac{a}{\lambda_i^2} \frac{\partial w}{\partial I_2}\right) - p \tag{II. 13. a}$$

Pour $i \neq j$ on a :

$$\sigma_j = 2\left(\lambda_j^2 \frac{\partial W}{\partial I_1} - \frac{4}{\lambda_j^2} \frac{\partial W}{\partial I_2}\right) - p \tag{II. 13. b}$$

$$\sigma_{i} - \sigma_{j} = 2\left(\left(\lambda_{i}^{2} - \lambda_{j}^{2}\right)\frac{\partial W}{\partial I_{z}} - \left(\frac{z}{\lambda_{i}^{2}} - \frac{z}{\lambda_{j}^{2}}\right)\frac{\partial W}{\partial I_{z}}\right)$$
(II.14)

Pour $\boldsymbol{\delta_j} = 0$ on aura :

$$\sigma_i = 2\left(\left(\lambda_i^2 - \lambda_j^2\right) \frac{\partial W}{\partial I_1} - \left(\frac{1}{\lambda_i^2} - \frac{1}{\lambda_j^2}\right) \frac{\partial W}{\partial I_2} \right)$$
(II. 15)

II.3. La théorie de la mécanique de l'endommagement [Chagnon et al (2004)]

Des auteurs (De Souza neto et al (1994) ; Miehe (1995) ; Miehe et Keck (2000)) ont appliqué la théorie de la mécanique de l'endommagement pour modéliser l'effet Mullins observés dans les élastomères chargés. Ils supposent que le matériau est hyperélastique, homogène, isotope et incompressible ($I_3 = 1$), ces auteurs introduisent une variable scalaire, d, d'endommagement, ainsi le potentiel élastique du matériau endommagé s'écrit : $\widetilde{W} = W(I_1, I_2, d)$ (II.16)

Il vient alors que le tenseur des contraintes de Cauchy s'écrit :

$$\overline{\overline{\sigma}} = (1 - d) \overline{\sigma_0}$$
(II.17)

Avec $0 \le d \le 1$, si d=0 alors le matériau est vierge (sans endommagement). $\overline{\sigma} = \overline{\sigma_0}$.

Et donc :

$$W(I_1, I_2, d) = (1 - d) W_0(I_1, I_2)$$
(II.18)

Considérons l'inégalité de Clausius –Duhem

$$\wp = \overline{\sigma} : \overline{D} - W_0 \ge 0 \tag{II.19}$$

Ia dissipation interne ;

D : tenseur de la vitesse de déformation donné par $\overline{\overline{D}} = \frac{1}{2} (\overline{\text{Grad}} V + \overline{\text{Grad}} V^{T}).$

$$\bar{\sigma} = 2(1-d)\bar{B} \frac{\partial W_0}{\partial \bar{B}} - p\bar{I} \quad \text{et} \quad W_0 \, \dot{d} \ge 0 \tag{II.20}$$

L'équation (IL20) est une loi de comportement qui relie la contrainte d'endommagement actuelle au paramètre d'endommagement d et peut être écrite en fonction des invariants de $\overline{\mathbf{B}}$:

$$\bar{\sigma} = 2(1-d) \left[\left(\frac{\partial W_0}{\partial I_1} + I_1 \frac{\partial W_0}{\partial I_2} \right) \bar{B} - \frac{\partial W_0}{\partial I_2} \bar{B}^2 \right] - p \bar{I}$$
(II.21)

Dont $\frac{\partial W_0}{\partial l_1} et \frac{\partial W_0}{\partial l_2}$ sont les paramètres du matériau. L'inégalité $W_0 d \ge 0$ montre que le processus de l'endommagement d est donnée par :

$$Y = \frac{\partial W}{\partial d} = -W_0 \tag{II.22}$$

d est une variable d'endommagement qui dépend de l'histoire de déformation α . le maximum de déformation est donnée par :

$$\alpha(t) = \max \alpha(\overline{B}(\tau)) \tag{II.23}$$

$$\emptyset\left(\alpha\left(\overline{\mathbf{E}}(t)\right),\overline{\alpha}(t)\right) = \alpha\left(\overline{\mathbf{E}}(t)\right) - \overline{\alpha}(t) \tag{II.24}$$

Lorsqu'en augmente la déformation dans la direction de chargement à partir du seuil d'endommagement, le paramètre d'endommagement augmente.

L'équation d'évolution irréversible pour l'endommagement est donnée par :

$$\dot{d} = \begin{cases} f(\alpha, d)\dot{\alpha} & si \ \alpha = \overline{\alpha} & et \ n: \dot{\overline{B}} > 0 \\ 0 & si \ \emptyset < 0 \end{cases}$$
(II. 25)

Ou f caractérise l'évolution de l'endommagement, dans le cas de l'effet Mullins, l'indépendance de f pour la nouvelle valeur du paramètre d'endommagement d n'est pas considéré. alors (II. 25) Devient :

$$\dot{a} = \begin{cases} f(\alpha)\dot{\alpha} & si \ \alpha = \overline{\alpha} & et \ \dot{\alpha} > 0 \\ 0 & si \ \emptyset < 0 \end{cases}$$
(II.26)

f est positive dans] 0 ; + ∞ [, et considérant que l'endommagement à l'état naturel égale à zéro. $\dot{d} = f(\alpha)\dot{\alpha}$ est intégrable et donne : $d = \int_{0}^{\overline{\alpha}} f(\alpha)\dot{\alpha} \, d\alpha$ (II.27)

L'équation donnant la contrainte s'écrit :

$$\bar{\sigma} = 2\left(1 - d(\bar{\alpha})\right) \left[\left(\frac{\partial W_0}{\partial I_1} + I \frac{\partial W_0}{\partial I_2} \right) \bar{B} - \frac{\partial W_0}{\partial I_2} \bar{B}^2 \right] - p\bar{I}$$
(II.28)

II.4. La théorie de modification du réseau pour l'effet Mullins [Marckmann, G., Verron,

E. Gornet, L., Chagnon, G., Charrier, P., Fort, P. (2002)]

On peut constater que le potentiel élastique du matériau W_0 à l'état vierge doit être conçue au préalable. On note que différents modèles hyperélastiques ont été proposés dans la littérature. Nous allons rappeler les modèles hyperélastiques récemment développés pour représenter l'effet Mullins des élastomères.

II.4.1. Modèle statistique Gaussien

Tréolar a utilisé la statistique de Gauss appliquée à un réseau de chaines moléculaires pour décrire le comportement macroscopique d'un élastomère. Ces considérations physiques conduisent à obtenir une équation constitutive néo-Hookéen.

