

Réfrigérateur à élastiques, ou l'étude de l'effet élastocalorique appliquée aux systèmes réfrigérants

J. Flaharty¹, T. Da Costa², N. De Pinho Dias², M. Bacry¹, G. Douin¹

¹LICENCE 3È ANNÉE - Majeure Physique

²LICENCE 3È ANNÉE - bi-disciplinaire intensive Mécanique-Physique

Résumé -

Nous étudions une alternative aux machines frigorifiques actuelles, le refroidissement par effet élastocalorique, induit par l'application d'une contrainte sur un matériau élastomère. À partir de considérations théoriques et d'un prototype de référence, nous construisons une étude entropique reposant sur les conformations de chaînes de monomères présageant le comportement des élastiques, puis nous menons une série d'expériences à l'aide d'une caméra thermique et de divers élastiques en caoutchouc naturel afin de trouver celui qui présentera la plus grande variation de température ΔT , et sous quelles conditions expérimentales. Nous déterminons alors le fait que plus un élastique est fin et court, meilleure sera sa variation de température, surtout s'il est contraint rapidement et qu'est respecté un temps de retour à sa température d'équilibre. Nous choisirons pour notre machine un élastique de $6 \times 1,5$ mm, dont la température varie de $(8, 1 \pm 0, 2)$ °C sous une élongation adiabatique de $5l_0$, et nous finirons par présenter l'intérêt de la pré-déformation ainsi que notre prototype achevé.

Mots clefs - Effet élastocalorique, Caoutchouc naturel, Matériau élastomère, Chaîne idéale, Cycle traction/détente adiabatique

1 Introduction

La plupart des réfrigérateurs sur le marché fonctionnent grâce au processus thermodynamique de compression de vapeur. Dans ces machines, un fluide frigorigène effectue un cycle frigorifique à partir de compressions, détentes, condensations et évaporations qui modifient son état. De l'énergie mécanique est ainsi fournie au fluide qui, par ses propriétés thermodynamiques, refroidit l'intérieur du réfrigérateur et réchauffe l'extérieur. Cependant, ce sont généralement des gaz à effet de serre qui contribuent au réchauffement climatique [1]. Les réfrigérateurs étant nécessaires à la vie quotidienne, il est légitime de chercher à développer d'autres moyens efficaces de réfrigération ayant un impact moindre sur l'environnement.

Le caoutchouc naturel (CN) pourrait être utilisé pour effectuer des cycles frigorifiques à la place des fluides traditionnels. C'est un matériau élastocalorique, *i.e.* un solide dont la température varie sous l'application et la libération d'une contrainte mécanique : tendu adiabatiquement, sa température augmente, et relâché, il se refroidit. L'effet est connu depuis le XIX^e siècle, et a déjà été étudié comme alternative attrayante aux machines frigorifiques actuelles [2, 3]. Malgré cela, aucun système de réfrigération élastocalorique efficace utilisant le CN n'a été concrétisé et abouti, en dehors de preuves de concept et autres prototypes [4, 5].

Il existe d'autres matériaux élastocaloriques et d'autres effets caloriques [6, 7], mais l'effet élastocalorique du CN semble demeurer la plus intéressante méthode de refroidissement en termes de moyens techniques et financiers.

En 2016, Ben Krasnow publie une vidéo dans laquelle il présente un prototype simple de réfrigérateur qu'il a réalisé avec des élastiques en caoutchouc en guise de matériau réfrigérant [8]. Néanmoins, avec le peu d'informations divulguées par sa vidéo, nous ne pouvons pas nous-mêmes déterminer précisément l'efficacité de sa machine, notamment à cause d'imprécisions dans les mesures. Étant donné la vraisemblable reproductibilité de ce système, nous avons décidé de créer notre réfrigérateur à partir des principes de son prototype.

Notre démarche scientifique a ainsi consisté en la compréhension théorique des matériaux élastocaloriques, puis en la caractérisation expérimentale du CN, afin de révéler ses propriétés les plus utiles pour notre machine. Nous avons en parallèle examiné les défauts du prototype de référence [8] afin de construire le nôtre et élaboré un modèle simplifié de caractérisation des transferts thermiques de l'enceinte.

Nous pourrions ainsi conclure sur la possibilité de générer avec ce prototype des variations de température mesurables.

2 Les élastomères, approche théorique

2.1 Modèle de la chaîne idéale

Pour comprendre l'échauffement observé lors de la tension d'un élastique, nous allons expliquer le fonctionnement des élastomères en prenant l'exemple du CN : c'est un réseau de polymères composé d'une molécule linéaire, l'isoprène (C_5H_8) [9, 10]. Articulés autour de leurs liaisons carbone, ces polymères sont très longs et très flexibles. D'un point de vue statistique, beaucoup de conformations Ω différentes

sont donc possibles. On peut modéliser un polymère de ce type par une chaîne idéale, *i.e.* une suite de segments rigides (les maillons) pivotant librement l'un sur l'autre, car ils n'interagissent quasiment pas entre eux. La probabilité que le n^e maillon de la chaîne (à partir d'un maillon $n = 1$ de référence) soit à une distance r du maillon 1 suit une loi gaussienne. Il résulte de ce modèle le fait que plus les deux extrémités de la chaîne sont proches l'une de l'autre, plus le nombre de conformations possibles est élevé. On peut s'en convaincre intuitivement en considérant une chaîne de 5 maillons (chacun de longueur a), fixée à ses extrémités.

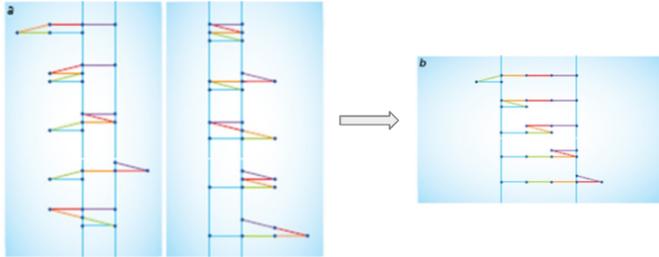


FIGURE 1 – Élongation d'une chaîne polymérique. Si on rapproche les deux extrémités jusqu'à une distance $d = a$, il y a $\Omega = 10$ conformations possibles de la chaîne. À $d = 3a$, il n'y en a plus que 5 et à $d = 5a$, une seule. Image issue de [9].