La fonction d'énergie de déformation correspondante est donnée par :

$$W = \frac{1}{2}n k T(I_1 - 3)$$
(II. 29. a)

n : le nombre moyen e chaines polymère par unité de volume ;

k: la constante de Boltzmann ;

T : a température absolue.

Ce modèle correspond bien avec 'expérience en petite déformation.

II.4.2. Modèle statistique non Gaussien

Afin de décrire le comportement des élastomères aux grandes déformations, la statistique de Gauss est mise en défaut. Ainsi, une statistique non Gaussienne des chaines macromoléculaire est introduite.

II.4.3. Elasticité d'une seule chaine

Cette approche est basée sur la statistique non Gaussienne, utilisant la probabilité de Kuhn et Grün (1942). Dans cette approche la limite de l'extension des chaines moléculaires est mise en évidence $\lambda_{max} = \sqrt{N}$ où N est le nombre de monomères constitutifs d'une macromolécule. Le potentiel élastique du matériau peut être écrit de la manière suivante :

$$W = N k T \left[\frac{\lambda}{\sqrt{N}} \beta + ln \frac{\beta}{sinh\beta} \right]$$
(II.29.b)

Avec :

$$\beta = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) \tag{II.30}$$

La fonction de Langevin : $\mathcal{L}(x) = Coth(x) - \frac{1}{x}$ (II.31)

$$\overline{\sigma} = \lambda \frac{\partial W}{\partial \lambda}$$
(II.32)

$$\overline{\sigma} = \lambda k T \sqrt{N} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}}\right) \tag{II.33}$$

II.4.4. Modèle de réseau "full network"

Tréloar et al (1979) considère le problème à deux dimensions de la traction équibiaxiale, la chaine est orientée dans toutes les directions de l'espace de manière isotrope, ces auteurs proposent alors un potentiel pour les élastomères. Récemment Wu et Van der Giessen (1993) généralisent cette approche à l'espace à trois dimensions et obtiennent la loi de comportement suivante dans les axes principaux.

$$\sigma_i = -p + \frac{1}{4\pi} \mathcal{C}_R \sqrt{N} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}}\right) \lambda^4 m_i^2 \sin\theta \ d\theta \ d\varphi$$
(II.34)

Avec :

$$C_{R} = nkT$$

$$m_{1} = \sin\theta\cos\varphi \; ; \quad m_{2} = \sin\theta\sin\varphi \; ; \quad m_{3} = \cos\theta \qquad (II.35)$$

$$\lambda^{2} = \sum_{1}^{3} \frac{m_{i}^{3}}{\lambda_{i}} \qquad (II.36)$$

L'avantage de ce modèle est qu'il dépend seulement de deux paramètres
$$C_R$$
 et N qui
peuvent être déterminés expérimentalement à partir d'un essai de traction simple. Le modèle
prédit différents modes de chargements (traction simple, cisaillement pure). Néanmoins, le
modèle nécessite une intégration numérique qui limite son application, car difficile à

II.4.5. Modèle simplifié

implémenter dans des codes de calcul par élément finis.

Une forme simplifiée du modèle "full network" de réseau a été proposée par Arruda-Boyce (1993), en effet ces auteurs considèrent un cube inscrit dans une sphère unité, les chaines moléculaires prises en compte dans la formulation du modèle sont celles du modèle "full network" qui se trouvent sur les diagonales du cube, ainsi ce modèle à huit sous-chaines est obtenu. La loi de comportement dans les axes principaux est :

$$\sigma_i = -p + \frac{1}{3} C_R \sqrt{N} \frac{\lambda_i^2}{\lambda} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_i}{\sqrt{N}} \right)$$
(II.37)

Afin de simplifier le modèle "full network", Wu et Van der Giessen (1992) le considère comme une combinaison linéaire des modèles à 8 sous-chaines et trois chaines de James et Guth (1943).

II.4.6. Application de la théorie de modification du réseau à un modèle à huit chaines

Dans cette approche la théorie de la rupture des liaisons à l'intérieur du matériau est adoptée sans définir la nature de ces liaisons. La récupération totale ou partielle de la raideur avec la température suggère que, même si les liaisons entre les charges et la matrice sont rompues sous chargement, les interactions faibles sont récupérées entre les chaines de la matrice polymère sont aussi impliquer pour l'effet Mullins.

La conséquence principale et l'augmentation apparente de la longueur moyenne des chaines tel suggéré par Johnson et Beatty (1993).Pendant l'étirement, quelques chaines sont étendues jusqu'à leurs limite d'extensibilité, ainsi il y a production des chaines rompues. Le nombre de rupture augmente avec l'élongation maximale dans les quelles les chaines de polymères sont piégées. De plus le nombre de rupture dépend hautement de la distribution des longueurs des liaisons secondaires.

Pendant la modification, quelques chaines piégées peuvent être transformées en chaines pendantes, qui ne contribuent pas à la raideur du matériau. Donc théoriquement le produit nN peut diminuer. La présente théorie peut être reliée à la théorie d'altération de réseau de Septanika et Ernst (1998 a , b) qui développent un modèle de comportement prenant en compte l'histoire de déformation. Le processus consiste en la rupture des chaines dans le réseau original et formation de nouvelles contraintes dans l'état déformé.

II.5. Modification de l'équation constitutive utilisant la théorie d'altération du réseau

Comme les équations constitutives sont exprimées explicitement par les deux paramètres physiques n et N, l'intégration de la théorie de modification du réseau est assez évidente. Parmi les modèles statistiques précédents, le modèle à huit chaines d'Arruda Boyce présente le meilleur compromis, en effet son avantage est assez simple à dériver. Dans le modèle à huit sous-chaines, l'élongation maximale des chaines est explicitement donnée par $\lambda = \sqrt{\frac{I_1}{3}}$. Donc, on peut écrire : $N = N(\lambda_{max})$, $n = n(\lambda_{max})$ avec la condition $\mathbf{nN} = \mathbf{cst}$

L'équation donnant la contrainte devient :

$$\sigma_i = -p + \frac{1}{3} C_R(\lambda_{max}) \sqrt{N(\lambda_{max})} \frac{\lambda_i^3}{\lambda} \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_i}{\sqrt{N(\lambda_{max})}}\right) \quad i = 1,3$$
(II.38)

Et

$$\pi_{1} = \frac{G_{R}\sqrt{N}}{3} \frac{\lambda}{\sqrt{N}} \left(\lambda_{1} - \frac{1}{\lambda_{2}}\right) \tag{II.39}$$

Cette dernière est obtenue par la détermination de la pression hydrostatique p avec les conditions aux limites imposées à la structure.