Rappelons-nous que, si S est l'entropie d'un système et $k_b = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ la constante de Boltzmann, on a :

$$S = k_b \ln \Omega \tag{2.1}$$

D'après l'image 1, en étirant la chaîne, on a réduit le nombre de micro-états Ω accessibles. Selon (2.1), cela signifie que l'on a diminué son entropie. Un élastomère au repos à une température non nulle est donc dans un état d'entropie maximale; sous l'effet de l'agitation thermique, les polymères qui le composent vont couvrir toutes les conformations qui leur sont accessibles. Lorsqu'on l'étire, le nombre de conformations possibles va drastiquement diminuer. Dans le modèle de la chaîne idéale, chaque conformation a la même énergie car on suppose que les maillons pivotent parfaitement les uns sur les autres : l'énergie interne de la chaîne, et donc de l'élastomère, est constante. Seule l'entropie diminuera sous l'effet de l'étirement. Si on relâche la contrainte, le second principe va alors s'appliquer, et le système va tendre vers un état d'entropie maximale, c'est-à-dire l'état au repos initial. La force de rappel de l'élastique est donc de nature bien différente de celle d'un ressort : elle est d'origine purement entropique.

2.2 Température et déformation du CN

Maintenant que ce point est éclairci, on comprend l'aspect contre-intuitif du phénomène étudié. Lorsqu'on comprime un matériau quelconque adiabatiquement (ressort, gaz...), on lui apporte du travail. Le premier principe de la thermodynamique impose alors une augmentation de l'énergie interne et donc de la température : pour les matériaux élastocaloriques c'est l'inverse, et nos expériences, présentées dans la section 3, viseront à retrouver ce phénomène. L'erreur était d'assimiler inconsciemment la force de rappel de

l'élastique à une force mécanique. En étirant un élastique, on fournit un travail qui va être restitué sous forme d'énergie cinétique par les liaisons entre les monomères, qui vont donc libérer de la chaleur : l'élastique se réchauffe. À partir de ce modèle, nous avons établi la formule (2.2), qui donne la variation de température en fonction de la variation de longueur de l'élastique et dont la démonstration est donnée par [11]. Soit un élastique de capacité calorifique c , de longueurs initiale et finale l_i et l_f , de températures initiale et finale T_i et T_f , composé de N monomères de longueur a , alors on a :

$$T_f = T_i \exp \frac{k_b}{cNa^2} (l_f^2 - l_i^2) \tag{2.2}$$

Attention, cette formule n'est valable que lorsque l'élastique est loin de sa configuration d'étendue maximale. Pour déterminer la valeur de Na^2 , il faut partir de l'équation d'état liant la force de traction f à la température T et à la longueur l de l'élastique, qui peut s'écrire comme :

$$f = \frac{k_b T l}{Na^2} \tag{2.3}$$

Précisons d'ailleurs que les élastomères comme le CN ne suivent pas les lois classiques de déformation. Habituellement, pour décrire le comportement élastique d'un matériau quelconque, on utilise la loi de Hooke, qui relie proportionnellement la contrainte σ appliquée au matériau à sa déformation ϵ par l'intermédiaire du module d'Young E . La figure 2 montre cependant que dans le cas des élastomères, cette loi est peu efficace, car elle ne tient pas compte des variations d'entropie du matériau.

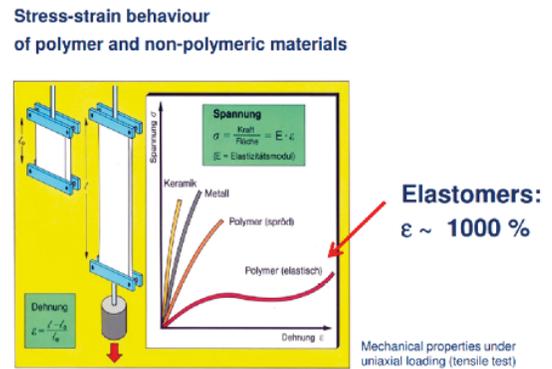


FIGURE 2 – Un essai en traction montre que le comportement des élastomères n'est pas du tout linéaire, contrairement aux céramiques qui se déforment linéairement même sous de grandes contraintes (du moins jusqu'à leur limite d'élasticité). Il est montré que les élastomères rompent à une traction les amenant à peu près à 10 fois leur longueur initiale, d'après [12]. Nous verrons expérimentalement que ce n'est pas tout à fait le cas.

Avec le modèle entropique de la chaîne idéale, on trouve une dépendance linéaire du module d'Young avec la température [10]. Ce modèle est bien plus efficace que la loi de Hooke pour rendre compte du fonctionnement des élastomères. Cependant, lorsque la contrainte appliquée est élevée et qu'on atteint des élongations de plusieurs fois la longueur

à vide, le modèle ne suffit plus à prédire précisément l'évolution de la déformation. En fait, d'autres effets d'origines diverses [13, 14, 15] vont intervenir plus ou moins intensément à différentes élongations, ce qui rend une étude globale du comportement des élastiques très complexe, aux multiples solutions [16, 17, 18]. Néanmoins, dans le cadre de nos expériences visant à caractériser l'effet élastocalorique dans le CN, nous nous contenterons du modèle de la chaîne idéale.

3 Matériels et méthodes

Notre objectif final étant de construire une machine de réfrigération utilisant des élastiques, il nous fallait déterminer ceux qui étaient le siège du plus important effet élastocalorique, qui présentaient les meilleures variations de température. Cependant, certaines contraintes techniques restreignaient ce choix. Nous devions minimiser la longueur de tension de l'élastique, afin de limiter les dimensions de notre prototype : cette limite a été fixée en amont aux alentours du demi-mètre. Nous souhaitions idéalement que les élastiques résistent à de nombreuses déformations.

La manière la plus efficace de caractériser l'efficacité d'un matériau élastocalorique est la mesure de ses variations de température sous contrainte. Pour ce faire, nous utilisons le dispositif expérimental présenté figure 3.

Sur un banc d'optique gradué nous plaçons des cavaliers sur lesquels nous attachons en position détendue l'élastique à évaluer. Le premier cavalier est fixe, le second, mobile. Ce dernier nous permettra de tendre l'élastique sans avoir à le toucher : notre corps étant bien plus chaud que la pièce, nous aurions sinon perturbé les mesures. Nous réalisons avec la caméra thermique un gros plan sur une zone de température homogène de l'élastique, et nous filmons en plan fixe à l'aide d'une caméra numérique l'expérience. Cela nous permettra de déterminer la vitesse v à laquelle nous aurons tiré le cavalier mobile le long du banc d'optique. À chaque transformation nous notons la variation de longueur de l'élastique, que nous exprimerons comme un multiple de sa longueur au repos l_0 . Entre chaque déplacement du cavalier (traction sur le support pour contraindre l'élastique, puis retour à la position initiale afin qu'il se détende), nous attendons un temps t_{eq} . La caméra thermique nous donnera les températures T_i et T_f de l'élastique en CN avant et après transformation.

Nous souhaitons par cette expérience effectuer des cycles tension/détente adiabatiques afin de simuler le fonctionnement d'une machine frigorifique telle que celle que nous comptons concevoir. Soit $(l \times e)$ les dimensions d'un élastique : nous n'avons travaillé qu'avec des élastiques en CN disponibles en magasin de $(200 \times 12; 150 \times 6; 120 \times 8; 120 \times 1,5; 90 \times 1,5$ et $60 \times 1,5)$ mm. Pour déterminer quel ensemble de paramètres optimisait la variation de température, nous avons fait varier t_{eq} , v et l'élongation relative $*l_0$. Nous avons aussi fait varier la longueur d'un élastique, à élongation absolue $\Delta l = l_f - l_i$ constante et à $l_i > l_0$ variable, afin d'étudier les variations de température de l'élastique ayant un état initial contraint.

Nous avons toutefois commencé par faire des essais de

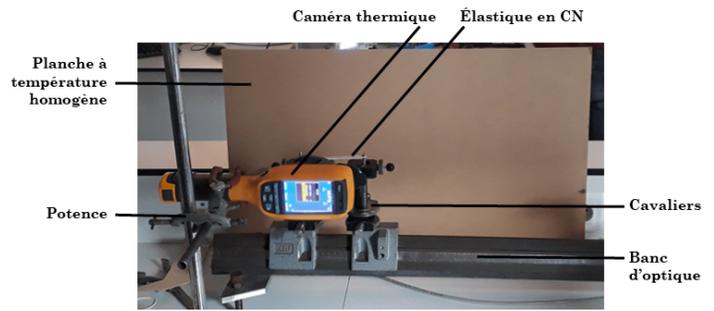


FIGURE 3 – Photographie légendée du dispositif expérimental sur lequel nous avons effectué toutes nos expériences. La planche placée derrière le banc permet d'uniformiser le champ de température afin que seules les variations de température des élastiques soient enregistrées.

rupture : à l'aide du même dispositif expérimental (3) mais sans utiliser la caméra thermique, nous avons tendu un élastique jusqu'à ce qu'il casse et noté à l'aide de la graduation du banc d'optique la distance à laquelle cela s'est produit. Cette expérience, réalisée pour tous les élastiques dans leur état froid (*i.e.* sans avoir été déformés préalablement), permet de déterminer la configuration d'étendue maximale de l'élastique et de nous comparer à l'essai présenté figure 2.

4 Résultats et discussions

4.1 Essais de rupture

Sur la figure 4 sont représentées les longueurs de rupture en fonction de la longueur et de l'épaisseur d'un élastique. Bien que cela ne soit pas évident, voire généralisable, on remarque dans notre étude une certaine résistance à la rupture R_{rupt} proportionnelle à sa longueur l et inversement proportionnelle à son épaisseur e .

Cette idée de résistance à la rupture amène à considérer une préférence pour les élastiques longs et fins. Cependant, ce n'est pas immédiatement R_{rupt} qui nous intéresse : si l'on se rappelle du modèle de la chaîne idéale de la partie 2 et de ce que cela implique lors d'une traction adiabatique, on peut affirmer que plus la variation d'entropie est grande, plus la variation de température est grande. Or, pour faire varier de manière identique et maximale l'entropie des élastiques, en les passant de l'état naturel jusqu'à leur longueur limite, il sera nécessaire de plus étirer les élastiques les plus longs !

En exprimant les longueurs de rupture non plus absolument mais selon la longueur initiale l_0 , on se rend compte que tous les élastiques rompent dans une fourchette de $(6,5 \pm 1)l_0$. Par ailleurs, en exprimant la déformation à la rupture d'après la formule de la figure 2, nous obtenons $\epsilon_{rupt} = (550 \pm 100)\%$, ce qui minore beaucoup la valeur de 1000% approximativement énoncée, qui considère la famille des élastomères en général et non uniquement le CN.

Cette première expérience nous laisse donc présumer que, pour notre machine, nous nous pencherons vers des élastiques fins (car il est plus simple de faire varier leur entropie) et courts (car il faudra moins de place pour passer de leur longueur au repos à leur longueur maximale). Nous vérifie-

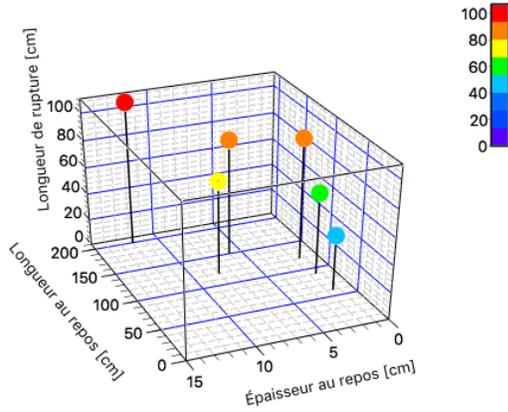


FIGURE 4 – Essais de rupture sur tous les élastiques en CN. Ils ont été réalisés trois fois par élastique, avec une incertitude de mesure de ± 3 cm.

rons cela grâce à nos valeurs de mesures de température de la section 4.2, et gardons en tête une longueur maximale de $6l_0$ à ne pas dépasser pour notre caractérisation de l’effet élastocalorique. Ajoutons le fait que nous retrouvons une valeur de déformation limite de $7l_0$ dans d’autres études traitant de l’effet élastocalorique dans le CN [2, 3], donnant du crédit à la validité de notre expérience.

4.2 Caractérisation expérimentale de l’effet élastocalorique du CN

Nous avons effectivement vérifié ce qui avait été présupposé dans la partie 2 théorique et dans les expériences de rupture 4.1. Le graphique 5 révèle la relation de proportionnalité entre élongation relative et variation de température, qu’on peut rapprocher du modèle de la chaîne entropique évoqué en 2.1. Un autre phénomène intéressant est l’apparente symétrie entre les variations de température en tension et en détente. Il faut en réalité considérer le fait que nous avons utilisé des élastiques neufs, et que nous n’avons pas répété cette expérience un grand nombre de fois : nous verrions alors un écart se creuser entre la température chaude et la température froide, comme montré entre autres dans les travaux [2, 3].

Enfin, ce graphique nous permet d’exploiter le fait que des élongations relatives inférieures à $2l_0$ sont négligeables, et qu’il faudrait tendre vers la longueur de rupture (proche de $7l_0$) afin d’optimiser le refroidissement élastocalorique de notre machine.