Conclusion

La modélisation du comportement hyperélastique (vierge) est relativement maitrisée. Cependant, la prise en compte de l'effet Mullins est une question ouverte. En effet, un certain nombre de modèles ont été proposés dans la littérature basés sur différents concepts. A cette complexité du comportement de ces matériaux, il faut ajouter que les élastomères chargés présentent un comportement viscoélastique non linéaire.

III.1. Modélisation de l'effet Mullins d'élastomères chargés

Nous allons proposer un modèle capable de prendre en compte l'effet Mullins ainsi que la viscosité du matériau. On se base sur le travail de Huang (1999) en introduisant une variable interne afin de tenir compte de l'écoulement visqueux du matériau. L'énergie volumique de déformation s'écrit :

$$W = \rho_0 \psi = \rho_0 \psi^{\mathbf{1}}(\overline{\overline{E}}) + \rho_0 \psi^2 (\overline{\overline{E}} - \overline{\overline{\xi}}) = W^{(\mathbf{1})}(\overline{\overline{E}}) + W^{(2)}(\overline{\overline{E}} - \overline{\overline{\xi}})$$
(III.1)

Dans le cas ou le comportement des élastomères présente un adoucissement de contrainte connu sous le nom de l'effet Mullins le premier terme $W^{(1)}(\overline{E})$ est corrigé par une fonction d'endommagement (1 - d). La nouvelle densité d'énergie est le produit de la fonction d'endommagement et l'énergie du matériau à l'état vierge (sans endommagement W_0 .

$$W^{(1)}(\bar{E}) = (1-d).W_0$$
 (III.2)

Où d est une variable scalaire d'endommagement.

Considérons, d, la variable d'endommagement discontinu et donnée par la relation de Miehe (1995), et W_0 est l'énergie de déformation de Gent.

$$d = d_{\infty} \left(\mathbf{1} - e^{-\frac{q}{\beta}} \right) \tag{III.3}$$

$$q = \sqrt{I_1/3} - 1 \tag{III.4}$$

$$Q = \sqrt{I_1^{max}/3} - 1 \tag{III.5}$$

$$I_1^{max} = \lambda_{max}^2 + \frac{2}{\lambda_{max}}$$
(III.6)

$$W_0 = -\frac{\mu_0}{2} (I_m - 3) \ln(1 - \frac{I_4 - 3}{I_m - 3})$$
(III.7)

On pose :
$$J_m = I_m - 3$$
 (III.8)

$$W_0 = -\frac{\mu_0}{2} J_m \ln(1 - \frac{I_a - 3}{J_m})$$
(III.9)

D'où :

$$W^{(1)}(\bar{E}) = -\frac{\mu_0}{2} J_m (1 - d_\infty (1 - e^{-\frac{q}{\beta}})) \ln(1 - \frac{I_1 - 3}{J_m})$$
(III.10)

On pose :

$$\mu = \mu_0 \left(1 - d_\infty \left(1 - e^{-\frac{q}{\beta}} \right) \right) \tag{III.11}$$

 d_{∞} , β , μ et J_m sont les paramètres du matériau. J_m est la valeur maximale qui peut atteindre (I_1-3) lors de la déformation. Il est donc l'équivalent de la limite d'extensibilité des chaines du modèle à huit chaines.

L'énergie de déformation de l'effet de l'écoulement visqueux est donnée par la relation suivante :

$$W^{(2)}\left(\overline{\overline{E}} - \overline{\overline{\xi}}\right) = \mu_0\left\{tr\left[\left(\overline{\overline{E}} - \overline{\overline{\xi}}\right), \left(\overline{\overline{E}} - \overline{\overline{\xi}}\right)\right] - 3\right\}$$
(III.12)

$$\rho_0 \frac{\partial \psi^{(\underline{n})}}{\partial \bar{E}} = -\rho_0 \frac{\partial \psi^{(\underline{n})}}{\partial \bar{\xi}} = 2\rho_0 \mu_0 \left(\bar{E} - \bar{\xi}\right) \tag{III.13}$$

L'équation d'évolution de la variable interne § est donnée par la relation d'Onsager-Casimir.

$$\eta \overline{\overline{\xi}} = \overline{A} = -\rho_0 \frac{\partial \psi^{(z)}}{\partial \overline{\xi}} = 2\rho_0 \mu_0 \left(\overline{E} - \overline{\overline{\xi}}\right)$$
(III.14)

$$\eta \bar{\bar{\xi}} + 2\rho_0 \mu_0 \bar{\bar{\xi}} = 2\rho_0 \mu_0 \bar{\bar{E}}$$
(III.15)

$$\overline{\overline{\xi}} + \frac{2\rho_0\mu_0}{\eta}\overline{\overline{\xi}} = \frac{2\rho_0\mu_0}{\eta}\overline{\overline{E}}$$
(III.16)

On pose :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\rho_0\mu_0}{\eta} \tag{III.17}$$

On aura :

$$\bar{\bar{\xi}} + \frac{1}{\tau}\bar{\bar{\xi}} = \frac{1}{\tau}\bar{\bar{E}}$$
(III.18)

III.1.1.Résolution de l'équation différentielle sans le second membre :

$$\overline{\overline{\xi}} + \frac{1}{\tau}\overline{\overline{\xi}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\overline{\xi}}{\overline{\xi}} = -\frac{1}{\tau}dt\overline{\overline{I}}$$
(III.19)

Par intégration on aura :

$$Ln\bar{\xi} = -\frac{1}{\tau}t\bar{I} + \bar{c} \quad \Rightarrow \quad \overline{\xi} = e^{-\frac{1}{\tau}t\bar{I} + \bar{c}} = e^{c}e^{-\frac{1}{\tau}t} = X(t) e^{-\frac{1}{\tau}t}$$
(III.20)

III.1.2. Résolution de l'équation différentielle avec le second membre

$$\bar{\xi} = \bar{X}(t)e^{-\frac{1}{\tau}t} - \frac{1}{\tau}\bar{X}(t)e^{-\frac{1}{\tau}t}$$
(III.21)

D'où l'équation (III.16) devient

$$\bar{\bar{X}}(t)e^{-\frac{1}{\tau}t} - \frac{1}{\tau}\bar{X}(t)e^{-\frac{1}{\tau}t} + \frac{1}{\tau}\bar{X}(t)e^{-\frac{1}{\tau}t} = \frac{1}{\tau}\bar{E}$$
(III.22)

$$\overline{X}(t) \ e^{-\frac{1}{\tau}t} = \frac{1}{\tau}\overline{E}$$
(III.23)

$$\bar{X}(t) = \frac{1}{\tau} \int_0^t \bar{E} \ e^{\frac{1}{\tau^s}} dt \tag{III.24}$$

$$\bar{\xi} = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{1}{\tau}t} \int_0^t \bar{E} e^{\frac{1}{\tau}s} ds$$
(III.25)