En suivant le protocole expérimental présenté dans la partie 3, nous avons rapidement découvert quelques faits notables : en faisant varier v , nous nous sommes rendu compte qu’une transformation à vitesse inférieure à $(10 \pm 2)10^{-2}$ m.s⁻¹ impliquait peu ou pas de variation de température. La cause en est simple : l’élastique a le temps d’échanger de la chaleur avec le système extérieur, la transformation n’est plus adiabatique, contredisant les hypothèses stipulées dans 1. En faisant varier t_{eq} , nous nous sommes rendu compte qu’un temps inférieur à la dizaine de seconde entre la tension et la détente ne permettait pas un retour à la température d’équilibre : l’élastique s’échauffe alors progressivement

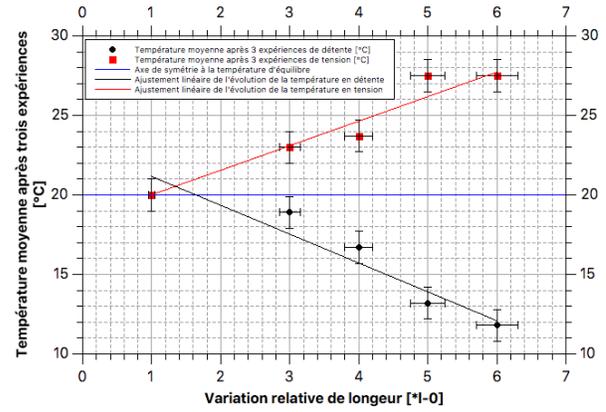


FIGURE 5 – Caractérisation de l’effet élastocalorique pour différentes élongations relatives, avec un élastique de $90 \times 1,5$ mm. La tension (en rouge) et la détente (en noir) ont été effectuées avec une vitesse v de l’ordre du mètre par seconde, en attendant un temps $t_{eq} \geq 30$ s afin que la température de l’élastique soit homogène et égale à celle du thermostat (la salle d’expérience).

et ne peut plus être utilisé comme système de réfrigération.

Nous représentons alors figure 6 le cycle que va devoir théoriquement suivre l’élastique sélectionné afin de refroidir notre machine. Nous avons pris pour exemple l’élastique de $90 \times 1,5$ mm, dans les conditions déjà évoquées figure 5, qui seront nos conditions de référence en vue d’optimiser la variation de température des élastiques par effet élastocalorique.

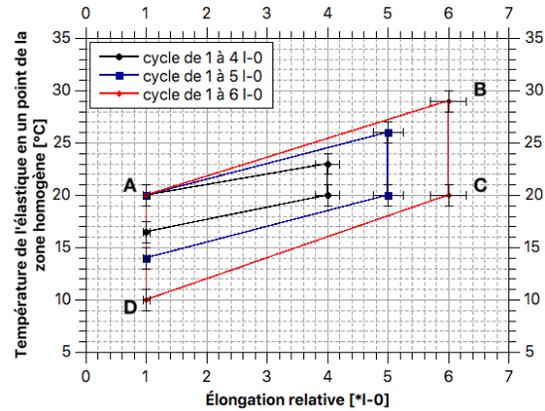


FIGURE 6 – Cycle thermodynamique idéal que l’on compte mettre en oeuvre dans notre prototype. A-B est la tension, C-D la détente et B-C et D-A les temps d’homogénéisation de la température de l’élastique.

Par une comparaison globale et une comparaison des élastiques de 120×8 mm et $120 \times 1,5$ mm, nous avons déterminé le fait que pour une même élongation relative (fixée à $4,5l_0$) les élastiques les plus fins voyaient mieux leur température varier. Nous avons par conséquent retiré les élastiques de $(200 \times 12; 150 \times 6; 120 \times 8)$ mm de nos expériences. La nécessité de concevoir une machine similaire à celle de la référence [8] nous a imposé le retrait de l’élastique de dimension de $120 \times 1,5$ mm, qui pour atteindre une variation de température de $\pm 5^\circ\text{C}$ sur un cycle devait être étendu jusqu’à 55 cm.

Nous nous sommes ainsi intéressés à la comparaison de l'efficacité élastocalorique des élastiques de 60 x 1,5 mm et de 90 x 1,5 mm, que l'on peut retrouver sur la figure 7. Le fait de les étudier à des élongations de 4 et 5 l_0 n'est pas un choix anodin : il a été montré que le CN voyait son effet élastocalorique être optimal pour des déformations comprises dans cet intervalle [2].

Valeurs moyennes de températures en [°C], immédiatement après une tension – une détente, avec un équilibre thermique à (19,5 ± 0,5)°C		
	4 l_0	5 l_0
Élastique 60 x 1,5 mm	23 – 15,6	28,9 – 11,2
Élastique 90 x 1,5 mm	23,2 – 16,2	28,1 – 11,8

FIGURE 7 – Recherche de l'élastique idéal pour notre prototype de réfrigérateur à élastiques. Les paramètres de vitesse v et de temps de retour à la température d'équilibre t_{eq} sont les mêmes que ceux présentés figure 5. Les températures moyennes sont données avec une incertitude de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Cette expérience nous permet d'assurer le choix de la dimension de l'élastique à intégrer dans notre prototype. On remarque en effet que, s'ils présentent les mêmes ordres de grandeur de variation de température pour une élongation relative donnée, l'élastique le plus court possède de peu la meilleure efficacité, ayant une variation de température de $(14 \pm 4)10^{-1}^\circ\text{C}$ supérieure à celui de 9 cm sur un cycle, pour une élongation de 5 l_0 . Nous avons par ailleurs déjà évoqué la nécessité de minimiser la taille du prototype : l'argument de l'efficacité et celui de la dimension désignent donc l'élastique de 60 x 1,5 mm comme élastique idéal pour notre prototype, qui voit sa température varier en moyenne de $(89 \pm 2)10^{-1}^\circ\text{C}$.

Nous lui ferons subir des transformations allant jusqu'à 5 l_0 , à une vitesse v de l'ordre du mètre par seconde, et nous veillerons à attendre un temps de retour à l'équilibre suffisamment long pour optimiser son efficacité élastocalorique, mais suffisamment court pour que les températures de notre système de refroidissement et de son extérieur n'aient pas le temps de s'homogénéiser. Cette étude sur le temps d'homogénéisation demanderait à être approfondie.

4.3 Pour aller plus loin : la pré-déformation

Durant toutes les expériences précédentes, nous sommes partis du principe que nous devions faire varier la longueur d'un élastique neuf en CN depuis sa longueur au repos jusqu'à 5 ou 6 l_0 . Cela impliquait, pour conserver un prototype de taille raisonnable, d'utiliser de petits élastiques. Mais que se passerait-il si l'on faisait subir à l'élastique le cycle de la figure 6 à partir d'un état pré-contraint ? C'est ce que nous avons cherché à savoir, en appliquant le protocole décrit en 3 à l'élastique de 60 x 1,5 mm, avec les mêmes conditions sur v et t_{eq} , mais en partant cette fois-ci d'un état pré-déformé. Nous n'étudierons que le cas de la détente.

En considérant la formule (2.2), nous nous rendons compte que ce qui nous intéresse ici est la différence de longueur absolue $\Delta l = l_f - l_i$. Posons ΔT_{tr} la différence expérimentale de température entre la température initiale de l'élastique, *i.e.* celle de la pièce, et sa température immédiatement après la transformation. ΔT_{th} représente la même

variation de température, mais prévue par la formule (2.2).