La contrainte est donnée par la relation suivante :

$$\overline{S} = \overline{S}_{\underline{E}} - p\overline{I} \tag{III.26}$$

Tel que

 \bar{S}_{E} est la contrainte d'équilibre.

$$\bar{S}_E = \bar{S}^{(1)} + \bar{S}^{(2)}$$
 (III.27)

$$\overline{\overline{S}}^{(1)} = \frac{\partial W^{(1)}}{\partial \overline{\overline{E}}} = 2 \frac{\partial W^{(1)}}{\partial \overline{\overline{c}}} = 2 \frac{\partial W^{(1)}}{\partial I_{a}} \overline{\overline{I}} = 2 \frac{\partial \left(-\frac{\mu}{2}I_{m} \ln(1 - \frac{I_{a} - s}{J_{m}})\right)}{\partial I_{a}} \overline{\overline{I}}$$
(III.28)

$$\bar{S}^{(1)} = \mu J_m \left(\frac{1}{J_m - I_1 + 3}\right) \bar{I}$$
(III.29)

$$\bar{S}^{(2)} = \frac{\partial W^{(2)}}{\partial \bar{E}} = 2\mu_0 \left(\bar{E} - \bar{\xi}\right) = 2\mu_0 \left(\bar{E} - \frac{1}{\tau} e^{-\frac{1}{\tau}c} \int_0^c \bar{E} e^{\frac{1}{\tau}s} ds\right)$$
(III.30)

$$\bar{S}_{E} = \mu \left(\frac{J_{m}}{J_{m} - I_{1} + 3} \right) \bar{I} + 2\mu_{0} \left(\bar{E} - \frac{1}{\tau} e^{-\frac{1}{\tau} t} \int_{0}^{t} \bar{E} e^{\frac{1}{\tau} s} ds \right)$$
(III.31)

$$\overline{\Sigma} = \frac{1}{J} \overline{F} \overline{S}_E \overline{F}^T$$
(III.32)

Pour un matériau incompressible :

$$I = 1 \tag{III.33}$$

$$\overline{\Sigma} = \overline{F} \overline{S}_{E} \overline{F}^{T}$$
(III.34)

$$\bar{\sigma} = \bar{\Sigma} - p\bar{I} \tag{III.35}$$

$$\bar{\sigma} = \left(\frac{\mu J_m}{J_m - I_{\underline{a}} + 3}\right) \bar{F} \,\bar{F}^T + 2\mu_0 \left(\bar{F} \bar{E} \bar{F}^T - \bar{F} \left(\frac{1}{\tau} \,e^{-\frac{1}{\tau}t} \int_0^t \bar{E} \,e^{\frac{1}{\tau}s} ds\right) \bar{F}^T\right) - p\bar{I} \tag{III.36}$$

$$\overline{B} = \overline{F}\overline{F}^{T}; \quad \overline{C} = \overline{F}^{T}\overline{F} \quad ; \quad \overline{E} = \frac{1}{2}(\overline{C} - \overline{I}) = \frac{1}{2}(\overline{F}^{T}\overline{F} - \overline{I})$$
(III.37)

$$\overline{F}\overline{E}\overline{F}^{T} = \frac{1}{2}\left(\overline{F}\ \overline{F}^{T}\overline{F}\overline{F}^{T} - \overline{F}\overline{F}^{T}\right) = \frac{1}{2}\left(\overline{B}^{2} - \overline{B}\right)$$
(III.38)

$$\bar{\bar{\sigma}} = \left(\frac{\mu J_m}{J_m - I_{\pm} + 3}\right)\bar{\bar{B}} + 2\mu_0 \left(\frac{1}{2}\left(\bar{\bar{B}}^2 - \bar{\bar{B}}\right) - \bar{\bar{F}}\left(\frac{1}{\tau} \ e^{-\frac{\tau}{\tau}t} \int_0^t \bar{\bar{E}} \ e^{\frac{1}{\tau}s} ds\right)\bar{\bar{F}}^T\right) - p\bar{\bar{I}}$$
(III.39)

Cette dernière équation est une loi de comportement, donnant le tenseur des contraintes de Cauchy $\overline{\sigma}$ en fonction du tenseur de Cauchy –Green gauche, $\overline{B} = \overline{F}\overline{F}^T$. III.2. Identification paramétrique et validation du modèle Afin de déterminer les paramètres du matériau, nous allons utiliser les résultats expérimentaux obtenus lors de l'essai de traction simple sur l'élastomère EPDM (2003).

III.2.1.Loi du comportement dans le cas de l'essai de traction simple

Dans le cas de l'essai de traction le tenseur de contrainte de Cauchy-Green s'écrit :

$$(\sigma_{ij}) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$
 (III.40)

La transformation pour une traction simple est :

$$\begin{cases} x_1 = \lambda_1(t) X_1 ; \\ x_2 = \lambda_2(t) X_2 ; \\ x_3 = \lambda_3(t) X_3 . \end{cases}$$
(III.41)

$$F_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \quad i = 1; 3 \text{ et } j = 1; 3.$$

$$\left(F_{ij}\right) = \begin{pmatrix} \lambda_1(t) & 0 & 0\\ 0 & \lambda_2(t) & 0\\ 0 & 0 & \lambda_3(t) \end{pmatrix}.$$
(III.42)

Pour un matériau incompressible $J = det \overline{F} = 1$

$$\lambda_{1}(t) = \lambda(t) \qquad \lambda_{2}(t) = \lambda_{3}(t) \qquad .$$

$$det(\overline{F}) = \lambda(t) \cdot \lambda_{2}(t) \cdot \lambda_{2}(t) = 1 ,$$

$$D'o\dot{u} : \lambda_{2}(t) = \sqrt{\frac{1}{\lambda(t)}} \quad .$$

$$(F_{-}) = \begin{pmatrix} \lambda(t) & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{\lambda(t)}} & 0 \end{pmatrix} \qquad .$$

$$(III 45)$$

$$\begin{pmatrix} r_{ij} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda^{2}(t) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda(t)} \end{pmatrix}^{-1}, \quad \begin{pmatrix} c_{ij} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda^{2}(t) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda(t)} \end{pmatrix}^{-1}, \quad \begin{pmatrix} c_{ij} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda^{2}(t) - 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda(t)} - 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\lambda(t)} - 1 \end{pmatrix}$$
(III.46)

(III.43)

III.2.1.1. Comportement hyperélastique et identification des paramètres μ_0 et J_{0m}