Afin de pouvoir utiliser ce modèle, il faut connaître la valeur de Na^2 : elle peut être déterminée en considérant l'équation d'état (2.3) et en mesurant à l'aide d'un dynamomètre la force de traction que l'élastique exerce, pour une certaine longueur l et à une température T . Voilà ce que nous avons obtenu : en tirant un élastique jusqu'à (42 ± 2) cm dans une pièce à $(18 \pm 1)^\circ\text{C}$, nous mesurons une force de $(29,5 \pm 0,5)$ N. D'après (2.3), cela donne $Na^2 = (7,7 \pm 0,3)10^{-23} \text{ m}^2$.

Nous implémenterons cette valeur dans la formule (2.2), en sachant aussi que $c = mc_m$, avec $c_m = (1212 \pm 100) \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ pour des valeurs de températures comprises entre 0 et 30°C (d'après [3]) et $m = (34 \pm 1)10^{-5} \text{ kg}$ pour un élastique de 6 x 1,5 mm. Cela donne alors $\frac{k_b}{cNa^2} = (43 \pm 4)10^{-2} \text{ m}^{-2}$.

La figure 8 répertorie à gauche les variations de température expérimentales et théoriques pour des transformations de $\Delta l = -2l_0$, à différents l_f , et à droite celles pour $\Delta l = -l_0$. Notons que les variations de longueur sont négatives car il s'agit d'une détente. Nous remarquons une chose qui pourrait paraître étrange : le modèle n'est pas en adéquation avec les résultats pour les grandes pré-contraintes, il prévoit une plus grande variation de température. Cependant l'explication est simple : comme énoncé en 2.2, ce modèle n'est valable que lorsque l'élastique est loin de sa configuration de tension maximale, c'est-à-dire lorsque $l \ll l_{rupt}$. Or d'après les résultats de l'expérience 4.1, la longueur de rupture est aux alentours de 6 à 7 l_0 : l'approximation ne peut donc plus être faite !

Nous voyons néanmoins que l'effet attendu se retrouve expérimentalement : plus on augmente la pré-contrainte, plus la variation de température augmente pour une même variation absolue de longueur. Ce résultat aurait pu nous être utile si nous avions voulu utiliser les élastiques de 120 x 1,5 mm et les étirer jusqu'à 5 l_0 , dans un volume restreint (en positionnant l'élastique de manière à ne plus être embarassé de sa longueur initiale).

Variation de température des élastiques en détente en fonction de leur pré-contrainte, pour un $\Delta l = l_f - l_i$ constant, $l_f \geq l_0$					
$\Delta l = -2l_0$	$\Delta T_{tr} [^\circ\text{C}]$	$\Delta T_{th} [^\circ\text{C}]$	$\Delta l = -l_0$	$\Delta T_{tr} [^\circ\text{C}]$	$\Delta T_{th} [^\circ\text{C}]$
$l_0 - 3l_0$	$-4,7 \pm 0,3$	$-4,6 \pm 0,5$	$l_0 - 2l_0$	$-1,4 \pm 0,3$	$-1,4 \pm 0,6$
$2l_0 - 4l_0$	$-4,9 \pm 0,3$	-5 ± 1			
$3l_0 - 5l_0$	$-5,2 \pm 0,3$	-8 ± 2	$3l_0 - 4l_0$	$-3,9 \pm 0,3$	-5 ± 1

FIGURE 8 – Étude expérimentale de l'efficacité élastocalorique avec pré-déformation. Les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont des incertitudes systématiques, celles de la théorie ont été calculées par propagation.

Somme toute, nos résultats sont cohérents avec les études déjà menées : il a été montré dans [2, 19] que la pré-déformation entre 2 et 3 l_0 pouvait améliorer l'effet élastocalorique du CN, car cela augmentait la pente de la courbe contrainte-température tout en réduisant les dimensions d'un potentiel échangeur thermique. Par ailleurs, il est aussi montré que cela apporte une meilleure résistance à la fatigue, un aspect très intéressant en vue de construire une machine durable.

5 À propos du prototype

Après avoir caractérisé expérimentalement l'effet élastocalorique du CN afin de déterminer les conditions qui l'optimisent, nous nous sommes attelés à la construction d'un prototype dont la visée était d'améliorer celui de la vidéo de référence [8]. La conception et les remises en question de notre prototype, qui n'a pas pu être éprouvé par l'expérience, sont présentées en détail dans [20].

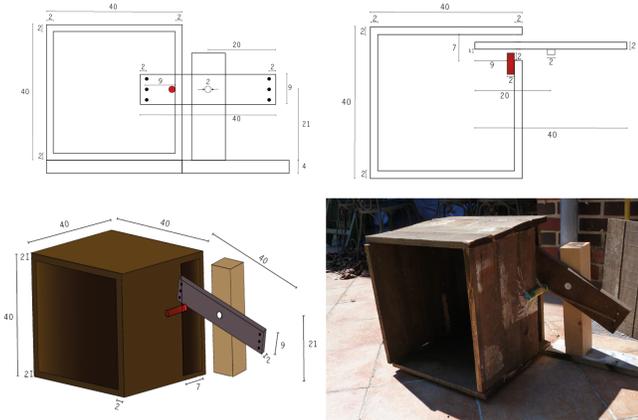


FIGURE 9 – En haut, les plans du prototype vu de face et de haut, en bas à gauche une modélisation 3D, en bas à droite une photographie de la machine complète.

Néanmoins, soulevons quelques divergences entre le prototype de référence [8] et le nôtre, apportées par les études théorique et expérimentale. Nous ne répartissons pas les élastiques uniformément sur une roue qui tourne à vitesse constante, car cela vient s'opposer aux conditions sur t_{eq} et sur v que nous avons fixées : la transformation ne serait plus adiabatique, ou alors ne servirait plus à refroidir le système. Nous optons plutôt pour une rotation par demi-tours séparés par un temps servant à dissiper la chaleur des élastiques dans ou hors de l'enceinte. De plus, notre étude a pu montrer que son choix d'élastique était erroné : il a choisi une gamme quelconque d'élastiques plutôt épais, là où nous avons montré qu'il est préférable d'en utiliser des fins. Ces éléments devraient nous permettre de mesurer des variations de température sur notre machine.

Cependant, bien que nous ayons cherché à optimiser le prototype de référence, il semble que les mécanismes utilisant une fente ne sont pas adaptés à un système de réfrigération efficace. De même, ceux utilisant de l'air en tant que fluide de transfert thermique ne sont pas recommandés, d'autant plus si la convection n'est pas forcée [4]. Nous restons ainsi dubitatifs sur la capacité de refroidissement de ce genre de prototype.