La loi du comportement Sans tenir compte des effets visqueux et de Mullins est donnée par :

$$\sigma^{(G)}_{ij} = \left(\frac{\mu J_m}{J_m - I_1 + 3}\right) B_{ij} - p\delta_{ij} \quad \text{; Avec} \quad I_1 = \lambda^2(t) + \frac{2}{\lambda(t)} \quad \text{et} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si} \ i = j \\ 0 & \text{si} \ i \neq j \end{cases}$$

Pour i = j = 1 on a:

$$\sigma^{(G)}_{11} = \left(\frac{\mu J_m}{J_m - I_1 + 3}\right) B_{11} - p = \left(\frac{\mu J_m}{J_m - I_1 + 3}\right) \lambda^2(t) - p \; .$$

Pour i = j et i = 2,3 on a

$$\sigma^{(G)}_{22} = \sigma^{(g)}_{33} = \left(\frac{\mu J_m}{J_m - I_1 + 3}\right) \frac{1}{\lambda(t)} - p = 0;$$

$$\sigma^{(G)}_{11} = \sigma^{(g)}_{11} - \sigma^{(g)}_{33} = \left(\frac{\mu J_m}{J_m - I_1 + 3}\right) (\lambda^2(t) - \frac{1}{\lambda(t)})$$

Après division les deux membres de l'équation sur $\lambda(t)$ on aura :

$$\frac{\sigma^{(G)}_{zz}}{\lambda(z)} = \left(\frac{\mu J_m}{J_m - I_1 + 3}\right) \left(\lambda(t) - \frac{1}{\lambda^2(t)}\right) \tag{III.47}$$

On détermine les paramètres μ_0 et J_{0m} d'un élastomère de type EPDM par la simulation de la courbe expérimentale de la contrainte $(\frac{\sigma_1}{\lambda})$ en fonction de l'élongation λ qui obtenue par l'essai de traction à une vitesse de déformation $\dot{\lambda} = 0.4 \, s^{-1}$.



Fig. III. 1 : La variation de la contraint en fonction de l'élongation.

On considère que la rigidité du matériau pour le premier chargement jusqu'à l'élongation maximale $\lambda_{0max} = 3$, ne dépend pas de l'endommagement et égale à μ_0 et J_m ne dépend que de l'extension maximale λ_{0max} et égale à J_{0m} . D'où l'équation (III.47) devient :

$$\frac{\sigma_1(t)}{\lambda(t)} = \left(\frac{\mu_0 \ J_{0m}}{J_{0m} - I_1 + 3}\right) \left(\lambda(t) - \frac{1}{\lambda^2(t)}\right)$$

Où :

 $\sigma_1(t)$ est la contrainte de Cauchy expérimentale.

$$1 - \frac{I_1 - 3}{J_{om}} > 0$$
 et $J_{0m} > I_1 - 3$

 μ_0 est calculé par l'équation suivante :

$$\mu_{0} = \frac{\sigma_{1}(t)}{\lambda(t)} \frac{(J_{0m} - I_{1} + 3)}{J_{0m} \cdot (\lambda(t) - \frac{1}{\lambda^{2}(t)})}$$
(III.48)

On fait varier J_{0m} de ($I_1 - 3$) jusqu'à 100. $\mu_{0min} \le \mu_0 \le \mu_{0max}$.

Les courbes suivantes représentent respectivement, la variation de la rigidité μ_0 en fonction de J_{0m} et la variation de la rigidité μ_0 en fonction des élongations pour quelques valeurs de J_{0m} .



Fig. III. 2 : la variation de la régidité en fonction de J_{0m}



Fig. III. 3 : la variation de la régidité en fonction des élongations

La simulation par la méthode Monte-Carlo nous donne les paramètres du matériau suivant : $\mu_0 = 1.0257 MPa$ et $J_{0m} = 14.9013$.

La courbe obtenue avec les paramètres identifiés est tracée avec Matlab est représentée en ligne continue dans la figure III. 4.



Fig. III. 4 : la variation de la contraint en fonction de l'élongation

La courbe obtenue simule la courbe expérimentale, le modèle de Gent prédit le comportement en traction simple.

III.2.1.2. Modélisation de l'effet Mullins et identification des paramètres du matériau EPDM

Le comportement du matériau EPDM estsollicité à un chargement cyclique présente un adoucissement de contrainte, caractérisé par une diminution de sa rigidité.

La modélisation de l'effet Mullins pour le matériau EPDM, est considérée comme un effet d'endommagement, c'est-à-dire, la loi du comportement est donnée par l'équation (III.47), W_0 est représentée par le modèle de Gent (1996).

Afin de valider la loi de comportement, on effectue une comparaison des résultats du modèle avec ceux de l'expérience. On utilise la simulation par la méthode de Monte Carlo, on détermine les paramètres du modèle $d_{\infty j}$, β_j et J_{jm} qui sont fonction des paramètres μ_0 et J_{0m} déterminées initialement (j indique le numéro de cycle).



Fig. III. 5 : Chargement cyclique à $\dot{\lambda}=0.004~s^{-1}$

L'écriture de l'équation (III.47) pour chaque élongation maximale λ_j , j de 1 à 4 est :

$$\frac{\sigma^{(G_j)}_{11}}{\lambda_{jmax}} = \left(\frac{\mu_j J_{jm}}{J_{jm} - I_{1j} + 3}\right) \left(\lambda_{jmax}^2 - \frac{1}{\lambda_{jmax}}\right) = \left(\frac{\mu_0 J_{0m}}{J_{0m} - I_{1j} + 3}\right) \left(\lambda_{jmax}^2 - \frac{1}{\lambda_{jmax}}\right)$$
(III.49)

Pour j = 1 à 4 on a $(I_{1j} + 3) < J_{jm} \le 100$ $d_{jmin} \le d_{jm} \le d_{jmax}$

$$\mu_{j} = \mu_{0} \left(1 - d_{\infty j} \left(1 - e^{-\frac{Q_{j}}{\beta_{j}}} \right) \right) \qquad ; Q = \sqrt{\frac{I_{1j}}{3}} - 1 \qquad ; I_{1j} = \lambda_{jmax}^{2} + \frac{2}{\lambda_{jmax}} \left(\frac{\mu_{0} \left(1 - d_{\infty j} \left(1 - e^{-\frac{Q_{j}}{\beta_{j}}} \right) \right) J_{jm}}{J_{jm} - I_{1j} + 3} \right) = \left(\frac{\mu_{0} J_{0m}}{J_{0m} - I_{1j} + 3} \right);$$

$$\left(1 - e^{-\frac{Q_{j}}{\beta_{j}}} \right) = \frac{1}{d_{\infty j}} \left(1 - \left(\frac{J_{0m} (J_{jm} - I_{1j} + 3)}{J_{jm} (J_{0m} - I_{1j} + 3)} \right) \right);$$
On pose

On pose

$$G_{j} = \frac{1}{d_{\infty j}} \left(1 - \left(\frac{J_{0} \ m(J_{jm} - I_{1j} + 3)}{J_{j} \ m(J_{0m} - I_{1j} + 3)} \right) \right);$$
(III.50)
$$e^{-\frac{Q_{j}}{\beta_{j}}} = (1 - G_{j});$$
$$\beta_{j} = -\frac{Q_{j}}{\ln(1 - G_{j})} \quad .$$
(III.51)

Les paramètres du matériau identifiés en fonction des élongations maximales sont groupés dans le tableau III.1 et les courbes simulées par le modèle sont données sur la figure III.6, en ligne continue.

Tableau III.1 : Les paramètres du matériau EPDM identifiés à partir de l'essai de traction uniaxiale pour différentes élongations.

Paramètres	$\lambda_{omax} = 3$	$\lambda_{1max} = 1.5$	$\lambda_{2max} = 2$	$\lambda_{\rm Smax} = 2.5$	$\lambda_{7max} = 3$
		1.00.55	1	1	1
μ ₀ (Mpa)	1.0257	1.0257	1.0257	1.0257	1.0257
I_{jm}	13.9013	4.4700	5.0500	6.1649	8.5784
$d_{\omega j}$	0.50	1.9200	1.9200	1.9200	1.9200
β _j	1.8250	0.6510	1.0800	1.4000	1.8250



Fig. III. 6 : Comparaison des résultats du modele avec les résultats éxpérimentales de l'essai de traction.

La figure III.6 montre une bonne corrélation entre les résultats de la modélisation proposée et l'expérience. Ainsi, la loi du comportement obtenue donne une bonne prédiction de l'effet Mullins.

On peut constater que le parametre $d_{i \in j}$ est constant, et indépendant du cycle de chargement. Les paramètres J_{jm} et β_j varient en fonction de l'élongation maximale.



Fig. III. 7. a : Variation du parmetre β en fonction des élongations maximales



Fig. III. 7. b : Variation du parmetre J_m en fonction des élongations maximales

III.2.1.3. Prédiction du comportement pour d'autres niveaux d'élongations

les paramètres $\beta et J_m$ sont déterminés a partir des courbes des figures (III.7.a) et (III.7.b) grouper dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Paramètres du matériau EPDM déterminés pour différentes élongations.

Paramètres	$\lambda_{emax} = 1.75$	$\lambda_{4max} = 2.25$	$\lambda_{emax} = 2.75$
μ ₀ (Mpa)	1.0257	1.0257	1.0257
I_{jm}	4.9000	5.3000	6.9000
d _{∞j}	1.9200	1.9200	1.9200
β_j	1.0050	1.2000	1.5000



Fig. III. 8.: Modelisation de l'effet Mullins dans l'EPDM

L'application du modèle proposé prenant compte de l'endommagement du matériau aux différentes élongations maximales décrit bien le phénomène d'adoucissement de contrainte (effet Mullins).

III.3. Modélisation de l'effet Mullins tenant compte de l'effet visqueux

Dans le cas d'un essai de traction uniaxaile la loi du comportement donnée par l'équation (III.39) s'écrite :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \left(\frac{\mu J_m}{J_m - l_1 + 3}\right) B_{ij} + 2\mu_0 \left(\frac{1}{2} \left(B_{ij}^2 - B_{ij}\right) - F_{ik} \left(\frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau} t} \int_0^t E_{kl} e^{\frac{t}{\tau} s} ds\right) F_{lj}\right) - p \delta_{ij} \quad (\text{III.52}) \\ \sigma_{11} &= \sigma_1 \neq 0 \\ \sigma_1 &= \left(\frac{\mu J_m}{J_m - l_1 + 3}\right) B_{11} + 2\mu_0 \left(\frac{1}{2} \left(B_{11}^2 - B_{11}\right) - F_{11} \left(\frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau} t} \int_0^t E_{11} e^{\frac{t}{\tau} s} ds\right) F_{11}\right) - p \\ \sigma_{22} &= \sigma_{33} = 0 \\ \sigma_{22} &= \left(\frac{\mu J_m}{J_m - l_1 + 3}\right) B_{22} + 2\mu_0 \left(\frac{1}{2} \left(B_{22}^2 - B_{22}\right) - F_{22} \left(\frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau} t} \int_0^t E_{22} e^{\frac{t}{\tau} s} ds\right) F_{22}\right) - p = 0 \\ \sigma &= \sigma_1 - \sigma_{22} \\ \sigma &= \left(\frac{\mu J_m}{J_m - l_1 + 3}\right) \left(B_{11} - B_{22}\right) + 2\mu_0 \left(\frac{1}{2} B - In\right) \end{aligned}$$

Tel que :

$$\begin{split} B &= B_{11}^{2} - B_{11} - B_{22}^{2} + B_{22} = \lambda^{4} - \lambda^{2} - \lambda^{-2} + \lambda^{-1} \\ In &= F_{11} \left(\frac{1}{\tau} e^{-\frac{1}{\tau} t} \int_{0}^{t} E_{11} e^{\frac{1}{\tau} s} ds \right) F_{11} - F_{22} \left(\frac{1}{\tau} e^{-\frac{1}{\tau} t} \int_{0}^{t} E_{22} e^{\frac{1}{\tau} s} ds \right) F_{22} \\ In &= \frac{1}{2\tau} e^{-\frac{1}{\tau} t} \left(\lambda^{2} \int_{0}^{t} (\lambda^{2}(s) - 1) e^{\frac{1}{\tau} s} ds - \frac{1}{\lambda} \int_{0}^{t} \left(\frac{1}{\lambda(s)} - 1 \right) e^{\frac{1}{\tau} s} ds \right) \\ In &= \frac{1}{2\tau} e^{-\frac{1}{\tau} t} \left(\lambda^{2} \int_{0}^{t} \lambda^{2}(s) e^{\frac{1}{\tau} s} ds + \left(\frac{1}{\lambda} - \lambda^{2} \right) \int_{0}^{t} e^{\frac{1}{\tau} s} ds - \frac{1}{\lambda} \int_{0}^{t} \frac{1}{\lambda(s)} e^{\frac{1}{\tau} s} ds \right) \\ In &= \frac{1}{2\tau} e^{-\frac{1}{\tau} t} \left(\lambda^{2} \int_{0}^{t} \lambda^{2}(s) e^{\frac{1}{\tau} s} ds + \left(\frac{1}{\lambda} - \lambda^{2} \right) \int_{0}^{t} e^{\frac{1}{\tau} s} ds - \frac{1}{\lambda} \int_{0}^{t} \frac{1}{\lambda(s)} e^{\frac{1}{\tau} s} ds \right) \\ In &= \frac{1}{2\tau} e^{-\frac{1}{\tau} t} \left(In_{1} + In_{2} - In_{3} \right) \\ \lambda(s) &= \lambda . s \end{split}$$