6 Conclusion

Cette étude, dont l'intérêt immédiat était de pouvoir concevoir un prototype de réfrigérateur utilisant des élastiques en CN, a mis en évidence la variation entropique sous contrainte de ce matériau, impliquant une variation de température, c'est-à-dire l'effet élastocalorique. Les expériences

réalisées ont pu montrer une relation de proportionnalité entre la variation de température de l'élastique et son élongation relative. Nous avons pu décider du cycle thermodynamique que nous souhaitions suivre à partir des conditions optimales de transformation que nous avons déterminées, et nous avons montré théoriquement et expérimentalement l'intérêt de la pré-déformation. Enfin, les essais de rupture que nous avons effectués ont dépeint des résultats similaires à de précédentes études, à savoir une longueur limite de $(6,5 \pm 1)l_0$.

Cependant, nous n'avons pas considéré un grand nombre de phénomènes qui vont au-delà du modèle de la chaîne idéale. Celui-ci suppose par exemple une réversibilité totale, ne prenant pas du tout en compte l'effet Mullins, un phénomène propre aux élastomères. Cet effet se traduit par un adoucissement de la courbe contrainte-déformation (vue sur la figure 2) et donne ainsi une déformation de plus en plus grande pour la même force appliquée, diminuant l'effet élastocalorique [15]. Par ailleurs ce phénomène a le plus d'ampleur lors de la première déformation, et nous avons pu en avoir un aperçu en faisant fonctionner notre prototype : au bout de quelques tours de roue, les élastiques s'étaient allongés !

Nous n'avons pas non plus considéré les problèmes de fatigue : pourtant il est montré qu'au bout d'une centaine de cycles on assiste déjà à des pertes de variation de température [3, 21], et même une perte de 12% de l'effet élastocalorique au bout de $1,7 \cdot 10^5$ cycles [2].

Assurément, le biais de notre étude est de n'avoir utilisé que des élastiques neufs, de ne pas avoir suffisamment répété les essais sur un seul élastique afin d'observer ces divers effets. Nous conformant à l'idée d'une machine à roue, nous nous sommes concentrés sur la variation de température obtenue par une traction d'élastiques en CN. Cependant les problèmes soulevés lors de la conception du prototype et les résultats de nos recherches nous ont fait remettre en question l'efficacité d'un tel modèle, et songer à de meilleures solutions.

Par exemple, de nombreuses études [4, 22, 23] utilisent des alliages à mémoire de forme comme le NiTi. Un câble de 3 mm de diamètre de ce matériau soumis à une tension de 600 MPa voit alors sa température varier de plus de 20°C, alors que sa déformation est très faible (de l'ordre de 2%). Par ailleurs les cycles thermodynamiques sont réalisés dans une petite enceinte, où le matériau échange sa chaleur avec de l'eau, un conducteur thermique.

D'autres se concentrent sur des matériaux pouvant cumuler les effets caloriques, comme [24]. Néanmoins, en plus de coûter cher, ces systèmes sont très complexes à mettre en oeuvre, et par conséquent inaccessibles.

Plutôt que de chercher d'autres matériaux élastocaloriques, nous avons songé à déformer le CN par la torsion, mais cela impliquait un trop gros changement de prototype par rapport au but de notre étude, à vocation comparative avec la référence [8]. Pourtant, une étude menée par R. Wang, S. Fang *et al.* [25] a montré qu'en appliquant aux élastiques une torsion maximale en plus d'une tension rela-

tivement faible (inférieure à $4l_0$) on obtenait de plus grandes variations de température qu'avec une tension maximale uniquement. Pour une déformation de $2l_0$ et un surenroulement du caoutchouc, des refroidissements moyens de $-14,5^\circ\text{C}$ étaient obtenus. En outre, l'utilisation d'une tension plus faible permet de réduire la taille du système à $\frac{2}{7}$ de celle d'un système sans torsion pour des variations de température similaires. Les systèmes de refroidissement combinant tension et torsion peuvent ainsi se permettre d'être beaucoup plus compacts, tout en étant plus efficaces. Le CN étant un matériau facile à produire, peu coûteux, et possédant un fort effet élastocalorique, il serait intéressant de développer les recherches à son sujet, car il pourrait bien représenter l'avenir des systèmes de réfrigération.

Références

- [1] Rufeng Xiao, You Zhang, and Zengwei Yuan. Environmental impacts of reclamation and recycling processes of refrigerators using life cycle assessment (lca) methods. *Journal of Cleaner Production*, 131 :52–59, 2016.
- [2] Zhong Jian Xie. *Effet élastocalorique dans le caoutchouc naturel*. PhD thesis, INSA Lyon, 2016.
- [3] Yukihiko Yoshida. *Effet élastocalorique dans le caoutchouc naturel et le terpolymère : mécanismes responsables de la variation de température et bilan énergétique sous déformation*. PhD thesis, INSA Lyon, 2016.
- [4] Suxin Qian, Yunlong Geng, Yi Wang, Jiazhen Ling, Yunho Hwang, Reinhard Radermacher, Ichiro Takeuchi, and Jun Cui. A review of elastocaloric cooling : Materials, cycles and system integrations. *international journal of refrigeration*, 64 :1–19, 2016.
- [5] DW Gerlach, JL Alvarado, EM Mina, and TA Newell. Analysis of elastomer refrigeration cycles. 2002.
- [6] Richard I Epstein and Kevin J Malloy. Electrocaloric devices based on thin-film heat switches. *Journal of applied physics*, 106(6) :064509, 2009.
- [7] Vitalij K Pecharsky and Karl A Gschneidner Jr. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 200(1-3) :44–56, 1999.
- [8] Ben Krasnow. A refrigerator that works by stretching rubber bands, 2016. <https://www.youtube.com/watch?v=lfmrvxB154w>.
- [9] Jean-Michel Courty and Edouard Kierlik. Coup de chaud sur le caoutchouc. *Pour la science*, (503).
- [10] Rabia Laghmach. *Modélisation de la cristallisation des élastomères sous sollicitation mécanique par champ de phase*. PhD thesis, 2014.
- [11] Thomas Da Costa. Un modèle statistique pour déterminer la température des élastiques sous contrainte. <http://fablab.sorbonne-universites.fr/wiki/doku.php?id=wiki:projet:l3phys1920:lu3py024g4:theorie>.
- [12] Heinrich Gert. A constitutive tube model of rubber elasticity : The path from polymer network to the rubber component.
- [13] Xiangjun Xing, Paul M Goldbart, and Leo Radzihovsky. Thermal fluctuations and rubber elasticity. *Physical review letters*, 98(7) :075502, 2007.
- [14] Pierre-Giles de Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The journal of chemical physics*, 55(2) :572–579, 1971.
- [15] Julie Diani, Bruno Fayolle, and Pierre Gilormini. A review on the mullins effect. *European Polymer Journal*, 45(3) :601–612, 2009.
- [16] S Edwards and Thomas Vilgis. The tube model theory of rubber elasticity. *Reports on Progress in Physics*, 51 :243, 01 1999.
- [17] G Heinrich and E Straube. A theory of topological constraints in polymer networks. *Polymer Bulletin*, 17(3) :247–253, 1987.
- [18] Raymond William Ogden. Large deformation isotropic elasticity—on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 326(1567) :565–584, 1972.
- [19] Zhongjian Xie, Gael Sebald, and Daniel Guyomar. Elastocaloric effect dependence on pre-elongation in natural rubber. *Applied Physics Letters*, 107(8) :081905, 2015.
- [20] Thomas Da Costa, Nicolas De Pinho Dias, Jessy Flaharty, Gaspard Douin, and Marin Bacry. Réfrigérateur à élastique. <https://www.youtube.com/watch?v=gM43-kjDbzA>.
- [21] Touhid Zarrin-Ghalami and Ali Fatemi. Material deformation and fatigue behavior characterization for elastomeric component life predictions. *Polymer Engineering & Science*, 52(8) :1795–1805, 2012.
- [22] Jun Cui, Yiming Wu, Jan Muehlbauer, Yunho Hwang, Reinhard Radermacher, Sean Fackler, Manfred Wuttig, and Ichiro Takeuchi. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large δt using niti wires. *Applied Physics Letters*, 101(7) :073904, 2012.
- [23] J Tušek, Kurt Engelbrecht, Lars Pilgaard Mikkelsen, and Nini Pryds. Elastocaloric effect of ni-ti wire for application in a cooling device. *Journal of Applied Physics*, 117(12) :124901, 2015.
- [24] S Lisenkov, BK Mani, C-M Chang, J Almand, and I Ponomareva. Multicaloric effect in ferroelectric pbtio 3 from first principles. *Physical Review B*, 87(22) :224101, 2013.
- [25] Run Wang, Shaoli Fang, Yicheng Xiao, Enlai Gao, Nan Jiang, Yaowang Li, Linlin Mou, Yanan Shen, Wubin Zhao, Sitong Li, et al. Torsional refrigeration by twisted, coiled, and supercoiled fibers. *Science*, 366(6462) :216–221, 2019.