$$\begin{aligned} \ln_{1} &= \left(\frac{1}{\lambda} - \lambda^{2}\right) \int_{0}^{t} e^{\frac{1}{\tau}s} ds = \tau \left(\frac{1}{\lambda} - \lambda^{2}\right) \left(e^{\frac{1}{\tau}t} - 1\right) \\ \ln_{2} &= \lambda \cdot \lambda^{2} \int_{0}^{t} s^{2} \left(s\right) e^{\frac{1}{\tau}s} ds = \lambda \cdot \lambda^{2} \left[\tau s^{2} e^{\frac{s}{\tau}} - 2\tau^{2} e^{\frac{s}{\tau}} + 2 * \tau^{3} e^{\frac{s}{\tau}}\right]_{\sigma}^{t} \\ \ln_{2} &= \lambda \cdot \lambda^{2} \tau t^{2} e^{\frac{t}{\tau}} - 2\tau^{2} e^{\frac{t}{\tau}} + 2 * \tau^{3} e^{\frac{t}{\tau}} + 2\tau^{2} - 2 * \tau^{3} \\ \ln_{3} &= \frac{1}{\lambda \cdot \lambda} \int_{0}^{t} \frac{1}{s} e^{\frac{1}{\tau}s} ds = \frac{1}{\lambda \cdot \lambda} \left[-Ei(1, \frac{s}{\tau})\right]_{0}^{t} \end{aligned}$$

Pour bien décrire le comportement du matériau, on néglige le terme divergeant In_3 et In est donné par l'équation suivante :

$$\operatorname{In} = \tau \left(\frac{1}{\lambda} - \lambda^2\right) \left(e^{\frac{t}{\tau}t} - 1\right) + \lambda \lambda^2 \left(\tau t^2 e^{\frac{t}{\tau}} - 2\tau^2 e^{\frac{t}{\tau}} + 2 * \tau^3 e^{\frac{t}{\tau}} + 2\tau^2 - 2 * \tau^3\right)$$
(III.54)

III.3.1. Identification du temps de relaxation **7**

La loi d'évolution avec la prise en compte de l'effet visqueux induit un autre paramètre qui est le temps de relaxation du matériau. On utilise les résultats de l'expérience de l'essai dynamique d'une éprouvette en EPDM sollicité à une vitesse 3000 s⁻¹ pour identifier le paramètre τ par la méthode de Monte-Carlo.

Les paramètres identifiés pour chaque élongation maximale sont groupés dans le tableau III.3. Les courbes de chargement simulées avec les paramètres identifiés sont illustrées dans la figure III.9.

Tableau III.3 : Paramètres du matériau EPDM déterminés	pour différentes élongations.
--	-------------------------------

Paramètres	$\lambda_{\rm Smax} = 1.30$	$\lambda_{4max} = 1.65$	$\lambda_{emax} = 1.85$
μ ₀ (Mpa)	1.0257	1.0257	1.0257
I_{jm}	4.2000	4.5210	5.3200
d _{oj}	1.9200	1.9200	1.9200
β _j	0.4080	0.6400	0.9650
T (S)	1.075	1.075	1.075



Fig. III. 9.: Modelisation de l'effet Mullins tenant compte de l'effet visqueux

Les courbes de la figure III.9 obtenues avec la simulation prédisent les résultats expérimentales de l'essai dynamique. Donc le modèle proposée avec prise en compte de l'effet visqueux décrit bien le comportement du matériau pour des vitesses de déformation très élevées.

Conclusion

L'utilisation du modèle de Gent montre qu'il est capable de prédire le comportement de l'élastomère lors d'un chargement cyclique avec prise en compte de la variation de la vitesse de déformation. Cependant, le modèle doit être validé sur des chargements complexes tels que le cisaillement pure et la traction équibiaxiale par exemple. En effet, il est bien connu que le comportement hyperélastique identifié à partir de la traction simple, ne prédit pas le comportement du même matériau en traction equibiaxiale par exemple.

Références bibliographiques

Arruda E. M., Boyce M. C. (1993). A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. J. Mech. Phys. Solids 41 (2), 389-412.

Beatty M. F., Krishnaswamy S. (2000). A théory of stress.softening in incompessible isotropic matérials. J. Mech.Phys. Solids 48, 1931-1965.

Brien M., Gentot L., Mesmarque G. (2004). Loi d'évolution de l'endommagement pou la prise en compte de l'adoucissement dans les milieux élastomères chargés. C.R. Mécanique 332,85 -90.

Bueche F. (1960). Molecular basis for the Mullins effect. J.Appl. Polym. Sci.4, 107-114.

Bueche F. (1961). Mullins effect and rubber-filler interaction. J.Appl. Polym. Sci.5, 271-281.

Boyce M. C., Arruda E. M. (2000). Constitutive models of ubber elasticity: A review. Rubber Chem. Technol. 73,505-523.

Chagnon G., Verron E., Gornet L., Marckmann G., Charier P. (2001). Modelisation et simulation de l'effet Mullins dans les pieces élastomeres du secteur automobile, xv^{eme} congré francais de mécanique, Nancy,3-7.

Chagnon G., Verron E., Gornet L., Marckmann G., Charrier P. (2004). On the relevance of continuum damage mechanics as applied to the Mullinseffect in elastomers. J. Mech. Phys. Solids 52 (7), 1627–1650.

Chagnon G., Verron E., Marckmann G., Gornet L. (2006). Development of new constitutive équation for the Mullins effect in rubbers using the network alteration théory. J. Solids. Structure.SAS 5440.

Cheng M., Chen W. (2003). Expérimental investigation of the stress-stretch behavior of EPDM rubber with loading rate effects. Int.J. Solids.structure 40,4749-4768.

Drofmann A., Ogden R.W. (2003). A pseudo-elastic model for loading partial unloading and reloading of particles-reinforced rubbers. Int. J. Solids and Structures 40, 2699-2714.

Dorfmann A., Ogden R.W. (2004). Constitutive model for the Mullins effect with permanent set in particle-reinforced ubber.Int.J.Solidsand structurs 48,1855-1878.

De Souza Neto E.A., Peio D. Owen P. R. J. (1994). A review of methods of characterize rubber elastic behavior for use in finite element analysis. Rubber Chem. Technol. 67, 481-503.