7 Documents complémentaires

7.1 Considérations théoriques des échanges de chaleur

Cette partie traitera des différents transferts de chaleur qui ont lieu entre notre système (composé du réfrigérateur et de l'air qu'il contient) et le milieu extérieur que l'on désignera par univers. Par définition, un transfert de chaleur est la transmission spontanée d'énergie d'un corps "chaud" vers un corps "froid". Pour caractériser ces transferts, il faut d'abord les identifier :



FIGURE 10 – On distingue deux types de transferts de chaleur : conduction dans le bois et convection dans l'air

Voici quelques hypothèses que l'on adoptera pour notre modèle :

- On néglige les transferts par rayonnement.
- On se place en régime stationnaire.
- On ne tient pas compte du possible courant d'air traversant la fente dans laquelle la roue à élastique passe et met de l'air en mouvement par sa rotation. On ne tient pas compte du potentiel courant d'air mis en mouvement par la rotation de la roue dans la fente.
- Les matériaux sont considérés homogènes.

Comme présenté figure 9, notre système est un cube de bois de 40cm de côté avec une fente de 7cm sur 40cm, et on suppose que l'intérieur est tapissé de laine de verre sur 2cm d'épaisseur.

Nous allons utiliser une analogie avec les circuits électriques (en général plus connus). Nous sommes en présence de trois flux de chaleur : d'abord celui qui sort grâce aux élastiques, puis les flux convectif (via l'air) et conductif (via les parois) qui sont dirigés vers l'intérieur de l'enceinte. En régime stationnaire, le flux entrant égale la somme des flux sortants. Nous allons calculer indépendamment ces flux.

Vous pouvez observer sur la figure 11 le schéma électrique équivalent à notre système.

Commençons par les flux convectifs. La loi de Newton nous donne :

$$\phi_{cv} = h_{air} * S_{échange} * (T_{paroi} - T_{air}) \quad (7.1)$$

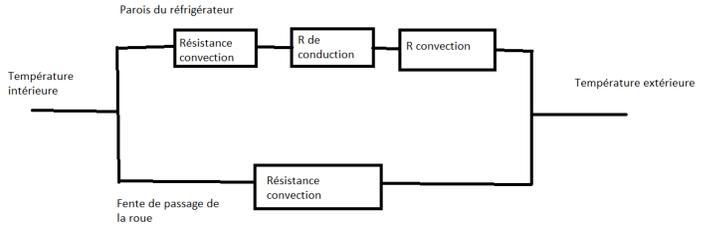


FIGURE 11 – intensité ↔ flux de chaleur, tension ↔ température et résistance électrique ↔ résistance thermique

avec h_{air} le coefficient de convection de l'air, $S_{échange}$ la surface d'échange (ici la fente) et T_i les températures.

La résistance thermique d'un tel flux est donnée par $R_{cv} = (h_{air} * S_{fente})^{-1}$: en injectant cela dans l'équation (7.1), on retrouve la loi d'Ohm $U = RI$ en thermique.

Nous avons ensuite pour un flux de conduction la loi de Fourier :

$$\phi_{cd} = R_{cd}^{-1} * \Delta T = \left(\frac{e}{\lambda * S_p}\right)^{-1} * \Delta T \quad (7.2)$$

avec e l'épaisseur du matériau, λ sa conductivité thermique et S_p la surface d'échange de la paroi. ΔT est l'écart de température entre les deux surfaces des parois.

S'il y a plusieurs matériaux "en série", on additionne les résistances correspondant à chaque matériau (laine de verre et bois dans notre cas).

Faisons ensuite la somme de ces flux pour obtenir le flux entrant total :

$$\phi_{tot,entrant} = (R_{cv}^{-1} + R_{cd}^{-1}) * (T_{air,ext} - T_{air,int}) \quad (7.3)$$

Rappelons qu'en régime stationnaire :

$$\phi_{tot,entrant} = \phi_{tot,sortant} \quad (7.4)$$

Si l'on peut estimer le flux de chaleur sortant via les élastiques, il est possible de relier directement la température interne à celle de l'extérieur et donc voir si notre réfrigérateur est efficace ou non.

Finalement on obtient l'expression suivante en injectant (7.3) dans (7.4), puis en isolant $T_{air,int}$ et en remplaçant les résistances par leur expression :

$$T_{air,int} = T_{air,ext} + \frac{\phi_{tot,sortant}}{\left(\frac{e_{laine}}{\lambda_{laine} * S_p} + \frac{e_{bois}}{\lambda_{bois} * S_p} + \frac{2}{h_{air} * S_p}\right)^{-1} + \left(\frac{1}{h_{air} * S_{fente}}\right)^{-1}}$$

Cette équation, bien qu'issue d'un modèle très simplifié nous permet d'avoir une idée des facteurs décisifs dans la conservation du "froid" à l'intérieur du réfrigérateur. Si l'on veut aller plus loin et automatiser notre prototype avec un moteur par exemple, il faudra vérifier que le rendement énergétique ou plutôt l'efficacité, un critère utilisé pour évaluer les machines frigorifiques, est suffisamment intéressante par rapport à un réfrigérateur à compressions de fluide frigorigène.

7.2 Critique de la chaîne idéale

Nous allons ici exposer les principes et origines de certains effets apportant des limites au modèle de la chaîne idéale.

En réalité, les élastomères comme le caoutchouc naturel sont fabriqués à partir d'un procédé appelé vulcanisation : on utilise une réaction chimique à haute température utilisant la plupart du temps du soufre, lequel va créer des ponts moléculaires (phénomène de réticulation) entre les chaînes de polymère, afin d'accroître la résistance du matériau. D'où la formation d'un réseau. Dans le modèle de la chaîne idéale, on a choisi d'ignorer leur contribution entropique en les considérant fixes dans l'espace et se déformant linéairement avec la contrainte imposée. Cependant il a récemment été mis en évidence, grâce aux travaux de Xiangjun Xing *et al.* [13], que cette supposition empêchait de prendre en compte la contribution entropique non négligeable associée aux fluctuations thermiques de la position des ponts moléculaires. De plus cette contribution dépend fortement de la déformation macroscopique. En effet, le caoutchouc étant quasiment incompressible, il doit préserver localement son volume lorsqu'une déformation macroscopique lui est imposée. Ce phénomène se traduit par des fluctuations de phonons (quantum d'énergie de vibration) au sein du matériau. D'où une large contribution entropique qui, lorsqu'elle est prise en compte, permet d'être bien plus en accord avec l'expérience que le modèle de la chaîne.

Une autre supposition du modèle entropique est que l'entropie totale du matériau est égale à la somme des entropies associées à chaque chaîne idéale : il faut pour cela que les chaînes n'interagissent pas entre elles. Or, à cause de la réticulation, les polymères sont rattachés par endroits à leurs voisins et vont avoir plus de chance de s'emmêler les uns aux autres. Ainsi, le mouvement d'une chaîne va impliquer le mouvement des chaînes voisines, et elle-même va être limitée dans ses conformations par la proximité des autres chaînes. On appelle ce phénomène l'enchevêtrement. Le mouvement des chaînes, ralenti par leur enchevêtrement, est décrit par le modèle de la reptation, développé par Pierre-Gilles de Gennes [14]. Il permet de prévoir la dynamique des chaînes serpentant les unes entre les autres et explique ainsi la dépendance de leur mouvement avec leur longueur. En effet, plus une chaîne est longue, plus elle a de chance de s'emmêler aux autres. D'autres modèles plus précis ont depuis vu le jour mais son principe utilise le modèle dit "du tube". Un

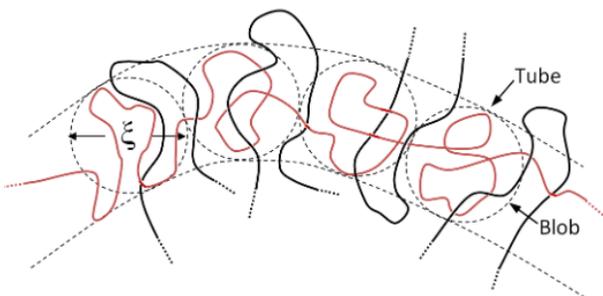


FIGURE 12 – Représentation du modèle du tube [14]

tube fictif centré autour de la position moyenne de la chaîne étudiée délimite la zone où celle-ci peut évoluer jusqu'à ce qu'elle rencontre une contrainte due aux chaînes voisines. Bien que les molécules soient en mouvement permanent, le tube reste quasiment le même. De plus, le mouvement des chaînes confinées le long du contour du tube n'est pas affecté par les molécules environnantes. Ainsi, le modèle de tube repose sur deux hypothèses : (a) le mouvement de chaque molécule est indépendant de ceux des molécules voisines, ce qui signifie qu'aucun mouvement de coopération des molécules de polymère n'a lieu et (b) le mouvement latéral des molécules peut être négligé, c'est-à-dire que les molécules restent entièrement dans le tube virtuel formé par les chaînes environnantes.

De nouveaux modèles (Edwards-Vilgis slip-link model [16], Heinrich-Straube tube theory [17]) permettent de décrire entièrement le comportement des élastomères sous l'effet d'une contrainte, avec des résultats très en accord avec l'expérience. En particulier, ces modèles fondés sur les effets d'enchevêtrement comme celui d'Edwards-Vilgis prennent aussi nécessairement en compte l'inextensibilité des chaînes. En effet, afin d'utiliser le modèle de la chaîne idéale, on a supposé en réalité que les polymères étaient très loin de leur allongement maximal. Dans un régime de fortes contraintes, ce n'est pas toujours le cas. Ainsi on ne peut plus utiliser une loi gaussienne pour décrire l'allongement de la chaîne. Une des alternatives les plus connues à ce problème est le modèle d'Ogden [18] bien que celui-ci soit critiqué pour nécessiter plus de paramètre que celui du tube dont certains seulement accessibles par l'expérience.

Même à l'échelle de notre expérience utilisant des déformations cycliques d'élastiques, nous avons pu constater que les élastomères ne se comportent pas de la même manière lors de la première déformation et lors des suivantes. Or le modèle de la chaîne idéale supposait une énergie interne du matériau constante et donc une réversibilité totale de la déformation. Malheureusement pour les industries qui utilisent des élastomères, ce n'est pas le cas et les effets irréversibles ayant lieu dans les différents types d'élastomères doivent absolument être pris en compte afin de les rentabiliser au mieux. L'effet irréversible le plus connu, appelé effet Mullins, fait encore aujourd'hui l'objet d'un grand nombre d'études, du fait de ses causes et de ses conséquences multiples qui dépendent fortement du type d'élastomère utilisé [15]. Il s'agit en général d'un adoucissement en fatigue de la courbe contrainte-déformation lorsque l'élastique est étiré au-dessus son dernier étirement maximal. Dès le deuxième étirement, on peut obtenir la même déformation que précédemment avec une force moindre. Aucun consensus n'existe encore quant à sa ou ses causes principales. Une donnée néanmoins intéressante est qu'il a lieu, en ce qui concerne les élastomères purs, toujours en parallèle avec un autre phénomène appelé cristallisation [10].