Gent A. N., Thomas A. G. (1958). Forms of the stored (strain) energy function for vulcanized rubber. J. Polym. Sci. 28, 625-637.

Gent A. (1996). A new constitutive relation for rubber. Rubber Chem. Technol. 69, 59-61.

Govindjee S., Simo J. C. (1991). A micro-mechanically based continuum damage model for carbon black-filled rubbers incorporating Mullins effect. J. Mech. Phys. Solids 39, 87–112.

Guo Z., Sluys L. J. (2003). Advanced computational modelling of the mechanical behaviour of rubber-like materials. In: Busfield, J.J.C., Muhr,A.H. (Eds.), Constitutive Models for Rubber III. Balkema Publ., Lisse, pp. 185–192.

Guo Z., Sluys L. J. (2006). Application of constitutive models for description of rubber-like materials under monotonic loading. Int. J. Solids struct. 43 (9), 2799–2819.

Gurtin M. E., Francis E.C. (1981). Simple rate-independent model for damage. J. Spacecraft 18, 285–286.

Hart-Smith L. J. (1966). Elasticity parameters for finite deformations of rubber-like materials. Z. angew. Math. Phys. 17, 608-626.

Holzapfel G. A., Stadler M., Ogden R.W. (1999). Aspects of stress-softening in fielded rubbers in corparating résidual strains. Computitional Biomechanics.

Horgan C. O., Ogden R. W., Saccomandi G. (2004). A théory of stress softening of élastomers on finite chains extensibility.Prou r.Soc .Lond.A 460,1737-1754.

Huang Z. P. (1999). A constitutive theory in thermo viscoelasticity at finite déformation. Mechanics Research communications, Vol 26, No 6, pp. 679-886.

Johnson M. A., Beatty M. F. (1993a). The Mullins effect in uniaxial extension and its influence on the transverse vibration of a rubber string. Continuum Mech. Thermodyn. 5, 83–115.

Johnson M. A., Beatty M. F. (1993b). A constitutive equation for the Mullins effect in stress controlled uniaxial extension experiments. Continuum Mech. Thermodyn. 5, 301–318.

James H. M. Guth E. (1943). Theory of the elastic properties of rubber", *J. Chem.* Phys. 11(10), 455-481.

Kazakeviciute-Makovska R., Kassianauska S. (2004). Modelling of stress softening in elastomeric materials : Foundation of simple theories. Mech. Res. Comm.,31,395-403.

Krishnaswamy S., Beatty M. F. (2000). The Mullins effect in compressible solids .J.Eng.sci 38, 1397-1414.

Kuhn, W. Grun, F.(1942). Beziehungen zwichen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. Kolloideitschrift, 101, 248-271

Lemaitre J., Chaboche J. L. (1990). Mechanics of Solid Materials. Cambridge University Press, Cambridge.

Marckmann, G., Verron, E. Gornet, L., Chagnon, G., Charrier, P., Fort, P. (2002). A theory of network alteration for the Mullins effect. J. Mech. Phys. Solids 50, 2011–2028.

Marckmann G. (2004). Contribution à l'étude des élastomères et des membranes soufflée. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes et l'Université de Nantes. Miehe C. (1995). Discontinuous and continuous damage evolution in Ogden-type large-strain elastic materials. Eur. J. Mech. A Solids 14, 697–720.

Miehe C., Keck J. (2000). Superposed finite elastic-viscoelastic-plastelasticstress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithm implementation. J. Mech. Phys. Solids 48, 323-365.

Ming, C., Weinong, C. (2003). Expérimental investigation of the stress-stretch behavior of EPDM rubber with loading rate effects.Int.J. Solids.structure 40,4749-4768.

Moreau C. (2000). Etude expérimentale et numérique de l'hyperélasticité avec prise en compte de la compressibilité –identification paramétrique inverse.-Application aux élastomères compacts : polychloroprène, mélanges à base de caoutchouc naturel. Thèse de doctorat, université de Bretagne sud.

Mullins L. (1947). Effect of stretching on the properties of rubber. J. Rubber Res. 16, 275–289.

Mullins L. (1969). Softening of rubber by deformation. Rubber Chemistry and Technology 42, 339-362.

Mullins L., Tobin N.R. (1957). Theoretical model for the elastic behaviour of filler-reinforced vulcanized rubbers. Rubber Chem. Technol. 30, 551–571.

Mullins L., Tobin N. R. (1965). Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber. Journal of Applied polymer Science 9,2993-3009.

Ogden R. W., Roxburgh D. G. (1999a). A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber. Proceeding of de Royal Society of London *A* 455, 2861-2877.

Ogden R. W., Roxburgh D. G. (1999b). An energy-based model of the Mullins effect, in : Dorfmann, A., Muhr, A. (Eds), Constitutive Models for rubber, pp. 23-28.

Qi H. J., Boyce M. C. (2004). Constitutive model for stretchinducced softening of the stressstetch behavior of élastomiric mateials. J.Mech.phys. Solids 52, 2187-2205.

Qi H. J, Boyce M.C. (2005). Stress-strain behavior of thermoplastique polyurethanes, Mechanics of Materials 37, 817-839.

Ramier J., (2004). Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge-polymère, influence de la morphologie. Thèse de doctorat, INSA de Lyon.

Saad P. (2003). Modélisation et identification du comportement non linéaire des cales en caoutchouc. Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon.

Septanika E.G., Ernst L. (1998a). Application of the network alteration theory for modeling the time-dependent behavior of rubber. Part I. General theory. Mech. Mater. 30,253-263.

Septanika E.G., Ernst L. (1998b). Application of the network alteration theory for modeling thetime-dependent behavior of rubber. Part II. Experimental verifcation. Mech. Mater. 30,265-273.

Treloar L. R. G., Riding G. (1979). A non-Gaussian theory for rubber in biaxial strain. I. Mechanical properties. Proc. Roy. Soc. London. A 369, 261-280.

Wineman A. S., Huntley H. E. (1994). Numerical simulation of the effect of damaged induced softening on the inflation of a circular rubber membrane. Int. J. Solids Struct., 31, 3295-3313.

Wu P. D., van der Giessen E. (1992). On improved 3-D non gaussian models for rubber elasticity. Mech. Res. Commun. 19, (5), 427-433.

Wu P. D. et van der Giessen E. (1993). On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy polymers. J. Mech. Phys. Solids. 41 (3) 427-456.

Zuniga A. E., Beatty M. F. (2002). A new phenomenological model for stress-softening in elastomeic. Z. Angew. Math. Phys., 53, 794-814.

Yatsuyanagi F., Suzuki N., Ito M., Kaidou H. (2001). Effects of seconday structure of fillers on the mechanical poperties of silica filled rubber system, polmer, 42, 9523.